

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97102420

※ 申請日期：97.1.23

※IPC 分類：

C25B 11/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C25B 1/02 (2006.01)

改善鎳電極相關應用之性能的方法

METHOD FOR IMPROVING THE PERFORMANCE OF NICKEL
ELECTRODES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

拜耳材料科學股份有限公司

BAYER MATERIALSCIENCE AG

代表人：(中文/英文)

1. 潘尼爾/PERCHENEK, NILS

2. 包彼得/BAILLY, PETER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國利佛可生城 51368 號

51368 LEVERKUSEN, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國/GERMANY

三、發明人：(共 5 人)

姓名：(中文/英文)

1. 布安卓/BULAN, ANDREAS

2. 韋瑞納/WEBER, RAINER

3. 馬理查/MALCHOW, RICHARD

4. 施洛夫/SPATZ, ROLF

5. 溫海默/WOMELSDORF, HERMANN-JENS

國 籍：(中文/英文)

1.-5.皆為德國/GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；西元 2007 年 1 月 24 日；10 2007 003 554.5

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明涉及通過向陰極電解液中加入水溶性鉑化合物來改善鎳電極在鹼金屬氯化物電解中的性能的方法。

5

10

六、英文發明摘要：

The invention relates to a method for improving the performance of nickel electrodes in alkali chloride electrolysis by adding water-soluble platinum compounds to the catolyte.

15

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

相關申請

本申請要求 2007 年 1 月 24 日提交的德國專利申請 No.102007003554.5 的權益，該申請在此針對所有有用目的
5 的全文通過引用結合進來。

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及用於改善鎳電極在鹼金屬氯化物（alkali
chloride）電解中的性能的方法。

【先前技術】

在氯化鈉電解中，從鹼溶液中放出氫。常規而言，該過程中的陰極由鐵、銅、鋼或者鎳製成。鎳電極可以或者是實心鎳（solid nickel）或者是鍍鎳的。

如同在 Offenlegungsschrift EP 298055A1 中所述，鎳電極可以塗覆有來自元素週期表第 VIII 副族中的金屬，尤其是鉑系金屬（尤其是 Pt、Ru、Rh、Os、Ir 或者 Pd），或者塗覆有所述金屬的氧化物或者其混合物。在煅燒過程之後，通常相應的貴金屬氧化物隨後存在於表面上。

如此製備的電極可以用於例如氯化鈉電解中作為陰極用於形成氫。已知有許多塗覆變體，這是因為金屬氧化物塗層可以以非常不同的方式進行改性從而在鎳電極表面上形成不同的組合物。根據 US-A-5035789，所用的陰極是例如鎳襯底上的基於氧化鈦的塗層。

一旦投入使用，鎳電極上的鍍層發生降解並導致電池電壓增加，從而需要重新塗覆電極。這在技術上很複雜，因為電解必須停止，而且電極必須從電解電池中取出。所以，本發明的目標是找到用於提高或者恢復性能的更簡單的方法。

ELTECH 已經公開和提供了一種技術，利用該技術可以實現和未處理的鎳電極相比 200—300mV 的電壓降。在這種技術中，未聲明的組成和成分之含有貴金屬的溶液被原位，即，在電解的操作過程中，施加到膜電池中氯化鈉電解的陰極側。該溶液將在電池的操作過程中加入，以降低電池電壓。

根據 US-A-4555317 的專利說明書的教導，鐵化合物或者細分的鐵加入到陰極電解液 (catolyte) 中以降低氯化鈉電解過程中的電池電壓。但是，ELTECH 的公開和這個教導相互矛盾，因為根據 ELTECH 的資訊，用鐵塗覆陰極據稱會干擾電解並提高電池電壓。

根據進一步已知的 Offenlegungsschrift EP1487747 A1，在氯化鈉電解中加入 0.1—10 重量%的含鉑化合物。含鉑化合物的溶液加入到水中形成陰極電解液，每升水中加入 0.1—2 升的含有鉑化合物的溶液的水溶液。

根據 JP1011988A，在氯化鈉電解的操作過程中，通過向陰極電解液中加入鉑族金屬在氫氧化鈉溶液中的可溶性化合物，使得基於 Raney 鎳結構的、具有低氫過電壓的失活陰極的活性得以恢復。例如，具有 32 重量%氫氧

化鈉溶液、鹽濃度為 200g/l 氯化鈉的氯化鈉電解電池，在 90°C 和 2.35kA/m^2 的電流密度下操作。陰極進行無電流鍍化 (nickelling) 以實現預處理，然後在鍍浴中鍍鍍。例如，氯酸鉑 (platinum chlorate) 計量加入到陰極電解液中作為
5 活性化合物，這導致電池電壓下降 100mV。

根據 US-A-4105516，在鹼金屬氯化物的電解過程中，將用於降低氫過電壓並相應地降低電池電壓的金屬化合物加入到陰極電解液中。在 US-A-4105516 中給出的實例
10 進而描述了計量加入 (metering) 和通過向氯化鈉隔膜實驗室電池的陰極電解液中加入鐵化合物提高的效果。電池具有陽極，其由膨脹的鈦金屬組成，在陽極上塗覆有氧化鈦和氧化鈦。陰極由伸展的金屬形式的鐵組成。實例給出了鈦溶液或鐵溶液在鐵陰極處的使用。上面已經提到了鐵化合物在處理帶塗層的鍍電極中的缺點。

根據進一步已知的專利說明書 US-A-4555317，已知氯化鈉電解可以從塗覆鍍的銅陰極開始。採用六氯鉑酸以三個步驟執行在電池電解條件下的初始計量加入
15 (metering)。在第一步中，每 102cm^2 計量加入 2mg 鉑，也即 0.02mg/cm^2 ，在第二步中是大約 0.03mg/cm^2 ，在第三步中是大約 0.2mg/cm^2 。電池電壓總共降低大約 157mV。
20

根據 US-A-4160704，可以將具有低的氫過電壓的金屬離子加入到用於氯化鈉電解的膜電解電池的陰極電解液中，以便塗覆陰極。所述添加在電解過程中進行。但是，給出的唯一實施例是加入鉑氧化物以改善鐵或者銅陰極。

根據所述膜方法的氯化鈉電解是現有技術中公知的。該方法如下進行：將含有氯化鈉的溶液送入具有陽極的陽極室中，將氫氧化鈉溶液送入具有陰極的陰極室中。這兩個室通過離子交換膜隔開。將多個陽極和陰極室連接起來形成電解池。來自陽極室的產物流包括氯和濃度較低的含氯化鈉的溶液。來自陰極室的產物流包括氫和濃度比初始送入的濃度高得多的氫氧化鈉溶液。送入陰極室的氫氧化鈉溶液的體積流量依賴於電流密度和電池設計。在電流密度為例如 4kA/m^2 、電池設計為 UHDE（版本 BM3.0）時，送入陰極室的鹼液的體積流量是例如 $100-300\text{ l/h}$ ，出來的氫氧化鈉溶液濃度為 $30-33\text{ 重量}\%$ 。在幾何學上成凸起的陰極面積是 2.71m^2 ，這和膜面積相對應。陰極由特別塗覆的伸展的鎳技術製成，具有特殊的塗層（生產商，例如 DENORA），以便降低氫過電壓。

氯化鈉電解中的陰極塗層通常由鉑族金屬、鉑族金屬氧化物或者其混合物組成，比如例如鈦/氧化鈦混合物。如同在 EP129374 中所描述的，可以使用的鉑族金屬包括鈦、銱、鉑、鈮和銲。陰極塗層並不具有長期穩定性，特別是在不發生電解的情況下或者在電解中中斷的過程中（在其中可能發生例如極性互換過程），沒有長期穩定性。相應地，在電解池的運行時間內，塗層發生或多或少明顯的破壞。同樣，例如從鹽水通入鹼液的雜質，比如例如鐵離子，可能沉積在陰極上或者尤其沉積在含貴金屬塗層的活性中心上，結果可能使塗層失活。結果是電池電壓

上升，導致製備氯、氫和氫氧化鈉溶液的能耗增加，該過程的經濟性顯著受損。

同樣可能僅僅單個單元顯示出陰極塗層發生破壞，通常由此停止整個電解池和去除塗層受損的單元並不經濟，這是因為涉及相當大的生產損失和成本。

用於針對氯化鈉電解改善塗有鉑族金屬（元素週期表的 VIII 副族）元素（下面稱作鉑族金屬）、它們的氧化物或者其混合物的鎳電極的方法，迄今為止還不能從現有技術中直接獲知。

【發明內容】

所以，本發明的目標是開發用於改善塗覆有鉑族金屬、鉑族金屬氧化物或者其混合物的鎳電極的特別方法，所述鎳電極在氯化鈉電解中用作陰極，所述方法可以在電解操作持續進行的同時使用，避免了在電極操作中為了恢復陰極活性而進行的長期中斷。

本發明涉及用於改善在膜氯化鈉電解方法中使用的鎳電極性能的方法，包括：

（a）製備水溶性或者鹼溶性鉑溶液，所述溶液包括：

（i）溶劑，和

（ii）可溶性鉑化合物

和

（b）將所述溶液加入到陰極電解液中。

本發明提供用於改善具有塗層的鎳電極的性能的方

法，所述鎳電極用於根據所述膜方法的氯化鈉電解，所述塗層基於鉑族金屬、鉑族金屬氧化物、或者鉑族金屬和鉑族金屬氧化物的混合物，特徵在於在氯化鈉的電解中，向陰極電解液加入了水溶性或者鹼溶性鉑化合物，尤其是六氯鉑酸或者特別優選鹼金屬鉑酸鹽（alkali platinate），特別優選六氯鉑酸鈉（ Na_2PtCl_6 ）和/或六羥基鉑酸鈉（ $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ ）。

對於本說明書而言，術語“VIII 族金屬”包括元素週期表 VIII 副族列出的所有金屬、它們的金屬氧化物、和金屬和金屬氧化物的任何混合物。

術語“鎳陰極”包括用作陰極的為實心鎳或鍍鎳的電極，無論在電極上是否有另外的金屬塗層。

術語“鉑溶液”包括含有至少鉑和溶劑的基於鹼或者水的溶液。

【實施方式】

在該方法中，特別可能的是或者計量加入水溶液或者鹼溶液形式的六氯鉑酸鈉，或者直接將六氯鉑酸計量加入到陰極電解液中，特別是氫氧化鈉溶液中，隨後和所述鹼液發生反應以形成氯鉑酸鹽。

所述鉑化合物的添加尤其是在電解正在正常的電解條件下、電流密度為 $0.1-10\text{kA/m}^2$ （特別優選電流密度為 $0.5-8\text{kA/m}^2$ ）發生時進行。

在加入鉑的進一步優選的形式中，電解電壓在加入鉑

化合物之後發生變化，尤其是以脈衝方式，在 0—5V 的範圍內變化，以使鉑以更細分的形式沉積在陰極上。這裏的電壓是指陽極和陰極之間的電壓。

結果，可以足以（具體取決於製備電解直流電壓所用的整流器）降低電池電壓從而使用整流器的餘波（residual ripple）。在上述電壓範圍的交流電壓中，整流器的餘波可以產生 0.5—500mV 的幅值。現代整流器很少具有任何餘波，但是可以人工形成餘波。例如，餘波是 20—100Hz。

如果同樣調節幅值，那麼在計量加入貴金屬的時間，它可以是靜電位（resting potential）上下 +100 或者 -100mV。靜電位是沒有進一步電流流過的電位。該電位通常是大約 2.1—2.3V，具體取決於所用的電池技術和膜。但是，也特別可以在電池電壓是 0V 時進行貴金屬的計量加入，在這種情況下幅值必須選擇大於靜電位。

更高的波動幅值同樣是可以想到的。

落在本發明範圍之內的可以以金屬或者金屬氧化物形式作為鎳上面的電極塗層的鉑族金屬，尤其是鈥、銱、鈳、鉑、銨和鐵。

在所述新方法的進一步優選形式中，除了鉑化合物之外，可以另外地加入元素週期表的第 8 副族的至少一種其他的可溶性化合物，尤其是鈳、銱、銨、鐵或鈥的化合物。所述化合物尤其以水溶性鹽或者配酸（complex acid）的形式使用。

在檢測到失活之後，在第一次計量加入的情況下優選

如下所述進行加入：在送往陰極室的進料中，將鉑化合物加入到陰極電解液中，陰極面積為 2.71m^2 ，每個陰極單元是 $0.02-11\text{g Pt}$ ，對應於 $0.007\text{g/m}^2-4\text{g/m}^2$ ，電流密度為 $1-8\text{kA/m}^2$ 。用作基準的面積是幾何學上凸出的陰極面積，其也和膜面積相應。計量加入的速率可以使得含鉑溶液以 $0.001\text{g Pt}/(\text{hm}^2)-1\text{g Pt}/(\text{hm}^2)$ 的速率計量加入，基於每平方米陰極面積的鉑含量。

所述加入可以在優選為正常操作條件下的電流密度進行，或者，可替換地，在更高的或者更低的電流密度下進行。例如，所述加入可以在尤其是 $0.1-10\text{kA/m}^2$ 的電流密度下進行。

鉑化合物的計量加入優選發生的溫度是 $70-90^\circ\text{C}$ 。但是，所述計量加入也可以在更低的溫度下加入。

如果在計量加入完成時觀察到電壓進一步增加，那麼這可以通過再次計量加入而立刻抵消。該計量加入要求明顯更小量的貴金屬來恢復初始電壓。取決於鹽水、鹼液的質量或者取決於關斷 (stoppage)，在 1-3 周內可能需要加入另外的但更小量的鉑。向陰極電解液中加入鉑化合物同樣可以在送往陰極的進料中進行。所需的鉑量根據破壞的程度計算。在相當明顯的破壞情況下，也即和高的電壓增加相對應，必須計量加入更多的鉑，而在稍微破壞的情況下，也即和稍微增加的電壓相對應，相應地必須計量加入更少的鉑。但是，過量加入鉑不會導致電池電壓的進一步提高或者降低。

所述來自第 8 副族的進一步可溶性化合物在待加入的溶液中的量，以鉑計，特別優選是 1—50 重量％。

在優選實施方案中，可以通過將交流電壓疊置於電解電壓上，來實現電解電壓的變化。所述疊置的交流電壓的頻率尤其是 10—100Hz。那麼，幅值可以是 10—200mV。

通過本發明的方法，對於塗覆有鈳或者氧化鈳或者其混合物的受損的鎳電極而言，第一次可以實現最多 200mV 的電壓下降。

所述鹼金屬鉑酸鹽可以通過六氯鉑酸和鹼液的反應來製備。這可以分開進行，或者如果例如將六氯鉑酸直接計量加入提供給所述單元或者電解池的氫氧化鈉供料中，則可以直接原位進行。六氯鉑酸特別優選直接計量加入供給所述單元的進料中。

實施例

實施例 1

具有 144 個單元的市售電解池在 3.12V 的平均電壓下操作，所述單元的鎳陰極具有來自 Denora 的基於鈳/氧化鈳的塗層。在這 144 個單元中，和平均值相比，一個單元的電壓增量多於 100mV。開始下面的處理迴圈：在操作過程中，將 65.88 升的六氯鉑酸鹽溶液（1.19g Pt/l）以 10.98 l/h 的速率在 6 小時內計量加入到電流密度為 4.18kA/m² 的膜電解池的氫氧化鈉溶液（濃度為 31.5％）中。因此，78.25g 的鉑到達 144 個陰極的表面（陰極的表面積：

2.71m²)。這對應於 0.21g Pt/m² 的鉑量。電池電壓平均下降到 3.08V，電流消耗上升到 4.57kA/m²。轉換成 4 kA/m²，這相應於電壓下降 80mV，相應地從 3.09 下降到 3.01。具有明顯更高電壓的單元不再存在。在下一天裏，計量加入另外 16.44 升的同樣溶液，相應於 0.05g Pt/m²。因此，電池電壓不再進一步提高。

在 9 天後，平均電壓上升到 3.02V (基於 4kA/m²)，因此進一步計量加入六氯鉑酸形式的鉑。因此，在 2 小時內，均勻地計量加入 4.12 升的六氯鉑酸鹽溶液 (1.19g Pt/l)，從而 4.9g 的鉑到達 144 個陰極的表面 (0.012g Pt/m²)。在所述計量加入的過程中電解持續進行，隨後的平均電壓是 3.01V。

電流密度為 4kA/m² 時電池電壓在計量加入之前平均是 3.09V，在計量加入之後是 3.01V，這相應於電壓下降 80mV。

實施例 2

將實驗室電解電池如同實施例 1 中所述在 4kA/m² 的電流密度、3.05V 的電池電壓下操作，在鎳陰極上具有來自 Denora 的標準陰極塗層。在沒有施加保護性電勢的情況下關斷電池之後，陰極塗層發生破壞。通常在關斷期間施加保護性電勢以保護陰極塗層免受損壞。在重新啟動之後，電池電壓是 3.17V。

當電池正在運行時，向陰極電解液中計量加入鉑含量

為 1250mg/l Pt 的六氯鉑酸鹽溶液。在用 5ml/h 的計量量計量加入所述溶液 2 小時後，電壓下降到 3.04V。總共加入了 12.5mg 的鉑 ($12.5\text{mg}/100\text{cm}^2$)。

5 實施例 3

重複實施例 2 的測試，但是計量加入鉑濃度為 250mg/l 的溶液（同樣的計量加入時間和同樣的進料容量）。本實施例中加入 2.5mg Pt/ 100cm^2 。電壓從 3.16V 下降到 3.07V，即下降 90mV。

10 進一步另外的計量加入並沒有帶來任何進一步的電壓下降。

實施例 4（對比）

15 將實驗室電解電池如同實施例 1 中所述在 $4\text{kA}/\text{m}^2$ 的電流密度、3.08V 的電池電壓下操作，在鎳電極上具有來自 Denora 的標準陰極塗層。在沒有施加保護性電勢的情況下關斷電池之後，陰極塗層發生破壞。傳統上在關斷期間施加保護性電勢以保護陰極塗層免受損壞。在重新啟動之後，電池電壓是 3.21V。

20 在 4 小時內以 5ml/h 計量加入鉍含量為 125mg/l 的氯化鉍(III)溶液。然後，用濃度為 1250mg/l 的溶液以 5ml/h 持續計量加入另外 2 小時，結果實現了進一步的 50mV 的電壓下降。電壓下降僅僅是 60mV。

上述的所有參考文獻針對所有有用目的全文通過引

用結合進來。

儘管給出並描述了實施本發明的一些特定結構，但是本領域技術人員明白，在不偏離下面發明概念的精神和範圍下，可以進行各種修改和部件的重新排列，而且本發明不限於本文給出和描述的特定形式。

5

十、申請專利範圍：

1. 一種對用於膜氯化鈉電解過程中的具有基於鉑族金屬、鉑族金屬氧化物、或者鉑族金屬和鉑族金屬氧化物的混合物塗層之鎳電極的性能進行改善的方法，包括：
 - (a) 製備水溶性或者鹼溶性鉑溶液，包含：
 - (i) 溶劑，和
 - (ii) 可溶性鉑化合物
 - 和
 - (b) 將所述溶液加入到陰極電解液中，
- 由此在所述鎳電極上形成塗層，
- 其中鉑金屬溶液之計量加入係以出來的氫氧化鈉溶液濃度為 30—33 重量%下進行，且在加入所述鉑溶液之後，電解電壓在 0V—5V 的範圍內以脈衝方式變化。
2. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述鉑化合物是水溶性鹽或者配酸。
3. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述鉑溶液是六氯鉑酸、或者鹼金屬鉑酸鹽、或者其混合物。
4. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述可溶性鉑化合物是 Na_2PtCl_6 、或 $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 或者其混合物。
5. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中在加入所述鉑溶液之後，電解電壓的差值是 0.5—500mV。
6. 如申請專利範圍第 4 項的方法，其中在加入所述鉑溶液之後，電解電壓的差值是 0.5—500mV。
7. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中通過使所述電壓發

生脈衝變化或者通過在所述電解電壓上疊置交流電壓，使得所述電壓在 0—5V 的範圍內變化，並且差值為 0.5—500mV。

8. 如申請專利範圍第 6 項的方法，其中通過使所述電壓發生脈衝變化或者通過在所述電解電壓上疊置交流電壓，使得所述電壓在 0—5V 的範圍內變化，並且差值為 0.5—500mV。
9. 如申請專利範圍第 8 項的方法，進一步包括至少一種另外的來自元素週期表第 VIII 族的水溶性化合物加入到所述鉑溶液中。
10. 如申請專利範圍第 1 項的方法，進一步包括選自鈹、鉍、銻、鐵和鈦的至少一種另外的水溶性化合物。
11. 如申請專利範圍第 9 項的方法，其中所述另外的水溶性化合物以 1 重量%—50 重量%的濃度存在，基於所述鉑化合物中的鉑量。
12. 如申請專利範圍第 10 項的方法，其中所述另外的水溶性化合物以 1 重量%—50 重量%的濃度存在，基於所述鉑化合物中的鉑量。
13. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述水溶性或者鹼溶性鉑化合物溶液以 $0.001\text{g Pt}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ — $1\text{g Pt}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ 的速率計量加入。
14. 如申請專利範圍第 12 項的方法，其中所述水溶性或者鹼溶性鉑化合物溶液以 $0.001\text{g Pt}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ — $1\text{g Pt}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ 的速率計量加入。

15. 如申請專利範圍第 13 項的方法，其中計量加入所述鉑溶液在 $70^{\circ}\text{C} - 90^{\circ}\text{C}$ 的溫度下進行。
16. 如申請專利範圍第 14 項的方法，其中計量加入所述鉑溶液在 $70^{\circ}\text{C} - 90^{\circ}\text{C}$ 的溫度下進行。
17. 如申請專利範圍第 13 項的方法，其中所述鉑溶液的計量加入在電解過程中在 $0.1 - 10\text{kA/m}^2$ 的電流密度下進行。
18. 如申請專利範圍第 16 項的方法，其中所述鉑溶液的計量加入在電解過程中在 $0.1 - 10\text{kA/m}^2$ 的電流密度下進行。