

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer: **90102143.6**

⑤① Int. Cl.⁵: **C25B 11/10, //C25B1/14,**
C25B1/22

㉔ Anmeldetag: **03.02.90**

③① Priorität: **18.02.89 DE 3905082**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.08.90 Patentblatt 90/35

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT

⑦① Anmelder: **BAYER AG**

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

⑦② Erfinder: **Klotz, Helmut, Dr.**
Pappelweg 1
D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)
Erfinder: **Weber, Rainer, Dr.**
Heymannstrasse 36
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Lönhoff, Norbert, Dr.**
Paul-Klee-Strasse 60
D-5090 Leverkusen(DE)
Erfinder: **Block, Hans-Dieter, Dr.**
Blesenbach 49
D-5090 Leverkusen(DE)

⑤④ **Formstabile Anoden und deren Verwendung bei der Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäure.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft formstabile Anoden, bestehend aus

- a) einem elektrisch leitfähigen Ventilmaterial
- b) einer leitfähigen Zwischenschicht und
- c) einem Elektrodenüberzug aus einer elektrokatalytisch aktiven Substanz, wobei die Zwischenschicht aus einem oder mehreren Edelmetallen und/oder Edelmetalllegierungen besteht, die durch galvanische Abscheidung aus edelmetallsalzhaltigen Schmelzen auf das Ventilmaterial aufgebracht wurde.

EP 0 384 194 A2

Formstabile Anoden und deren Verwendung bei der Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäure

Die Erfindung betrifft formstabile Anoden, bestehend aus

- a) einem elektrisch leitfähigen Ventilmaterial
- b) einer leitfähigen Zwischenschicht und
- c) einem Elektrodenüberzug aus einer elektrokatalytisch aktiven Substanz.

Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäure durch Elektrolyse von Alkalimonochromat und/oder Alkalidichromatlösungen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Elektroden.

Bei vielen elektrochemischen Prozessen kommen Anoden zum Einsatz, die aus einem elektrisch leitfähigen Ventilmaterial wie beispielsweise Titan, Tantal und Niob bestehen und mit einer elektrokatalytisch aktiven Substanz beschichtet sind. Diese Anoden werden allgemein als formstabile ("dimensionsstabil") Anoden bzw. als DSA® bezeichnet. Als elektrokatalytisch aktive Substanzen werden vornehmlich Metalle der Platingruppe und deren Oxide sowie Bleidioxid und Mangandioxid eingesetzt. Solche Anoden sind beispielsweise in der BE-A 710 551, DE-B 2 300 422 und der US-A 3 711 385 beschrieben.

Bei Einsatz dieser Anoden in der Chloralkalielektrolyse werden lange Laufzeiten bei einer niedrigen, über lange Zeit konstant bleibenden Chlorüberspannung erreicht.

In elektrolytischen Verfahren, bei denen an der Anode Sauerstoff als Haupt- oder Nebenprodukt gebildet wird, steigt die Spannung infolge einer Passivierung der Anode mit der Zeit an und die Laufzeiten sind wesentlich kürzer. Ursache dieser Passivierung, die letztendlich zum Ausfall der Anode führt, ist eine Korrosion des Ventilmaterials durch Permeation von Sauerstoff durch die elektrokatalytisch aktive Schicht, wobei die Passivierung insbesondere bei Temperaturen oberhalb 60°C sehr rasch erfolgt.

Zur Verbesserung der Haltbarkeit von sauerstoffentwickelnden formstabilen Anoden wurde vorgeschlagen, zwischen Ventilmaterial und elektrokatalytisch aktiver Schicht eine leitfähige Zwischenschicht aufzubringen, die eine Permeation von Sauerstoff zum Ventilmaterial unterdrücken soll. Diese Zwischenschicht kann aus einem oder mehreren Metalloxiden, wie beispielsweise Oxiden der Platinmetalle, Oxiden von Titan, Vanadium, Niob, Tantal und anderen Nichtedelmetallen bestehen. Solche Anoden sind beispielsweise in der DE-A 3 219 003, DE-C 3 330 388, DE-A 3 715 444 und DE-A 3 717 972 beschrieben. US-A 3 775 284 offenbart Anoden, die Zwischenschichten aus Edelmetallen wie Platin und Iridium aufweisen, die durch naßgalvani-

sche Verfahren aufgebracht werden.

Die beschriebenen Zwischenschichten können zwar die Passivierung verlangsamen und damit die Lebensdauer der Anoden verlängern, jedoch weisen diese Anoden insbesondere bei Temperaturen über 60°C immer noch nicht ausreichende Haltbarkeiten auf.

Typische Verfahren, bei denen anodisch Sauerstoff gebildet wird, sind die elektrolytische Herstellung von Alkalidichromaten, Chromsäure, Perchloraten, Chloraten, Persulfaten und Wasserstoffperoxid, die elektrolytische Abscheidung von Metallen wie Chrom, Kupfer, Zink oder Edelmetalle und verschiedene Galvanisierverfahren bzw. Elektroplattieren.

Aufgrund der für ein wirtschaftliches Betreiben der Elektrolyten in vielen Fällen unzureichende Haltbarkeit der formstabilen Anoden, kommen auch heute noch massive Edelmetall-Anoden zum Einsatz, deren Verwendung sehr kostenintensiv ist bzw. es kommen Schwermetall-Anoden wie Bleianoden zum Einsatz, die zu Verunreinigungen der Elektrolyten und den damit verbundenen Folgeproblemen führen.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, formstabile Anoden zur Verfügung zu stellen, die die beschriebenen Nachteile nicht aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß Anoden mit einer Zwischenschicht aus Edelmetallen, die durch elektrolytische Abscheidung aus edelmetallsalzhaltigen Schmelzen erzeugt wurden, hervorragend zur anodischen Sauerstoffentwicklung geeignet sind und lange Standzeiten aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind formstabile Anoden, bestehend aus

- a) einem elektrisch leitfähigen Ventilmaterial
- b) einer leitfähigen Zwischenschicht und
- c) einem Elektrodenüberzug aus einer elektrokatalytisch aktiven Substanz, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß die Zwischenschicht aus einem oder mehreren Edelmetallen und/oder Edelmetalllegierungen besteht, die durch galvanische Abscheidung aus edelmetallsalzhaltigen Schmelzen auf das Ventilmaterial aufgebracht wurde.

Die Erzeugung solcher Edelmetallschichten auf Ventilmaterialien durch galvanische Abscheidung aus edelmetallsalzhaltigen Schmelzen ist beispielsweise in "G. Dick, Galvanotechnik 79 (1988), Nr. 12, S. 4066-4071" beschrieben. Bevorzugt sind formstabile Anoden, deren Zwischenschicht aus Platin und/oder Iridium und/oder einer Platin-Iridium-Legierung bestehen. Zwischenschichten aus anderen Edelmetallen wie Gold, Silber, Rhodium und Palladium, deren Basislegierungen untereinander sowie

deren Legierungen mit Platin und Iridium sind ebenfalls möglich. Die Schichtdicke der erfindungsgemäßen Zwischenschicht beträgt vorzugsweise 1,5 bis 30 μm , wobei Schichtdicken von 1,5 bis 5 μm besonders bevorzugt sind. Es sind aber auch Schichtdicken von kleiner 1,5 μm und größer 30 μm möglich.

Es ist vorteilhaft, wenn das Ventilmaterial der formstabilen Anode aus Titan, Tantal, Niob, Zirkonium oder deren Legierungen besteht, wobei aus Kostengründen dem Titan der Vorzug gegeben wird. Niob und Tantal kommen insbesondere dann zum Einsatz, wenn Spannungen über 10 V erforderlich sind.

Der Elektrodenüberzug kann prinzipiell aus allen in der Praxis üblichen elektrokatalytisch aktiven Substanzen bestehen. Bevorzugt sind Elektrodenüberzüge, die aus einem oder mehreren Oxiden von Titan, Tantal, Niob, Zirkonium und/oder einer oder mehreren Oxiden der Platinmetalle bestehen. Solche Elektrodenüberzüge können mittels pyrolytischen Verfahren, beispielsweise durch thermische Zersetzung von Verbindungen der genannten Metalle erzeugt werden. Besonders bevorzugt sind Elektrodenüberzüge, die aus einem Platinoxid und/oder Iridiumoxid bestehen.

Die erfindungsgemäßen formstabilen Anoden zeichnen sich durch eine hervorragende Beständigkeit beim Einsatz in elektrolytischen Verfahren aus, bei denen anodisch Sauerstoff als Haupt- oder Nebenprodukt gebildet wird. Sogar bei Temperaturen über 60 °C werden die für ein wirtschaftliches Betreiben von elektrolytischen Verfahren erforderlichen Standzeiten der Anoden bei langer Zeit konstant bleibenden Sauerstoffüberspannungen erreicht. Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen formstabilen Anoden mit Vorteil ebenso bei Temperaturen unterhalb 60 °C eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Alkalidichromaten und/oder Chromsäure durch Elektrolyse von Alkalimonochromat- und/oder Alkalidichromatlösungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß eine erfindungsgemäße formstabile Anode eingesetzt wird.

Gemäß US-A 3 305 463 und CA-A 739 447 erfolgt die elektrolytische Herstellung von Dichromaten und Chromsäure in Elektrolysezellen, deren Elektrodenräume durch Kationenaustauschermembranen getrennt sind. Bei der Erzeugung von Alkalidichromaten werden Alkalimonochromatlösungen oder -suspensionen in den Anodenraum der Zelle eingeleitet und in eine Alkalidichromatlösung umgewandelt, indem Alkaliionen selektiv durch die Membran in den Kathodenraum überführt werden. Zur Herstellung von Chromsäure werden Alkalidichromat- oder Alkalimonochromatlösungen in den Anodenraum eingeleitet und in Chrom

säure-haltige Lösungen überführt. In der Regel kommen für diese Prozesse Natriummonochromat und/oder Natriumdichromat zum Einsatz. Im Kathodenraum wird bei beiden Prozessen eine alkalische Alkalionen-haltige Lösung erhalten, die beispielsweise aus einer wäßrigen Natriumhydroxidlösung oder, wie in der CA-A 739 447 beschrieben, aus einer wäßrigen Natriumcarbonat-haltigen Lösung bestehen kann.

Als Anodenmaterialien sind nach der DE-A 3 020 260 Anoden aus Blei und Bleilegierungen und formstabile Anoden mit elektrokatalytisch aktiven Schichten aus Edelmetallen oder Edelmetalloxiden geeignet. Bei anodischen Stromdichten von 2 bis 5 kA/m^2 und Elektrolysetemperaturen oberhalb 60 °C weisen diese Anoden aus den oben genannten Gründen jedoch nur unzureichende Standzeiten auf.

Bei Einsatz der erfindungsgemäßen Anoden werden dagegen lange Standzeiten bei gleichbleibender Zellspannung erreicht.

Vorzugsweise werden solche formstabile Anoden eingesetzt, die aus

a) Titan,

b) einer galvanisch aus der Schmelze aufgetragenen Zwischenschicht aus Platin und/oder Iridium und/oder einer Platin-Iridium-Legierung und

c) einem Elektrodenüberzug aus einem Platin- und/oder Iridiumoxid bestehen.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiele

Die in den Beispielen verwendeten Elektrolysezellen bestanden aus Anodenräumen aus Rein-Titan und Kathodenräumen aus Edelstahl. Als Membranen wurden Kationenaustauschermembranen der Firma DuPont mit der Bezeichnung Nafion® 324 verwendet. Die Kathoden bestanden aus Edelstahl und die Anoden aus Titan mit den in den einzelnen Beispielen beschriebenen elektrokatalytisch aktiven Beschichtungen. Der Abstand der Elektroden zur Membran betrug in allen Fällen 1,5 mm. In die Anodenräume wurden Natriumdichromatlösungen mit 800 g/l $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ eingeleitet. Die Geschwindigkeit des Einleitens wurde so gewählt, daß sich in den Zellen verlassenden Anolyten ein molares Verhältnis von Natriumionen zu Chrom(VI) von 0,6 einstellte. Den Kathodenräumen wurde Wasser mit einer solchen Geschwindigkeit zugeführt, so daß 20 %ige Natronlauge die Zellen verließ. Die Elektrolysetemperatur betrug in allen Fällen 80 °C und die Stromdichte betrug 3 kA/m^2 projizierte vordere Fläche der Anoden und Kathoden.

Beispiel 1

In diesem Beispiel wurde eine Titananode mit einer Iridium-Schicht eingesetzt, die nach dem sogenannten Einbrennverfahren wie folgt hergestellt wurde: Eine Titanelektrode mit einer vorderen projizierten Fläche von 11,4 cm x 6,7 cm wurde nach Entfernung der Oxidschicht und Ätzen mit Oxalsäure mit einer Lösung folgender Zusammensetzung mit einem Haarpinsel benetzt:

0,8 g $\text{IrCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (51 % Ir)

6,2 ml 1-Butanol

0,4 ml 37 %ige Salzsäure

3 ml Titansäuretetrabutylester

Die benetzte Anode wurde 15 Minuten bei 250 °C getrocknet und anschließend in einem Ofen bei 450 °C 20 bis 30 Minuten getempert. Diese Maßnahme wurde sechsmal wiederholt, wobei die Temperung nur nach jedem zweiten Schritt nach erfolgter Benetzung und Trocknung durchgeführt wurde.

Auf der Titanelektrode wurde dabei ein Elektrodenüberzug erzeugt, der ca. 200 mg Iridium enthielt. Mit Hilfe dieser Anode wurde eine Natriumdichromatlösung in eine chromsäurehaltige Lösung umgewandelt. Während des Versuchs stieg die Zellspannung von anfänglich 4,4 V innerhalb von 32 Tagen allmählich auf 8,1 V an. Ursache dieses Spannungsanstieges war eine nahezu vollständige Zerstörung der elektrokatalytisch aktiven Platinschicht der Titananode.

Beispiel 2

In diesem Beispiel wurde ein erfindungsgemäße formstabile Anode eingesetzt, die wie folgt hergestellt wurde.

Eine durch galvanische Abscheidung aus einer platinhaltigen Schmelze mit Platin beschichteten Titanelektrode mit einer vorderen projizierten Fläche von 11,4 cm x 6,7 cm und einer Platinschichtdicke von 2,5 µm wurde mit einer Lösung folgender Zusammensetzung mit einem Haarpinsel benetzt:

0,8 g $\text{IrCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (51 % Ir)

6,2 ml 1-Butanol

0,4 ml 37 %ige Salzsäure

Die benetzte Anode wurde 15 Minuten bei 250 °C getrocknet und anschließend in einem Ofen bei 450 °C 20 bis 30 Minuten getempert. Diese Maßnahme wurde sechsmal wiederholt, wobei die Temperung nur nach jedem zweiten Schritt nach erfolgter Benetzung und Trocknung durchgeführt wurde. Auf der Platinzwischen-schicht der Titanelektrode wurde dabei ein Elektrodenüberzug erzeugt, der ca. 200 mg Iridium enthielt.

Mit dieser Anode wurde eine Natriumdichro-

matlösung in eine chromsäurehaltige Lösung umgewandelt. Während der Versuchsdauer von 250 Tagen stellte sich eine konstant bleibende Zellspannung von 3,8 V ein, was zeigt, daß keine Passivierung der Anode eingetreten ist und somit die elektrokatalytisch aktive Schicht während der gesamten Versuchszeit voll funktionsfähig war.

Beispiel 3

In diesem Beispiel wurde eine formstabile Titananode eingesetzt, deren elektrokatalytisch aktive Schicht ausschließlich aus einer galvanisch aus der Schmelze abgeschiedene Platinschicht bestand. Die Platinschichtdicke betrug 2,5 µm.

Mit dieser Anode wurde wie im Beispiel 1 und 2 eine Natriumdichromatlösung unter identischen Bedingungen in eine chromsäurehaltige Lösung umgewandelt.

Während der Versuchsdauer von 361 Tagen stellte sich eine konstant bleibende Zellspannung von 4,8 V ein. Es ist somit keine Passivierung der Anode eingetreten. Der Vergleich zu Beispiel 2 zeigt jedoch, daß die Anode des Beispiels 3 eine deutlich höhere Sauerstoffspannung hat.

Ansprüche

1. Formstabile Anoden, bestehend aus
 - a) einem elektrisch leitfähigen Ventilmaterial
 - b) einer leitfähigen Zwischenschicht und
 - c) einem Elektrodenüberzug aus einer elektrokatalytisch aktiven Substanz,
 dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht aus einem oder mehreren Edelmetallen und/oder Edelmetalllegierungen besteht, die durch galvanische Abscheidung aus edelmetallsalzhaltigen Schmelzen auf das Ventilmaterial aufgebracht wurde.
2. Formstabile Anoden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht aus Platin und/oder Iridium und/oder einer Platin-Iridium-Legierung besteht.
3. Formstabile Anoden nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke der Zwischenschicht 1,5 bis 5 µm beträgt.
4. Formstabile Anoden nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Ventilmaterial aus Titan, Tantal, Niob, Zirkonium oder deren Legierungen besteht.
5. Formstabile Anoden nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrodenüberzug aus einem oder mehreren Oxiden der Platinmetalle besteht.
6. Formstabile Anoden nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrodenüberzug aus einem Platinoxid und/oder Iridium-

oxid besteht.

7. Verfahren zur Herstellung von Alkalidichromaten und Chromsäure durch Elektrolyse von Alkalimonochromat-oder Alkalidichromatlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß eine formstabile Anode gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 eingesetzt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5