

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-31238

(P2011-31238A)

(43) 公開日 平成23年2月17日(2011.2.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 0 1 J 23/46 (2006.01)</b>	B 0 1 J 23/46 3 0 1 M	4 G 1 6 9
<b>C 2 5 B 11/10 (2006.01)</b>	C 2 5 B 11/10 C	4 K 0 1 1
<b>C 2 5 B 11/08 (2006.01)</b>	C 2 5 B 11/08 A	

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L 外国語出願 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2010-147280 (P2010-147280)	(71) 出願人	504037346
(22) 出願日	平成22年6月29日 (2010. 6. 29)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(31) 優先権主張番号	10 2009 035 546.4		Bayer Material Science AG
(32) 優先日	平成21年7月31日 (2009. 7. 31)		ドイツ連邦共和国デー-5 1 3 6 8レーフ エルターゼン
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100100158 弁理士 鮫島 睦
		(74) 代理人	100068526 弁理士 田村 恭生
		(74) 代理人	100132252 弁理士 吉田 環
		(74) 代理人	100132263 弁理士 江間 晴彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極および電極コーティング

(57) 【要約】

【解決すべき課題】

本発明の目的は、より低い電解電圧およびより低い塩化ナトリウム濃度で電気分解を行うことができ、塩素中の酸素含有量が最小であり、貴金属の使用が減少する触媒を発見することである。

【解決手段】

塩素イオン含有電解液の電気分解によって塩素を製造するための触媒であって、前記触媒が、元素周期表の遷移族V I I I a (Fe、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt)の少なくとも1種類の貴金属および/またはこれらの貴金属の酸化物を含有し、前記触媒が、ダイヤモンド、ドーパダイヤモンド、フラーレン、カーボンナノチューブ、ガラス状炭素およびグラファイトからなる群から選択される少なくとも1種類の微粉化された炭素変形体を更に含有し、前記触媒が、場合により少なくとも1種類のパルプ金属および/またはパルプ金属酸化物を含有する、触媒。本発明は、前記触媒をベースとする電極および電極コーティングも包含する。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

塩素イオン含有電解液の電気分解によって塩素を製造するための触媒であって、前記触媒は、元素周期表の遷移族 V I I I a ( Fe、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt ) の少なくとも 1 種類の貴金属および / またはこれらの貴金属の酸化物を含有し、前記触媒は、ダイヤモンド、ドープダイヤモンド、フラーレン、カーボンナノチューブ、ガラス状炭素およびグラファイトからなる群から選択される少なくとも 1 種類の微粉化された炭素変形体を更に含有し、前記触媒は、場合により少なくとも 1 種類のバルブ金属および / またはバルブ金属酸化物を含有する、触媒。

## 【請求項 2】

前記触媒が、10 ~ 90 mol % の前記少なくとも 1 種類の微粉化された炭素変形体、並びに 0.05 ~ 40 mol % の前記少なくとも 1 種類の貴金属および / または貴金属酸化物を含有する、請求項 1 に記載の触媒。

## 【請求項 3】

前記触媒が、20 ~ 80 mol % の前記少なくとも 1 種類の微粉化された炭素変形体、並びに 1 ~ 20 mol % の前記少なくとも 1 種類の貴金属および / または貴金属酸化物を含有する、請求項 2 に記載の触媒。

## 【請求項 4】

前記触媒が、0.05 ~ 40 mol % の前記少なくとも 1 種類の貴金属および / または貴金属酸化物、9.95 ~ 60 mol % の前記少なくとも 1 種類のバルブ金属および / またはバルブ金属酸化物、並びに 20 ~ 90 mol % の前記少なくとも 1 種類の微粉化された炭素変形体を含有する、請求項 1 に記載の触媒。

## 【請求項 5】

前記少なくとも 1 種類の微粉化された炭素変形体が、ダイヤモンドおよび / またはホウ素ドープダイヤモンドである、請求項 1 に記載の触媒。

## 【請求項 6】

前記少なくとも 1 種類の貴金属および / または貴金属酸化物が、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金およびそれらの酸化物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の触媒。

## 【請求項 7】

前記少なくとも 1 種類のバルブ金属および / またはバルブ金属酸化物が、チタン、ジルコニウム、タングステン、タンタル、ニオブおよびそれらの酸化物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の触媒。

## 【請求項 8】

前記少なくとも 1 種類のバルブ金属および / またはバルブ金属酸化物が、タンタルおよび / または酸化タンタルである、請求項 7 に記載の触媒。

## 【請求項 9】

塩素イオン含有電解液の電気分解によって塩素を製造するための電極であって、前記電極が、少なくとも 1 種類の導電性支持体と、触媒活性コーティングとを含有し、前記触媒活性コーティングが、請求項 1 に記載の触媒を含有する、電極。

## 【請求項 10】

前記少なくとも 1 種類の導電性支持体が、チタン、ジルコニウム、タングステン、タンタルおよびニオブからなる群から選択されるバルブ金属を含有する、請求項 9 に記載の電極。

## 【請求項 11】

前記少なくとも 1 種類の導電性支持体がチタンを含有する、請求項 9 に記載の電極。

## 【請求項 12】

電極表面の貴金属充填量が  $0.1 \sim 20 \text{ g ( 貴金属 ) / m}^2$  であり、かつ / または微粉化された炭素による電極表面の充填量が  $0.1 \sim 50 \text{ g ( 炭素 ) / m}^2$  である、請求項 9 に記載の電極。

10

20

30

40

50

## 【請求項 1 3】

塩素製造のための電極の製造方法であって、前記方法が、(1)ダイヤモンド、ドーブダイヤモンド、フラーレンおよびカーボンナノチューブからなる群から選択される少なくとも1種類の炭素含有化合物、(2)場合により、少なくとも1種類のバルブ金属、バルブ金属酸化物またはそれらの混合物、並びに(3)元素周期表の貴金属および/またはこれらの貴金属の酸化物の層を、チタン、ジルコニウム、タングステン、タンタルおよびニオブからなる群から選択されるバルブ金属を含有するベース材料に適用することを含み、前記適用が、(1)炭素変形体の粉体、溶媒、可溶性貴金属化合物、および場合により前記溶媒に可溶であるバルブ金属化合物の混合物を、前記ベース材料に適用し、前記混合物を乾燥および/または焼結して前記溶媒を除去することによって達成される、方法。

10

## 【請求項 1 4】

前記適用、乾燥および/または焼結を最大で20回繰り返す、請求項13に記載の方法。

## 【請求項 1 5】

前記適用、乾燥および/または焼結を最大で10回繰り返す、請求項14に記載の方法。

## 【請求項 1 6】

前記懸濁液が最大で20重量%の固体含有量を有する、請求項13に記載の方法。

## 【請求項 1 7】

前記懸濁液が最大で10重量%の固体含有量を有する、請求項16に記載の方法。

20

## 【請求項 1 8】

請求項13に記載の方法によって製造される電極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

## [関連出願]

本出願は、2009年7月31日に出願された独国特許出願第10 2009 035 546.4号に対する利益を主張し、前記出願は、全ての有益な目的のために、その全体を引用することによって本明細書に包含される。

## 【背景技術】

30

## 【0002】

本発明は、塩素を製造する電気分解プロセスのための、触媒で被覆された電極および電極コーティングに由来する。

## 【0003】

本発明は、塩素製造のための新規の触媒、電極コーティングおよび電極に関する。

## 【0004】

塩素は通常、塩化ナトリウムもしくは塩酸の電気分解によって、または塩化水素の気相酸化によって工業的に製造される(Schmittinger『Chlorine』、Wiley-VCH、1999年、第19~27頁)。電気分解プロセスを用いる場合、塩素がアノードで生成する。電気化学的に活性な触媒が表面に存在するチタンを、アノードの電極材料として通常用いる。通常、表面における触媒含有層をコーティングと呼ぶ。触媒の機能は、過電圧を減少させること、およびアノードにおける酸素発生を回避することである(Winnacker-Kuechler『Chemische Technik, Prozesse und Produkte』第5版、Wiley-VCH、2005年、第469~470頁)。

40

## 【0005】

グラファイトアノードが、塩酸の電気分解による塩素製造において用いられる(Winnacker-Kuechler『Chemische Technik, Prozesse und Produkte』第5版、Wiley-VCH、2005年、第514頁)。例えばガス拡散電極がカソード側で用いられる塩酸の電気分解において、コーティ

50

ング中に貴金属ベースの触媒を有するチタンアノードを用いることが可能である (Winnacker - Kuechler 『Chemische Technik, Prozesse und Produkte』第5版、Wiley - VCH、2005年、第515頁)。

【0006】

電気分解プロセスのための電極は通常、バルブ金属に属する金属をベースとする。バルブ金属は、例えば、チタン、ジルコニウム、タングステン、タンタルおよびニオブといった金属であり、これらの金属は、金属表面における酸化物層により、電流に対するダイオード材料としてはたらく。

【0007】

貴金属および/またはその金属酸化物を含有する電気触媒的に活性な触媒は通常、バルブ金属表面に適用され、それと共に、適切であれば、バルブ金属の酸化物も金属酸化物中に更に存在し得る (国際公開第200602843号 (ELTECH)、BECK、Electrochimica Acta第34巻、第6号、第811~822頁、1989年)。酸化物形成貴金属は通常、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、またはそれらの混合物等の白金 (または白金族) 金属に属する。通常、そのような電極をDSA電極と呼ぶ (DSA = 「寸法安定アノード (dimensionally stable anode)」)。

【0008】

ハロゲン化物含有電解液中で用いる場合のこれらの公知の電極の不都合な点は、塩素生成に対する未だ高い過電圧、それにもかかわらず酸素を発生させる電極の性質 (または傾向)、高い電気分解ポテンシャル、およびコーティング形成のための大量の費用を要する貴金属の必要性である。これらの要素の全てが、公知の電気分解プロセスの経済性に不都合な影響を与える。

【0009】

従来技術のコーティング (DE 602005002661 T2) に関して、貴金属が電気分解条件の下で時間と共にコーティングから溶出すること、即ち、貴金属が十分に耐食性でないことが知られている。貴金属含有コーティングの減損によって電極金属 (通常はバルブ金属) が電解液と直接接触するようになり、電流を伝導しない酸化物が表面において形成されるという事実によって、耐食性の必要性が明確にされる。このことは、進行中の電気分解プロセスにおいて、この表面において電気化学的プロセスがもはや起こらず、対応する経済的結果に関する大失敗をもたらし得ることを意味する。

【0010】

更に、貴金属含有DSA電極を有する電解槽を、塩素製造のための塩化物含有溶液において用いる場合、酸素生成二次反応を十分に抑制できず、その結果、酸素が塩素中に存在することが観察される。酸素の割合は、塩素精製のための費用の増加を意味し、従って、電気分解の経済性において同様に不都合な影響を及ぼす。酸素生成の増加は、電解液中の塩化ナトリウム濃度が、特に200g - NaCl / lより低い濃度に減少する場合、特にはっきりと明らかである。

【0011】

更に、貴金属を触媒材料としてのみ使用することは、これらの金属が世界市場において高額であり且つ入手しにくくなっているため、公知の電極の経済性に関して同様に不都合な影響を及ぼす。

【0012】

電気化学的プロセスにおける電極に対してダイヤモンドコーティングを用いる試みがなされており、例えば、そのようなコーティングはCVD法 (化学蒸着) によって電極に適用可能である。硫酸酸性硫酸ナトリウムアノード液における電気分解の場合において、コーティングは安定でなく、剥がれ落ちる。更に、コーティングは欠陥を有し、それにより、電極金属が電気化学的腐食攻撃に曝された (AIF研究プロジェクト85 ZN、2003年~2005年、2003年1月1日~2005年3月31日の期間の最終報告 『E

10

20

30

40

50

ntwicklung und Qualitaetsicherung stabiler Diamant-beschichteter Elektroden fuer neuartige elektrochemische Prozesse』)。研究プロジェクトは、技術的目標が達成されなかったので中止された (<http://www.ist.fraunhofer.de/kompetenz/funktion/dia-elektro/Abschlussbericht%20KombiAB2-eingereicht.pdf>)。出願人は、ダイヤモンドのみを含有する電極コーティングの電気分解における使用に関する出願人自身の未発表実験を行った。これらのダイヤモンド構造物において、塩素はこれまで塩化ナトリウム溶液から発生し得なかった。更に、ダイヤモンド層が電気分解条件の下で金属支持体（または担体）から分離することが観察された。

10

**【発明の概要】****【0013】**

従って、本発明の目的は、より低い電解電圧およびより低い塩化ナトリウム濃度で電気分解を行うことができ、塩素中の酸素含有量が最小であり、貴金属の使用が減少する触媒を発見することであった。更なる目的は、電極の金属と強固に接着し、化学的または電気化学的に攻撃されないコーティングを発見することであった。貴金属含有量が少ない耐化学薬品性の安価な触媒は、塩化水素の気相酸化のために、同様に利用可能になるべきである。

**【発明を実施するための形態】**

20

**【0014】**

本発明の一の態様は、塩素イオン含有電解液の電気分解によって塩素を製造するための触媒であり、前記触媒は、元素周期表の遷移族VIIIA (Fe、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt)の少なくとも1種類の貴金属および/またはこれらの貴金属の酸化物を含有し、前記触媒は、ダイヤモンド、ドーパダイヤモンド、フラーレン、カーボンナノチューブ、ガラス状炭素およびグラファイトからなる群から選択される少なくとも1種類の微粉化された炭素変形体(modification)を更に含有し、前記触媒は、場合により少なくとも1種類のバルブ金属および/またはバルブ金属酸化物を含有する。

**【0015】**

本発明のもう一つの態様は、前記触媒が、10~90mol%の前記少なくとも1種類の微粉化された炭素変形体、並びに0.05~40mol%の前記少なくとも1種類の貴金属および/または貴金属酸化物を含有する、上述の触媒である。

30

**【0016】**

本発明のもう一つの態様は、前記触媒が、20~80mol%の前記少なくとも1種類の微粉化された炭素変形体、並びに1~20mol%の前記少なくとも1種類の貴金属および/または貴金属酸化物を含有する、上述の触媒である。

**【0017】**

本発明のもう一つの態様は、前記触媒が、0.05~40mol%の前記少なくとも1種類の貴金属および/または貴金属酸化物、9.95~60mol%の前記少なくとも1種類のバルブ金属および/またはバルブ金属酸化物、並びに20~90mol%の前記少なくとも1種類の微粉化された炭素変形体を含有する、上述の触媒である。

40

**【0018】**

本発明のもう一つの態様は、前記少なくとも1種類の微粉化された炭素変形体がダイヤモンドおよび/またはホウ素ドーパダイヤモンドである、上述の触媒である。

**【0019】**

本発明のもう一つの態様は、前記少なくとも1種類の貴金属および/または貴金属酸化物が、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金およびそれらの酸化物からなる群から選択される、上述の触媒である。

**【0020】**

本発明のもう一つの態様は、前記少なくとも1種類のバルブ金属および/またはバルブ

50

金属酸化物が、チタン、ジルコニウム、タングステン、タンタル、ニオブおよびそれらの酸化物からなる群から選択される、上述の触媒である。

【0021】

本発明のもう一つの態様は、前記少なくとも1種類のバルブ金属および/またはバルブ金属酸化物がタンタルおよび/または酸化タンタルである、上述の触媒である。

【0022】

本発明の更にもう一つの態様は、塩素イオン含有電解液の電気分解によって塩素を製造するための電極であり、前記電極は、少なくとも1種類の導電性支持体と、触媒活性コーティングとを有し、前記触媒活性コーティングは上述の触媒を含有する。

【0023】

本発明のもう一つの態様は、前記少なくとも1種類の導電性支持体が、チタン、ジルコニウム、タングステン、タンタルおよびニオブからなる群から選択されるバルブ金属を含有する、上述の電極である。

【0024】

本発明のもう一つの態様は、前記少なくとも1種類の導電性支持体がチタンを含有する、上述の電極である。

【0025】

本発明のもう一つの態様は、電極表面の貴金属充填量が0.1~20g(貴金属)/m<sup>2</sup>であり、かつ/または電極表面の微粉化された炭素の充填量が0.1~50g(炭素)/m<sup>2</sup>である、上述の電極である。

【0026】

本発明の更にもう一つの態様は、塩素製造のための電極の製造方法であり、前記方法は、(1)ダイヤモンド、ドープダイヤモンド、フラーレンおよびカーボンナノチューブからなる群から選択される少なくとも1種類の炭素含有化合物、(2)場合により、少なくとも1種類のバルブ金属、バルブ金属酸化物またはそれらの混合物、並びに(3)元素周期表の貴金属および/またはこれらの貴金属の酸化物の層を、チタン、ジルコニウム、タングステン、タンタルおよびニオブからなる群から選択されるバルブ金属を含有するベース材料に適用(または塗布)することを含み、前記適用は、(1)炭素変形体の粉体、溶媒、可溶性貴金属化合物、および場合により前記溶媒に可溶であるバルブ金属化合物の混合物を前記ベース材料に適用し、前記混合物を乾燥および/または焼結して前記溶媒を除去することによって達成される。

【0027】

本発明のもう一つの態様は、前記適用、乾燥および/または焼結を最大で20回繰り返す、上述の方法である。

【0028】

本発明のもう一つの態様は、前記適用、乾燥および/または焼結を最大で10回繰り返す、上述の方法である。

【0029】

本発明のもう一つの態様は、上述のような懸濁液が最大で20重量%の固体含有量を有する、上述の方法である。

【0030】

本発明のもう一つの態様は、前記懸濁液が最大で10重量%の固体含有量を有する、上述の方法である。

【0031】

本発明の更にもう一つの態様は、上述の方法によって製造される電極である。

【0032】

驚くべきことに、微粉化された炭素変形体を含有する触媒が塩素製造のための電極において使用可能であり、触媒の炭素含有成分は、1種類またはそれより多くの炭素変形体を含有し、かつ白金(または白金族)金属の貴金属および/もしくはその酸化物またはその混合物も含有することがわかった。更に、触媒は、バルブ金属および/もしくはその酸化

10

20

30

40

50

物またはその混合物を含有し得る。

【0033】

本発明は、塩素イオン含有電解液の電気分解によって塩素を製造するための、元素周期表の遷移族V I I I a (Fe、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt)の少なくとも1種類の貴金属および/またはこれらの貴金属の酸化物をベースとする触媒であって、触媒が、ダイヤモンド、ドープダイヤモンド、フラーレン、カーボンナノチューブ、ガラス状炭素(Philosophical Magazine、2004年10月11日、第84巻、第29号、第3159~3167頁、「Fullerene-related structure of commercial glassy carbons」、P. J. F. Harris)およびグラファイトからなる群の、少なくとも1種類の微粉化された炭素変形体を更に含有し、かつ、適切であれば、少なくとも1種類のバルブ金属もしくはバルブ金属酸化物またはその混合物を更に含有することを特徴とする、触媒を提供する。

10

【0034】

炭素含有成分を触媒中に、または電極の表面構造中に組み込むことによって、電気分解ポテンシャルおよび塩素中の酸素含有量を増加させることなく、電極コーティングの貴金属含有量を著しく減少させることが可能である。塩化ナトリウムの電気分解において触媒を使用する更なる利点は、発生する塩素中の酸素含有量または電気分解ポテンシャルを増加させることなく、アノード液中の塩化ナトリウム濃度を220g-NaCl/l~300g-NaCl/lから150g-NaCl/lより小さく減少させ得ることである。

20

【0035】

以下において、微粉化された炭素変形体は、ダイヤモンド、フラーレン、カーボンナノチューブ、窒素修飾カーボンナノチューブ(SEN; 『Nitrogen-containing carbon nanotubes』; J. Mater. Chem.、1997年、第7巻、第12号、第2335~2337頁)または他の炭素変形体、例えばガラス状炭素(Sigradur(登録商標))およびグラファイトの形態である。本発明の目的に関して、「微粉化された」は特に、炭素粒子の粒子径が10μmを超えないことを意味する。

【0036】

ダイヤモンドは、グラファイトおよびフラーレンと共に炭素の三つの変形体である。1955年以来、高圧高温法によって人工ダイヤモンドを製造することが可能になった。この方法では、油圧プレスにおいて最大で6ギガパスカル(60000bar)の圧力および1500を超える温度でグラファイトを一つに圧縮する。これらの条件の下で、ダイヤモンドは熱力学的により安定な形態の炭素であり、その結果、グラファイトはダイヤモンドへと転化する。この転化プロセスは、触媒の添加によって促進され得る。ダイヤモンドと類似の方法において、高圧高温合成を用いることによって、窒化ホウ素の六方晶変形体から立方晶窒化ホウ素(CBN)を同様に製造し得る。CBNはダイヤモンドの硬度を完全には達成しないが、例えば、高温での酸素に対する耐性を示す。

30

【0037】

これと並行して、爆発において発生する極めて高い圧力を用いる衝撃波ダイヤモンド合成が開発された。この商業的に成功した手段によって、様々な細かさ(または粉末度)のダイヤモンド粉末が得られる。

40

【0038】

人工ダイヤモンドを製造する別の可能性は、化学蒸着(CVD)による基板のコーティングである。ここでは、真空チャンバーにおいて、数ミクロンの厚さを有するダイヤモンド層を基板、たとえば固結された炭化物表面に蒸着させる。出発物質はメタンおよび水素のガス混合物であり、前者は炭素源としてはたらく。オストワルトの段階則(Ostwald's step rule)によれば、主に準安定性のダイヤモンドが蒸着すべきであり、オストワルト-フォルマー則(Ostwald-Volmer rule)によれば、グラファイトの密度がより低いので、グラファイトが主に形成される。水素原子に

50

よって、グラファイトを選択的に分解してダイヤモンドの生成を促進することが可能となる。水素原子は、熱的または電氣的に加熱されたプラズマにおける水素ガス分子から生成する。安定なグラファイトへの転化を防ぐために、基板温度は1000度より低くなくてはならない。その後、1時間当たり数ミクロンの成長速度に達し得る。更なる進展として、僅か数ミクロンの厚さを有するダイヤモンド状炭素(DLC)の層を、プラズマコーティング技術を用いて製造し得る。これらの層は、ダイヤモンドの極めて高い硬度と、グラファイトの非常に優れた滑り摩擦特性とを兼ね備える。

【0039】

マイクロ波プラズマCVDによって、例えば、DIACCONによって開発された方法において、ダイヤモンド構造物を表面に適用し得る。ここで、フリーラジカルが、2000 ~ 6000 の温度を有するプラズマにおける水素、メタンおよび酸素のガス混合物中で生成し、600 ~ 950 の温度での基板上的結晶ダイヤモンドの成長をもたらす。この蒸着技術における成長速度は1時間当たり0.5 ~ 10ミクロンである。DIACCONによって用いられる更なる方法は、熱フィラメントCVD法である。ここで、フリーラジカルは、1800 ~ 2500 の温度で、水素およびメタンのガス混合物中で、タングステン、タンタルまたはレニウムワイヤから製造され、約600 ~ 950 の温度を有する基板の上に結晶ダイヤモンドとして蒸着される。種々のダイヤモンドの形態および成長速度は、成長パラメータが目標とする影響を与えることによって達成され得る。平均成長速度は1時間当たり0.1 ~ 1ミクロンの範囲である。

10

【0040】

本発明の目的に関して、バルブ金属は特に、チタン、ジルコニウム、タングステン、タンタルおよびニオブの群の金属である。

20

【0041】

本発明は、塩素イオン含有電解液の電気分解によって塩素を製造するための電極も提供し、その電極は、導電性支持体および触媒活性コーティングを少なくとも有し、触媒活性コーティングが上述のように本発明の触媒を含有することを特徴とする。

【0042】

導電性支持体が、チタン、ジルコニウム、タングステン、タンタルおよびニオブの群のバルブ金属、好ましくはチタンによって形成されることを特徴とする電極が好ましい。

【0043】

本発明の方法において、チタンは、支持体の材料として、および適切であればコーティングに対する添加剤として特に好ましく用いられる。

30

【0044】

本発明の方法において、ドーパダイヤモンド(例えばホウ素ドーパダイヤモンド)を用いることも可能であり、また、ダイヤモンド、ドーパダイヤモンドまたは貴金属(例えば白金(または白金族)金属の貴金属)を充填したフラーレンを用いることも可能である。

【0045】

フッ化物含有電解液が用いられる場合、微粉化された炭素変形体を含有する触媒を含む電極コーティングを有する電極は、塩素製造における上述の使用に加えて、水の電気分解、クロム浴の再生、および過酸化水素、オゾンまたはペルオキシ二硫酸の製造にも使用可能である。

40

【0046】

別の金属(ニッケル、コバルト、スズまたはランタン等)またはそれらの酸化物による本発明の触媒の更なるドーピングは、同様に更なる変形である。ここで、触媒活性層における貴金属に対するドーパント金属のモル比は0.0001 ~ 0.1である。

【0047】

触媒が、10 ~ 90 mol%、好ましくは20 ~ 80 mol%の微粉化された炭素変形体、並びに0.05 ~ 40 mol%、好ましくは1 ~ 20 mol%の貴金属および/または貴金属酸化物を含有することを特徴とする触媒が好ましい。

【0048】

50

触媒が、0.05～40mol%の貴金属および/または貴金属酸化物、9.95～60mol%のバルブ金属および/またはバルブ金属酸化物、並びに20～90mol%の炭素変形体を含有することを特徴とする触媒が特に好ましい。

【0049】

貴金属充填量は0.1～20g(貴金属)/m<sup>2</sup>であり、または0.1～50g(炭素)/m<sup>2</sup>である。面積は投影電極表面積である。塩素製造のための電極は通常、エキスパンドメタルまたはルーバー構造を有する。貴金属または炭素の量は、外形寸法から計算し得る表面積を基準とする。1m<sup>2</sup>あたりに適用される貴金属または炭素の量は、適用される溶液の濃度によって、または繰り返しサイクル数によって設定し得る。各々の場合において、個々のサイクルは、乾燥および/または焼結サイクルによって中断され得る。乾燥または焼結は、減圧下および/または他のガス雰囲気下で実施可能である。

10

【0050】

支持体、例えばバルブ金属ベースの基板上にコーティングを作製するための触媒は、種々の方法によって適用可能である。

【0051】

本発明は、塩素を製造するための電極の製造方法も提供し、この方法は、ダイヤモンド、ドーパダイヤモンド(例えばホウ素ドーパダイヤモンド)、フラーレンおよびカーボンナノチューブからなる群の少なくとも1種類の炭素含有化合物、並びに適切であれば更に、少なくとも1種類のバルブ金属もしくはバルブ金属酸化物またはそれらの混合物、並びに元素周期表の貴金属および/またはこれらの貴金属の酸化物の層が、炭素変形体含有化合物の粉体、溶媒、適切であれば溶媒に可溶であるバルブ金属化合物、および好ましくは可溶性貴金属化合物の混合物をベース材料に適用し、その混合物を乾燥および/または焼結して溶媒を除去することによって、チタン、ジルコニウム、タングステン、タンタルまたはニオブからなる群のバルブ金属を含有するベース材料に適用されることを特徴とする。

20

【0052】

本発明の方法の特定の態様は、触媒を以下のようにバルブ金属含有電極構造物に適用することを含む：この目的のために、電極構造物をサンドブラस्टリングし、その後、塩酸またはシュウ酸等の酸によって酸洗いして表面の酸化物を除去する。

【0053】

表面を被覆するために、例えば、貴金属化合物と、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルコール、水、鉱酸の群の少なくとも1種類の溶媒と、バルブ金属化合物と、炭素変形体とを含む懸濁液を用いることが可能である。

30

【0054】

必要であれば、更なる他の金属または金属化合物をこの懸濁液に加えることができる。

【0055】

懸濁液は、好ましくは、懸濁液の重量を基準として最大で20重量%、特に好ましくは最大で10重量%の固体を含有する。しかし、サイクル数を増加させてコーティングプロセスを行う場合、より小さい固体含有量を有する懸濁液を製造することも可能である。サイクル数の増加は、非常に小さい貴金属含有量でより均一な貴金属の分布を達成すべき場合に、特に好都合である。

40

【0056】

貴金属化合物として、例えば貴金属塩化物を用いることができる。

【0057】

アルコールとして、短鎖前駆体化合物、即ちn-ブタノール等のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルコールが使用可能である。酸として、例えば濃塩酸を用いることができる。バルブ金属化合物として、例えば電極支持体としてのチタンの場合、チタン酸テトラブチルを使用する。微粉化された炭素変形体を、この溶液または懸濁液に加えることが可能である。

【0058】

懸濁液の組成を変化させることによって、粘度を各々の適用プロセスに適合させること

50

が可能となる。

【0059】

調製された懸濁液をその後、好ましくは複数のサイクルで電極基板表面に適用する。これは、刷毛塗り (brushing)、噴霧または浸漬によって実施し得る。他の適用方法が同様に考えられる。適用サイクルの後に、懸濁液の液体成分を乾燥によって除去し得る。新しいサイクルを開始すること、または乾燥後の電極を60より高温で焼結することが可能である。この後に、懸濁液を新たに適用し得る。乾燥および焼結操作は、交互に又は連続する何らかの順序によって実施し得る。

【0060】

コーティングの乾燥は、大気圧または減圧下で、適切であれば保護ガスの下で行われ得る。このことは、コーティングの焼結に対して同様に適用される。

【0061】

適用における懸濁液の配合および乾燥サイクルを変更すること、並びにそれによってコーティングの構造に傾斜を形成することが同様に考えられる。従って、例えば、電極金属を、まず、低い貴金属含有量で被覆し得、更なるコーティングサイクルにおいて貴金属含有量を増加させ得る。

【0062】

種々の炭素変形体を懸濁液に混合することが同様に考えられる。

【0063】

本発明は、塩素イオン含有電解液の電気分解によって塩素を生成するための電極も提供し、その電極は、導電性支持体および触媒活性コーティングを少なくとも有し、触媒活性コーティングが上述のように本発明の触媒を含有することを特徴とする。

【0064】

導電性支持体が、チタン、ジルコニウム、タングステン、タンタルおよびニオブの群のバルブ金属、好ましくはチタンによって形成されることを特徴とする電極が好ましい。

【0065】

本発明は、本発明のコーティング方法によって得られる電極を更に提供する。本発明は、塩素を生成するための塩素イオン含有電解液、特にHClまたはNaCl水溶液のアノード電気分解のための本発明の電極の使用を更に提供する。

【0066】

このようにして製造される被覆電極はアノードとして使用可能であり、特に塩化ナトリウムの電気分解および塩酸の電気分解におけるアノードとして使用可能である。

【0067】

本発明を以下に例として説明する。

【0068】

上述の全ての参考文献は、全ての有益な目的のために、その全体を引用することによって包含される。

【0069】

本発明を具体化する、ある特定の構造を示し且つ説明しているが、本発明の基本的概念の精神および範囲から逸脱することなく部材の種々の変形および再構成を行ってよいこと、並びに本発明が、本明細書において示され且つ説明された特定の形態に限定されないことは、当業者に明らかであるだろう。

【実施例】

【0070】

[実施例1 (NaClの電気分解に市販のアノードを使用する比較例)]

ルテニウム含有コーティングを備えた、D en o r a製のNaCl電気分解のための標準的アノードを使用した。使用される実験用セルにおけるアノード寸法は10×10cmであり、アノード支持体材料はチタンを含有し、かつ8mmのメッシュ開口部、2mmの支柱 (s t r u t) 幅、および2mmの支柱厚さを特徴とするエキスパンドメタルの形状を有した。D u p o n t製イオン交換膜N a f i o n 9 8 2型をアノード空間とカソード

10

20

30

40

50

空間との間で用いた。Denora製のNaCl電気分解のための標準的カソードがカソードとしてはたらいだ。210g/lの塩化ナトリウム濃度および88の温度を有するNaCl含有溶液を電解セルのアノード空間に導入した。31.5重量%のNaOH濃度および88の温度を有する水酸化ナトリウム溶液をセルのカソード側に導入した。電流密度は、10×10cmの膜面積に対して計算され、4kA/m<sup>2</sup>であった。アノード室を出るガスの塩素濃度は97体積%であった。電気分解ポテンシャルは3.05Vであった。

#### 【0071】

##### [実施例2(比較例)]

2.02gのRuCl<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O、1.5gのIrCl<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O、17.4mlのn-ブタノール、1.1mlの濃塩酸、6mlのチタン酸テトラブチルを含有するコーティング溶液を調製する。サンドブラस्टイングし、その後濃度10%のシュウ酸において90で30分間酸洗した、支持体としてのチタンエキスパンドメタルに、この溶液を刷毛で適用する。次に、エキスパンドメタルを80で10分間乾燥させ、その後、470で10分間焼結する。適用工程を4回繰り返し、乾燥および焼結も同様に繰り返す。最後の焼結は、470で60分間行う。貴金属充填量は10.5g(Ru)/m<sup>2</sup>および10.6g(Ir)/m<sup>2</sup>であった。形成された表面は、Ruが27.1mol%、Irが14.4mol%およびTiが58.6mol%の組成を有した。このように処理したアノードを、実施例1に記載のように、標準的な市販のカソードを有するセルにおける塩化ナトリウムの電気分解において使用した。アノード室を出るガスの塩素濃度は98.3体積%であった。電気分解ポテンシャルは3.06Vであった。

10

20

#### 【0072】

##### [実施例3(本発明の方法(ダイヤモンド))]

40.5重量%のルテニウム含有量を有する塩化ルテニウム水和物0.32g、12.4mlのn-ブタノール、0.8mlの濃塩酸、6mlのチタン酸テトラブチル、および1μm以下の粒子寸法を有するダイヤモンド粉末0.62gを含有するコーティング溶液を調製する。サンドブラस्टイングし、その後濃度10%のシュウ酸において90で30分間酸洗したチタンエキスパンドメタルに、この溶液を刷毛で適用する。次に、エキスパンドメタルを80で10分間乾燥させ、その後、470で10分間焼結する。適用工程を4回繰り返し、乾燥および焼結も同様に繰り返す。最後の焼結は、470で60分間行う。このように処理したアノードを、実施例1に記載のように塩化ナトリウムの電気分解において使用した。電極の充填量は、3.47g(Ru)/m<sup>2</sup>および16.5g(ダイヤモンド)/m<sup>2</sup>であった。表面の組成は、Ruが1.8mol%、Tiが24.8mol%、およびダイヤモンドの形態の炭素が73.3mol%であった。このように処理されたアノードを、実施例1に記載のように、標準的な市販のカソードを用いて塩化ナトリウムの電気分解において使用した。アノード室を出るガスの塩素濃度は98.5体積%であった。電気分解ポテンシャルは2.96Vであった。

30

#### 【0073】

##### [実施例4(本発明の方法(フラーレン))]

40.5体積%のルテニウム含有量を有する塩化ルテニウム水和物0.32g、12.4mlのn-ブタノール、0.8mlの濃塩酸、6mlのチタン酸テトラブチル、0.63gのフラーレン(Nanocompound製のFullaron(登録商標)M3D)を含有するコーティング溶液を調製する。サンドブラस्टイングし、その後濃度10%のシュウ酸において90で30分間酸洗したチタンエキスパンドメタルに、この溶液を刷毛で適用する。次に、エキスパンドメタルを80で10分間乾燥させ、その後、470で10分間焼結する。適用工程を4回繰り返し、乾燥および焼結も同様に繰り返す。最後の焼結は、470で60分間行う。このように処理したアノードを、実施例1に記載のように塩化ナトリウムの電気分解において使用した。貴金属充填量は、3.47g(Ru)/m<sup>2</sup>および16.5g(フラーレン)/m<sup>2</sup>であった。表面の組成は、Ruが1.8mol%、Tiが24.8mol%、およびフラーレンの形態の炭素が73.3m

40

50

0.1%であった。このように処理されたアノードを、実施例1に記載のように、標準的な市販のカソードを用いて塩化ナトリウムの電気分解において使用した。アノード室を出るガスの塩素濃度は98.4体積%であった。電気分解ポテンシャルは3.08Vであった。

【0074】

[実施例5（本発明の方法（ダイヤモンド含有コーティング、アノード液における低い塩濃度））]

実施例3に記載のコーティングを使用した。操作条件は、アノード液のNaCl濃度を除いて実施例1と同じであった。NaCl濃度は僅か100g/lであり、セルポテンシャルは3.06Vであり、電流収率は94.5%であった。低いNaCl濃度にもかかわらず、セルを操作することができた。セルポテンシャルは、同程度のNaCl濃度において市販の電極を用いる場合、より高くなる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 アンドレアス・ブラン

ドイツ40764ランゲンフェルト、アルト・ランゲンフェルト15番

(72)発明者 ノルベルト・シュミッツ

ドイツ51766エンゲルスキルヒェン、フォルダーシュタイメル21番

Fターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BA04A BA04B BA05A BA08A BA08B BB04A BB04B BC50A

BC50B BC55A BC56A BC60A BC66A BC70A BC70B BC71A BC72A BC73A

BC74A BC75A CB81 EA12 FB23 FB58

4K011 AA21 AA30 AA34 DA03

【外国語明細書】

- 1 -

## TITLE OF THE INVENTION

Electrode and Electrode Coating

## RELATED APPLICATIONS

This application claims benefit to German Patent Application No. 10 2009 035 546.4, filed July 31, 2009, which is incorporated herein by reference in its entirety for all useful purposes.

## BACKGROUND OF THE INVENTION

The invention proceeds from electrodes coated with catalysts and electrode coatings for electrolysis processes for the preparation of chlorine.

The invention relates to novel catalysts, electrode coatings and electrodes for the preparation of chlorine.

Chlorine is usually prepared industrially by electrolysis of sodium chloride or hydrochloric acid or by gas-phase oxidation of hydrogen chloride (Schmittinger, Chlorine, Wiley-VCH 1999, pages 19-27). If electrolysis processes are used, the chlorine is produced at the anode. Titanium on the surface of which an electrochemically active catalyst is present is usually used as electrode material for the anode. The catalyst-containing layer on the surface is usually referred to as a coating. The function of the catalyst is to reduce overvoltages and to avoid evolution of oxygen at the anode (Winnacker-Küchler, Chemische Technik, Prozesse und Produkte, 5th edition, Wiley-VCH 2005, pages 469-470).

Graphite anodes are used in the preparation of chlorine by electrolysis of hydrochloric acid (Winnacker-Küchler, Chemische Technik, Prozesse und Produkte, 5th edition, Wiley-VCH 2005, page 514). In the electrolysis of hydrochloric acid in which, for example, a gas diffusion electrode is used on the cathode side, it is possible to use titanium anodes which have noble metal-based catalysts in the coating (Winnacker-Küchler, Chemische Technik, Prozesse und Produkte, 5th edition, Wiley-VCH 2005,

page 515).

Electrodes for electrolysis processes are usually based on a metal which belongs to the valve metals. Valve metals are, for example, the metals titanium, zirconium, tungsten, tantalum and niobium which owing to oxide layers on the metal surface act as diode material for electric current.

An electrocatalytically active catalyst comprising a noble metal and/or a metal oxide thereof is usually applied to the surface of the valve metals, with oxides of the valve metal also being able, if appropriate, to be additionally present in the metal oxide (WO 200602843 (ELTECH), BECK, *Electrochimica Acta*, Vol. 34, No. 6, pages 811-822, 1989)). The oxide-forming noble metal usually belongs to the platinum metals such as iridium, ruthenium, rhodium, palladium, platinum or mixtures thereof. Such electrodes are usually referred to as DSA electrodes (DSA = "dimensionally stable anode").

Disadvantages of these known electrodes when used in halide-containing electrolytes are the still high overvoltage for chlorine formation, the tendency of the electrodes to nevertheless evolve oxygen, the high electrolysis potential and the need for large amounts of costly noble metal for producing the coating. All these factors have an adverse effect on the economics of the known electrolysis process.

For the coatings of the prior art (DE 602005002661 T2), it is known that the noble metals are eluted from the coating over time under electrolysis conditions, i.e. they are not sufficiently corrosion resistant. The necessity of corrosion resistance is made clear by the fact that the loss of the noble metal-containing coating leads to the electrode metal, usually the valve metal, coming into direct contact with the electrolyte and forming an oxide which does not conduct current on its surface. In an ongoing electrolysis process, this means that electrochemical processes no longer take place on this surface, which can result in total failure with the corresponding economic consequences.

Furthermore, when the electrolyser having noble metal-containing DSA electrodes is used in chloride-containing solutions for the preparation of chlorine, it is observed that the secondary reaction of oxygen formation cannot be fully suppressed, as a result of

- 3 -

which oxygen is present in the chlorine. The proportion of oxygen means an increased outlay for purification of the chlorine and therefore likewise has adverse effects on the economics of the electrolysis. The increased formation of oxygen is particularly clearly apparent when the sodium chloride concentration in the electrolyte decreases, in particular at a concentration below 200 g/l of NaCl.

Furthermore, the sole use of noble metals as catalytic material likewise has an adverse effect on the economics of known electrodes because of the high price and decreasing availability on the world market of these metals.

Attempts have been made to use diamond coatings for electrodes in electrochemical processes, e.g. such coatings can be applied to electrodes by CVD processes (chemical vapour deposition). In the case of electrolysis in sodium sulphate anolytes acidified with sulphuric acid, the coating is not stable and flakes off. Furthermore, the coating had defects so that the electrode metal was exposed to electrochemical corrosive attack. (AiF research project 85 ZN, 2003 to 2005, final report for the period 1.01.2003 to 31.03.2005 "Entwicklung und Qualitätssicherung stabiler Diamant-beschichteter Elektroden für neuartige elektrochemische Prozesse"). The research project was stopped because the technical objective was not achieved.

(<http://www.ist.fraunhofer.de/kompetenz/funktion/dia-elektro/Abschlussbericht%20KombiAB2-eingereicht.pdf>). We have carried out our own unpublished experiments on the use of electrode coatings containing only diamond in electrolysis. No chlorine has hitherto been able to be evolved from a sodium chloride solution at these diamond structures. Furthermore, it was observed that the diamond layer becomes detached from the metal support under electrolysis conditions.

It was therefore an object of the invention to find a catalyst which enables the electrolysis to be carried out at a lower electrolysis voltage and a lower sodium chloride concentration, with the oxygen content in the chlorine being minimized and the use of noble metal being reduced. A further object was to find a coating which adheres firmly to the metal of the electrode and is not attacked either chemically or electrochemically. A chemically resistant, inexpensive catalyst which has a low noble metal content should

likewise be made available for the gas-phase oxidation of hydrogen chloride.

#### EMBODIMENTS OF THE INVENTION

An embodiment of the present invention is a catalyst for preparing chlorine by means of electrolysis of electrolytes comprising chlorine ions, wherein said catalyst comprises at least one noble metal of transition group VIIIa (Fe, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) of the Periodic Table of the Elements and/or an oxide of these noble metals, wherein said catalyst additionally comprises at least one finely divided carbon modification selected from the group consisting of diamond, doped diamond, fullerene, carbon nanotubes, vitreous carbon, and graphite, and wherein said catalyst optionally comprises at least one valve metal and/or valve metal oxide.

Another embodiment of the present invention is the above catalyst, wherein said catalyst comprises from 10 to 90 mol % of said at least one finely divided carbon modification and from 0.05 to 40 mol % of said at least one noble metal and/or noble metal oxide.

Another embodiment of the present invention is the above catalyst, wherein said catalyst comprises from 20 to 80 mol % of said at least one finely divided carbon modification and from 1 to 20 mol % of said at least one noble metal and/or noble metal oxide.

Another embodiment of the present invention is the above catalyst, wherein said catalyst comprises from 0.05 to 40 mol % of said at least one noble metal and/or noble metal oxide, from 9.95 to 60 mol % of said at least one valve metal and/or valve metal oxide, and from 20 to 90 mol % of said at least one finely divided carbon modification.

Another embodiment of the present invention is the above catalyst, wherein said at least one finely divided carbon modification is diamond and/or boron-doped diamond.

Another embodiment of the present invention is the above catalyst, wherein said at least one noble metal and/or noble metal oxide is selected from the group consisting of iridium, ruthenium, rhodium, palladium, platinum, and oxides thereof.

Another embodiment of the present invention is the above catalyst, wherein said at least

- 5 -

one valve metal and/or valve metal oxide is selected from the group consisting of titanium, zirconium, tungsten, tantalum, niobium, and oxides thereof.

Another embodiment of the present invention is the above catalyst, wherein said at least one valve metal and/or valve metal oxide is tantalum and/or tantalum oxide.

Yet another embodiment of the present invention is an electrode for producing chlorine by electrolysis of electrolytes containing chlorine ions, wherein said electrode comprises at least one electrically conductive support and a catalytically active coating, wherein said catalytically active coating comprises the above catalyst.

Another embodiment of the present invention is the above electrode, wherein said at least one electrically conductive support comprises a valve metal selected from the group consisting of titanium, zirconium, tungsten, tantalum, and niobium.

Another embodiment of the present invention is the above electrode, wherein said at least one electrically conductive support comprises titanium.

Another embodiment of the present invention is the above electrode, wherein the noble metal loading of the electrode surface is from 0.1 to 20 g of noble metal/m<sup>2</sup> and/or the loading of the electrode surface with finely divided carbon is from 0.1 to 50 g of carbon/m<sup>2</sup>.

Yet another embodiment of the present invention is a process for producing electrodes for preparing chlorine, wherein said process comprises applying a layer of (1) at least one carbon-containing compound selected from the group consisting of diamond, doped diamond, fullerenes, and carbon nanotubes, (2) optionally, at least one valve metal, valve metal oxide, or mixture thereof, and (3) a noble metal of the Periodic Table of the Elements and/or an oxide of these noble metals to a base material comprising a valve metal selected from the group consisting of titanium, zirconium, tungsten, tantalum and niobium, wherein said application is achieved by applying a mixture of (1) a powder of a carbon modification, a solvent, a soluble noble metal compound, and optionally a valve metal compound soluble in said solvent to said base material and drying and/or sintering

said mixture to remove said solvent.

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein said application, drying, and/or sintering is repeated up to 20 times.

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein said application, drying, and/or sintering is repeated up to 10 times.

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein said suspension has a solids content of up to 20 % by weight.

Another embodiment of the present invention is the above process, wherein said suspension has a solids content of up to 10 % by weight.

Yet another embodiment of the present invention is an electrode produced by the above process.

#### DESCRIPTION OF THE INVENTION

It has surprisingly been found that catalysts containing finely divided carbon modifications can be used on electrodes for preparing chlorine, where the carbon-containing component of the catalyst comprises one or more carbon modifications and also a noble metal of the platinum metals and/or an oxide thereof or mixtures thereof. Furthermore, the catalyst can contain a valve metal and/or an oxide thereof or a mixture thereof.

The invention provides a catalyst for preparing chlorine by means of electrolysis of electrolytes comprising chlorine ions, based on at least one noble metal of transition group VIIIa (Fe, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) of the Periodic Table of the Elements and/or an oxide of these noble metals, characterized in that the catalyst additionally contains at least one finely divided carbon modification from the group consisting of diamond, doped diamond, fullerene, carbon nanotubes, vitreous carbon (Philosophical Magazine, 11 October 2004, Vol. 84, No. 29, 3159–3167, Fullerene-related structure of commercial glassy carbons, P. J. F. Harris) and graphite and, if appropriate, additionally at least one

- 7 -

valve metal or a valve metal oxide or mixtures thereof.

The incorporation of carbon-comprising components into the catalyst or into the surface structure of the electrode enables the noble metal content of the electrode coating to be reduced extremely without the electrolysis potential and the oxygen content in the chloride being increased. A further advantage of the use of the catalyst in the electrolysis of sodium chloride is that the sodium chloride concentration in the anolyte can be reduced from 220 g/l-300 g/l to less than 150 g/l of NaCl without the oxygen content in the chlorine rising or the electrolysis potential being increased.

In the following, finely divided carbon modifications are the forms diamond, fullerenes, carbon nanotubes, nitrogen-modified carbon nanotubes (SEN; "Nitrogen-containing carbon nanotubes"; J. Mater. Chem., 1997, 7(12), 2335-2337) and other carbon modifications, e.g. vitreous carbon (Sigradur<sup>®</sup>) and graphites. For the purposes of the invention, finely divided means, in particular, that the particle diameter of the carbon particles does not exceed 10 µm.

Diamond together with graphite and the fullerenes are the three modifications of carbon. Since 1955, the high-pressure high-temperature process has made it possible to produce synthetic diamonds. In this process, graphite is pressed together in a hydraulic press at a pressure of up to 6 gigapascal (60 000 bar) and a temperature of over 1500°C. Under these conditions, diamond is the thermodynamically more stable form of carbon, so that the graphite is transformed into diamond. This transformation process can be accelerated by addition of a catalyst. In a manner analogous to diamond, cubic boron nitrite (CBN) can likewise be produced from the hexagonal modification of boron nitride by use of the high-pressure high-temperature synthesis. CBN does not quite achieve the hardness of diamond but is, for example, resistant to oxygen at high temperatures.

In parallel thereto, the shock wave diamond synthesis using extremely high pressures as occur in explosions has been developed. This commercially successful route gives diamond powder in various finenesses.

An alternative possibility for producing synthetic diamond is the coating of substrates by

- 8 -

means of chemical vapour deposition (CVD). Here, a diamond layer having a thickness of a few microns is deposited on the substrates, for example cemented carbide surfaces, in a vacuum chamber. The starting material is a gas mixture of methane and hydrogen, with the former serving as carbon source. According to Ostwald's step rule, mainly metastable diamond should be deposited; according to the Ostwald-Volmer rule, graphite is predominantly formed because of its lower density. Atomic hydrogen makes it possible to decompose graphite selectively and promote the formation of diamond. Atomic hydrogen is formed from molecular hydrogen gas in a thermally or electrically heated plasma. The substrate temperature has to be below 1000°C to prevent transformation into the stable graphite. Growth rates of a number of microns per hour can then be achieved. As a further development, layers of diamond-like carbon (DLC) having a thickness of only a few microns can be produced by means of the plasma coating technique. These layers combine the extreme hardness of diamond with the very good sliding friction properties of graphite.

Diamond structures can be applied to surfaces by microwave plasma CVD, e.g. in the process developed by DIACCON. Here, free radicals are formed in a gas mixture of hydrogen, methane and oxygen in a plasma having a temperature of 2000°C - 6000°C and lead to growth of crystalline diamond on a substrate at a temperature of 600°C - 950°C. The growth rates in this deposition technique are 0.5 - 10 microns per hour. A further process employed by DIACCON is the hot filament CVD process. Here, the free radicals are produced from a tungsten, tantalum or rhenium wire at a temperature of 1800°C - 2500°C in a gas mixture of hydrogen and methane and are deposited as crystalline diamond on the substrate having a temperature of about 600°C - 950°C. Various diamond morphologies and growth rates can be achieved by targeted influencing of the growth parameters. Average growth rates are in the range from 0.1 to 1 microns per hour.

For the purposes of the invention, valve metals are, in particular, the metals of the group: titanium, zirconium, tungsten, tantalum and niobium.

The invention also provides an electrode for preparing chlorine by means of electrolysis

- 9 -

of electrolytes containing chlorine ions, which comprises at least an electrically conductive support and a catalytically active coating, characterized in that the catalytically active coating contains a catalyst according to the invention as described above.

Preference is given to an electrode which is characterized in that the electrically conductive support is formed by a valve metal from the group: titanium, zirconium, tungsten, tantalum and niobium, preferably titanium.

In the process of the invention, titanium is particularly preferably used as material for the support and, if appropriate, as additive to the coating.

In the process of the invention, it is also possible to use doped diamonds, for example boron-doped diamonds, and also fullerenes filled with diamonds, doped diamonds or noble metals, e.g. of the platinum metals.

Electrodes having electrode coatings containing the catalyst comprising finely divided carbon modifications can also be used, in addition to the above-described uses in the preparation of chlorine, in the electrolysis of water, the regeneration of chromium baths and in the preparation of hydrogen peroxide, ozone or peroxodisulphate when fluoride-containing electrolytes are used.

The additional doping of the catalysts of the invention with further metals such as nickel, cobalt, tin or lanthanum or oxides thereof is likewise a further variant. Here, the molar ratio of dopant metal to noble metal in the catalytically active layer is from 0.0001 to 0.1.

Preference is given to a catalyst which is characterized in that the catalyst comprises from 10 to 90 mol%, preferably from 20 to 80 mol%, of finely divided carbon modification and from 0.05 to 40 mol%, preferably from 1 to 20 mol%, of noble metal and/or noble metal oxide.

Particular preference is given to a catalyst which is characterized in that the catalyst comprises 0.05-40 mol% of noble metal and/or noble metal oxide, 9.95-60 mol% of valve metal and/or valve metal oxide and from 20 to 90 mol% of the carbon modification.

- 10 -

The noble metal loading is from 0.1 to 20 g of noble metal/m<sup>2</sup> or from 0.1 to 50 g of carbon/m<sup>2</sup>. The area is the projected electrode surface. Electrodes for the preparation of chlorine usually comprise expanded metal or louvre structures. The amount of noble metal or carbon is then based on a surface area which can be calculated from the external dimensions. The amount of noble metal or carbon applied per m<sup>2</sup> can be set via the concentration of the solution applied or via the number of repetition cycles. The individual cycles can in each case be interrupted by drying and/or sintering cycles. Drying or sintering can be carried out under reduced pressure and/or in other gas atmospheres.

The catalysts for producing the coating on the support, e.g. a valve metal-based substrate, can be applied by various methods.

The invention also provides a process for producing electrodes for preparing chlorine, characterized in that a layer of at least one carbon-containing compound from the group consisting of diamond, doped diamond, for example boron-doped diamond, fullerenes and carbon nanotubes and, if appropriate, additionally at least one valve metal or a valve metal oxide or mixtures thereof and a noble metal of the Periodic Table of the Elements and/or an oxide of these noble metals is applied to a base material comprising a valve metal of the group consisting of titanium, zirconium, tungsten, tantalum or niobium by applying a mixture of a powder of the compound containing the carbon modification, a solvent, if appropriate a valve metal compound which is soluble in the solvent and a preferably soluble noble metal compound to the base material and drying and/or sintering the mixture to remove solvent.

A particular embodiment of the novel process comprises applying the catalysts as follows to an electrode structure comprising a valve metal: for this purpose, the electrode structure is sand blasted and subsequently pickled by means of an acid such as hydrochloric acid or oxalic acid to remove oxides on the surface.

To coat the surface, it is possible to use, for example, a suspension which comprises a noble metal compound, at least one solvent from the group: C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alcohol, water, a mineral acid, a valve metal compound and the carbon modification.

- 11 -

If necessary, further other metals or metal compounds can be added to this suspension.

The suspension preferably comprises up to 20% by weight, particularly preferably up to 10% by weight, of solid, based on the weight of the suspension. However, it is also possible to produce suspensions having a lower solids content when the coating process is to be carried out with an increased number of cycles. An increased number of cycles is particularly advantageous when a more uniform distribution of noble metal is to be achieved at a very low noble metal content.

As noble metal compound, it is possible to use, for example, a noble metal chloride.

As alcohol, it is possible to use short-chain precursor compounds, i.e. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alcohols such as n-butanol. As acid, it is possible to use, for example, concentrated hydrochloric acid. As valve metal compound, use is made of, e.g. in the case of titanium as electrode support, tetrabutyl titanate. The finely divided carbon modification can be added to this solution or suspension.

Varying the composition of the suspension enables the viscosity to be matched to the respective application process.

The suspension produced is then preferably applied in a number of cycles to the surface of the electrode substrate. This can be effected by brushing, spraying or dipping. Other methods of application are likewise conceivable. After an application cycle, the liquid components of the suspension can be removed by drying. It is now possible to commence a fresh cycle or to subject the electrode after drying to sintering at a temperature above 60°C. After this, the suspension can be applied afresh. Drying and sintering operations can be carried out alternately or in any order in succession.

The drying of the coating can be carried out at atmospheric pressure or under reduced pressure, if appropriate under a protective gas. This likewise applies to sintering of the coating.

It is likewise conceivable to alter the formulation of the suspension in the application and drying cycles and thereby produce gradients in the structure of the coating. Thus, for

- 12 -

example, the electrode metal can firstly be coated with a low noble metal content and the noble metal content can be increased in further coating cycles.

It is likewise conceivable to mix various carbon modifications into the suspension.

The invention also provides an electrode for preparing chlorine by means of electrolysis of electrolytes containing chlorine ions, which comprise at least an electrically conductive support and a catalytically active coating, characterized in that the catalytically active coating contains a catalyst according to the invention as described above.

Preference is given to an electrode which is characterized in that the electrically conductive support is formed by a valve metal from the group: titanium, zirconium, tungsten, tantalum and niobium, preferably titanium.

The invention further provides an electrode obtained by the novel coating process. The invention further provides for the use of the novel electrode for the anodic electrolysis of electrolytes containing chlorine ions, in particular aqueous HCl or NaCl solutions, for the preparation of chlorine.

The coated electrodes which are being produced in this way can be used as anode, especially in the electrolysis of sodium chloride and the electrolysis of hydrochloric acid.

The invention is illustrated by way of example below.

All the references described above are incorporated by reference in their entireties for all useful purposes.

While there is shown and described certain specific structures embodying the invention, it will be manifest to those skilled in the art that various modifications and rearrangements of the parts may be made without departing from the spirit and scope of the underlying inventive concept and that the same is not limited to the particular forms herein shown and described.

## EXAMPLES

**Example 1 (Comparative example using commercial anodes for the electrolysis of NaCl)**

A standard anode for the electrolysis of NaCl from Denora, which was provided with a ruthenium-containing coating, was used. The size of the anode in the laboratory cell used was 10\*10 cm, the anode support material comprised titanium and had the form of expanded metal, characterized by a mesh opening of 8 mm, a strut width of 2 mm and a strut thickness of 2 mm. An ion-exchange membrane from Dupont, type Nafion 982, was used between anode space and cathode space. A standard cathode for the electrolysis of NaCl from Denora served as cathode. An NaCl-containing solution having a sodium chloride concentration of 210 g/l and a temperature of 88°C was introduced into the anode space of the electrolysis cell. A sodium hydroxide solution having an NaOH concentration of 31.5% by weight and a temperature of 88°C was introduced on the cathode side of the cell. The current density was 4 kA/m<sup>2</sup>, calculated for the membrane area of 10\*10 cm. The chlorine concentration of the gas leaving the anode chamber was 97% by volume. The electrolysis potential was 3.05 V.

**Example 2 (comparative example)**

A coating solution comprising 2.02 g of RuCl<sub>3</sub>\*3H<sub>2</sub>O, 1.5 g of IrCl<sub>3</sub>\*3H<sub>2</sub>O, 17.4 ml of n-butanol, 1.1 ml of concentrated hydrochloric acid, 6 ml of tetrabutyl titanate is made up. This is applied by means of a brush to titanium expanded metal which has been sand blasted and subsequently pickled in 10% strength oxalic acid at 90°C for 30 minutes as support. The expanded metal is subsequently dried at 80°C for 10 minutes and subsequently sintered at 470°C for 10 minutes. The application process is repeated four times, as is drying and sintering. The final sintering is carried out at 470°C for 60 minutes. The noble metal loading was 10.5 g of Ru/m<sup>2</sup> and 10.6 g of Ir/m<sup>2</sup>. The surface produced had a composition of 27.1 mol% of Ru, 14.4 mol% of Ir and 58.6 mol% of Ti. The anode which had been treated in this way was used in the electrolysis of sodium chloride in a cell as described in Example 1 having a standard commercial cathode. The chlorine concentration of the gas leaving the anode chamber was 98.3% by volume. The electrolysis potential was 3.06 V.

- 14 -

**Example 3 (process according to the invention - diamond)**

A coating solution comprising 0.32 g of ruthenium chloride hydrate having a ruthenium content of 40.5% by weight, 12.4 ml of n-butanol, 0.8 ml of concentrated hydrochloric acid, 6 ml of tetrabutyl titanate and 0.62 g of diamond dust having a particle size of not more than 1  $\mu\text{m}$  is made up. This is applied by means of a brush to titanium expanded metal which has been sand blasted and is subsequently pickled in 10% strength oxalic acid at 90°C for 30 minutes. The expanded metal is subsequently dried at 80°C for 10 minutes and subsequently sintered at 470°C for 10 minutes. The application process is repeated four times, as is drying and sintering. The final sintering is carried out at 470°C for 60 minutes. The anode which had been treated in this way was used in the electrolysis of sodium chloride as described in Example 1. The loading of the electrode was 3.47 g of Ru/m<sup>2</sup> and 16.5 g of diamond/m<sup>2</sup>. The composition of the surface was: 1.8 mol% of Ru, 24.8 mol% of Ti and 73.3 mol% of carbon in the form of diamond. The anode which had been treated in this way was used in the electrolysis of sodium chloride as described in Example 1 using a standard commercial cathode. The chlorine concentration of the gas leaving the anode chamber was 98.5 % by volume. The electrolysis potential was 2.96 V.

**Example 4 (process of the invention - fullerene)**

A coating solution comprising 0.32 g of ruthenium chloride hydrate having a ruthenium content of 40.5% by volume, 12.4 ml of n-butanol, 0.8 ml of concentrated hydrochloric acid, 6 ml of tetrabutyl titanate and 0.63 g of fullerene (Fullaron<sup>®</sup> M3D from Nanocompound) is made up. This is applied by means of a brush to titanium expanded metal which has been sand blasted and subsequently pickled in 10% strength oxalic acid at 90°C for 30 minutes. The expanded metal is subsequently dried at 80°C for 10 minutes and subsequently sintered at 470°C for 10 minutes. The application process is repeated four times, as is drying and sintering. The final sintering is carried out at 470°C for 60 minutes. The anode which had been treated in this way was used in the electrolysis of sodium chloride as described in Example 1. The noble metal loading was 3.47 g of Ru/m<sup>2</sup> and 16.5 g of fullerene/m<sup>2</sup>. The composition of the surface was: 1.8 mol% of Ru, 24.8 mol% of Ti and 73.3 mol% of carbon in the form of fullerene. The anode which had been

- 15 -

treated in this way was used in the electrolysis of sodium chloride as described in Example 1 using a standard commercial cathode. The chlorine concentration of the gas leaving the anode chamber was 98.4% by volume. The electrolysis potential was 3.08 V.

**Example 5 (process of the invention - diamond-containing coating, low salt concentration in the anolyte)**

A coating as described in Example 3 was used. The operating conditions were the same as in Example 1 except for the NaCl concentration in the anolyte. The NaCl concentration was only 100 g/l, The cell potential was 3.06 V and the current yield was 94.5%. Despite the low NaCl concentration, the cell could be operated. The cell potential is higher when using commercial electrodes in a comparable NaCl concentration.

- 16 -

## CLAIMS

1. A catalyst for preparing chlorine by means of electrolysis of electrolytes comprising chlorine ions, wherein said catalyst comprises at least one noble metal of transition group VIIIa (Fe, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) of the Periodic Table of the Elements and/or an oxide of these noble metals, wherein said catalyst additionally comprises at least one finely divided carbon modification selected from the group consisting of diamond, doped diamond, fullerene, carbon nanotubes, vitreous carbon, and graphite, and wherein said catalyst optionally comprises at least one valve metal and/or valve metal oxide.
2. The catalyst of claim 1, wherein said catalyst comprises from 10 to 90 mol % of said at least one finely divided carbon modification and from 0.05 to 40 mol % of said at least one noble metal and/or noble metal oxide.
3. The catalyst of claim 2, wherein said catalyst comprises from 20 to 80 mol % of said at least one finely divided carbon modification and from 1 to 20 mol % of said at least one noble metal and/or noble metal oxide.
4. The catalyst of claim 1, wherein said catalyst comprises from 0.05 to 40 mol % of said at least one noble metal and/or noble metal oxide, from 9.95 to 60 mol % of said at least one valve metal and/or valve metal oxide, and from 20 to 90 mol % of said at least one finely divided carbon modification.
5. The catalyst of claim 1, wherein said at least one finely divided carbon modification is diamond and/or boron-doped diamond.
6. The catalyst of claim 1, wherein said at least one noble metal and/or noble metal oxide is selected from the group consisting of iridium, ruthenium, rhodium, palladium, platinum, and oxides thereof.
7. The catalyst of claim 1, wherein said at least one valve metal and/or valve metal oxide is selected from the group consisting of titanium, zirconium, tungsten, tantalum, niobium, and oxides thereof.

- 17 -

8. The catalyst of claim 7, wherein said at least one valve metal and/or valve metal oxide is tantalum and/or tantalum oxide.
9. An electrode for producing chlorine by electrolysis of electrolytes containing chlorine ions, wherein said electrode comprises at least one electrically conductive support and a catalytically active coating, wherein said catalytically active coating comprises the catalyst of claim 1.
10. The electrode of claim 9, wherein said at least one electrically conductive support comprises a valve metal selected from the group consisting of titanium, zirconium, tungsten, tantalum, and niobium.
11. The electrode of claim 9, wherein said at least one electrically conductive support comprises titanium.
12. The electrode of claim 9, wherein the noble metal loading of the electrode surface is from 0.1 to 20 g of noble metal/m<sup>2</sup> and/or the loading of the electrode surface with finely divided carbon is from 0.1 to 50 g of carbon/m<sup>2</sup>.
13. A process for producing electrodes for preparing chlorine, wherein said process comprises applying a layer of (1) at least one carbon-containing compound selected from the group consisting of diamond, doped diamond, fullerenes, and carbon nanotubes, (2) optionally, at least one valve metal, valve metal oxide, or mixture thereof, and (3) a noble metal of the Periodic Table of the Elements and/or an oxide of these noble metals to a base material comprising a valve metal selected from the group consisting of titanium, zirconium, tungsten, tantalum and niobium, wherein said application is achieved by applying a mixture of (1) a powder of a carbon modification, a solvent, a soluble noble metal compound, and optionally a valve metal compound soluble in said solvent to said base material and drying and/or sintering said mixture to remove said solvent.
14. The process of claim 13, wherein said application, drying, and/or sintering is repeated up to 20 times.

- 18 -

15. The process of claim 14, wherein said application, drying, and/or sintering is repeated up to 10 times.
16. The process of claim 13, wherein said suspension has a solids content of up to 20 % by weight.
17. The process of claim 16, wherein said suspension has a solids content of up to 10 % by weight.
18. An electrode produced by the process of claim 13.

- 19 -

#### ABSTRACT

The invention describes an electrode and an electrode coating which are based on a catalyst containing finely divided carbon modifications and noble metal (oxide)s.