



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 015 207** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁵ **C 25 B 11/20**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 4202984/26, 27.07.1987

(30) Приоритет: 28.07.1986 IT 21278 A/86

(46) Дата публикации: 30.06.1994

(56) Ссылки: Патент США N 4224121, кл.204-181, опубл. 1981.

(71) Заявитель:

Оронцио де Нора Импианти Элеттрокимичи
С.п.А. (ИТ)

(72) Изобретатель: Антонио Ницола[ИТ],
Джан Никола Мартелли[ИТ]

(73) Патентообладатель:

Оронцио де Нора Импианти Элеттрокимичи
С.п.А. (ИТ)

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНОГО БЛОКА С ПОРИСТЫМ КАТОДОМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к электрохимическим производствам и может быть использовано при изготовлении мембранно-электродного блока с пористым катодом. Способ включает приготовление смеси электрокаталитических частиц со

связующим, нанесение указанной смеси на катодную сторону мембраны, сушку и спекание. В смесь дополнительно вводят порошок алюминия и после спекания мембранно-электродный блок подвергают выщелачиванию. 15 табл.

RU 2 015 207 C1

RU 2 015 207 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 015 207** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.⁵ **C 25 B 11/20**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4202984/26, 27.07.1987

(30) Priority: 28.07.1986 IT 21278 A/86

(46) Date of publication: 30.06.1994

(71) Applicant:
ORONTSIO DE NORA IMPIANTI
EHLETTROKIMICHI S.P.A. (IT)

(72) Inventor: ANTONIO NIDOLA[IT],
DZHAN NIKOLA MARTELLI[IT]

(73) Proprietor:
ORONTSIO DE NORA IMPIANTI
EHLETTROKIMICHI S.P.A. (IT)

(54) **METHOD OF MANUFACTURE OF MEMBRANE-ELECTRODE UNIT WITH POROUS CATHODE**

(57) Abstract:

FIELD: electrochemical production.
SUBSTANCE: method of manufacture of membrane-electrode unit with porous cathode consists in preparation of mixture of electrocatalytic particles with binder, application of the above mixture on cathodic

side of membrane, drying and sintering. Aluminium powder is additionally introduced in mixture and after sintering, membrane-electrode unit is subject to leaching. EFFECT: enhanced efficiency of manufacture of membrane-electrode unit with porous cathode. 15 tbl

RU 2 0 1 5 2 0 7 C 1

RU 2 0 1 5 2 0 7 C 1

Изобретение относится к электрохимическим производствам, в частности к электролизу хлоридов щелочных металлов с получением хлора и гидроксида натрия или электролизу воды с получением кислорода и водорода.

Известен связанный электрод, который содержит пористое покрытие на одной стороне мембраны, покрытие, содержащее частицы электрокаталитического материала, которое может выступать в качестве инертного вещества по отношению к электrolитному материалу электрода при относительно низком напряжении, причем частицы соединены при помощи связующего или полимера, способного выдерживать условия использования покрытия в качестве электрода.

Покрытие выполнено пористым с тем, чтобы оно было проницаемым для электролита, с которым оно вступает в контакт. Обычные электродные частицы, использованные на катодной стороне, включают металлы платиновой группы и их электропроводящие окислы.

В соответствии с настоящим изобретением предусмотрен электрод и катод, который имеет значительно более долговечный срок активной службы по сравнению с обычными электродами и, кроме того, допускает более низкое напряжение электролизера и значительную экономию в расходе энергии.

В соответствии с предлагаемым изобретением могут быть предложены электроды, которые состоят из проницаемого для газа и жидкости слоя, связанного с ионообменной мембраной или диафрагмой, при этом катод содержит частицы электрокаталитического материала с низким выделением водорода и подходящее связующее, являющееся стойким и способным удерживать слой, связанный с поверхностью диафрагмы. Указанный катод отличается тем, что он дополнительно содержит электропроводящие, коррозионно-стойкие частицы, обладающие более высоким водородным перенапряжением и высокой проводимостью по сравнению с электрокаталитическим материалом, и подвергаемые выщелачиванию расходуемые порообразующие частицы, электрокаталитический материал с низким перенапряжением водорода представляет собой предпочтительно соединение металлов, принадлежащих к металлам платиновой группы. Обычные высокоэлектропроводящие материалы включают в себя некоторые металлы, такие как серебро, никель, кобальт или медь. Обнаружено, что серебро является наиболее эффективным.

В смеси также могут быть использованы электропроводящие соединения, отличные от чистых металлов. Они включают проводящие сплавы меди и никеля, меди и лантана и т.п., в которых электрическая проводимость одного компонента (например, меди) связана с высокой химической стойкостью другого компонента, например никеля, лантана, и интерметаллы, состоящие из карбидов вольфрама, молибдена, кремния и титана или другого вентильного металла.

В своей основе количество

электропроводника направлено на сохранение или даже увеличение электрической проводимости обычных соединений металлов платиновой группы с одновременным снижением нагрузки из благородного металла на единицу площади поверхности электрода, на которой имеет место электролиз: верхний предел для количества электропроводника определен необходимостью поддержания водородного перенапряжения смесей ниже определенного порогового значения. Фактически максимально допустимое водородное перенапряжение смеси должно составлять приблизительно 0,2 В в 30-35%-ом растворе NaOH при 90°C и плотности катодного тока 1000 А на квадратный метр поверхности катода. При этом смесь должна быть сильно пористой и проницаемой для того, чтобы позволить электролиту проходить через нее. Кроме того, смесь должна обладать хорошей электрической проводимостью, чтобы электрический ток, подведенный по токопроводу, который может представлять собой экран, проволочный защитный слой или другой проводник, мог протекать через проводящие частицы, содержащиеся в смеси, и распределяться на электрокаталитические частицы.

Для достижения необходимой пористости смесь первоначально содержит твердый выщелачиваемый материал, например порошок алюминия или чешуйки, водорастворимые неорганические соли или органические соединения, которые могут находиться в небольших кристаллах или даже в игольчатых кристаллах. После того как смесь соединена с одной стороной мембраны, способный выщелачиваться материал может быть выщелочен из смеси с образованием каналов, через которые катодит может передвигаться в контакт с проводящими электрокаталитическими частицами и выделенный водород может улечься.

Для получения адекватного связывания используют подходящее связующее, стойкое в агрессивной среде, окружающей электролизер. Предпочтительные связующие включают в себя способные подвергаться обработке полимеры органических мономеров, которые при полимеризации образуют углеродную цепь и которые содержат фтор, присоединенный к цепи, часто со значительным исключением других радикалов или во всяком случае в качестве преобладающего радикала, присоединенного к ним. Такие материалы имеют полимеры тетрафторэтилена и/или хлортрифторэтилена и аналогичные полимеры, которые могут также содержать катионообменные группы.

Смесь можно нагреть и оплавить или подвергнуть спеканию с целью склеивания частиц вместе. Альтернативно раствор или суспензию такого полимера в жидкости можно смешать с частицами с низким перенапряжением и частицами проводника, а смесь высушить и подвергнуть обработке для получения самонесущего листа или подходящего покрытия на диафрагме. Там, где получают отдельный лист, этот лист можно соединить с диафрагмой в ходе второй производственной операции.

Частицы проводника (как и частицы материала с низким перенапряжением) могут

находиться в любой удобной форме или быть любого размера, который позволяет распределить частицы в связующем с целью достижения практически равномерной проводимости и перенапряжения по всей поверхности от конца к концу или от стороны к стороне. Удобно, когда проводник (как и материал с низким перенапряжением) может быть в виде порошка. Одни частицы либо оба вида частиц могут быть в форме нитей, проволочек или других элементов, длина которых значительно больше поперечного их сечения.

Цель изобретения - получение электрода, в частности катода, связанного с ионообменной мембраной или диафрагмой, который отличается повышенным рабочим напряжением по сравнению с обычными электродами и, кроме того, более продолжительным сроком активной службы.

Ионообменная мембрана или диафрагма, с которой связан электрод, состоит из тонкого листа гидратированной катионообменной смолы. Она способствует прохождению положительно заряженных ионов и сводит до минимума прохождение отрицательно заряженных ионов, например Na^+ и Cl^- . Наиболее известны и используются два класса таких смол, в первом из которых ионообменные группы состоят из гидратированных радикалов сульфокислоты, прикрепленных к полимерному каркасу или углерод-углеродной цепи, а во втором классе ионообменные группы представляют собой карбоксильные радикалы, соединенные с цепью или каркасом.

При промышленном применении в случае использования фторированных катионных мембран более высокая электрическая проводимость достигается за счет увеличения количества радикалов сульфокислоты или карбоновой кислоты, присоединенных к полимерному каркасу, эти мембраны, которые позволяют снизить напряжение электролизера, определены как мембраны с низким эквивалентным весом. Однако эти мембраны сильно гидратированы и конструктивно открыты и, таким образом, при последующем уменьшении эффективности тока электролиза могут на практике демонстрировать значительную и нежелательную диффузионную миграцию католита, например гидроокисей, от катодной стороны к анодной стороне.

Эффективное замедление миграции католита, например гидроокиси, достигается благодаря использованию мембраны с большим эквивалентным весом, т.е. мембран, содержащих относительно небольшое число ионообменных групп, присоединенных к полимерному каркасу. Однако эти мембраны демонстрируют низкую электрическую проводимость и вызывают ощутимое увеличение напряжения электролизера.

Указанные недостатки устранены в промышленных условиях благодаря объединению мембран двух типов в одну мембрану, в которой поверхность контакта с католитом, например гидроокисью, в катодной камере состоит из тонкого полимерного слоя с большим эквивалентным весом (например, толщиной 50 мкм), соединенного с более толстым слоем (например, толщиной 200 мкм), состоящим из смолы с низким эквивалентным весом, в контакте с анолитом

(например, галоидом щелочного металла) в анодной камере.

Упомянутые двухслойные мембраны используют в обычных электролизерах известного уровня техники (например, системы с нулевым зазором), в которых электрод находится в контакте с мембраной. Этого можно достигнуть путем введения в мембрану армирующей ткани, диспергирования волокон подходящей длины внутри полимера или сочетания обоих приемов. Кроме того, поверхность мембраны можно покрыть тонким слоем гидрофильного материала, такого как окислы металлов, например SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , для того, чтобы исключить или уменьшить адгезию к ее поверхности пузырьков газа, выделяемых в ходе электролиза.

Ионообменные мембраны, демонстрирующие указанные характеристики, производит компания Дюпона под торговым названием Нафлон (R), например, Нафлон 954, 961, и компания Асахи Гласс под торговым названием Фленион.

Использование по меньшей мере одного электрода, соединенного с катионообменной мембраной, позволяет использовать мембраны и других типов по отношению к обычным мембранам. Мембраны, которые можно использовать, отличаются отсутствием гидрофильного слоя, роль которого успешно выполняет электрод, соединенный с мембраной, отсутствием армирующей ткани или диспергированных волокон и соответственно пониженной общей толщиной, так как электрод, связанный с мембраной, обеспечивает высокую механическую стойкость.

Разработка надежной, промышленно применимой технологии для соединения по крайней мере одного электрода с катионообменными мембранами позволяет использовать мембраны с низкой стоимостью и низким падением напряжения, что приводит к ощутимой экономии энергии.

Подходящие мембраны производятся компанией Дюпона, например двухслойные мембраны типа Nx10119 общей толщиной 150 мкм. В электролитическом способе могут использоваться диафрагмы других конструкций, например диафрагмы с покрытиями других конструкций или другого состава в качестве части конструкции диафрагмы.

Электрод преимущественно содержит пористый слой из частиц с низким водородным перенапряжением, частиц проводника, стренг или т.п. элементов для улучшения и сохранения проводимости и связующее для соединения вместе проводника и материала с низким водородным перенапряжением с целью получения электродов с пористым слоем.

Для обеспечения адекватной пористости вводят способный выщелачиваться порообразующий материал и выщелачивают его после образования или осаждения слоя.

В компонентах смеси, используемой для получения электродов, связующее состоит из смолы, стойкой к воздействию католита и частично совместимой с материалом, составляющим ионообменную мембрану. Подходящие связующие состоят из частиц политетрафторэтилена. Предпочтительным составом является водный раствор, или

эмульсия, или суспензия из таких частиц. Подобные результаты получены в результате использования продукции Дюпона (Тефлон Т-30) и Монтефлюс-Италия (Алгофлон Д-60), оба из которых состоят из очень тонких частиц политетрафторэтилена размером 0,1-1 мкм, стабилизированных в водной среде благодаря добавлению подходящих диспергаторов.

Есть основания полагать, что ощутимых результатов можно было бы достигнуть также с помощью частиц других фторированных полимеров, например сополимеров тетрафторэтиленгексафторпропилена, поливинилденфторида, поливинилфторида, политетрафторэтилена, содержащих ионные ионообменные группы, присоединенные к полимерному каркасу, такие как радикалы сульфокислоты или карбоксильные радикалы.

Частицы проводника представляют собой тонкоизмельченные, обычно практически сфероидальные частицы, имеющие следующие характеристики (см. табл. 1).

С помощью таких проводников поддерживают и повышают общую электропроводность электрода.

В качестве проводника тока используют очень тонкую и мелкую сетку из проводящего металла, например сетку размером свыше 50 меш. Например, никелевый или предпочтительно серебряный экран может быть запрессован в ионообменную мембрану, на которую предварительно нанесено покрытие, состоящее из смеси фторированного связующего, электрокаталитических компонентов с низким водородным перенапряжением и выщелачиваемых компонентов (например, алюминиевого порошка).

Материал с низким перенапряжением может включать в себя материалы, указанные в табл. 2.

Полученные образцы RuO_2 были подвергнуты диффракции в рентгеновских лучах. Образцы, полученные по способу Адамса, демонстрируют лишь типичный для рутила RuO_2 спектр, в то время как образцы, полученные путем термического разложения, состоят из смеси RuO_2 и второго компонента, который является изоморфным с K_2RuCl_6 . Содержимое этого второго компонента снижается благодаря увеличению температуры разложения и практически снижается до нуля при температуре разложения 700 °С. Наиболее подходящей температурой разложения является приблизительно 600 °С, так как при более высоких температурах степень электрокаталитической активности является чрезмерно низкой, в то время как при более низких температурах покрытие при работе в качестве катода имеет тенденцию к выделению рутения в результате как механических, так и электрохимических воздействий, что неприемлемо.

Выщелачивающий компонент состоит из промышленного алюминиевого порошка, например, вырабатываемого фирмой Мерке, со средним диаметром частиц 125 мкм, предварительно подвергнутого поверхностному окислению с использованием слабой азотной кислоты. Могут быть использованы различные материалы, отличные от алюминиевых порошков, при

условии, что они легко могут выщелачиваться. Подходящими материалами являются, например, цинковый порошок, порошок олова, соли щелочных металлов, такие как карбонаты, сульфаты, хлориды.

5 Описанные компоненты были использованы для получения электродов в соответствии с одной из следующих технологий.

Технология А

10 Первый прием состоит в получении коагулята или пасты, содержащих различные компоненты (например, политетрафторэтилен, RuO_2 металл, более электропроводящий, чем RuO_2 , например серебро, и промотор пористости, такой как алюминий) в необходимом соотношении. Суспензию из 0,7 г Алгофлона Д60, производимого фирмой Монтедисон, добавляют в смесь, содержащую 3 г порошка серебра, 0,8 г порошка RuO_2 и 0,65 г порошка алюминия. Порошок алюминия 15 предварительно окисляют с помощью слабой азотной кислоты. Соединение затем подвергают гомогенизации и добавляют к нему изопропиловый спирт с соответствующим перемешиванием. Коагулят (высоковязкую фазу) отделяют от жидкой фазы и затем наносят в виде тонкой пленки на алюминиевый лист, предварительно окисленный с помощью слабой азотной кислоты. После сушки при 105 °С спекание 20 осуществляют при 325 °С в течение 10 мин. Алюминиевый лист, крытый подвергнутой прокаливанию пленкой, затем накладывают на катодную сторону мембраны Дюпона NX 10119 размером 140x140 мм при 175 °С при давлении 50-60 кгс/см² (5-6 МПа) в течение 5 мин. Мембрану затем погружают в 15%-ю гидроокись натрия в течение 2 ч при 25 °С для того, чтобы полностью растворить 25 алюминиевый лист в алюминиевый порошок, использованный в качестве промотора пористости.

Технология В

40 Первый прием этой возможной технологии состоит в получении краски, обладающей более низкой вязкостью по сравнению с упомянутым коагулятом из технологии А и содержащей различные компоненты (например, политетрафторэтилен, RuO_2 , серебро и алюминий) в необходимых соотношениях. Для этой цели в смесь, содержащую 3 г серебра, 0,8 г RuO_2 , 0,65 г порошка алюминия, предварительно окисленного при помощи слабой азотной кислоты, добавляют суспензию из 0,7 г Алгофлона Д60, производства компании Монтедисон. После гомогенизации к соединению добавляют 5 г метилцеллюлозы или другого эквивалентного ей материала, 45 такого как производные целлюлозы (ацетат, этилен и т.п.), глюкозу, молочную и пировиноградную кислоты, чтобы избежать коагуляции и получения жидкости с достаточной вязкостью, которая присуща краске. Такую жидкость затем наносят путем окраски с применением щетки или другой эквивалентной техники на алюминиевый лист, предварительно окисленный с помощью слабой азотной кислоты. Эту операцию 50 повторяют до тех пор, пока не будет получено необходимое количество благородного металла. Затем осуществляют спекание в

печи при 340°C в течение 1 ч.

Полученный предварительно отформованный лист затем соединяют с катодной поверхностью мембраны при давлении 20-80 кг/см² (2-8 МПа), предпочтительно 40-50 кг/см² (4-5 МПа), при 175°C. При прессовании после механического удаления алюминиевого листа мембрану подвергают щелочному выщелачиванию в 15%-ом растворе гидроксида натрия в течение 12-24 ч вплоть до полного растворения и экстракции порообразующего вещества.

Технология С

В этом третьем возможном варианте используют суспензию политетрафторэтилена (ПТФЭ), предварительно разбавленную. Например, суспензию Тефлона Т-30 компании Дюпона разбавляют дистиллированной водой с целью получения конечного содержания: 0,1 г политетрафторэтилена на миллилитр жидкости. После этого 4 мл этой разбавленной суспензии добавляют к 200 мл дистиллированной воды и нагревают до кипения. Затем к кипящему раствору разбавленного политетрафторэтилена добавляют 1,5 г материала с низким перенапряжением, такого как промышленный порошок платиновой черни. Порошок платиновой черни и коагулят политетрафторэтилена отделяют от жидкой фазы посредством фильтрации. Отфильтрованный коагулят после сушки механически дробят, фракционируют и затем смешивают приблизительно с 500 г тонкого порошка твердой двуокиси углерода. Гомогенизированную смесь затем наносят в виде равномерного слоя на лист тантала. Твердую двуокись углерода подвергают возгонке с помощью инфракрасного облучения и остаток, нанесенный в виде равномерного слоя на лист тантала, прокалывают при 300-340°C, предпочтительно при 310-330°C, в течение 10 мин.

Прокаленную пленку окончательно наносят на катодную сторону мембраны NX101119 компании Дюпона (Нафион) при давлении 100 кг/см² (10 МПа) при 175°C в течение приблизительно 5 мин. Полученные результаты указанных технологических приемов образцы были подвергнуты различным испытаниям.

Пример 1. В соответствии с технологией А были получены различные образцы покрытия, состоящие из серебра и политетрафторэтилена, связанных с мембраной NX 10119 компании Дюпон.

Эти испытания ставили своей целью подтверждения изменений электрического удельного сопротивления по поверхности как функции соотношения между серебром и политетрафторэтиленом.

Были использованы следующие компоненты:

коммерческий серебряный порошок, поставляемый фирмой Джонсон и Маттей, со средним диаметром сферических частиц 1 мкм и удельной поверхностью 1 м²/г, по количеству достаточной для достижения нагрузки 100 г на квадратный метр поверхности мембраны;

суспензия политетрафторэтилена (фторопласт-4, Тефлон Т-30 фирмы Дюпона) в количестве, достаточном для обеспечения

следующих весовых процентов в конечном покрытии, связанном с ионообменной мембраной: 15-35-40, которые соответствуют соответственно 2 35-60-70 об. %;

5 алюминевый порошок (фирма Мерк Ко) со средним диаметром частиц 125 мкм, предварительно окисленный с помощью слабой азотной кислоты, в весовом отношении 1,5 к весу политетрафторэтилена.

10 Удельное электрическое сопротивление покрытия было определено с помощью устройства с четырьмя головками, при этом две центральные головки, соединенные с вольтметром высокого полного сопротивления, имеют контактную поверхность размером 1x10 мм и расстояние между ними 10 мм. Значения удельного сопротивления (1R), приведенные в табл. 3, условно указаны в Ом/см.

15 Содержание ПТФЭ менее 15 мас.% приводит к получению механически неустойчивого покрытия. Низкие значения удельного электрического сопротивления покрытия, связанного с мембраной, позволяют обеспечить лучшее токораспределение и пониженное напряжение электролизера.

20 Следующие примеры относятся к покрытиям, которые после выщелачивания прототипа пористости демонстрируют содержание ПТФЭ, равное 10-20 мас. %.

25 **Пример 2.** Были получены различные образцы покрытия, содержащего лишь частицы проводника и ПТФЭ, связанные с катодной стороной мембраны Нафион NX 10119.

30 После выщелачивания алюминиевого порошка среднее содержание ПТФЭ в покрытии составляло 10-20 мас. %. Первоначальное содержание алюминиевого порошка перед выщелачиванием составляло 1,5 по отношению к весу ПТФЭ.

35 Удельное электрическое сопротивление каждого образца было определено по той же самой технологии, которая была описана в примере 1, а соответствующие данные приведены в табл. 4.

40 Приведенные выше данные иллюстрируют то, что удельное сопротивление покрытия является не только функцией удельной электрической проводимости проводника, но и функцией контактного удельного сопротивления между частицами различных компонентов в зависимости от природы и толщины поверхностной окисной пленки, образованной на поверхности каждой частицы. Подобные результаты были получены и для покрытия, приготовленного в соответствии с технологическими процессами В и С.

45 **Пример 3.** Образцы из примера 2 были подвергнуты различным испытаниям для определения их стойкости к химической коррозии, которые заключались в погружении образцов в раствор гидроксида натрия, содержащий гипохлорид 2 г/л в виде активного хлора, при окружающей температуре в течение 2 ч. Эти испытания ставили своей целью проверить поведение образцов различных покрытий при тех же самых условиях, которые преобладают при выключении промышленных электролизеров.

50 Удельное электрическое сопротивление (1R) каждого образца покрытия было определено как перед каждым испытанием и

после него, так и после последующей катодной поляризации в 30%-й гидроокиси натрия. Соответствующие данные приведены в табл. 5.

Приведенные данные указывают на то, что покрытие на основе серебра и WC пригодно для промышленного применения. Серебро подвергает поверхность воздействию коррозии с образованием хлоридной или основной хлоридной пленки, о чем свидетельствует повышенное электрическое сопротивление. При катодной поляризации, которая могла бы иметь место в реальных условиях, например при операциях запуска после отключения, эта пленка снова превращается в металл и удельное электрическое сопротивление принимает свои первоначальные значения.

WC является полностью инертным, но обнаруженные более высокие значения удельного электрического сопротивления ясно свидетельствуют о том, что его использование в промышленных процессах могло бы привести к нарушению напряжения гальванического элемента.

Образцы, в которых в качестве проводников используются частицы никеля или меди, подвержены необратимому ухудшению в результате воздействия активного хлора. Продолжительная катодная поляризация также доказывает бесполезность, а первоначальные значения удельного электрического сопротивления не могут быть восстановлены.

Пример 4. В соответствии с технологией А были получены ряд образцов покрытия, содержащие помимо проводников (серебра, никеля, С) также различные количества порошка RuO_2 в качестве соединения с низким водородным перенапряжением металла, принадлежащего к платиновой группе (полученного по способу Адамса).

Покрытие характеризовалось средним содержанием ПТФЭ, равным 10-20 мас.%, определенным после выщелачивания порошка алюминия, используемого в качестве промотора пористости, в 1,5 раза превышающего по количеству содержание ПТФЭ.

В целях сравнения были получены различные образцы, основанные лишь на RuO_2 и $PdOTiO_2$, без добавления какого-либо электрического проводника. Кроме того, в соответствии с данными патента США N 4224121 были получены два образца на основе платиновой черни и ПТФЭ, которые использованы в качестве обычных электродов сравнения. Эти два образца были получены на основе следующей технологии: соль платины в виде хлорида смешивают с избытком нитрата натрия или эквивалентной солью щелочного металла и полученную смесь плавят в чашке из двуокиси кремния при 500-600°C в течение 3 ч. Остаток тщательно промывают с целью удаления нитратов и галоидов.

Образуемую водную суспензию окислов восстанавливают при комнатной температуре с помощью электрохимической технологии и/или путем барботирования через нее водорода. Продукт тщательно высушивают, измельчают и просеивают через нейлоновое сито. Обычно после просеивания частицы имеют средний диаметр 4 мкм. Окончательно

металлический порошок смешивают со смесью графита и Тефлона.

Для всех образцов была использована катионообменная мембрана Дюпон NX 10119.

5 В качестве катодов в лабораторных электрохимических ячейках были использованы электродные образцы размером 140x140 мм при следующих условиях:

10 анод - развальцованный лист титана толщиной 0,5 мм с размерами ромба 2x4 и 140-140 мм в виде выступающей площадки, активированный каталитическим покрытием RuO_2-TiO_2 , полученным при помощи обычной технологии термического разложения;

15 катод - электрод, связанный с мембраной, полученной в соответствии с технологией, описанной в примере 3, упирающийся в токораспределитель, образованный из никелевой ткани 25 меш, с толщиной провололок 0,2 мм. Упругая сжимаемая никелевая проволочная сетка была расположена между никелевой тканью и образцами электрода и была подвержена воздействию давления;

20 анолит - рассол, содержащий 220 г/л NaCl при 90°C;

25 католит - 33%-я гидроокись натрия при 90 °C;

плотность тока 3 кА/м².

Значения первоначального напряжения и те же значения после 30 дней работы приведены в табл. 3.

30 Приведенные результаты ясно свидетельствуют о том, что

при использовании серебра в качестве проводника дозировка RuO_2 или платиновой черни в количестве 10 г/м² является достаточной для достижения улучшенного напряжения электрохимической ячейки на 0,2 В ниже напряжения, обеспечиваемого при использовании одного серебра;

35 при использовании никеля в качестве проводника увеличенное напряжение электрохимической ячейки по отношению к серебру на 0,1-0,12 В выше обнаруживается даже при добавлении серебра. Таким образом, важную роль играет удельное электрическое сопротивление, которое должно быть как можно более низким;

40 при использовании в качестве проводника WC напряжение электрохимической ячейки увеличивается приблизительно на 0,15 В по отношению к серебру, что является дополнительным подтверждением важного удельного электрического сопротивления покрытия;

45 при использовании одного RuO_2 или одного $PdOTiO_2$ напряжение электрохимической ячейки возрастает приблизительно на 0,1 В даже при вводе более высоких нагрузок благородных металлов (например, 200 г/м²). Удельное электрическое сопротивление покрытий на основе RuO_2 или на $PdOTiO_2$ уменьшается в интервале 5-10 Ом/см;

60 при использовании покрытий на основе смесей проводников и соединений металлов платиновой группы напряжения электрохимической ячейки достигают тех же значений, что и для известных в технике покрытий, но необходима более низкая загрузка благородного металла на квадратный метр, в частности RuO_2 -

серебра и смесей платиновой черни-серебра 0,1 В, более низкое напряжение электрохимической ячейки измеряют, используя загрузку благородного металла 10-20 г/м² (минимальная загрузка, необходимая в соответствии с известной технологией, составляет 40-80 г/м²);

в образцах, полученных в соответствии с известной технологией, вскоре после 30 дней работы происходит на практике начальное отделение покрытия от мембраны.

Образцы покрытия, полученного в соответствии с данным изобретением, оказались неповрежденными.

Пример 5. Образцы покрытия были приготовлены с изменением содержания алюминиевого порошка, при этом содержание серебра (150 г/м²), RuO₂ (40 г/м² по методу Адамса) и ПТФЭ (10% от конечного веса, обнаруженного после выщелачивания алюминиевого порошка) являются одинаковыми. Эти испытания преследовали цель установить роль пористости покрытия.

Все образцы были приготовлены в соответствии с технологией В.

Образцы были испытаны при тех же условиях электролиза, которые изложены в примере 4. Результаты приведены в табл. 6.

Приведенные данные ясно свидетельствуют о том, что оптимальное весовое отношение между алюминием и ПТФЭ составляет 1,5. Ниже этого отношения пористость является недостаточной для того, чтобы обеспечить полную эксплуатацию RuO₂ за счет меньшей активной площади и меньшего массопереноса обоих реагентов и продуктов через каталитический слой, в то время как более высокие соотношения имеют склонность к созданию менее механически стабильных структур и повышенному удельному электрическому сопротивлению (0,08 Ом против 0,05 Ом/см).

Пример 6. Образцы покрытия были приготовлены с целью определения влияния различных разновидностей RuO₂ на напряжение электролизера (электрохимической ячейки).

Все образцы были приготовлены в соответствии с технологией В и с использованием следующих количеств материала, г/м²: RuO₂ 40 Серебро 150 ПТФЭ 15% от конечного веса покрытия

Алюминиевый порошок в 1,5 раза больше веса ПТФЭ.

Были использованы мембраны Дюпора Нахион 10119 и следующие разновидности RuO₂:

RuO₂, полученный с помощью метода Адамса;

RuO₂, полученный термическим разложением при 500 °С, состоящий из смеси 50% рутила RuO₂ и 50% соединения, которое является изоморфным по отношению к K₂RuCl₆, что определено методом рентгеновской дифракции;

RuO₂, полученный термическим разложением при 600 °С и состоящий из смеси 70% рутила и 30% упомянутого изоморфного соединения;

RuO₂, полученный термическим разложением при 700 °С, состоящий из 100%

рутила;

RuO₂, полученный химическим окислением при 40 °С с использованием перекиси водорода из промышленного металлического порошка рутения;

RuO₂, полученный термическим разложением при 450 ° в присутствии в качестве вещества, регулирующего окисление, гидроксилamina, состоящий из смеси 35% рутила RuO₂ и 65% соединения, изоморфного с K₂RuCl₆.

Все перечисленные разновидности RuO₂ после получения были подвергнуты окончательному измельчению с целью получения продукта в виде необходимого порошка (с размером частиц 1 м - 1 мкм).

Образцы покрытия были испытаны в тех же условиях электролиза, что и образцы в примере 4. Соответственные данные приведены в табл. 7.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что RuO₂, полученный путем термического разложения, обладает более заметными каталитическими способностями по сравнению с разновидностями, полученными с помощью метода Адамса и химическими методами, несмотря на его более низкую удельную поверхность (1,5 против 80 м²/г). Разрушение проб, полученных при 500 °С (термический способ), было вызвано неполным окислением исходной соли рутения типа RuCl₃ · 3H₂O до целевого конечного продукта RuO₂.

Недостаток образца, полученного с помощью химического метода, связан с поверхностным окислением металлического рутениевого порошка, который является неустойчивым в концентрированных растворах щелочи в присутствии активного хлора, диффундирующего через мембрану с анодной на катодную сторону в условиях выключения. Неожиданное более лучшее поведение образца, полученного при низкой температуре (450 °С), по сравнению с предыдущим образцом, полученным при 500 °С, связано с NH₂OH, который приводит к полному окислению соли рутения с большей эффективностью по сравнению с газообразным кислородом.

Пример 7. При одних и тех же условиях электролиза, описанных в примере 4, были испытаны различные образцы, полученные в соответствии с технологией А и содержащие серебро 150 г/м², RuO₂ по методу Адамса 30 г/м², ПТФЭ 15% от конечного веса покрытия после выщелачивания алюминиевого порошка, используемого в соотношении 1,5 ч. на каждую часть ПТФЭ.

Наиболее характерные данные приведены в табл. (13 - 15).

Приведенные данные ясно свидетельствуют о том, что катоды по предлагаемому изобретению можно подвергать воздействию высоких плотностей тока без какого-либо механического повреждения и, кроме того, они обеспечивают эффективные эксплуатационные качества при контакте со значительно концентрированным раствором гидроокиси натрия, которые нельзя получить в обычных электролизерах с нулевым зазором, узким зазором или

ограниченным зазором (разрывом). Это неожиданное поведение можно приписать особой природе катодов, связанных с ионообменными мембранами, описанными в настоящем изобретении. Эти катоды на самом деле характеризуются пористой, капиллярной внутренней структурой, при которой выделение пузырьков газообразного водорода внутри пор и освобождение пузырьков в направлении водного раствора гидроокиси натрия полностью ограничивает явление концентрационной поляризации, которое является типичным для других известных процессов.

Пример 8. В соответствии с технологией А были получены различные образцы катодов, связанных с ионообменной мембраной Нафион X 10119, с использованием наиболее предпочтительных соотношений, но замещающих электрокаталитические соединения металлов платиновой группы скелетным никелевым катализатором гидрирования, поставляемым фирмой Карло Эрба, Италия. Эти образцы отличались наличием

ПТФЭ (Алгофлон Д60 - Монтефлу, Италия) 15 мас.%,

алюминиевого порошка: 1,5 ч. на каждую часть ПТФЭ.

После выщелачивания алюминиевого порошка образцы были испытаны при тех же самых условиях электролиза, описанных в примере 4. Соответствующие данные приведены ниже в табл. 8.

Приведенные результаты ясно показали, что серебро, которое по существу уменьшает удельное сопротивление покрытия, способствует более эффективной эксплуатации электрокатализаторов с низким водородным перенапряжением, но лишь электрокатализаторов на основе металлов платиновой группы. Эти электрокатализаторы являются наиболее предпочтительными по сравнению с электрокатализатором на основе скелетного никелевого катализатора гидрирования или аналогичных соединений из-за их более высокой стойкости к воздействию активного хлора (в ходе операций выключения) и отравлению следами железа или тяжелых металлов, которые могут содержаться в гидроокиси натрия.

Пример 9. В соответствии с технологией В были получены четыре катода, идентифицированные как образцы А, А' и образцы В, В', связанные с мембраной Дюпона Нафион (R) NX 10119.

Составы конечного покрытия после выщелачивания алюминиевого порошка приведены в табл. 9.

Образцы размером 140x140 мм находились в работе первоначально в течение 15 дней в промышленно чистых катодах и в дальнейшем снова в течение того же периода в загрязненных катодах, содержащих такие примеси, как соединения железа или ртути.

Рабочие условия и электрохимические характерные свойства указанных образцов приведены в табл. 10.

В результате можно сделать вывод, что металлическая платина и двуокись рутения ведут себя аналогично в промышленно чистом электролите, двуокись рутения превращается лучше, чем металлическая

платина в загрязненных катодах.

Пример 10. В соответствии с технологией В были получены ряд образцов, имеющих покрытия с изменяющимися толщинами, связанные с двуслойной ионообменной мембраной толщиной 150 мкм.

При этом были использованы следующие материалы:

RuO₂ (метод Адамса) в количестве, равном 18% от конечного веса покрытия;

ПТФЭ (Алгофлон Д-60 - Монтефлу, Италия) 10% от конечного веса покрытия;

промышленное серебро (Джонсон и Маттей) 72% от конечного веса покрытия;

алюминиевый порошок (Мерк КО.) в соотношении 1,5 ч. порошка на каждую часть ПТФЭ.

Образцы были испытаны при тех же условиях электролиза, которые описаны в примере 4, и соответствующие результаты приведены в табл. 10.

Приведенные результаты иллюстрируют то, что те же самые свойства или даже более лучшие свойства получают при очень тонких покрытиях и при более низких заполнениях серебра, а именно при более низких заполнениях благородным металлом, на квадратный метр поверхности мембраны. В любом случае состав покрытия и способ получения указанных образцов необходимо поддерживать в наиболее предпочтительных условиях.

Пример 11. В соответствии с технологией В были получены различные катоды, связанные с мембранами трех различных типов.

Состав конечного покрытия после выщелачивания алюминиевого порошка был следующим, г/м²: RuO₂ 12 Серебро 50 ПТФЭ 8

При этом были использованы мембраны следующих типов:

двуслойная сульфокарбоновая армированная мембрана толщиной 250 мкм, Дюпон Нафион 902;

двуслойная сульфокарбоновая неармированная мембрана толщиной 150 мкм, Дюпон Нафион NX 10119;

экспериментальная двухслойная сульфокарбоновая неармированная мембрана толщиной 80 мкм;

экспериментальная двухслойная карбоновая неармированная мембрана толщиной 90 мкм.

Образцы размером 140x140 мм были испытаны в тех же условиях электролиза, которые описаны в примере 4. Соответствующие данные приведены в табл. 11.

Армированная мембрана, использование которой является неизбежным в обычном электролизере, в котором используется технология нулевого, узкого или ограниченного зазора, обеспечивает более высокие напряжения за счет большей толщины и наличия внутреннего усиления ткани или диспергированных волокон. Возможность использования неармированных мембран, которые отличаются значительно меньшими напряжениями, особо предпочтительна для технологии, основанной на связывании электродов, в частности катодов, предусмотренных настоящим изобретением. Действительно, электрод, связанный с мембраной, способствует

эффективному усилению, которое обеспечивает механическую стабильность и легкую обработку мембраны, которая будучи связана иначе разрушается под воздействием механических нагрузок в процессе эксплуатации (пульсации давления, перепады давления между анодной и катодной камерами).

Пример 12. В соответствии с технологией В были получены различные катоды, связанные с двуслойной сульфокарбоновой мембраной Дюпон Нафион (R) NX 10119 толщиной 150 мкм, но вместо одного слоя на мембрану были нанесены два слоя. Первый слой, непосредственно соприкасающийся с мембраной и состоящий из серебра, выполнял роль барьерного слоя для поддержания на низком уровне обратной диффузии газообразного водорода и каустической соды едкого натра сквозь мембрану с катодной стороны на анодную сторону. Второй слой, отделенный от мембраны предыдущим слоем и состоящий из окиси рутения и серебра в соответствующим соотношении, выполнял роль электрокаталитического покрытия для выделения водорода.

Окончательный состав покрытый после выщелачивания алюминиевого порошка, присутствующего в обоих случаях, приведен в табл. 12

Наличие барьерного слоя между мембраной и электрокаталитическим покрытием улучшает технические характеристики системы со связанным катодом.

Пример 13. Катод, полученный в соответствии с технологией А, был связанным с анионообменной мембраной толщиной 130 мкм (Асахи Гласс, Селемуан [R] типа CMV [CMR]).

Состав покрытия после выщелачивания алюминиевого порошка, используемого в соотношении 1,5 ч на каждую часть ПТФЭ, был следующим, г/м²: RuO₂ 12 Серебро 50

ПТФЭ (Алгофлон Д60-Монтефлу, Италия) 8

Образец размером 100x1000 мм был испытан при электролизе воды при следующих условиях:

анод - развальцованный никелевый лист толщиной 0,5 мм, размеры ромба 2x4 мм;

узел мембраны-катод в контакте с анодом и прижатый к нему с помощью упругой сжимаемой никелевой проволоочной сетки;

токораспределитель - никелевая ткань 25 меш (проволока толщиной 0,2 мм), расположенная между катодом, связанным с мембраной и никелевой сеткой;

анолит и католит - 25% КОН при 80°C;

плотность тока - 3 кА/м².

Аналогичный электролизер был снабжен несвязанным катодом, состоящим из развальцованного никелевого листа толщиной 0,5 мм, активированного гальваническим покрытием, состоящим из содержащих никель частиц RuO₂, диспергированных в нем. Напряжение,

обнаруженное при связанном катоде, составило 1,8 В, в то время как напряжение, зафиксированное при несвязанном катоде, составило 2,05 В.

Пример 14. Катод, полученный в соответствии с технологией А, был связан с катионообменной мембраной толщиной 20 мкм - Дюпон Нафион (R) 120. Состав покрытия после выщелачивания алюминиевого порошка, используемого в соотношении 1,5 ч. на каждую часть ПТФЭ, был следующим, г/м²: RuO₂ 12; Ag 50; ПТФЭ 8 (суспензия Алгофлона Д60 - Монтефлу, Италия).

Образец размером 100x100 мм был испытан при электролизе воды при условиях, изложенных в примере 13. Помимо этого, электролизер был снабжен камерой для смешения дегазированного анолита и католита между собой, чтобы уравновесить поляризацию концентрации, созданной катионной мембраной и обеспечить подачу анодной и катодной камер одними и теми же электролитами.

Аналогичный электролизер был снабжен несвязанным катодом, состоящим из развальцованного никелевого листа толщиной 0,5 мм, активированного гальваническим покрытием, состоящим из никельсодержащих частиц RuO₂, диспергированных в нем. Напряжение, обнаруженное при связанном катоде, составило 1,96 В, в то время как напряжение при несвязанном катоде составило 2,11 В.

Формула изобретения:

1. СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНОГО БЛОКА С ПОРИСТЫМ КАТОДОМ, включающий изготовление смеси электрокаталитических частиц со связующим, стойким к воздействию электролита и пригодным для склеивания частиц и для соединения покрытия с мембраной, нанесения указанной смеси на катодную сторону мембраны, сушку и спекание, отличающийся тем, что, с целью увеличения срока службы и снижения энергозатрат, в смесь дополнительно вводят порошок алюминия и после спекания мембранно-электродный блок подвергают выщелачиванию.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве электрокаталитических частиц используют частицы серебра или двуокиси рутения или смешанного окисла палладия и титана.

3. Способ по пп.1 и 2, отличающийся тем, что в качестве связующего используют политетрафторэтилен в количестве, обеспечивающем содержание 10 - 20% от массы покрытия после выщелачивания.

4. Способ по пп.1 - 3, отличающийся тем, что порошок алюминия вводят в количестве 1,5 - 2 ч на 1 ч. политетрафторэтилена.

5. Способ по пп.1 - 4, отличающийся тем, что катод после выщелачивания состоит из двуокиси рутения - 18 мас.%, серебра - 72 мас.% и политетрафторэтилена - 10 мас.%.