

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C25B 11/06
C25B 11/08



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00102680.1

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 22 日 [11] 授权公告号 CN 1167833C

[22] 申请日 2000.2.24 [21] 申请号 00102680.1 [30] 优先权 [32] 1999.2.24 [33] JP [31] 45810/1999 [71] 专利权人 耐用电极株式会社 地址 日本神奈川县 [72] 发明人 奈良美和子 田中正志 锦善则 中松秀司 审查员 张群锋	[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 代理人 卢新华 杨丽琴
	权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 活性阴极及其制备方法
[57] 摘要

一种活性阴极，包括导电的基底、在导电基底表面上形成的包含镍氧化物的隔层、和在隔层上形成的催化剂层，所述的催化剂层包含至少一种选自镧系金属氧化物和氢氧化物的镧成分和至少一种选自铂族金属和银以及其氧化物和氢氧化物的铂成分。 本发明还公开一种制备该活性阴极的方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种活性阴极，其包括具有表面的导电基底、在所述导电基底的表面上形成的镍氧化物隔层和在所述隔层上形成的催化剂层，该催化剂层由至少一种选自铜系金属氧化物和氢氧化物的铜系成分，和至少一种选自铂族金属及其氧化物和氢氧化物的铂成分组成，其中隔层的厚度为 0.1-100 μm 。

2. 权利要求 1 的活性阴极，其中所述导电基底的表面包含镍，所述的铜系成分包含铈的氧化物和氢氧化物中的至少一种。

3. 权利要求 1 的活性阴极，其中导电基底的厚度为 0.5 至 5mm，孔隙率为 10% 至 95%。

4. 权利要求 1 的活性阴极，其中催化剂层的厚度为约 0.1 至 10 μm 。

5. 权利要求 1 的活性阴极，其中阴极表面的催化剂层覆盖量为 0.5 至 5g/m²。

6. 一种制备活性阴极的方法，该方法包括在导电基底的表面上形成的镍氧化物隔层，然后在所述隔层的表面上形成催化剂层，该催化剂层由至少一种选自铜系金属氧化物和氢氧化物的铜成分，和至少一种选自铂族金属以及其氧化物和氢氧化物的铂成分组成，其中隔层的厚度为 0.1-100 μm 。

7. 权利要求 6 的方法，该方法包括制备具有镍制表面的导电基底、加热和焙烧导电基底，以在其上形成包含镍氧化物的隔层。

8. 权利要求 6 的方法，该方法包括将其中溶解有镍的硝酸盐或硫酸盐的涂敷溶液涂在所述的导电基底上，然后使该涂层热分解，以在基底上制成包含镍氧化物的隔层。

9. 权利要求 6 的方法，其中所述的催化剂层由以下方法形成：将一种下述涂敷溶液涂在所述隔层的表面上，所述涂敷溶液中溶解有铜系金属、铂族金属的硝酸盐、硫酸盐、氨基配合物和硝基配合物中的至少一种化合物；然后使该涂层热分解。

10. 权利要求 6 的方法，该方法包括将涂敷溶液涂在所述隔层的表面上，然后使该涂层热分解，以在隔层上形成催化剂层，所述的涂敷溶液中溶解有铜系金属硝酸盐、硫酸盐、氨基配合物和硝基配合物中的至少一种化合物和铂族金属的硝酸盐、硫酸盐、氨基配合

物和硝基配合物中的至少一种化合物。

11. 权利要求 6 的方法，该方法包括将涂敷溶液涂在所述隔层的表面上，然后使该涂层热分解，以在隔层上形成催化剂层，所述的涂敷溶液中溶解有铜系金属硝酸盐和硫酸盐中的至少一种化合物和
- 5 铂族金属的硝酸盐和硫酸盐中的至少一种化合物。

活性阴极及其制备方法

技术领域

5 本发明涉及一种具有良好附着性能和使用寿命长的活性阴极及其制备方法，该阴极特别适合盐水的稳定电解。

技术背景

在电解工业中，降低能量消耗是非常重要的。特别是将相当多的注意力投到降低槽电压上。

10 采用由贵金属氧化物制的不溶性金属电极作为阳极与采用离子交换膜的盐水电解工业化相结合，几乎能完全消除造成槽电压升高的一些主要因素。在另一方面，迄今为止一直采用低碳钢作为阴极，导致300-400mv高的氢超电压。最近采用包括不锈钢、镍和镀镍的材料代替碳钢。然而，为了达到降低氢的超电压的目的，这些替代物仍有一些缺点。

15 为了降低因增加表面积而产生的超电压，已经尝试过一些方法，例如包括从合金沉积物中洗提出某些成分的方法、包括等离子喷射颗粒材料的方法和包括悬浮液电镀的方法。然而，由这些方法制备的阴极的缺点是，阴极的表面粗糙，可能损坏离子交换膜，并且在降低槽电压的效果上也还不足。

20 最近主要采用的一种降低阴极超电压的方法，包括采用铂金属或其氧化物涂敷镍基底作为催化剂成分。已知采用铂金属氧化物涂敷的实例包括如下方法：一种方法针含有铂金属氧化物的溶液涂敷到被加热的金属基底上，然后焙烧被涂敷的材料以在其表面上制成钌等氧化物（JP-B-55-22556（此处所用的词“JP-B”系指“已审定的日本专利申请”））；一种方法包括通过悬浮液电镀将钌等氧化物的粉末附着到含镍基底表面上（JP-B-59-48872、JP-B-60-13074）；一种方法包括制成金属例如镍和钌的复合氧化物（JP-A-59-232284（此处所用的词“JP-A”系指“未审定的公布的日本专利申请”））。由这些方法制备的阴极，氢的超电压低，氢的超电压几乎不受电解液中的杂质例如铁的影响。然而，由于这些方法包括采用不稳定的氧化物作为阴极，由此所制的阴极没有足够的耐久性，因而其缺点是运行
30 时间往往缩短。

在另一方面，已知一种阴极，它包括铂金属，特别是在由镍等制

成的基底上化学沉积的铂或其合金 (JP-A-57-23083)。这种阴极的氢超电压低, 耐久性长, 但其缺点是易被电解液中的杂质例如铁中毒。换句话说, 这种铂涂敷的阴极对电解液中的杂质, 特别是铁离子是非常敏感的。因此, 涂敷铂的阴极甚至能在铁离子的存在量小到不超过 1ppm 的情况下丧失其氢超电压低的功效。然而, 由于大多数的电解装置及其管道是由含铁的材料制成的, 所以要避免铁离子在电解液中的存在是极其困难的, 这不可避免地会引起阴极的恶化。

为了克服这些困难, 有人提出一种用于电解的阴极, 它包括涂敷在阴极上的催化剂层, 该催化剂层包含铂金属、铂金属氧化物和铂金属氢氧化物中的至少一种, 和铈、铈氧化物和铈氢氧化物中的至少一种 (JP-B-6-33492)。一般说来, 铈在化学上是活泼的, 因此它几乎不能在苛性钠溶液中存在。又由于铈的电导率低, 所以它无疑能增加前述涂层的电阻。因此, 将铈作为盐水电解的阴极催化剂是行不通的。然而, 当与前述的铂金属成分混合制成复合涂层时, 铈成分在高浓度的碱中是极其稳定的, 能制成氢超电压低的阴极涂层, 该涂层具有极好的耐久性、抗中毒性和足够的电导率。这大概是因为涂层中的铈成分形成难溶于高浓度碱中的氢氧化铈, 并提高铁在铂金属成分上沉积反应的超电压的缘故。

然而, 由于上述具有高活性和抗铁中毒性的阴极只能用多孔的催化剂层涂敷在其基底上, 所以在催化剂涂层和基底之间的附着性能还较差。因此, 含有的铂金属成分和铈成分的催化剂涂层能从基底上剥落或能部分地从基底上脱落。当现出这些缺陷时, 会使基底暴露在碱浓度高的水溶液中并受到腐蚀, 显著地降低电极的使用寿命。此外基底也能溶解在碱浓度高的水溶液中, 增加产品中杂质的含量。

因此本发明的目的是提供一种活性阴极, 其催化剂涂层不容易剥落或不容易成片脱落, 能有效地利用其特有的高活性和抗中毒性以及提供制备这种活性阴极的方法。

根据以下详细说明和一些实施例会明显地体现本发明的上述目的。

30 发明内容

本发明的上述目的是通过制备一种活性阴极实现的, 该活性阴极包括具有表面的导电基底、在导电基底表面上形成的包含镍氧化物的隔层、和在隔层上形成的催化剂层, 该催化剂层包含至少一种选自镧

系金属氧化物和氢氧化物的铜成分，和至少一种选自铂族金属和银以及其氧化物和氢氧化物的铂成分。

本发明的上述目的也可采用一种制备活性阴极的方法来实现，该方法包括先在导电的基底表面上形成包含氧化物的隔层，然后在隔层的表面上形成催化剂层，该催化剂层包括至少一种选自铜系金属氧化物和氢氧化物的铜成分，和至少一种选自铂族金属和银以及其氧化物和氢氧化物的铂成分。

下文将进一步地说明本发明。

在本发明中，包含镍氧化物的隔层介于导电基底和催化剂层之间。该隔层能防止电解液例如盐水电解产生的高浓度苛性钠的强碱渗入并腐蚀基底和从其中洗提出杂质。此外，如果含镍氧化物的隔层是由镍制的导电基底在其表面上发生表面氧化形成的，则所形成的隔层具有最大的附着性能，因为隔层和基底彼此原本是一种材料。因此，如此形成的隔层不易剥落或成片脱落。

从导电性能和化学稳定性的观点来看，导电基底优选由不锈钢、钛、镍和碳材料制造。特别优选采用至少在表面上是镍制的导电基底，因为可将导电基质焙烧，在其表面上整体形成镍氧化物层作为隔层。即使基底和隔层不能整体形成，在基底表面上的镍和隔层内的镍互相也有良好的亲合力，因而提高了这二层之间的附着性能。导电基底的厚度和孔隙率不受具体的限制。然而，在实践中导电基底的厚度和孔隙率分别优选约 0.05 至 5mm 和约 10% 至 95%。

在焙烧导电基底以氧化其表面并从而生成氧化镍隔层的情况下，导电基底至少其表面必须由镍制成。只需在空气中加热焙烧这种基底就能形成隔层。空气中的氧和基底表面层中的镍互相反应，生成镍的氧化物 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}$ 。虽然镍氧化物的组成取决于其生成条件，但这种镍氧化物通常是缺氧的，因此具有 P-型半导体的性质。焙烧温度为 350 - 550℃。焙烧时间优选 5 - 60 分钟。

在另一方面，当在导电基底的表面上单独形成隔层时，优选将导电基底的表面粗糙化，以提高其对隔层的附着性能。可以采用包括喷射粉末的喷砂法、采用可溶性酸的浸蚀法或等离子喷涂法作为使表面粗糙化的方法。为了从基底的表面上除去粒状污染物例如金属和有机物，优选采用化学浸蚀法。在这种情况下，优选导电基底的消耗量为

50 - 500g/m²。

然后在导电基底的粗糙表面上形成镍氧化物层作为隔层。形成镍氧化物层的方法例如包括在基质的表面上涂敷包含镍离子的涂敷溶液，干燥涂层材料，然后使涂层材料热分解，所述的涂敷溶液是将硝酸镍或硫酸镍溶解在硝酸或硫酸中，再用水稀释该溶液制备的。如果组合采用包含氯化镍和盐酸的液作为涂敷溶液，则基底在涂敷、干燥和焙烧步骤中会被过度腐蚀，以使基底表面的附着作用下降。这就难以获得具有足够厚度的隔层。换句话说，对重要的是使涂敷溶液呈酸性，在基底表面上形成并保持稳定的镍氧化物。而且涂敷溶液需由不会过度腐蚀基底的化合物和溶剂制备。

当采用直接加热基底的方法或采用先将涂敷溶液涂在基底上，然后焙烧被涂敷的材料的方法制备的隔层太厚时，会造成明显的电阻损失。反之，当如此制备的隔层太薄时，可能不足以保护基底。因此，优选的隔层最佳厚度为 0.1-100μm。

然后，采用催化剂层覆盖如此形成的隔层的表面。催化剂层形成一种混合涂层，其中包含至少一种铜系金属氧化物和氢氧化物（下文称作“铜成分”），和至少一种铂族金属和银以及其氧化物和氢氧化物（下文称作“铂成分”）。催化剂层中的铂成分和铜成分足以抗很可能污染电解液例如苛性钠溶液的铁离子等的中毒，同时还能使铂成分保持其降低氢超电压的作用。形成催化剂层的优选方法包括将涂敷溶液涂在隔层的表面上，然后使涂层进行热分解，所述的涂敷溶液中溶解有铜系金属、铂族金属和/或银的硝酸盐、硫酸盐、氨基配合物和硝基配合物中的任一种。

铜系金属是原子序数 57 - 71 的元素即镧、铈、镨、钕、钐、钇、铕、钆、铽、镱、铟、铊、铋、铷、铯、钫和镭的总称。在本发明中，最优选采用铈。更详细地说，铈可以以硝酸铈或硫酸铈的形式溶解在涂敷溶液中。在本发明的活性阴极中，铈以铈的氧化物或氢氧化物的形式存在。

铂族金属包括铂、钯、钌和铱。除了这些铂族金属以外，也可采用银作为催化剂金属。这些金属可以以元素的形式采用，也可以以氧化物或氢氧化物的形式采用。如果采用铂，优选以二硝基二胺化物的形式将铂溶解在涂敷溶液中，如果采用钌，优选以硝酸钌的形式将钌

溶解在涂敷溶液中。

铂金属与钨金属的混合比例，按摩尔百分数计算，优选为 40: 60 - 80: 20。将其中溶解有各种催化剂金属盐的涂敷溶液涂在在基底上已形成隔层的基底的表面上，然后干燥、焙烧以形成催化剂层。可在
5 温度 40 - 80℃ 下干燥 5 - 20 分钟。在温度 350 - 550℃ 下焙烧 5 - 60 分钟。如此形成的催化剂层可能是厚的。然而，由于采用昂贵的贵金属，所以催化剂层的最佳厚度为约 0.1 至 10μm，阴极面积上催化剂的最佳覆盖量为约 0.5 至 5g/m²。

在盐水电解过程中采用本发明的阴极的场合，耐腐蚀的氟树脂基
10 膜是最适合用作分离膜的离子交换膜。优选使该阴极与前述的离子交换膜发生密切接触以降低槽电压。在这种结构中，阴极基底需是多孔的，使电解产生的气体容易逸出。此外，用作相反电极的阳极优选用贵金属氧化物涂敷的不溶解的电极（DSE、DSA）。在大多数情况下，也使阳极与离子交换膜接触。因此与阴极相似，阳极也优选为多孔
15 的。在开始电解前可采用机械方法将各种膜互相粘结。另一种方案是这些膜可在电解过程中在约 0.1 至 30kgf/cm² 的压力下互相粘结。盐水的电解例如可在温度 60 - 90℃ 和电流密度 10 - 100A/dm² 下进行。

在本发明中，在基底的表面上形成隔层。隔层能防止盐溶液触及并腐蚀基底，同时又能防止基底中的金属镍以镍离子污染催化剂层。
20 在大多数情况下，本发明的阴极在电解过程中与离子交换膜接触。在镍污染催化剂层时，镍能从阴极迁移到离子交换膜上，在某些情况下迁移到阳极上，这可能对离子交换膜或阳极产生不利的影响。如上所述，通过防止镍离子污染催化剂层的内部，也使离子交换膜和阳极受到间接地保护。

25 将参照下列实施例进一步更详细地说明本发明，但应当认为本发明并不限于这些实施例。

实施例 1

电解面积为 100cm² (宽度: 5cm; 高度: 20cm) 的电解槽的制备如下:

30 采用镍网 (孔径: 8mm (大多数) 和 6mm (少数); 厚度: 1mm) 作为阴极基底，采用粒状氧化铝 (60 目) 彻底将镍网粗糙化，并用 20% (重量) 的沸腾盐酸浸蚀。然后在焙烧炉中于 500℃ 的空气气氛

中焙烧阴极基底 20 分钟，使其表面上形成镍氧化物隔层。

然后以摩尔比为 1: 1 将硝酸铈和二硝基二胺化铂溶解在 8% (重量) 的硝酸溶剂中，以制备总浓度为 5% (重量) 的涂敷溶液。采用刷子将如此制备的涂敷溶液涂在镍网的两表面上，在温度 60℃ 下干燥，然后在电炉于 500℃ 下焙烧 20 分钟。将这程序重复三次。最终制成催化剂覆盖量为 $4\text{g}/\text{m}^2$ 的活性阴极。然后采用电子束质谱仪分析在其上已形成催化剂层的镍基质的切片。结果发现，催化剂层不含镍成分，这证明构成隔层的镍氧化物能防止基底被洗提出来。

然后使上述的阴极和钛 DSE 多孔阳极与 Nifion 981 (杜邦生产) 离子交换膜相反的两侧发生接触，以形成电解槽。然后以 4ml/min 的速度向阳极室提供饱和盐水作为阳极液，以 0.4ml/min 的速度向阴极室提供纯水，在温度 90℃ 和电流 50A 下进行电解。结果，槽电压为 3.35V。从阴极室的出口得到 33% 的苛性钠溶液，电流效率为 97%。在电解 10 天 (10 天中有 1 天停止通电) 后，槽电压升高 10mV，但电流效率仍保持在 97%。然后拆卸电解槽，分析离子变换膜。结果发现，在离子交换膜上没有镍沉积。

实施例 2

将硝酸镍溶解在 8% (重量) 的硝酸溶剂中，以制备浓度为 5% (重量) 的涂敷溶液，并将其涂在与实施例 1 中使用的相同的阴极基底上。然后在焙烧炉中于 500℃ 的空气气氛中焙烧被涂敷的材料，在其表面上形成镍的氧化物。将硝酸铈和二硝基二胺化铂 (摩尔比为 1: 1) 溶解在 8% (重量) 的硝酸溶剂中，以制备总浓度为 5% (重量) 的涂敷溶液。将如此制备的涂敷溶液分成几批涂在基底的两面上，在温度 60℃ 下干燥，然后在电炉中于温度 500℃ 下焙烧 20 分钟。将这一操作重复三次，以制成最终催化剂覆盖量为 $4\text{g}/\text{m}^2$ 的活性阴极。然后用电子束质谱仪分析在其上已形成催化剂层的镍基底的切片。结果发现，催化剂层不含镍成分，这证明构成隔层的镍氧化物能防止基底被洗提出来。

安装与实施例 1 中使用的相同的电解槽，不同的是采用上述的阴极。然后在与上述相同的条件下进行电解。结果槽电压为 3.30V。从阴极室的出口得到 33% 的苛性钠溶液，电流效率为 97%。在电解 10 天 (10 天中有 1 天停止通电) 后，槽电压升高 10mV，但电流效率仍

保持在 97%。然后拆卸电解槽，分析离子交换膜。结果发现，在交换膜上没有镍沉积。

对比实施例 1

采用与实施例 1 中相同的方法制备电极，不同的是不形成隔层。
5 然后分析如此制备的电极的切片。结果发现，基底中的镍成分已经污染了催化剂层。然后采用该电极形成电解槽。在与实施例 1 相同的条件下进行电解。在电解的初始阶段，槽电压达到 3.30V。从阴极室的出口得到 32% 的苛性钠溶液，电流效率为 96%。在电解 10 天（10 天中有 1 天停止通电）后，槽电压升高 50mV，电流效率下降到 94%。
10 然后拆卸电解槽，分析离子交换膜。结果发现，在离子交换膜的表面上有一部分已变成褐色。因而发现有镍沉积在离子交换膜上。

对比实施例 2

制备与实施例 1 中采用的相同的电极，不同的是采用氯铂酸盐作为催化剂的初始材料来代替硝酸铈和二硝基二胺化铂。然后观测如此
15 制备的电极的切片。结果发现，来自隔层中的镍成分已经污染了催化剂层。然后采用该电极形成电解槽。接着在与实施例 1 相同的条件下进行电解。在电解的初始阶段，槽电压达到 3.30V，从阴极的出口得到 32% 的苛性钠溶液，电流效率为 96%。在电解 10 天（10 天中有 1 天停止通电）后，槽电压升高 50mV，电流效率下降到 95%。然后拆
20 卸电解槽，分析离子交换膜。结果发现，在离子交换膜的表面上有一部分已变成褐色。因此发现有镍沉积在离子交换膜上。

根据本发明的活性阴极包括导电的基底、在基底表面上形成的包含镍氧化物的隔层、和在隔层上形成的催化剂层，该催化剂层包含至少一种铜系金属氧化物和氢氧化物和至少一种选自铂族金属和银以及其氧化物和氢氧化物的金属。
25

该阴极包括在其上形成的包含镍氧化物的隔层。采用这种结构，能在制备过程中保护基底以抗加热和焙烧等的恶劣条件。而且基底中所含的成分例如镍不能污染催化剂层的内部。上述的结构能在维持铂成分和铜成分起降低氢的超电压作用和起防止被铁等中毒的同时，
30 保护基底并防止催化剂层被外来的物质所污染，因此延长了阴极的使用寿命。

此外，通过制备至少在表面上具有镍的基底，使在基底和隔层中

都含有镍，这就能进一步提高二层之间的附着性能。在催化剂层中包含的铜金属优选铈，铈能维持铂金属基本上不中毒。

5 本发明还涉及一种制备活性阴极的方法，该方法，它包括在导电基底的表面上形成包含镍氧化物的隔层，然后在隔层的表面上形成催化剂层，该催化剂层包含至少一种铜系金属氧化物和氢氧化物和至少一种选自铂族金属和银以及其氧化物和氢氧化物的金属。

在本发明中，通过焙烧基底可将由镍氧化物制成的隔层形成基底的一部分。通过这种结构能提供强度高、使用寿命长、中间层不剥落或不成片脱落的阴极。

10 在涂敷溶液中包含的金属盐优选硝酸盐或硫酸盐而不是氯化物。否则基底可能被过度腐蚀而降低电极的强度。采用硝酸盐或硫酸盐可避免这一缺点。

制备催化剂层的优选方法包括将涂敷溶液涂在隔层的表面上，然后使该涂层热分解，所述的覆层溶液中溶解有铜系金属、铂族金属和
15 /或银的硝酸盐、硫酸盐、氨络合物和硝基络合物中的任一种。采用这种方法可以制备具有高活性的阴极。

虽然参照本发明具体的实施方案详细地说明了本发明，但对本领域的技术人员而言，显然可在本发明的内容和范围内对本发明做各种变动和改进。