(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 397 579 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
21.12.2011 Patentblatt 2011/51

(51) Int Cl.:
C25B 11/04 *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **11170272.6**

(22) Anmeldetag: **17.06.2011**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(30) Priorität: **21.06.2010 DE 102010030293**

(71) Anmelder: **Bayer MaterialScience AG**
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
- **Chen, Ruiyong**
  66125 Saarbrücken (DE)
- **Trieu, Vinh**
  66130 Saarbrücken (DE)
- **Natter, Harald**
  66117 Saarbrücken (DE)
- **Hempelmann, Rolf**
  66386 St. Ingbert (DE)
- **Bulan, Andreas**
  40764 Langenfeld (DE)
- **Kintrup, Jürgen**
  51373 Leverkusen (DE)
- **Weber, Rainer**
  51519 Odenthal (DE)

(54) **Elektrode für die elektrolytische Chlorgewinnung**

(57) Es wird eine Elektrode, mindestens bestehend aus einem elektrisch leitenden Substrat auf Basis eines Ventilmetalls und einer elektrokatalytisch aktiven Beschichtung mit bis zu 50 Mol-% eines Edelmetalloxids oder Edelmetalloxidgemischs und mindestens 50 Mol-% Titanoxid beschrieben, bei der die Beschichtung einen bestimmten Mindeststrukturanteil von Anatasstruktur aufweist.

EP 2 397 579 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung geht aus von bekannten Elektroden, mindestens bestehend aus einem elektrisch leitenden Substrat auf Basis eines Ventilmetalls und einer elektrokatalytisch aktiven Beschichtung eines Edelmetalloxids oder Edelmetalloxidgemischs und Titanoxid.

[0002] Zur Chlorgewinnung werden nach dem Stand der Technik Elektrodenbeschichtungen verwendet, welche aus Ruthenium-Titanoxid-Mischungen bestehen (z.B. dimensionally stable anodes, DSA^{TM}). Die Zusammensetzung der Beschichtung, d. h. das Verhältnis von Ruthenium zu Titanoxid, ist der entscheidende Faktor, der über die elektrokatalytische Aktivität entscheidet. Kommerzielle DSA^{TM} bestehen aus 30 mol-% RuO_2 und 70 mol-% TiO_2 Wie in J. Electrochem, Soc. 124, 500 (1977) beschrieben setzt sich die Beschichtung aus einer Hauptphase bestehend aus einem TiO_2 Rutheniumoxid Mischkristall mit Rutilstruktur und aus Nebenphasen mit reinem Rutheniumoxid und einer reinen Anatasphase zusammen. US 3 562 008 beschreibt eine Beschichtung aus überwiegend amorphem Titanoxid mit kristallinem Edelmetalloxid oder Edelmetall. Weiterhin können, wie in Russ. J. Electrochem, 38, 657 (2002) und Mat. Chem. and Phys. 22, 203 (1989) beschrieben, hydratisiertes Rutheniumoxid neben amorphen, hydratisierten Oxidphasen vorliegen. Die Druckschriften Electrochimica Acta 40, 817 (1995) und Electrochimica Acta 48, 1885 (2003) zeigen, dass RuO_2-TiO_2-Beschichtunge welche mittels eines thermischen Zersetzungsverfahrens hergestellt wurden, ein Produkt ergeben, welches eine strukturelle kurzreichweitige Ordnung besitzt. Diese heterogen aufgebauten Schichten enthalten Mikrocluster aus RuO_2-und TiO_2-Domänen welche statistisch in der Schicht verteilt sind. Die elektronische Leitfähigkeit dieser Schichten kann mit der Perkolationstheorie (Journal of Solid State Chemistry 52, 22 (1984)) beschrieben werden. Die Theorie erklärt die Leitfähigkeit von sehr fein verteilten und leitfähigen Partikeln (RuO_2 Domänen) in einer isolierenden Matrix aus TiO_2-Domänen Hiernach werden die elektronischen Eigenschaften durch die Homogenität des Mischoxids bestimmt. Eine Aktivitätssteigerung und eine Verbesserung der Lebensdauer der Beschichtung kann nur erreicht werden, indem es gelingt die aktive Komponente RuO_2 auf molekularer Skala homogen zu verteilen. Eine derartige Verteilung von RuO_2 in einer TiO_2-Matrix kann, wie in Journal of Sol-Gel Science and Technology 29, 81 (2004) und Colloids and Surface A 157, 269 (1999) beschrieben, durch die Verwendung eines Sol-Gel-Verfahrens erreicht werden. Hierbei erfolgt die Verteilung der Komponenten auf molekularer Ebene durch die Hydrolyse von geeigneten Precursorsubstanzen. Die Vorteile des Sol-Gel-Verfahrens sind:

1. Die Umsetzung bei niedrigen Temperaturen erlaubt die Herstellung von sehr kleinen Nanostrukturen.

2. Durch die Hydrolyse der Edukte entstehen homogen und auf molekularer Ebene verteilte Produkte (RuO_2-TiO_2 die durch chemische Wechselwirkungen (z.B. Bindungen) gebildet werden Durch die homogene Verteilung der resultierenden Oxide in der Elektrodenbeschichtung entstehen elektronische Leitungspfade, die für eine optimale Stromführung sorgen.

[0003] Im Gegensatz zu Beschichtungen, welche mittels thermischer Zersetzung von labilen Edukten hergestellt wurden, zeigen durch das Sol-Gel-Verfahren hergestellte Schichten bessere elektronische und mechanische Eigenschaften, die auf der Homogenität des Mischprozesses beruhen. Dadurch wird zusätzlich eine höhere Stabilität der Schichten erreicht. Wie in Journal of Electroanalytical Chemistry 579, 67 (2005) beschrieben, zeigen Proben, welche mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellt wurden, dass die Impedanz der Proben bei der Chlorentwicklung weniger ansteigt als bei Proben, welche mittels thermischer Zersetzung hergestellt wurden Diese Beobachtung lässt auf eine höhere Aktivität der mittels Sol-Gel-Verfahren hergestellten Proben schließen. Ein Nachteil der Sol-Gel Route ist die eingeschränkte Möglichkeit zur Variation der Phasenzusammensetzung in der binären RuO_2TiO_2-Schich Durch Variation des pH-Wertes, der Eduktzusammensetzung und der Sintertemperatur ist es möglich, die Phasenzusammensetzung in geringem Umfang zu steuern. Diese Möglichkeiten werden in Materials Chemistry and Physics 110, 256 (2008), Journal of the European Ceramic Society 27, 2369 (2007), Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 60, 699 (2000), Chem. Mater. 12, 923 (2000) und J. Sol-Gel. Sci, Techn 39, 211 (2006) beschrieben. Das Phasenbildungsverhalten zwischen RuO_2-TiO_2 wird in Journal of the Electrochemical Society 124, 500 (1977) beschrieben. TiO_2 tritt in zwei polymorphen Phasen, Rutil und Anatas, auf. Während Anatas bei niedrigen Temperaturen stabil ist, tritt Rutil nur bei hohen Temperaturen auf. Die Phasen können durch thermische Behandlung ineinander überfuhrt werden. Eine weitere Möglichkeit der Umwandlung ist der Zusatz einer zweiten Komponente in Form einer Dotierung. Diese Dotierung lagert sich an die TiO_2-Struktur an und beeinflusst dadurch die Koordination, welche zur Ausbildung einer homogenen Rutil- bzw Anatasphase fuhrt. Durch die sehr gute Gitterpassung von tetragonalem RuO_2 zu tetragonalem TiO_2 (Rutil) ist dessen Bildung bevorzugt. Aus diesem Grund zeigen konventionelle Beschichtungen einen Hauptbestandteil bestehend aus einer festen Mischung von RuO_2/TiO_2 mit entsprechender tetragonaler Struktur. Abhängig vom Herstellungsverfahren können bei Schichten mit einem RuO_2-Gehalt von 20-40 mol-% geringe Anteile an Anatasphase vorliegen Die thermodynamische Stabilität der Struktur, d. h. das Bindungsverhalten der MO_6-Oktaeder von Ru und Ti, hängt von der freien Oberflächenenergie der Nanopartikel ab, welche durch die Oberflächenchemie (Oxid-und Hydrox-

idbildung, Wasseradsorption) beeinflusst wird (Nano Letter 5, 1261 (2005)). Im Allgemeinen führt die thermisch induzierte Kristallisation von amorphen Phasen unter oxidierenden Bedingungen zu einer Beschichtungsstruktur mit einer hauptanteiligen Rutilphase.

[0004] Dieser Prozess wird durch die Sauerstoffoberflächenadsorption hervorgerufen. Bisher sind keine elektrokatalytisch aktiven Beschichtungssysteme mit einem Hauptanteil an Anatasphase bekannt.

[0005] Überraschenderweise wurde festgestellt, dass Beschichtungen mit einem erhöhten Anatasanteil im Vergleich zu rutilstrukturbasierenden Schichten eine erhöhte elektrokatalytische Aktivität für die Chlorentwicklung zeigen. Aus diesem Grund war es die Aufgabe dieser Erfindung elektrokatalytisch aktive Beschichtungen mit einem Hauptanteil an Anatasphase herzustellen.

[0006] Die Erfindung betrifft die Herstellung einer Elektrodenbeschichtung zur elektrolytischen Chlorgewinnung, welche aus einer Edelmetalloxidkomponente und einem Titanoxid mit Anatas-Rutil-Gemisch mit einem bestimmten Mindestanatasanteil.

[0007] Eine besondere Elektrode ist dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung einen Anteil an Anatasstruktur aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass jeweils nach Abzug eines linearen Untergrunds die Peakhöhe des intensivsten Anatas-Reflexes (Reflex (101)) im Röntgendiffraktogramm (Strahlung $Cu_{\kappa\alpha}$) mindestens 60% der Höhe des intensivsten Rutil-Reflexes (Reflex (110)) im Röntgendiffraktogramm aufweist. Die gezielte Einstellung der Zusammensetzung und die Beeinflussung der Mikrostruktur von der Elektrodenbeschichtung wird beispielsweise durch einen zweistufigen Prozess erreicht. Hierbei wird eine thermisch stabilisierte und amorphe Eduktphase, welche in einem Sol-Gel-Prozess erzeugt wird zuerst in einer Solvothermalbehandlung und anschließend mit einer thermischen Nachbehandlung kristallisiert.

[0008] Unter einem Material mit Anatasstruktur wird hier vereinfacht ein Material mit einer Struktur vom Typ der Anatasstruktur verstanden.

[0009] Unter einer Solvothermalbehandlung im Sinne der Erfindung versteht man eine Behandlung bei gegenüber der Umgebungsdruck erhöhtem Druck und gegenüber Raumtemperatur erhöhter Temperatur.

[0010] Im Gegensatz zum Stand der Technik wird durch die beschriebene Prozessführung eine Beschichtung mit einem höheren Anatasanteil erreicht, welcher zur direkten Effizienzsteigerung bei der Chlorgewinnung führt.

[0011] Hierzu hat sich zur Kristallisation einer amorphen Eduktmischung ein Solvothermalverfahren mit einer Prozesstemperatur von höchstens 250°C, bevorzugt 100 bis 250 °C und einem Prozessdruck von 1 bis 10 MPa als geeignet erwiesen.

[0012] Gegenstand der Erfindung ist eine Elektrode, mindestens bestehend aus einem elektrisch leitenden Substrat auf Basis eines Ventilmetalls, insbesondere eines Metalls der Reihe Titan, Tantal, Niob oder einer Legierung dieser Metalle, mit einem Hauptbestandteil an Titan, Tantal oder Niob und einer elektrokatalytisch aktiven Beschichtung mit bis zu 40 Mol-% eines Edelmetalloxids oder Edelmetalloxidgemischs und mindestens 6 Mol-% Titanoxid, dadurch gekennzeichnet, die Beschichtung einen Mindestanteil an Oxiden mit Anatasstruktur aufweist, der bestimmt ist durch das Verhältnis der Signalhöhe des intensivsten Anatas-Reflexes (101) im Röntgendiffraktogramm (Strahlung CuKα) zur Signalhöhe des intensivsten Rutil-Reflexes (110) jeweils nach Abzug eines linearen Untergrunds im gleichen Diffraktogramm, wobei das Verhältnis einen Wert von mindestens 0,6 bevorzugt mindestens 1 aufweist.

[0013] Bevorzugt ist eine Elektrode, die dadurch gekennzeichnet ist, dass als Edelmetalloxid ein Oxid eines oder mehrerer Metalle aus der Gruppe Ruthenium, Iridium, Platin, Gold, Rhodium, Palladium, Silber, Rhenium ausgewählt ist. Besonders bevorzugt sind als Edelmetalloxid Oxide des Rutheniums oder Iridiums.

[0014] Bevorzugt weist die elektrokatalytisch aktive Schicht 10 bis 50 Mol-% des Edelmetalloxids oder Edelmetalloxidgemischs, besonders bevorzugt 15 bis 50 Mol-%, auf.

[0015] Der Anteil der Titanoxidkomponente beträgt in einer bevorzugten Ausführung der Elektrode 50 bis 90 Mol-%, insbesondere bevorzugt 50 bis 85 Mol-%.

[0016] Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrode mit einer elektrokatalytisch aktiven Beschichtung auf einem elektrisch leitenden Substrat, insbesondere einer zuvor beschriebenen neuen Elektrode, mit den Schritten:

[0017] Lösen von Edelmetallsalzen, insbesondere Edelmetallchloriden, in einem wässrigen Lösungsmittel, Hinzufügung einer löslichen Titanverbindung, insbesondere von $Ti(iOPr)_4$ in organischer und/oder wässriger Lösung, Vermischen der Lösung, Hydrolysieren der Salze mittels Wasser und/oder wäßrigen Säuren, insbesondere Essigsäure, Propionsäure, HCl oder HNO_3, Aufbringen der Lösung auf ein elektrisch leitendes Substrat in einer oder mehreren Stufen, Entfernung des Lösungsmittels, thermisches Nachbehandeln der gebildeten Schicht bei der Temperatur von höchstens 250°C, bevorzugt 100 bis 250 °C und bei einem Druck von 10 bis 100 bar (1 bis 10 MPa) in Gegenwart von Wasserdampf und gegebenenfalls von niederen Alkoholen und anschließendes Kalzinieren der gebildeten Schicht in Gegenwart von Sauerstoff enthaltenden Gasen bei einer Temperatur von mehr als 300 °C , bevorzugt 400 bis 600 °C, besonders bevorzugt 450 °C bis 550 °C.

[0018] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können beispielsweise elektrokatalytisch aktive Schichten, bestehend aus einer 15-40 mol-%igen Edelmetallkomponente (z.B. RuO_2 oder RuO_2/IrO_2-Mischungen) und einer TiO_2-Phas mit einer hauptanteiligen Anatasstruktur hergestellt werden.

[0019] Ein Hauptanteil an Anatas-Struktur liegt vor, wenn jeweils nach Abzug eines linearen Untergrunds die Höhe des intensivsten Reflexes der Anatasstruktur (Re-

flex (101)) im Röntgendiffraktogramm dividiert durch die Höhe des intensivsten Reflexes der Rutil-Struktur (Reflex (110)) einen Wert von größer oder gleich 0,6 aufweist.

[0020] Die Beschichtungslösungen werden beispielsweise über ein Sol-Gel-Verfahren erhalten, wobei als Precursorsalze bevorzugt Chloride, Nitrate, Alkoxide oder Acetylacetonate der vorgenannten Edelmetalle eingesetzt werden, welche in einem Lösungsmittel aus der Reihe der C_1 bis C_8-Alkohole, insbesondere Methanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol oder t-Butanol unter Rührung und Ultraschallbehandlung gelöst werden. Zur Vermeidung von spontanen Hydrolysen und Kondensationen zwischen den Edukten werden Komplexbildner wie Acetylaceton oder 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon zugesetzt. Zur Hydrolyse und Kondensation der Precursoren werden Wasser und/oder Säuren wie Essigsäure, Propionsäure, HC1 oder HNO_3 zugesetzt. Die auf diese Weise hergestellte Beschichtungslösung dient zur Beschichtung von elektronisch leitfähigen Materialien wie z.B. Titan, Tantal und Niob oder deren Legierungen. Diese Materialien können in unterschiedlichen Geometrien z. B: Blechen; Drähten oder Netzen vorliegen Eine mechanische, chemische oder elektrochemische Behandlung der Substrate ist gegebenenfalls erforderlich, um die eventuell vorhandenen Oxidschichten zu entfernen und um eine mechanische Haftfestigkeit der Beschichtung durch Vergrößerung der Substratoberfläche zu erreichen. Zum Auftrag der Beschichtungslösung können Verfahren wie Auftropfen, Spin-coating, Sprühen, Tauchen oder Pinselauftrag benutzt werden. Die daraus resultierende Schicht wird luftgetrocknet und anschließend bei 100 - 250°C thermisch stabilisiert. Dickere Schichten können durch mehrmalige Wiederholung der bisher beschriebenen Schritte erhalten werden. Nach der thermischen Stabilisierung zeigen die Beschichtungen eine amorphe Struktur, welche durch das erfindungsgemäße Verfahren kristallisiert wird.

[0021] Das Solvothermalverfahren wird beispielsweise in einem Stahlzylinder, der dicht verschlossen und erhitzt werden kann, durchgeführt. Der notwendige Prozessdruck wird dabei durch eine verdampfbare Flüssigkeit erreicht, welche sich in einem Tefloneinsatz im Inneren des Stahlzylinders befindet. Die Probe selbst hängt oder liegt in einem Glasgefäß, welches im Teflon-einsatz steht. Der Prozessdruck kann über die Flüssigkeitsmenge und über die applizierte Temperatur eingestellt werden. Als Flüssigkeiten können Wasser, Lösungsmittel oder verdünnte Sol-Lösungen verwendet werden Der geschlossene Stahlzylinder wird beispielsweise mit einer Steigerung von 10°/min für eine Dauer von 3-24 Stunden auf 150 - 200°C erhitzt. Hierbei entsteht ein Druck von 1-10 MPa im Inneren des Stahlzylinders. Nach dem Abkühlen der beschichteten Probe auf Raumtemperatur findet eine thermische Nachbehandlung für 1-2 Stunden bei mehr als 300°C bevorzugt 400 bis 600 °C, bevorzugt bei 450 °C bis 550°C statt.

[0022] Anschließend können elektrochemische Tests (z B cyclische Voltammetrie) zur Charakterisierung der Chlorentwicklung mit Hilfe der entstandenen Elektrode durchgeführt werden.

[0023] Es wurde bei solchen Tests festgestellt, dass durch die thermische Nachbehandlung eine deutliche Verbesserung der Leistungsfähigkeit solcher Elektroden gegenüber bekannten Elektroden erreicht wird. Wie die Ausführungsbeispiele zeigen, besitzen die Proben mit solvothermaler Vorbehandlung im Vergleich zu rein thermisch behandelten Proben eine deutlich höhere elektrokatalytische Aktivität.

[0024] Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Elektrode als Anode in Elektrolyseuren für die Elektrolyse von (wässrigen) Natriumchlorid- oder Chlorwasserstoff-Lösungen zur elektrochemischen Herstellung von Chlor.

[0025] Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Elektrolyseur zur Elektrolyse von Natriumchlorid oder Chlorwasserstoff enthaltenden Lösungen, dadurch gekennzeichnet, dass als Anode eine erfindungsgemäße Elektrode vorgesehen ist.

[0026] Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele veranschaulicht, welche die Erfindung jedoch keinesfalls beschränken.

[0027] Figur 1 zeigt ein Röntgendiffraktogramm der solvothermal vorbehandelten Probe aus Beispiel 1

[0028] Hierin bedeuten:

A: Reflex (101) der Phase vom Anatas-Strukturtyp

R: Reflexe (110) der Phase vom Rutil-Strukturtyp

Beispiele

Beispiel 1

[0029] Titanscheiben mit einem Durchmesser von 15 mm (Dicke: 2 mm) werden sandgestrahlt und anschließend in 10%-iger Oxalsäure bei 80°C für 2 Stunden geätzt. Danach werden die Plättchen aus der Säure genommen und mit 2-Propanol gewaschen. Der Trocknungsprozess erfolgt im Stickstoffstrom. Zur Herstellung der ersten Komponente (Lösung A) der Sol-Lösung werden 168,5 mg $RuCl_3.xH_2O$(36% Ru) in 6 ml 2-Propanol gelöst und für 12 Stunden gerührt. Lösung B wird aus 333,1 µl $Ti(i\text{-}OPr)_4$ und 561,5 µ 4-Hydroxy-4-methyl-2pentanon, das zuvor in 7,52 ml 2-Propanol gelöst wurde, hergestellt. Zur Homogenisierung wird 30 Minuten gerührt. Lösungen A und B werden unter Ultraschall vereinigt. Hierbei entsteht eine transparente Lösung. Zur Hydrolyse werden danach 12,9 µl Essigsäure und 27 µl entionisiertes Wasser zugesetzt. Die daraus resultierende Mischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Bevor diese Mischung als Beschichtungslösung eingesetzt werden kann, wird diese mit 26,67 ml 2-Propanol verdünnt. 50 µl dieser Lösung werden auf die oben beschriebenen Titanplättchen aufgetropft und danach an Luft getrocknet. Dieser Vorgang wird 24 mal wiederholt,

wobei nach jedem vierten Auftrag eine thermische Stabilisierung bei 200°C für 10 Minuten erfolgt. Hieraus resultiert eine amorphe Beschichtung mit einer chemischen Zusammensetzung von 40 mol-% RuO_2 und 60 mol-% TiO_2. Dies entspricht einer Rutheniumbeladung von 10.3 g/m^2. Die solvothermale Behandlung erfolgt in dem oben beschriebenen Stahlautoklaven mit einem 250 ml Tefloneinsatz, welcher mit 30 ml Beschichtungslösung (37,5 mMol) gefüllt ist. Die beschichtete Probe wird in ein Glasgefäß gelegt, welches in den Tefloneinsatz gestellt wird. Der verschlossene Autoklav wird mit einer Heizrate von 10°C/min auf 150°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 24 Stunden belassen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das beschichtete Substrat 1 Stunde bei 450°C in Luft thermisch nachbehandelt. Die Kontrollprobe ohne solvothermale Vorbehandlung wird nur eine Stunde bei 450°C in Luft thermisch behandelt. Die Phasenanalyse erfolgt mittels Röntgendiffraktometrie. Fig. 1 zeigt das Röntgendiffraktogramm einer Probe mit solvothermaler Vorbehandlung. Man erkennt, dass in der Beschichtung vorwiegend ein Anatasstrukturanteil vorliegt. Nach Abzug eines linearen Untergrunds beträgt das Verhältnis der Höhe des intensivsten Reflexes der Anatasstruktur (Reflex (101)) im Röntgendiffraktogramm zur Höhe des intensivsten Reflexes der Rutil-Struktur (Reflex (110)) 3,96. Ohne solvothermale Vorbehandlung tritt nur die Rutilphase auf. Die elektrokatalytische Aktivität für die Chlorentwicklung wurde mittels Chronoamperometrie untersucht (Referenzelektrode: Ag/AgCl, 3.5 mo1/1 NaCl, pH: 3, T: 25°C). Es wurde eine Stromdichte von 1 kA/m^2 angelegt und das Potential bestimmt. Für die solvothermal vorbehandelte Probe ergibt sich ein Potential von 1,18 V und für die rein thermisch behandelte Probe ein Potential von 1,32 V.

Beispiel 2

[0030] Die Titansubstrate werden wie in Beispiel 1 beschrieben behandelt. Zur Herstellung der ersten Komponente (Lösung A) der Sol-Lösung werden 105,3 mg $RuCl_3H_2O$ (36% Ru) in 488 ml 2-Propanol gelöst und für 12 Stunden gerührt. Lösung B wird aus 333,1 $Ti(i\text{-}OPr)_4$ und 561,5 µ1 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon, das zuvor in 7,52 ml 2-Propanol gelöst wurde, hergestellt. Zur Homogenisierung wird 30 Minuten gerührt. Lösungen A und B werden unter Ultraschall vereinigt. Hierbei entsteht eine transparente Lösung. Zur Hydrolyse werden danach 12,9 µ1 Essigsäure und 27 µ1 entionisiertes Wasser zugesetzt. Die daraus resultierende Mischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Bevor diese Mischung als Beschichtungslösung eingesetzt werden kann, wird diese mit 26.67 ml 2-Propanol verdünnt. 50 µ1 dieser Lösung werden auf die oben beschriebenen Titanplättchen aufgetropft und danach an Luft getrocknet. Dieser Vorgang wird 24 mal wiederholt wobei nach jedem vierten Auftrag eine thermische Stabilisierung bei 100°C für 10 Minuten erfolgt. Hieraus resultiert eine amorphe Beschichtung mit einer chemischen Zusammensetzung von 25 mol-% RuO_2 und 75 mol-% TiO_2. Dies entspricht einer Rutheniumbeladung von 6,4 g/m^2. Die solvothermale Vorbehandlung und die thermische Nachbehandlung werden wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Die Kontrollprobe ohne solvothermale Vorbehandlung wird nur eine Stunde bei 450°C in Luft thermisch behandelt. Die Phasenanalyse erfolgt mittels Röntgendiffraktometrie.

[0031] Aus dem Röntgendiffraktogramm einer Probe ohne solvothermale Vorbehandlung erkennt man, dass eine Rutil-Anatas-Strukturmischung mit einem überwiegenden Rutilanteil vorliegt. Nach Abzug eines linearen Untergrunds beträgt das Verhältnis der Höhe des intensivsten Reflexes der Anatasstruktur (Reflex (101)) im Röntgendiffraktogramm zur Höhe des intensivsten Reflexes der Rutil-Struktur (Reflex (110)) 0.18. Aus dem Röntgendiffraktogramm einer Probe mit solvothermaler Vorbehandlung erkennt man, dass in der Beschichtung vorwiegend ein Anatasstrukturanteil auftritt. Nach Abzug eines linearen Untergrunds beträgt das Verhältnis der Höhe des intensivsten Reflexes der Anatasstruktur (Reflex (101)) im Röntgendiffraktogramm zur Höhe des intensivsten Reflexes der Rutil-Struktur (Reflex (110)) 1,81. Die elektrokatalytische Aktivität für die Chlorentwicklung wurde mittels Chronoamperometrie untersucht (Referenzelektrode: Ag/AgC1, 3,5 mol/1 NaC1, pH: 3, T: 25°C). Es wurde eine Stromdichte von 1 kA/m^2 angelegt und das Potential bestimmt Für die solvothermal vorbehandelte Probe ergibt sich ein Potential von 1,23 V und für die rein thermisch behandelte Probe ein Potential von 1,42 V.

Beispiel 3

[0032] Die Titansubstrate werden wie in Beispiel 1 beschrieben behandelt. Zur Herstellung der ersten Komponente (Lösung A) der Sol-Lösung werden 105,3 mg $RuC1_3$-xH_20 (36% Ru) in 4.88 ml 2-Propanol gelöst und für 12 Stunden Lösung B wird aus 333.1 $Ti(i\text{-}OPr)_4$ und 561.5 µ1 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanon, das zuvor in 7,52 ml 2-Propanol gelöst wurde hergestellt. Zur Homogenisierung wird 30 Minuten gerührt .Lösungen A und B werden unter Ultraschall vereinigt. Hierbei entsteht eine transparente Lösung. Zur Hydrolyse werden 12,9 µ1 Essigsäure und 27 µ1 entionisiertes Wasser zugesetzt. Die daraus resultierende Mischung wird 12 Stunden bei Rumtemperatur gerührt. Bevor diese Mischung als Beschichtungslösung eingesetzt werden kann, wird diese mit 26,67 ml 2-Propanol verdünnt. 50 µ1 dieser Lösung werden auf die oben beschriebenen Titanplättchen aufgetropft und danach an Luft getrocknet. Dieser Vorgang wird 24 mal wiederholt, wobei nach jedem vierten Auftrag eine thermische Stabilisierung bei 250°C für 10 Minuten erfolgt. Hieraus resultiert eine amorphe Beschichtung mit einer chemischen Zusammensetzung von 25 mol-% RuO_2 und 75 mol-% TiO_2. Dies entspricht einer Rutheniumbeladung von 6,4 g/m^2. Die solvothermale Behandlung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben, in einem Stah-

lautoklaven mit einem 250 ml Tefloneinsatz, welcher mit 30 ml Beschichtungslösung (37,5 mMol) gefüllt ist. Die beschichtete Probe wird in ein Glasgefäß gelegt, welches in den Tefloneinsatz gestellt wird. Der verschlossene Autoklav mit einer Heizrate von 10°C/min. auf 150°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 24 Stunden belassen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das beschichtete Substrat eine Stunde bei 450°C in Luft thermisch nachbehandelt. Die Kontrollprobe ohne solvothermale Vorbehandlung wird nur eine Stunde bei 450°C in Luft thermisch behandelt. Die Phasenanalyse erfolgt mittels Röntgendiffraktometrie. Aus dem Röntgendiffraktogramm einer Probe ohne solvothermale Vorbehandlung erkennt man, dass nur eine Rutilphase vorliegt. Aus dem Röntgendiffraktogramm der Probe mit solvothermaler Vorbehandlung erkennt man, dass in der Beschichtung ein Anatasstrukturanteil neben dem Rutilanteil auftritt. Nach Abzug eines linearen Untergrunds beträgt das Verhältnis der Höhe des intensivsten Reflexes der Anatasstruktur (Reflex (101)) im Röntgendiffraktogramm zur Höhe des intensivsten Reflexes der Rutil-Struktur (Reflex (110)) 0,21.

[0033] Die elektrokatalytische Aktivität für die Chlorentwicklung wurde mittels Chronoamperometrie untersucht (Referenzelektrode: Ag/AgCl, 3,5 mol/l NaC1, pH: 3, T: 25°C). Es wurde eine Stromdichte von 1 kA/m^2 angelegt und das Potential bestimmt. Für die solvothermal vorbehandelte Probe ergibt sich ein Potential von 1,32 V und für die rein thermisch behandelte Probe ein Potential von 1,41 V.

Beispiel 4

[0034] Die Titansubstrate werden wie in Beispiel 1 beschrieben behandelt. Zur Herstellung der ersten Komponente (Lösung A) der Sol-Lösung werden 63,2 mg $RuC1_3$-xH_20 (36% Ru) in 1,26 ml 2-Propanol gelöst und für 12 Stunden gerührt. Lösung B wird aus 377,5 ml Ti $(i\text{-}OPr)_4$ und 561,5 µ1 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanon, das zuvor in 11,1 ml 2-Propanol gelöst wurde, hergestellt. Zur Homogenisierung wird 30 Minuten gerührt. Lösungen A und B werden unter Ultraschall vereinigt. Hierbei entsteht eine transparente Lösung. Zur Hydrolyse werden danach 12,9 µ1 Essigsäure und 27 µ1 entionisiertes Wasser zugesetzt. Die daraus resultierende Mischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Bevor diese Mischung als Beschichtungslösung eingesetzt wird, wird diese mit 26,67 ml 2-Propanol verdünnt. 50 µ1 dieser Lösung werden auf die oben beschriebenen Titanplättchen aufgetropft und danach an Luft getrocknet. Dieser Vorgang wird 8 mal wiederholt, wobei nach jeder Auftragung eine thermische Stabilisierung bei 200°C für 10 Minuten erfolgt. Hieraus resultiert eine amorphe Beschichtung mit einer chemischen Zusammensetzung von 15 mol-% RuO_2 und 85 mol-% TiO_2. Dies entspricht einer Rutheniumbeladung von 3.86 g/m^2. Die solvothermale Behandlung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben in einem Stahlautoklaven mit einem 250 ml Tefloneinsatz, welcher mit 30 ml Beschichtungslösung (37,5 mMol) gefüllt ist. Die beschichtete Probe wird in ein Glasgefäß gelegt, welches in den Tefloneinsatz gestellt wird. Der verschlossene Autoklav wird mit einer Heizrate von 10°C/min auf 150°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 3 Stunden belassen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das beschichtete Substrat jeweils 10 Minuten bei 250, 300, 350, 400 und 450°C in Luft thermisch nachbehandelt. Aus dem Röntgendiffraktogramm der Probe erkennt man, dass eine Rutil/Anatas-Mischung mit einem hohen Anteil an Rutilphase vorliegt. Nach Abzug eines linearen Untergrunds beträgt das Verhältnis der Höhe des intensivsten Reflexes der Anatasstruktur (Reflex (101)) im Röntgendiffraktogramm zur Höhe des intensivsten Reflexes der Rutil-Struktur (Reflex (110)) 0,10. Die elektrokatalytische Aktivität für die Chlorentwicklung wurde mittels Chronoamperometrie untersucht (Referenzelektrode: Ag/AgCl, 3.5 mol/1 NaCl, pH: 3, T: 25°C) Es wurde eine Stromdichte von 1 kA/m^2 angelegt und das Potential bestimmt. Es wurde ein Potential von 1.27 V ermittelt.

Patentansprüche

1. Elektrode, mindestens bestehend aus einem elektrisch leitenden Substrat auf Basis eines Ventilmetalls, insbesondere eines Metalls der Reihe Titan, Tantal, Niob oder einer Legierung dieser Metalle, mit einem Hauptbestandteil an Titan, Tantal oder Niob und einer elektrokatalytisch aktiven Beschichtung mit bis zu 50 Mol-% eines Edelmetalloxids oder Edelmetalloxidgemischs und mindestens 50 Mol-% Titanoxid, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung einen Mindestanteil an Oxiden mit Anatasstruktur aufweist, der bestimmt ist durch das Verhältnis der Signalhöhe des intensivsten Anatas-Reflexes (101) im Röntgendiffraktogramm (Strahlung $Cu_{K\alpha}$) zur Signalhöhe des intensivsten Rutil-Reflexes (110) jeweils nach Abzug eines linearen Untergrunds im gleichen Diffraktogramm, wobei das Verhältnis einen Wert von mindestens 0,6, bevorzugt mindestens 1 aufweist.

2. Elektrode gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Edelmetalloxid ein Oxid eines oder mehrerer Metalle aus der Gruppe Ruthenium, Iridium, Platin, Gold, Rhodium, Palladium, Silber, Rhenium, bevorzugt ein Oxid des Rutheniums oder Iridiums ausgewählt ist.

3. Elektrode gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrokatalytisch aktive Schicht 10 bis 50 Mol-% des Edelmetalloxids oder Edelmetalloxidgemischs, bevorzugt 15 bis 50 Mol-%, aufweist.

4. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **da-**

durch gekennzeichnet, dass der Anteil der Titanoxidkomponente 50 bis 90 Mol-%, bevorzugt 50 bis 85 Mol-%, beträgt.

5. Verfahren zur Herstellung einer Elektrode mit einer elektrokatalytisch aktiven Beschichtung auf einem elektrisch leitenden Substrat, insbesondere einer Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 4, durch Lösen von Edelmetallsalzen, in einem insbesondere organischen Lösungsmittel, Hinzufügung einer löslichen Titanverbindung, insbesondere von $Ti(iOPr)_4$ in organischer und/oder wässriger Lösung, Vermischen der Lösung, Hydrolysieren der Salze mittels Wasser und/oder wäßrigen Säuren, insbesondere Essigsäure, Propionsäure, HCl oder HNO_3, Aufbringen der Lösung auf ein elektrisch leitendes Substrat in einer oder mehreren Stufen, Entfernung des Lösungsmittels, thermisches Nachbehandeln der gebildeten Schicht bei der Temperatur von höchstens 250°C, bevorzugt 100 bis 250 °C und bei einem Druck von 10 bis 100 bar (1 bis 10 MPa) in Gegenwart von Wasserdampf und gegebenenfalls von niederen Alkoholen und anschließendes Kalzinieren der gebildeten Schicht in Gegenwart von Sauerstoff enthaltenden Gasen bei einer Temperatur von mehr als 300 °C , bevorzugt 400 bis 600 °C, besonders bevorzugt 450 °C bis 550 °C.

6. Verfahren nach Anspruch 5 **dadurch gekennzeichnet, dass** als Edelmetallsalze Chloride, Nitrate, Alkoxide oder Acetylacetonate der Edelmetalle, insbesondere Edelmetallchloride eingesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** als organische Lösungsmittel für das Edelmetallsalz und/oder die lösliche Titanverbindung ein Lösungsmittel aus der Reihe der C_1- bis C_8-Alkohole, insbesondere Methanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol oder t-Butanol verwendet wird.

8. Elektrode erhalten aus einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7.

9. Elektrolyseur zur Elektrolyse von Natriumchlorid oder Chlorwasserstoff enthaltenden Lösungen, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Anode eine Elektrode gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 8 vorgesehen ist.

10. Verwendung der Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 8 als Anode in Elektrolyseuren für die Natriumchlorid- oder Chlorwasserstoffelektrolyse zur elektrochemischen Herstellung von Chlor.

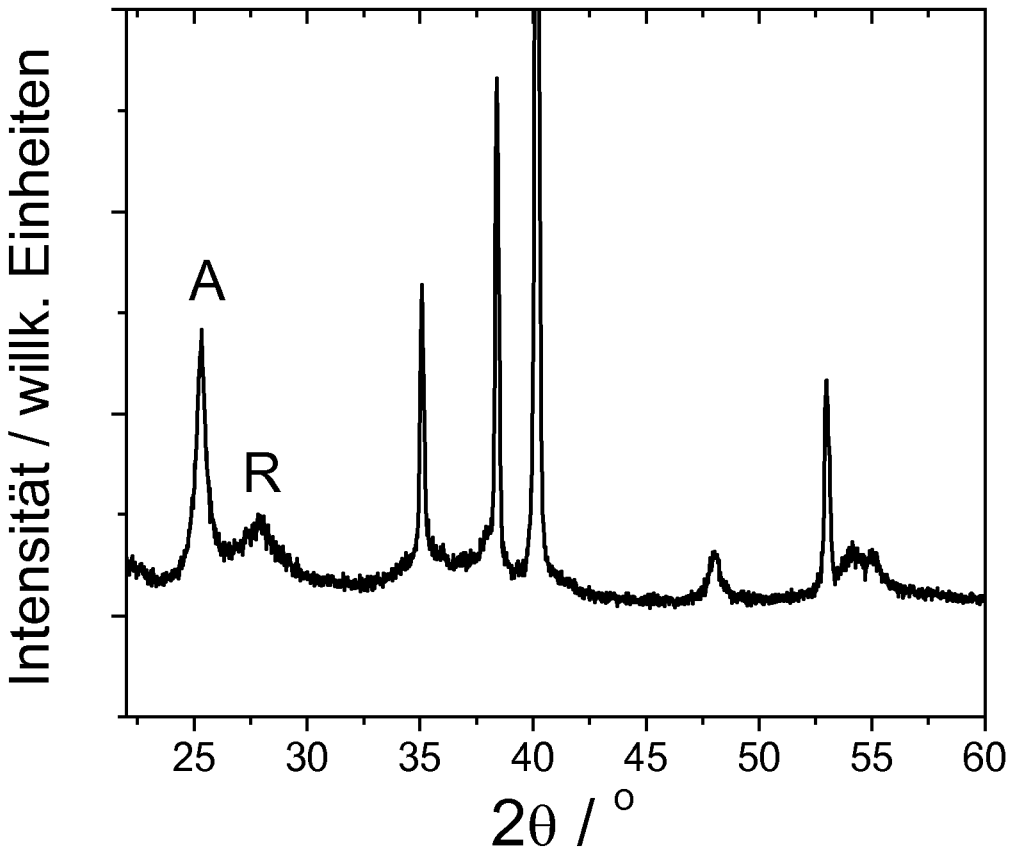

Fig. 1

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 11 17 0272

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 0 135 475 A1 (ELTECH SYSTEMS CORPORATION) 27. März 1985 (1985-03-27) * Seite 11 - Seite 12; Beispiel 3 * -----	1-4,8	INV. C25B11/04
X	DATABASE CHEMABS CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 7. Oktober 1974 (1974-10-07), Veselovskaya, i. e.: "Electrochemical behavior of a ruthenium oxide anode at different ratios of ruthenium and titanium oxides", XP002658217, Database accession no. 81:85175 * Zusammenfassung * -----	1-4,8-10	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)

C25B

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	5. Oktober 2011	Pipoli, Tiziana

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

6

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 11 17 0272

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05-10-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0135475 A1	27-03-1985	WO 8500838 A1	28-02-1985
		EP 0153356 A1	04-09-1985
		JP 6089470 B	09-11-1994

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 3562008 A **[0002]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **RUSS.** *J. Electrochem,* 2002, vol. 38, 657 **[0002]**
- *Mat. Chem. and Phys.,* 1989, vol. 22, 203 **[0002]**
- *Die Druckschriften Electrochimica Acta,* 1995, vol. 40, 817 **[0002]**
- *Electrochimica Acta,* 2003, vol. 48, 1885 **[0002]**
- *Journal of Solid State Chemistry,* 1984, vol. 52, 22 **[0002]**
- *Journal of Sol-Gel Science and Technology,* 2004, vol. 29, 81 **[0002]**
- *Colloids and Surface A,* 1999, vol. 157, 269 **[0002]**
- *Journal of Electroanalytical Chemistry,* 2005, vol. 579, 67 **[0003]**
- *Materials Chemistry and Physics,* 2008, vol. 110, 256 **[0003]**
- *Journal of the European Ceramic Society,* 2007, vol. 27, 2369 **[0003]**
- *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,* 2000, vol. 60, 699 **[0003]**
- *Chem. Mater.,* 2000, vol. 12, 923 **[0003]**
- *J. Sol-Gel. Sci, Techn,* 2006, vol. 39, 211 **[0003]**
- *Journal of the Electrochemical Society,* 1977, vol. 124, 500 **[0003]**
- *Nano Letter,* 2005, vol. 5, 1261 **[0003]**