



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1764743 B

(45) 授权公告日 2011.03.23

(21) 申请号 200380110263.8

(22) 申请日 2003.12.10

(30) 优先权数据

10/395,939 2003.03.24 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.10.18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2003/039149 2003.12.10

(87) PCT申请的公布数据

W02004/094698 EN 2004.11.04

(73) 专利权人 埃尔塔克系统公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 K·L·哈迪

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 任宗华

(51) Int. Cl.

C25B 11/06 (2006.01)

(56) 对比文件

US 4545886 A, 1985.10.08, 全文.

US 4528084 A, 1985.07.09, 实施例 VI、VII、IX, 说明书第 6 栏第 65 行 - 第 7 栏第 3 行以及第 1 栏第 13-23 行.

JP 平 1 - 312096 A, 1989.12.15, 全文.

CN 1275638 A, 2000.12.06, 全文.

US 4468416 A, 1984.08.28, 全文.

审查员 曹东方

权利要求书 3 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

具有铂族金属的电催化涂层和由其制造的电极

(57) 摘要

本发明涉及电催化涂层和在其上具有涂层的电极, 其中涂层是混合金属氧化物涂层, 优选铂族金属氧化物, 和有或没有低含量的钨金属氧化物。电催化涂层可特别地用作电解池, 和尤其氯碱水溶液的电解用电解池的阳极组件。

1. 一种生产在其上具有电催化涂层的电解电极的方法,所述电催化涂层具有降低含量的铂族金属氧化物,同时维持涂层的耐用性,所述方法包括下述步骤:

提供阀金属电极基础材料;

用电化学活性涂料在所述阀金属电极基础材料上涂布所述阀金属电极基础材料,所述涂料包括铂族金属氧化物的均匀混合物,和任选地,基于 100mol% 涂料中的金属含量,用量不大于 25mol% 的阀金属组分,所述铂族金属氧化物的混合物基本上由氧化钨和氧化铌组成,其比例基于 100mol% 存在于涂料内的钨和铌,提供 5mol% -50mol% 的钨, 50mol% -95mol% 的铌,其中,所述氧化钨和氧化铌以 1 : 1 到 1 : 4 的摩尔比存在;和

其中基于所述铌,以所述电极基础材料每一侧 $0.2\text{g}/\text{m}^2$ - $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 的金属用量施加所述电化学活性涂料。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述阀金属电极基础材料是阀金属网、片材、叶片、管、穿孔板或线材元件。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述阀金属电极基础材料包括钛的颗粒,所述钛的颗粒包括烧结颗粒。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述阀金属电极基础材料是钛、钽、铝、铌、锆或钨及其合金中的一种或多种。

5. 权利要求 4 的方法,其中所述阀金属电极基础材料的一个表面是糙化表面。

6. 权利要求 5 的方法,其中通过晶间蚀刻、喷砂或热喷涂中的一种或多种来制备所述表面。

7. 权利要求 5 的方法,其中在所述糙化表面上建立陶瓷氧化物阻挡层作为预处理层。

8. 权利要求 1 的方法,其中基于 100mol% 存在于涂料内的这些金属,所述氧化钨和氧化铌以提供 15mol% -35mol% 的钨,和 50mol% -75mol% 的铌的比例存在。

9. 权利要求 1 的方法,其中所述电催化涂料包括所述阀金属组分。

10. 权利要求 9 的方法,其中所述阀金属组分是氧化钛、氧化钽、氧化锆、氧化铌、氧化钨中的一种或多种,和所述阀金属存在量为 0.1mol% -25mol%。

11. 权利要求 9 的方法,其中在所述电催化涂层上建立含阀金属组分涂料或氧化锡涂料或其混合物的至少一层顶涂层。

12. 权利要求 11 的方法,其中所述阀金属组分的顶涂层包括选自钛、钽、铌、锆、钨、铝、钨或钨中的氧化物。

13. 权利要求 11 的方法,其中所述顶涂层是用 Sb、F、Cl、Mo、W、Ta、Ru、Ir、Pt、Rh、Pd 或 In 及其氧化物中的一种或多种掺杂的氧化锡涂层。

14. 权利要求 1 的方法,其中通过浸涂旋涂、浸涂排放、刷涂、辊涂或喷涂中的一种或多种施加所述涂料。

15. 权利要求 1 的方法,进一步包括在至少 350°C - 550°C 的温度下加热所述电化学活性涂料至少 3 分钟 -20 分钟的时间。

16. 权利要求 1 的方法,其中所述电解电极是氧气释放电极。

17. 权利要求 1 的方法,其中所述电极是在用于金属的电解提取、铜箔沉积,或用于阴极保护、氯化物的电解、水的电解、氯化物的电解以产生氯酸盐或次氯酸盐,或用于阴极保护的电解池中使用的阳极。

18. 权利要求 1 的方法,其中所述电解电极是在独立的电解池内的阳极。

19. 权利要求 1 的方法,其中所述电极是在用于可溶性物质氧化或还原的电解池内的阳极。

20. 在氯碱溶液的电解中使用的电极,所述电极在其上具有电催化涂层,和所述涂层具有降低含量的铂族金属氧化物,同时维持涂层的耐用性,所述电极包括:

阀金属电极基础材料;

在所述阀金属电极基础材料上的电化学活性涂层的涂层,所述涂料包括铂族金属氧化物的混合物,和任选地,基于 100mol% 涂料中的金属含量,用量不大于 25mol% 的阀金属组分,所述铂族金属氧化物的混合物基本上由氧化钨和氧化铌组成,其比例基于 100mol% 存在于涂料中的钨和铌,提供 5mol% -50mol% 的钨,50mol% -95mol% 的铌,其中,所述氧化钨和氧化铌以 1 : 1 到 1 : 4 的摩尔比存在;和

其中基于所述铌,以所述电极基础材料每一侧 $0.2\text{g}/\text{m}^2$ - $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 的金属用量施加所述电化学活性涂料。

21. 权利要求 20 的电极,其中所述阀金属电极基础材料是阀金属网、片材、叶片、管、穿孔板或线材元件。

22. 权利要求 21 的电极,其中所述阀金属电极基础材料是钛、钽、铝、铌、锆、或钨及其合金中的一种或多种。

23. 权利要求 22 的电极,其中所述阀金属电极基础材料的一个表面是糙化表面。

24. 权利要求 23 的电极,其中通过晶间蚀刻、喷砂或热喷涂中的一种或多种来制备所述表面。

25. 权利要求 23 的电极,其中在所述糙化表面上建立陶瓷氧化物阻挡层作为预处理层。

26. 权利要求 20 的电极,其中所述电催化涂层包括所述阀金属组分。

27. 权利要求 26 的电极,其中所述阀金属组分是氧化钛、氧化钽、氧化锆、氧化铌、氧化钨中的一种或多种,和所述阀金属存在量为 0.1mol% -25mol%。

28. 权利要求 26 的电极,其中在所述电催化涂层上建立含阀金属组分涂料或氧化锡涂料或其混合物的至少一层顶涂层。

29. 权利要求 28 的电极,其中所述阀金属组分的顶涂层包括选自钛、钽、铌、锆、钼、铝、钨或钨中的氧化物。

30. 权利要求 28 的电极,其中所述顶涂层是用 Sb、F、Cl、Mo、W、Ta、Ru、Ir、Pt、Rh、Pd 或 In 及其氧化物中的一种或多种掺杂的氧化锡涂层。

31. 在其内具有至少一个阳极的电解池中电解氯碱水溶液的方法,所述阳极具有含降低含量的铂族金属氧化物的电催化涂层,同时维持涂层的耐用性,所述方法包括下述步骤:

提供在其内具有隔板的独立的电解池;

在所述电解池内放置电解质;

在与所述电解质接触的所述电解池内提供所述阳极,所述阳极具有所述电催化涂层,所述电催化涂层包括铂族金属氧化物的混合物,和任选地,基于 100mol% 涂料中的金属含量,用量不大于 25mol% 的阀金属组分,所述铂族金属氧化物的混合物基本上由氧化钨

和氧化铟组成,其比例基于 100 % 存在于涂料中的钨和铟,提供 5mol % -50mol % 的钨, 50mol % -95mol % 的铟,其中所述氧化钨和氧化铟以 1 : 1 到 1 : 4 的摩尔比存在 ;和

其中基于所述铟,以所述电极基础材料每一侧 $0.2\text{g}/\text{m}^2$ - $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 的金属用量施加所述电化学活性涂料 ;

在所述阳极上施加电流 ;和

在所述阳极上释放氯气。

32. 权利要求 31 的方法,其中所述电解池内的所述电解质是氯化钠、氯化钾或氯化锂中的一种或多种。

33. 权利要求 31 的方法,其中所述电催化涂料包括所述贵金属组分,和所述贵金属组分是氧化钛、氧化钽、氧化锆、氧化铌、氧化钨或氧化钨中的一种或多种。

34. 权利要求 33 的方法,其中所述贵金属组分以 0.1mol % -25mol % 的用量存在。

35. 权利要求 31 的方法,其中所述阳极的表面是通过晶间蚀刻、喷砂或热喷涂中的一步或多步制备的糙化表面。

36. 权利要求 35 的方法,其中所述阳极表面包括钛,和通过包括静电喷涂、刷涂、辊涂、浸涂及其结合的工序,在所述钛元件上提供所述电催化涂层。

37. 权利要求 31 的方法,其中在所述电催化涂层上建立含贵金属组分涂料或氧化锡涂料或其混合物的至少一层顶部涂层。

38. 权利要求 37 的方法,其中所述贵金属组分的顶涂层包括选自钛、钽、铌、锆、钨、铝、钨或钨中的氧化物。

39. 权利要求 37 的方法,其中所述顶涂层是用 Sb、F、Cl、Mo、W、Ta、Ru、Ir、Pt、Rh、Pd 或 In 及其氧化物中的一种或多种掺杂的氧化锡涂层。

40. 权利要求 31 的方法,其中所述电解池通过膜隔板或多孔隔板隔开,所述多孔隔板包括隔膜。

具有铂族金属的电催化涂层和由其制造的电极

[0001] 发明背景

1. 技术领域

[0002] 本发明涉及在氯碱水溶液的电解中使用的电解电极和在其上的涂层,所述涂层具有降低含量的铂族金属和具有很少或不具有阀金属 (valve metal)。

[0003] 2. 相关领域的说明

[0004] 基本上由在基底上的活性涂层组成的电极的寿命,是施加到基底上的活性材料量以及电流密度二者的函数。降低涂层量或增加电流密度导致电极更快速出现故障。一般来说,电极早期的故障归因于两个主要因素:活性涂层的损失和溶解,或者在成膜金属的情况下,基底的钝化。有时这些同时发生,和在电极寿命的最后,电极可显示出残留在涂层内的一些活性材料,但基底已钝化。

[0005] 迄今为止,在涂层内活性组分损失和基底钝化问题的一般解决方法是使用较厚的涂层,即较高的活性组分负载。通过在基底上施加数层,例如 10-20 或更多层活性涂层而产生的较厚的涂层,对于具有相同涂料组合物的电极寿命来说提供优势。电极寿命问题解决的简化使得较厚的涂层普遍且几乎是通用的补救方法。然而,增加的涂层厚度意味着成本的显著增加,这是因为在涂层中使用的铂族金属用量增加,以及增加的劳动力成本,这是因为要施加较多数量的层。

[0006] 已进行许多尝试,通常通过用相容的非贵金属氧化物如二氧化锡(参见,例如美国专利 No. 3,776,834)或锡和铟的氧化物(参见,例如美国专利 No. 3,875,043)替换铂族金属氧化物,使这些涂层中贵金属含量变得经济。

[0007] 另外,已尝试使用阀金属氧化物结合贵金属的涂层。在美国专利 No. 4,070,504 中公开了在电解工艺如氯气生产中使用这种阳极。该电极利用具有混合金属氧化物,优选掺杂氧化物掺杂的阀金属氧化物和铂族金属氧化物涂层的钛或钽金属基底。阀金属氧化物以大于 25mol% 的用量存在于涂层内。

[0008] 在于各种工业上重要的电化学工艺,例如低电流密度的氧气释放工艺中用作阳极的氧气释放电极的情况下,电极寿命的问题也是重要的。在这些工艺中,具有铂族金属氧化物涂层的电极用作氧气释放阳极。发现这些铂族金属氧化物在由这些工艺强加的相对困难的条件下(例如在腐蚀性电解质中,电流密度最多 $2-3\text{kA/m}^2$) 操作非常好。然而,为了在这些条件下实现可接受的性能,这些电极必须具有相对高的铂族金属负载(例如大于约 $12-16\text{g/m}^2$)。已示出了采用已知氧气释放阳极的各种试验,然而,尽管具有铂族金属氧化物的电极在这些条件下令人满意地操作,但若在操作电流密度增加到 5kA/m^2 或更高时,则它们快速出现故障。因此,较高负载的简单方法意味着仅仅较高的成本,而不是更好的使用寿命。近年来,高速电镀(电镀)技术的快速开发放大了该问题。

[0009] 根据美国专利 No. 3,711,385 已知,可使铂族金属氧化物的电催化涂层薄至 0.054 微米。然而,在实践中,已发现,为了实现可接受的寿命,需要稍微较厚的涂层。因此,通常将合适的油漆溶液的 10-20 层的薄涂层每次被施加到成膜金属基础材料上并加热,得到由

含以金属计约 5-20g 铂族金属氧化物的油漆的分解组分形成的电催化涂层 /m² 突出的电极表面。

[0010] 在美国专利 No. 4, 481, 097 中公开了通过使用共沉积的氧化钛或氧化锡和氧化钛或氧化铌与铂金属的混合物作为电极底层, 用氧化铌或氧化铌 / 钽涂布钛基底而制造的氧气释放阳极。电极活性组分在底层包括 1.3g/m² 的铂金属和在顶层包括 3.0g/m² 的氧化铌。根据该文献, 在 80℃ 和 25kA/m² 的电流密度下, 在具有 150g/l H₂SO₄ 的水溶液作为电解质进行的加速寿命试验中, 电极的最大寿命为 80 小时。

[0011] 然而, 希望提供这一使用期限的电极, 其具有改进的寿命, 且寿命没有因电极材料的高成本或者高的生产成本或这些结合导致的高昂成本所抵销。

[0012] 发明概述

[0013] 现已发现, 提供改进的寿命同时维持高效率的电极涂层。该涂层进一步允许减少贵金属的使用, 因此成本更有效。该电极在其中氯化物氧化成氯气是主要的阳极反应的电化学电池中特别有用。

[0014] 发明描述

[0015] 电极基础材料可以是任何成膜金属, 如钛、钽、锆、铌、钨和硅, 和含有一种或多种这些金属的合金的片材, 其中由于成本原因, 优选钛。“成膜金属”是指当在涂布阳极随后于其内操作的电解质中作为阳极连接时, 具有快速形成保护底层金属避免电解质腐蚀的钝氧化物膜的性能的金属或合金, 即常常被称为“阀金属”的那些金属和合金, 以及含有阀金属的合金 (例如 Ti-Ni, Ti-Co, Ti-Fe 和 Ti-Cu), 但它们在相同条件下形成非钝化阳极表面氧化物膜。钛或其它成膜金属的板、棒、管、线材或编织线和多孔网可用作电极基础材料。也可使用在导电芯上的钛或其它成膜金属的包层。还可以以相同的方式, 用稀释的油漆溶液表面处理多孔烧结的钛。

[0016] 对于大多数应用来说, 借助蚀刻或喷砂或其结合, 糙化基础材料, 但在一些情况下, 可简单地清洗基础材料, 和这得到非常光滑的电极表面。或者, 成膜金属基底可具有成膜金属氧化物的预施加的表面膜, 其中在施加活性涂层的过程中, 所述预施加的表面膜可受到涂料溶液内的试剂 (例如盐酸) 的进攻并重新构成为一部分完整的表面膜。

[0017] 本发明的电解方法尤其可用于氯碱工业以供生产氯气。当在这种工艺中使用, 此处所述的电极实际上总是作为阳极使用。因此, 当提到电极时, 在此处常使用措辞“阳极”, 但这简单地是为了方便起见和不应当解释为限制本发明。

[0018] 用于电极的金属广义地认为是任何可涂布的金属。对于电催化涂层的特定应用来说, 金属可以是例如镍或锰, 但最常见的是阀金属, 其中包括钛、钽、铝、锆和铌。由于其粗糙度、耐腐蚀性和可获得性, 钛是尤其令人感兴趣的。如同通常可获得的元素金属本身一样, 基底的合适金属包括金属合金和金属间混合物, 以及陶瓷和例如含有一种或多种阀金属的金属陶瓷。例如, 钛可与镍、钴、铁、锰或铜一起形成合金。更具体地说, 5 级钛可包括最多 6.75wt% 的铝和 4.5wt% 的钒, 6 级钛可包括最多 6wt% 的铝和 3wt% 的锡, 7 级钛可包括最多 0.25wt% 的钨, 10 级钛可包括 10-13wt% 加上 4.5-7.5wt% 的锆等等。

[0019] 通过使用元素金属, 更特别地是指在其正常可获得条件下的金属, 即具有微量杂质的金属。因此, 对于特别感兴趣的金属, 即钛来说, 可获得各种等级的金属, 其中包括其它成分可以是合金或合金加上杂质的那些。在 ASTM B 265-79 中详述的钛的标准规格中更具

体地列出了钛的等级。由于它是特别感兴趣的金属,因此当提到用于电极基础材料的金属时,在此处,为了方便起见,常常是指钛。

[0020] 与所选的金属和电极基础材料的形式无关,在施加涂料组合物到其上之前,电极基础材料有利地为清洗过的表面。这可通过实现清洁金属表面所使用的任何处理而获得,其中包括机械清洗。也可有利地使用脱脂的常见清洗方法,或者化学或者电解方法,或者其它化学清洗操作。在基本制备方法包括退火,和金属是 1 级钛时,可在至少约 450℃ 的温度下使钛退火至少约 15 分钟的时间,但最常见地,更高的退火温度,例如 600℃ -875℃ 是有利的。

[0021] 当获得清洁表面,或制备和清洗过的表面时,可有利地获得表面粗糙度。这借助包括金属的晶间蚀刻,等离子喷涂,和金属表面的剧烈喷砂,任选地接着表面处理,以除去包埋的砂粒和 / 或清洁表面来实现,其中所述喷涂可以具有粒状的阀金属或陶瓷氧化物颗粒或这二者。

[0022] 蚀刻将采用活性充足的蚀刻溶液,以形成表面粗糙度和 / 或表面形貌,其中包括可能的侵蚀性晶界进攻。典型的蚀刻溶液是酸性溶液。这些可通过盐酸、硫酸、高氯酸、硝酸、草酸、酒石酸和磷酸以及其混合物,例如王水来提供。可使用的其它蚀刻剂包括苛性蚀刻剂如氢氧化钾 / 过氧化氢溶液,或者氢氧化钾与硝酸钾的熔体。在蚀刻之后,蚀刻过的金属表面然后可进行漂洗和干燥步骤。在美国专利 No. 5, 167, 788 中更充分地讨论了通过蚀刻合适地制备表面,该专利在此通过参考引入。

[0023] 在合适地糙化金属表面的等离子喷涂中,以粒状形式如熔融金属的液滴施加材料。在这一等离子喷涂,例如可用于喷涂金属的等离子喷涂中,金属熔融,并在任选地含有微量氢气的惰性气体,如氩气或氮气中,通过用电弧加热到高温而生成的等离子体流体内喷涂。要理解,对于此处所使用的术语“等离子喷涂”,尽管优选等离子喷涂,但该术语意味着包括通常热喷涂如磁流体喷涂、火焰喷涂和电弧喷涂,结果喷涂可简单地称为“熔体喷涂”或“热喷涂”。

[0024] 所使用的粒状材料可以是阀金属或其氧化物,例如氧化钛、氧化钽和氧化铌。还可考虑熔体喷涂的钛酸酯、尖晶石、磁铁矿、氧化锡、氧化铅、氧化锰和钙钛矿。还可加以考虑的是,可用含离子形式的掺杂剂如铌或锡或钨的各种添加剂掺杂待喷涂的氧化物。

[0025] 还可加以考虑的是,这种等离子喷涂应用可结合基底金属表面的蚀刻使用。或者电极基础材料可首先通过如上所述的喷砂来制备,喷砂之后可接着蚀刻或者可以不蚀刻。

[0026] 还发现,可通过具有尖锐的砂粒的特殊喷砂,任选地接着除去表面包埋的砂粒,从而获得合适地糙化的金属表面。通常含有尖角颗粒的砂粒,将切割与喷砂表面相对的金属表面。用于这种目的的可使用的砂粒可包括砂子、氧化铝、钢和碳化硅。蚀刻,或其它处理如喷水,接着喷砂,可用于除去包埋的砂粒和 / 或清洁表面。

[0027] 根据前述内容要理解,然后可通过各种操作加工表面,从而在涂布之前提供预处理,例如以上所述的阀金属氧化物涂层的等离子喷涂。其它预处理也可以是有用的。例如,可以考虑的是,对表面进行氢化或氮化处理。在用电化学活性材料涂布之前,已提出通过在空气中加热基底或者通过阳极氧化基底,提供氧化物层,正如在美国专利 No. 3, 234, 110 中所述。也已提出了各种提议,其中电化学活性材料的外层沉积在主要充当保护和导电中间体的亚表层上。在美国专利 No. 4, 272, 354、No. 3, 882, 002 和 No. 3, 950, 240 中公开了各种

氧化锡基层。还可加以考虑的是,可制备具有抗钝化层的表面。

[0028] 在表面制备之后,其中所述表面制备可包括提供如上所述的预处理层,然后可将电化学活性涂层施加到基底元件上。典型地,常常施加的电化学活性涂层的代表是,由活性氧化物涂层,如铂族金属氧化物、磁铁矿、铁素体、尖晶石钴或混合金属氧化物涂料提供的那些。它们可以是水基,如水溶液,或溶剂基,例如使用醇溶剂的涂料。然而,已发现,对于本发明的方法来说,优选的涂料组合物溶液是典型地在有或无贵金属组分的情况下,由 RuCl_3 和 IrCl_3 和盐酸组成的那些,其中所有这些在醇溶液内。还可加以考虑的是使用氯铱酸, H_2IrCl_6 。可使用诸如 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 形式的 RuCl_3 , 和可类似地使用 $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。为了方便起见,这种形式在此处通常被简称为 RuCl_3 和 IrCl_3 。一般来说,氯化铱将与氯化铱一起在醇如或者异丙醇或者丁醇内溶解,所有这些在小量地添加盐酸或者不添加盐酸的情况下结合,其中优选正丁醇。

[0029] 这种涂料组合物将含有充足的铱成分,以便基于 100mol 涂料中的金属含量,提供至少约 5mol%, 最多约 50mol% 的铱金属,其中优选范围为约 15mol% - 约 35mol% 的铱。要理解,各成分基本上以其氧化物形式存在,和提到金属是为了方便起见,尤其当提到比例时。

[0030] 这种涂料组合物将含有充足的 Ir 成分,以便基于 100mol 的铱和铱金属,提供至少约 50mol% - 约 95mol% 的铱金属,其中优选范围为约 50mol% - 约 75mol% 的铱。对于最佳的涂层特征来说, Ru : Ir 的摩尔比为约 1 : 1 到约 1 : 4, 其中优选比例为约 1 : 1.6。

[0031] 贵金属组分可任选地包括在涂料组合物内,为的是进一步稳定涂料和 / 或改变阳极效率。可使用各种贵金属,其中包括钛、钽、铌、锆、钨、钼和钨。可在有或无酸存在下,由在醇溶剂内的贵金属氧化物形成贵金属组分。在本发明中加以考虑使用的这种贵金属醇盐包括甲醇盐、乙醇盐、异丙醇盐和丁醇盐。例如,乙醇钛、丙醇钛、丁醇钛、乙醇钽、异丙醇钽或丁醇钽可以是有用的。另外,可使用溶解的金属的盐,和合适的无机物质可包括在酸或醇溶液内的氯化物、碘化物、溴化物、硫酸盐、硼酸盐、碳酸盐、乙酸盐和柠檬酸盐,例如 TiCl_3 、 TiCl_4 或 TaCl_5 。

[0032] 当贵金属组分存在时,基于 100mol 涂料中的金属含量,涂料组合物将含有约 0.1mol% 一直到不大于 25mol%, 其中优选的组合物含有约 5mol% 一直到约 15mol%。

[0033] 可以加以考虑的是,可通过施加液体涂料组合物到金属基底上有用的那些方式中的任何一种,施加此处所使用的多种涂层。这些方法包括浸涂旋涂 (dip spin) 和浸涂排放 (dip drain) 技术、刷涂、辊涂和喷涂如静电喷涂。此外,可使用喷涂和结合技术,例如浸涂排放与喷涂。在采用以上所述的涂料组合物以提供电化学活性涂层的情况下,可最好地使用辊涂操作。

[0034] 与施加涂层的方法无关,常规地,反复涂布工序,以提供均匀、比仅仅一次涂布所实现的涂布重量更大的涂布重量。然而,所施加的涂料用量足以提供基于铱的含量,电极基础材料每侧约 $0.05\text{g}/\text{m}^2$ (克 / 平方米) - 约 $3.0\text{g}/\text{m}^2$, 和优选约 $0.2\text{g}/\text{m}^2$ - 约 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 的金属。

[0035] 在施加涂料之后,加热所施加的组合物,通过热分解存在于涂料组合物内的前体,制备所得混合氧化物涂层。这制备出基于金属氧化物,含有以上所述摩尔比例的混合氧化物的混合氧化物涂层。在至少约 350°C 的温度下进行用于热分解的这种加热至少约 3 分钟的时间。更典型地,在最多约 550°C 的更高的温度下加热所施加的涂料不大于约 20 分钟的

时间。合适的条件可包括在空气或氧气内加热。一般来说,所使用的加热技术可以是可用于固化在金属基底上的涂层的那些技术中的任何一种。因此,可使用烘箱涂布,其中包括带式烘箱。此外,红外固化技术可以是有用的。在这种加热之后,和在视需要进行额外的涂料组合物施加的额外涂布之前,通常允许加热和涂布过的基底冷却到至少基本上环境温度。尤其在完成全部施加涂料组合物之后,可使用后烘烤。用于涂层的典型后烘烤条件可包括约 400°C – 约 550°C 的温度。烘烤时间可从约 10 分钟变化到长至约 300 分钟。

[0036] 顶部涂层,例如阀金属氧化物,或氧化锡或其混合物的顶部涂层,可用于制备抗电解质内试剂(例如无机添加剂)的阳极。顶涂层也可用于降低溶液内微量物质的氧化速度。典型地由溶解的金属的盐,例如在丁醇内的 TaCl_5 形成顶涂层。在使用氧化钛的情况下,可加以考虑的是,这种取代剂可与掺杂剂一起使用。

[0037] 在氧化锡是所需的顶涂层的情况下,合适的前体取代剂可包括 SnCl_4 、 SnSO_4 或其它无机锡盐。氧化锡可与掺杂剂一起使用。例如,锑盐可用于提供锑掺杂剂。其它掺杂剂包括钨、铋、铂、铈和钡以及任何这些掺杂剂的混合物。

[0038] 在使用顶涂层的情况下,在施加这种顶涂层之后,所需的是,可例如以以上所述的方式后烘烤涂层。

[0039] 如前所述,本发明的涂层尤其可用于制造氯气和碱金属氢氧化物的电解方法中的阳极。然而,还可加以考虑的是,这些电极可用于其它方法,如制造氯酸盐和次氯酸盐。还可加以考虑的是,其中包括低电流密度氧气释放的各种方法(包括电解提取),包括生产印刷电路板的方法,进行有机氧化和还原以及阴极保护的方法中,使用本发明的涂层。本发明的电极可用于电解锂、钠和钾的氯化物、溴化物和碘化物,和更一般地用于电解卤化物,用于电解在电解条件下经历分解的其它盐,用于电解 HCl 溶液,和用于电解水。它们通常可用于其它目的,如电解氧化或还原已溶解的物质,例如氧化亚铁离子成铁离子。

[0040] 实施例 1

[0041] 使用氧化铝,喷砂具有未合金化的 1 级钛的穿孔的钛的平板(其约 0.025 英寸厚和约 $10 \times 10 \text{ cm}$ 大小),以实现糙化表面。然后,在 18–20% 盐酸的 90–95°C 的溶液中蚀刻该样品 25 分钟。

[0042] 将表 I 所列的涂料组合物施加到 4 个独立的样品上。通过添加表 I 所列用量的金属(氯化物盐的形式)到 19.2ml 正丁醇和 0.8ml 浓盐酸的溶液中,制备涂料溶液 A–E。通过添加表 I 所列用量的 Ru 和 Ir(氯化物形式)和 Ti(丁醇钛形式)到 5.3ml BuOH 和 0.3ml HCl 的溶液中,制备涂料溶液 F。在混合以溶解所有盐之后,将溶液施加到所制备的各钛板样品上。以层的形式施加涂层,且独立地施加每一涂层,并允许在 110°C 下干燥 3 分钟,接着在空气中经 7 分钟加热到 480°C。向每一样品上总计施加 3 层涂层。样品 A–C 是本发明。样品 D–F 认为是对比例。

[0043]

表 I

样品	金属含量 (g)			组成 (mol %)		
	Ru	Ir	Ta	Ru	Ir	Ta
A	0.105	0.2		50	50	
B	0.067	0.201	0.0345	35	55	10
C	0.067	0.83	0.304	10	65	25
D	0.245	0.20		70	30	
E	1.26		2.26	50		50
	Ru	Ir	Ti	Ru	Ir	Ti
F	0.17	0.17	0.359	17	9	75

[0044] 然后,在作为氧气释放阳极的加速试验中,在 $10\text{Ka}/\text{m}^2$ 的电流密度下,在含 $150\text{g}/\text{l}$ 硫酸的电化学电池中,在 50°C 下,作为阳极操作一组样品 A-F。每 30 分钟收集电池电压相对于时间的数据。表 II 概述了在给定电压升高之前随着时间流逝的结果。

[0045]

表 II

样品	组成 (mol %)				寿命 ($\text{h}/\text{g}/\text{m}^2$) (以 Ru + Ir 为基础)
	Ru	Ir	Ta	Ti	
A	50	50			398
B	35	55	10		346
C	10	65	25		239
D	70	30			48
E	50		50		1.2
F	17	9		75	19

[0046] 因此,根据表 II 的结果,显而易见的是,根据本发明制备的样品相对于对比样品具有显著增加的寿命,这通过在发生电压显著升高 (> 1 伏特) 之前延长的时间得到佐证。

[0047] 实施例 2

[0048] 制备用于商业膜制氯电解池的约 1.5m^2 的阳极,并使用在正丁醇内的氯化物盐和 $13.3\text{ml HCl}/\text{L}$ 溶液,用由摩尔比为 $35 : 55 : 10$ 的 Ru : Ir : Ta 组成的溶液涂布。总的金属浓度 (Ru+Ir+Ta) 为 15gpl 。施加该溶液 10 层,其中每一层在约 $110\text{--}150^\circ\text{C}$ 下干燥,然后经 7 分钟加热到 480°C 。用 $12.7 \times 12.7\text{cm}$ 的凸出网状区域切割一部分阳极,并安装在实验室膜制氯电解池上。在最多 $8\text{kA}/\text{m}^2$ 下操作该单元 295 天。Ru 和 Ir 的损失小于 15%。相比之下,将由 $15 : 10 : 75\text{mol}\%$ 的 Ru : Ir : Ti 组成的涂料 (类似于实施例 1 中的样品 E) 施加到实验室膜制氯电解池的阳极上,并以类似的方式操作。在操作 269 天之后, Ru 和

Ir 的损失超过 30%。关于贵金属的使用,本发明的涂层 (35 : 55 : 10 的 Ru : Ir : Ta) 的平均磨损速度为 0.0015g 贵金属 / 公吨所产生的氯气。对比样品 (15 : 10 : 75 的 Ru : Ir : Ti) 的磨损速度为 0.016g PM/ 吨 Cl₂, 或比本发明的涂层高 19 倍的系数。

[0049] 尽管根据专利法列出了最佳模式和优选的实施方案,但本发明的范围不限于此,而是通过所附权利要求的范围来限定。