

(19)



(11)

EP 2 447 395 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

02.05.2012 Patentblatt 2012/18

(51) Int Cl.:

C25B 11/06 *(2006.01)*

C25B 1/26 *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **11186428.6**

(22) Anmeldetag: **25.10.2011**

(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: **28.10.2010 DE 102010043085**

(71) Anmelder: **Bayer MaterialScience AG**

51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

• **Bulan, Andreas**

40764 Langenfeld (DE)

• **Kintrup, Jürgen**

51373 Leverkusen (DE)

• **Weber, Rainer**

51519 Odenthal (DE)

• **Chen, Ruiyong**

76187 Karlsruhe (DE)

• **Trieu, Vinh**

66130 Saarbrücken (DE)

• **Natter, Harald**

66117 Saarbrücken (DE)

• **Hempelmann, Rolf**

66386 St. Ingbert (DE)

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

(57) Es wird eine Elektrode mindestens bestehend aus einem elektrisch leitenden Substrat und einer katalytisch aktiven Beschichtung beschrieben, bei der die katalytische aktive Schicht auf zwei katalytisch aktiven Komponenten basiert, die mindestens Iridium, Ruthenium oder Titan als Metalloxid oder Mischoxid oder Mischungen der genannten Oxide enthält, wobei der Ge-

samtgehalt an Ruthenium bezogen auf die Summe der Elemente Iridium, Ruthenium und Titan, 10 bis 28 Mol-% beträgt, und dass mindestens eine Basisschicht vorgesehen ist, die auf dem elektrisch leitenden Träger aufgebracht ist und die für wässrige Elektrolyte undurchlässig ist.

EP 2 447 395 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung geht aus von bekannten Edelmetallkatalysatoren enthaltenden Elektroden für die elektrolytische Herstellung von Chlor. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorbeschichtung für Elektroden zur verbesserten Chlorgewinnung, welche auf eine elektrisch leitfähiges Trägermaterial aufgebracht wird und neue aus dem Verfahren erhältliche Elektroden. Die Beschichtung besteht insbesondere aus einer dichten und rissfreien Basisschicht und einer hochporösen Deckschicht. Basis- und Deckschicht bestehen beispielsweise aus Mischoxiden, welche auf Ti, Ru oder Ir und einem oder mehreren Dotierelementen der Übergangsmetallreihe basieren. Beide Schichten werden mittels eines modifizierten Sol-Gel Verfahrens mit anschließender thermischer Behandlung auf einen elektrisch leitenden Träger aufgebracht.

[0002] Die industrielle Chlorherstellung erfolgt über die elektrolytische Zersetzung von Natriumchlorid oder Salzsäurelösungen Als Alternative zum früher angewendeten Amalgamverfahren werden heute ausschließlich das Diaphragma- und das Ionenaustauschermembranverfahren angewandt. Der größte Kostenfaktor bei der Chlorherstellung ist die elektrische Energie. Der Energieverbrauch zur Herstellung einer Tonne Chlor beträgt bei der Chloralkalielektrolyse (Membranverfahren) typischerweise etwa 2500 kWh. Die beiden anderen genannten Verfahren sind noch weitaus energieintensiver. Um die Kosten bei der Chlorherstellung zu senken werden durch das Design der Zellen ohmsche Widerstände, die an Membranen, im Elektrolyten und an den Elektroden auftreten, stark reduziert. Um den Energieverbrauch weiter zu reduzieren, werden Katalysatoren auf die Elektroden aufgebracht, welche die Zersetzungsspannung bei der Elektrolyse reduzieren. Die Überspannung für den Ladungsübergang an der Anode hängt bei der Chlorentwicklung stark vom Material, von der Morphologie der Oberfläche und von der Herstellungsmethode des Katalysators ab. Moderne Anoden basieren gewöhnlich auf Streckmetalltafeln als Träger, welche aus Titan, Nickel, Tantal oder Zirkon gefertigt werden. Auf die Oberfläche dieser Träger werden gewöhnlich Oxide oder Oxidgemische aus Elementen der Platingruppe aufgebracht. Hierbei hat sich gezeigt, dass Rutheniumdioxid (RuO_2) ein stabiler Katalysator für die Chlorentwicklung ist. Ein entscheidender Nachteil von RuO_2 als elektrokatalytisch aktivem Material ist die schlechte Langzeitstabilität daraus gefertigter bekannter Elektrodenbeschichtungen durch Auflösung der Katalysatorbeschichtung bei der Elektrolyse. Hierdurch nimmt die katalytische Aktivität der Anode im Gebrauch ständig ab. Zur Stabilisierung der aktiven Rutheniumkomponente verwendet man bei der Chloralkalielektrolyse beispielweise eine Mischung aus RuO_2 und Titandioxid. Bedingt durch die gleiche Kristallstruktur bildet sich aus RuO_2 und TiO_2 eine feste Lösung, welche den chemischen Angriff und den Austrag von RuO_2 verhindert. Dieser Effekt wird in dem Patent US 3

632 498 beschrieben. Die Autoren von US 3 562 008 finden im Vergleich zu einer unbeschichteten Pt-Anode für eine mit RuO_2 - TiO_2 -beschichtete Anode mit einem Gehalt von 50 mol-% Ruthenium eine reduzierte Zellspannung für die Chlorabscheidung und eine verbesserte Beständigkeit.

[0003] Der Einfluss der Verwendung von verschiedenen Materialien und Beschichtungsmorphologien auf die elektrokatalytische Effektivität der Chlorabscheidung ist in verschiedenen Schriften beschrieben, wobei die Effekte nicht immer vollständig voneinander getrennt werden können.

[0004] Die DE 40 32 417 A1 beschreibt eine RuO_2 - TiO_2 -Beschichtung mit einer Gradientenstruktur. Hierbei verringert sich der Rutheniumgehalt zur Anodenoberfläche hin in der Schicht von 40 auf 20 mol-%. Die anodische Oxidation soll damit fast ausschließlich an der Grenzfläche zum Elektrolyten stattfinden und so eine standzeitvermindernde Volumenerosion vermeiden.

[0005] EP 0 867 527 A1 beschreibt die Herstellung eines ternären Oxidgemisches aus TiO_2 , RuO_2 und IrO_2 für unterschiedliche Elektrodenanwendungen mit einem von der ersten aufgetragenen Schicht zur Oberfläche hin zunehmendem Gradienten des Verhältnisses der Metalloxide der Edelmetalle zum Oxid des Ventilmaterials von 13 auf 100 mol-% zur äußersten aufgetragenen Schicht. Da die oberste Schicht nur aus Edelmetalloxiden besteht, sind zumindest im Fall der Chlorherstellung die bereits genannten Nachteile reiner Edelmetalloxide, insbesondere die unzureichende Langzeitstabilität, zu erwarten.

[0006] Eine verbesserte Performance der Chlorabscheidung wird in US 4 517 068 durch eine Kombination von TiO_2 RuO_2 mit Palladiumoxid erreicht.

[0007] T.A.F. Lassali et al. (Electrochimica Acta 39, 1545 (1994)) finden für einen Ersatz von TiO_2 durch PtO_x eine drastische Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Fläche und dadurch eine Steigerung der elektrokatalytischen Aktivität. Die Autoren beschreiben eine Schichtzusammensetzung von $\text{Ru}_{0.3}\text{Pt}_x\text{Ti}_{0.7-x}\text{O}_2$. Die Katalysatorschicht wird durch thermische Zersetzung von Metallsalzen (z.B. Metallhalogeniden) hergestellt. Nachteilig sind der hohe Aufwand für die Gewinnung des Edelmetalls Platin. Ferner kann eine chemische Instabilität Pt-haltiger Beschichtungen (Auslösung von Platin in Form von Hexachloroplatinat-Lösungen) die Lebensdauer der Beschichtung verringern und so eine technische Anwendung erschweren.

[0008] Ebenfalls durch thermische Zersetzung von verschiedenen Metallsalzen wird in WO 2006/028443 A1 die Herstellung von palladiumhaltigen Katalysatormischoxidschichten beschrieben, welche neben Ru und Iridiumoxiden auch Antimon, Zinn und Tantal als Dotierelemente enthalten können. Hier konnte eine Absenkung der Überspannung für die Chlorentwicklung um 100 mV verglichen mit undotierten Schichten erhalten werden.

[0009] Weiterhin sind aus folgenden Druckschriften thermische Zersetzungsverfahren zur Herstellung von

dotierten und undotierten Katalysatorschichten bekannt, welche als eine einzelne Schicht auf ein metallisches Substrat aufgebracht werden: J. Electrochem. Soc. 129 1689 (1982), Electrochimica Acta 42, 3525 (1997), J. Alloys and Compounds 261, 176 (1997).

[0010] S. Trasatti, Electrochim. Acta, 36, 225 (1991) und G.R.P. Malpass et al, Electrochim. Acta, 52, 936 (2006) beschreiben die typischen Morphologien der elektrokatalytisch aktiven Oxid-Beschichtungen, die durch die konventionelle thermische Zersetzungsmethode hergestellt wurden. Defekte in der Oxid-Beschichtung wie Risse, Poren, Löcher und Korngrenzen bieten dem Elektrolyt hoch zugängliche innere katalytisch aktive Plätze an und erhöhen daher die scheinbare elektrokatalytische Aktivität für die Chlorbildungsreaktion.

[0011] Andererseits können die Elektrolyte durch die Defekte der elektrokatalytisch aktiven Oxid-Schicht bis zum Titan-Substrat durchdringen und dieses angreifen, was eine Ablösung der elektrokatalytisch aktiven Oxid-schicht bewirkt und weiterhin das Wachstum einer elektrisch isolierenden Titanoxid Zwischenschicht zwischen dem metallischen Trägermaterial und der aktiven Oxid-schicht fördert, was anschließend in erhöhten Ohm'schen Verlusten und der Deaktivierung der Anode resultiert, wie von L.M. Da Silva, et al., J. Electroanal. Chem. 532, 141 (2002) beschrieben wird.

[0012] Unterschiedliche Strategien wurden entwickelt, um die Passivierung des Trägermaterials, verursacht durch Kontakt mit in der Elektrolyse eingesetzten Elektrolyten, beispielsweise wässriger Lösungen von Natriumchlorid oder Chlorwasserstoff bei der Chlorherstellung, zu vermeiden.

[0013] Wie in EP 0046449 A1, beschrieben werden üblicherweise sehr viele Beschichtungsauftrags/Sinterungszyklen angewandt, um die Schichtdicke zu vergrößern und die Lebensdauer der Beschichtung zu erhöhen. Die Risse und Poren der zuletzt aufgetragenen Beschichtungsschicht werden dabei beim jeweils nächsten Beschichtungsauftrag zumindest teilweise mit der Beschichtungslösung aufgefüllt. Die Anzahl der innenliegenden Defekte wird dabei mit jedem weiteren Auftragszyklus vermindert.

[0014] Ein Nachteil dieser Methode ist in der großen Zahl der erforderlichen Auftragszyklen mit hohem Materialverbrauch zu sehen. Ein weiterer Nachteil ist, dass dabei wegen der geringeren Defektzahl die elektrochemisch aktive Fläche und damit die elektrokatalytische Aktivität sinkt, verbunden mit einem erhöhten Verbrauch elektrischer Energie in der Elektrolyse. Ferner kann die verglichen mit dem Trägermaterial geringere elektrische Leitfähigkeit bei zu großen Schichtdicken zu erhöhten Ohm'schen Verlusten und zu erhöhten Zellspannungen in der Elektrolyse führen.

[0015] Um die Bildung von elektrisch nicht oder schlecht leitenden Titanoxid-Zwischenschichten zu vermeiden, wurde das Konzept einer Zwischenschicht, die sich auf dem Ventilmaterial Träger und unterhalb der elektrokatalytisch aktiven äußeren Schicht befindet, entwick-

kelt. Eine solche Zwischenschicht kann auch mit den Begriffen Unterschicht, Barrierschicht, Schutzschicht oder Basisschicht beschrieben werden und die äußere Schicht kann auch als Deckschicht bezeichnet werden.

[0016] Eine Möglichkeit einer Basisschicht ist die Aufbringung von metallischem Platin, wie sie beispielsweise für den kathodischen Korrosionsschutz von Titan in Hayfield, Precious Metal Review 27(1) 1983_2-8 beschrieben ist. Nachteilig für eine Anwendung in der Chlorherstellung sind insbesondere die chemische Instabilität (Bildung von Hexachloroplatinat-Lösungen), der hohe Aufwand für die Gewinnung des Edelmetalls Platin.

[0017] In anderen Schriften wird die Herstellung elektrochemisch stabilerer Edelmetall-freier Zwischenschichten über thermische Zersetzung, Plasmastrahl oder Plasmasprühen beschrieben. In US 3 882 002 wird als Schutzschicht Antimon dotiertes Zinnoxid auf das Ventilmaterial-Substrat aufgebracht mit einer äußeren Edelmetallschicht. US 3 950 240 beschreibt eine Anode mit Niobdotiertem Zinnoxid als Zwischenschicht und eine Deckschicht aus Rutheniumoxid. US 7 211 177 B2 beschreibt eine Zwischenschicht aus Titancarbid oder Titanborid für die Elektrolyse von Salzsäure.

[0018] Nachteil aller genannten Zwischenschichten sind eine nicht optimale Haftung zwischen der Schutzschicht mit dem Trägermaterial und der Zwischenschicht mit der elektrokatalytisch aktiven Deckschicht.

[0019] Die Vergrößerung der Oberfläche Rutheniumoxid-basierter Elektroden-schichten wurde von Y. Takasu (Electrochimica Acta 45, 4135 (2000)) untersucht, wobei fünf unterschiedliche Methoden, (1) der Zusatz von Natriumcarbonat zu einer alkoholischen Tauchlösung für tauchbeschichtete RuO₂-Ti-Elektroden, (2) die Herstellung von RuO₂-MO_x (M: Dotiermetall) durch Tauchbeschichtung, (3) die Herstellung von RuO₂-RO_x (R: Seltenerd-Element) Schichten auf Titan-Elektroden durch Tauchbeschichtung gefolgt von chemischer Auflösung des Seltenerdoxids durch Säure, (4) der Zusatz von Ammoniumhydrogencarbonat-Salz als Katalysator im Sol-Gel-Prozess zur Herstellung ultrafeiner RuO₂ Teilchen sowie (5) die Umwandlung von RuO₂ in eine H_xRuO_y Schichtstruktur, eingesetzt wurden.

[0020] Die Charakterisierung der Oberflächenstruktur erfolgte dabei elektrochemisch durch Bestimmung der cyclovoltammetrischen Ladung an den hergestellten Elektroden. Für Mischoxid-Elektroden des Typs RuO₂-TiO₂ liegt die cyclovoltammetrische Ladung bei 12 mC/cm² und für RuO₂-SnO₂ bei 13 mC/cm². Die höchsten cyclovoltammetrischen Ladungen wurden für die Systeme RuO₂-VO_x (162 mC/cm²), RuO₂-MoO₃ (120 mC/cm²), RuO₂-CaO (130 mC/cm²) erhalten, jedoch werden so in der Regel keine homogenen Mischoxide mehr erhalten sondern ein heterogenes Gemisch unterschiedlicher Oxide, mit den oben bereits erwähnten Nachteilen für reines RuO₂ als Katalysator für die Chlorerzeugung. Diese Nachteile weisen auch Coatingzusammensetzungen auf, die nach den oben genannten Methoden (1), (3), (4) und (5) erhalten wurden. Anwen-

dungsbeispiele für die Anwendung der Coatings für die Chlorherstellung sind nicht beschrieben.

[0021] Die bisher vorgestellten Verfahren ermöglichen die Herstellung von Katalysatorschichten mit einem typischen Edelmetallgehalt zwischen 20 und 50 mol-%. Da Edelmetallsalze und das Edelmetall selbst sehr aufwändig in vielen Prozessschritten gewonnen werden müssen, ist der technische Aufwand für einen Einsatz in großindustrielle Verfahren sehr hoch und limitiert die Nutzung.

[0022] Es konnte gezeigt werden, dass im einfachen $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ -System mit dem teilweisen Ersatz von RuO_2 durch Übergangsmetalloxide (Ce, Nb, Sn, V, Cr, Mn, Co, Sb, Zr, Mo, W, Ta) eine Reduktion des Rutheniumgehalts möglich ist. Zusätzlich kann durch die Kombination verschiedener Übergangsmetalloxide durch einen synergetischen Effekt eine Verbesserung der Aktivität, Selektivität und Stabilität erreicht werden. Experimentelle Daten sind von S.V. Evdokimov et al. in Russian Journal of Electrochemistry 38, 657 (2002) beschrieben. Durch den Zusatz von 10 mol-% CrNbO_4 konnte der RuO_2 Gehalt im Standardsystem $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ von 70 auf 30 mol-% gesenkt werden. Die elektrokatalytische Aktivität ist hierbei vergleichbar mit dem Standardsystem.

[0023] US 3 776 834 beschreibt, dass die Überspannung für die Chlorabscheidung bezüglich des Systems 33.3 mol% RuO_2 -66.7 mol% TiO_2 um 40 mV durch Verwendung des ternären Systems 19 mol% RuO_2 , 13 mol% SnO_2 , 68 mol% TiO_2 erreicht werden, indem das RuO_2 teilweise durch SnO_2 ersetzt wurde. Durch den Einsatz von Dotierelementen kann auch die chemische Korrosionsbeständigkeit gesteigert werden. US 4 039 409 und US 3 948 751 beschreiben die Herstellung von dotierten Katalysatorschichten, indem das Salz eines Dotierelements mit thermisch instabilen Ru-Salzen gemischt wird und in einem Auftragsverfahren direkt auf Titan aufgebracht wird. Durch die abschließende thermische Behandlung entsteht eine dotierte Katalysatorschicht. Die Zusammensetzung in der Schicht kann durch die Salzmenge des Dotierelements kontrolliert werden. Diese Technik ist ausführlich in Y. E. Roginskaya et al., Electrochimica Acta 40, 817 (1995) beschrieben. Nachteilig sind die so erhaltenen sehr inhomogenen Mikrostrukturen mit einer Beschichtung, die sich aus mehreren Komponenten zusammensetzt. Diese Beobachtungen werden auch in US 4 668 531 beschrieben. Bei Temperaturen oberhalb von 500°C entsteht eine dichte und elektrisch isolierende TiO_2 -Schicht zwischen der Katalysatorschicht und dem Träger. Solche Zwischenschichten bewirken eine Verschlechterung der Elektrodenperformance. Dieser Zusammenhang wird in WO 2008/046784 A1 beschrieben.

[0024] Es hat sich gezeigt, dass die Sol-Gel Technik eine sehr gute Alternative zur thermischen Zersetzung von Edelmetallsalzen darstellt. Hierbei können gezielt Mischoxide durch die kontrollierte Hydrolyse und Kondensation von Vorläuferverbindungen hergestellt werden.

[0025] Gemäß der CN 1900368 A1 werden in ein Anodencoating bestehend aus RuO_2 und einem hohen Gehalt an CeO_2 Dotierungen von Sn-, Ir-, Mn-, und Cobaltoxid mittels eines Sol-Gel Prozesses eingebracht. Die Autoren beobachten in den dotierten ternären oder quaternären Beschichtungen (mit 45 mol-% RuO_2) eine erhöhte Aktivität für die Chlorentwicklung bezüglich des binären $\text{RuO}_2/\text{CeO}_2$ -Systems. Wie in V. V. Panic et al., Colloids and Surfaces A 157, 269 (1999) beschrieben zeigen Katalysatorbeschichtungen, welche mittels Sol-Gel Technik hergestellt wurden im Vergleich mit konventionell hergestellten Schichten (thermische Salzzersetzung) eine erhöhte Stabilität und Lebensdauer. Auch berichten Y. Zeng et al., Ceramics International 33, 1087 (2007), dass bei $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-TiO}_2$ Katalysatorschichten, welche mittels Sol-Gel Technik hergestellt wurden eine erhöhte Aktivität aufgrund der reduzierten Teilchengröße beobachtet wird.

[0026] Die bekannte Sol-Gel Technik zeigt aber noch einen besonderen Nachteil bezüglich der Löslichkeit von anorganischen Salzen und Alkoxiden in organischen Lösungsmitteln. Um eine ausreichende Löslichkeit zu erhalten, ist eine Modifikation mit starken Säuren und eine Ultraschallbehandlung notwendig. Diese Prozeduren verlängern drastisch den Herstellungsprozess. Einige dieser so hergestellten Beschichtungslösungen haben eine geringe Beständigkeit, da die weniger löslichen Bestandteile (besonders bei hohen Konzentrationen) vorzeitig wieder ausfallen. Diese Lösungen können nicht gelagert werden und führen im Extremfall zu inhomogenen Beschichtungen der Elektroden.

[0027] Es wurde nach neuen Coatings und zugehörigen Präparationsverfahren gesucht, welche die oben beschriebenen Nachteile der Coatings - eines hohen Edelmetallgehalts, unzureichender Selektivität und Stabilität und mangelnder elektrischer Leitfähigkeit - und des Herstellverfahrens nicht zeigen.

[0028] Aus den beschriebenen Gründen war es Aufgabe dieser Erfindung unter Vermeidung der oben genannten Nachteile basierend auf dem Sol-Gel Prozess ein einfaches und vielseitig einsetzbares Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorschicht für Elektroden, insbesondere für Anoden für die Chlorherstellung zu entwickeln. Diese Schicht besteht aus einer elektrokatalytisch aktiven Komponente und einer Stabilisierung, welche eine Langzeitstabilität gewährleisten soll. Weiterhin sollen die Anoden im Vergleich zum Stand der Technik eine Absenkung der Chlorüberspannung und die Verminderung des Edelmetallgehalts aufweisen.

[0029] Gegenstand der Erfindung ist eine neue Elektrode mindestens bestehend aus einem elektrisch leitenden Substrat und einer katalytisch aktiven Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytische aktive Schicht auf zwei katalytisch aktiven Komponenten basiert, die mindestens Iridium, Ruthenium oder Titan als Metalloxid oder Mischoxid oder Mischungen der genannten Oxide enthält, wobei der Gesamtgehalt an Ruthenium und/oder Iridium bezogen auf die Summe der Ele-

mente Iridium, Ruthenium und Titan, mindestens 10 Mol-%, bevorzugt 10 bis 28 Mol-% beträgt, bevorzugt 10 bis 20 Mol-%, und dass mindestens eine oxidische Basisschicht vorgesehen ist, die auf dem elektrisch leitenden Träger aufgebracht ist und die für wässrige Elektrolyte, die NaCl und/oder NaOH oder HCl umfassen, undurchlässig ist.

[0030] Das elektrisch leitende Substrat basiert bevorzugt auf einem Ventilmaterial, insbesondere bevorzugt auf einem Metall der Reihe Titan, Tantal, Niob und Nickel oder einer Legierung dieser Metalle mit einem Hauptbestandteil an Titan, Tantal oder Niob.

[0031] Die neue Katalysatorbeschichtung zur Chlor-entwicklung besteht beispielsweise aus einer aktiven Edelmetallkomponente, vorzugsweise RuO₂ oder RuO₂/IrO₂ mit einem Gehalt von 10 - 20 mol-% berechnet auf die Gesamtmetalloxidmenge, einer Komponente zur Stabilisierung (vorzugsweise TiO₂) und einer Dotierung in Form eines Übergangsmetalloxids (vorzugsweise Zinn, Lanthan, Vanadium, Zirkonium, Chrom, Molybdän). Die Konzentration der Dotierung beträgt insbesondere 5 bis 15 mol-%.

[0032] Bevorzugt ist eine neue Elektrode, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die Basisschicht in Bezug auf wässrige Chlorwasserstofflösung, Natriumchlorid- oder Natriumhydroxidlösung undurchlässig ist. Das ist z.B. der Fall, wenn in einem cyclovoltammetrischen Experiment (in 3,5 molarer wässriger Kochsalzlösung bei pH=3 oder in 0,5 molarer Salzsäure, Raumtemperatur, Ag/AgCl-Referenzelektrode, Scanbereich 0.2 to 1.0 V (vs. Ag/AgCl).) die cyclovoltammetrische kapazitive Ladung (q_a) durch Integration des anodischen Zweigs des Cyclovoltammogramms in einem Potential-Scangeschwindigkeitsbereich von 5 mV/s bis 200 mV/s bestimmt immer kleiner ist als 10 mC/cm², bevorzugt kleiner ist als 5 mC/cm² und besonders bevorzugt kleiner als 2 mC/cm².

[0033] Besonders bevorzugt ist eine Ausführung der Elektrode, bei der zusätzlich eine Deckschicht vorgesehen ist, die eine cyclovoltammetrische kapazitive Ladung (q_a) aufweist, die größer als die der Basisschicht ist. Bevorzugt beträgt die cyclovoltammetrische kapazitive Ladung der Deckschicht (q_a) mindestens 10 mC/cm², besonders bevorzugt mindestens 20 mC/cm².

[0034] Die Basisschicht weist insbesondere eine Flächenbeladung (als Oxid) von 0,1 bis 20 g/m², bevorzugt 0,5 bis 10 g/m² auf, die Deckschicht insbesondere eine Flächenbeladung (als Oxid) von mindestens 2 g/m², bevorzugt mindestens 5 g/m² auf.

[0035] Bevorzugt ist eine neue Elektrode, bei der die Beladung (Flächengewicht) der Deckschicht wenigstens 2 g/m², bevorzugt wenigstens 5 g/m² beträgt. Eine besondere Ausführungsform der neuen Elektrode ist dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht, in einem Querschnitt durch die Schichtdicke betrachtet, ein sich veränderndes Mengenverhältnis von Iridium zu Titan und/oder Ruthenium zur Titan-Komponente aufweist.

[0036] Bei einer bevorzugten Variante der neuen Elektrode nimmt das Verhältnis von Iridium zu Titan und/oder

Ruthenium zu Titan in der Deckschicht in einem Querschnitt durch die Schichtdicke betrachtet von der Außenseite in Richtung des elektrisch leitenden Trägers hin ab.

[0037] Als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der Edelmetalloxid- und Stabilisierungskomponente (z.B. TiO₂) des Anodencoatings werden Chloride, Nitrate, Alkoxide, Acetylacetonate bevorzugt verwendet. Als Vorläufersalze zur Herstellung der Edelmetallkomponente werden bevorzugt Rutheniumacetylacetonate, Iridiumacetylacetonate oder Iridiumacetate verwendet. TiO₂ ist beispielsweise aus Titanisopropoxid oder Titanbutoxid zugänglich. Die Dotierungen werden insbesondere bevorzugt über die Vorläufersalze Vanadiumacetylacetonat, Vanadiumtetrabutoxid, Zirkon- n-Propoxid, Zirkonnitrat, Molybdänacetat, Zinnacetat, Zinnisopropoxid, Lanthanacetylacetonat, Lanthannitrat eingebracht.

[0038] Eine weitere bevorzugte Ausführung der neuen Elektrode ist dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht die Komponenten der katalytisch aktiven Schicht aufweist und zusätzlich porenbildende Verbindungen, insbesondere Verbindungen des Lanthans, insbesondere Lanthanoxid oder Polymere, insbesondere Polyvinylpyrrolidon enthält.

[0039] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der neuen Elektrode ist die Basisschicht elektrisch leitfähig und weist eine Leitfähigkeit von mindestens 10 S/m bevorzugt mindestens 1000 S/m, besonders bevorzugt mindestens 10000 S/m auf.

[0040] Es wurde neben dem oben beschriebenen Elektrodenaufbau noch eine weitere neue Elektrode gefunden, die weiterer Gegenstand der Erfindung ist, und mindestens besteht aus einem elektrisch leitenden Substrat und einer katalytisch aktiven Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytische aktive Schicht auf zwei katalytisch aktiven Komponenten basiert, die mindestens Iridium, Ruthenium oder Titan als Metalloxid oder Mischoxid oder Mischungen der genannten Oxide enthält, wobei der Gesamtgehalt an Ruthenium und/oder Iridium bezogen auf die Summe der Elemente Iridium, Ruthenium und Titan, mindestens 10 Mol-%, bevorzugt 10 bis 28 Mol-% beträgt, bevorzugt 10 bis 20 Mol-%, und dass bis zur Hälfte des Rutheniums und/oder des Iridiums durch Vanadium, Zirkonium oder Molybdän, bevorzugt durch Vanadium ersetzt ist.

[0041] Dieser ausgewählte Aufbau kann bevorzugt mit dem Gegenstand der zuerst beschriebenen Elektrode kombiniert werden, so dass hierbei auch eine oxidische Basisschicht vorgesehen ist, die auf dem elektrisch leitenden Träger aufgebracht ist und die für wässrige Elektrolyte, die NaCl und/oder NaOH oder HCl umfassen, undurchlässig ist.

[0042] Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrode, insbesondere einer neuen zuvor beschriebenen Elektrode, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt auf einen elektrisch leitenden Träger ein oder mehrmals Sol-Gel-Beschichtungslösung enthaltend eine Lösung oder Dispersion von Metallverbindungen eines oder mehrerer

der Metalle: Ruthenium, Iridium und Titan auf den Träger insbesondere mittels Eintauchen aufgebracht und dann von Lösungsmittel befreit wird, und anschließend die getrocknete Metallverbindungs-schicht bei erhöhter Temperatur, insbesondere mindestens 350 °C, bevorzugt mindestens 400 °C, in Anwesenheit von Sauerstoff enthaltenden Gasen kalziniert wird und gegebenenfalls die Schritte: Auftragen der Lösung oder Dispersion, Trocknen und Kalzinierung ein- oder mehrfach wiederholt werden.

[0043] Bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem zur Herstellung einer Deckschicht ein- oder mehrmals eine Lösung oder Dispersion von Metallsalzen der Metalle aus der Reihe Ruthenium, Iridium und Titan auf die Basisschicht aufgebracht wird, vom Lösungsmittel befreit wird und bei erhöhter Temperatur, insbesondere mindestens 350 °C, bevorzugt mindestens 450 °C, unter Anwesenheit von Sauerstoff enthaltenden Gasen kalziniert wird.

[0044] Zur Herstellung der Basisschicht wird in einer bevorzugten Ausführung des Verfahrens nach dem Auftragen der Metallsalzlösung eine Trocknung bei erhöhter Temperatur, insbesondere mindestens 200 °C, bevorzugt mindestens 240 °C, durchgeführt.

[0045] In einer bevorzugten Variante des Verfahrens wird den Metallverbindungs-lösungen zur Herstellung der Basisschicht und/oder der Deckschicht eine niedere Carbonsäure, insbesondere Propionsäure, C₁-bis C₅-Alkohole oder Ketone oder deren Mischungen zugesetzt.

[0046] Zur Herstellung einer homogenen und stabilen Beschichtungslösung wird besonders bevorzugt das sogenannte Propionsäure-Sol-Gel Verfahren angewandt. Hierbei dient als Lösungsmittel für die oben genannten Verbindungen eine Mischung von Propionsäure mit Alkoholen (Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Butanol) in unterschiedlichen Konzentrationen. Die Auflösung der Vorläufersalze geschieht, getrennt für jedes Vorläufersalz, bei einer Temperatur oberhalb von 130°C unter Rührung. Die Dauer des Lösungsprozesses beträgt ca. 1 Stunde. Hieraus resultiert eine transparente und stabile Sol-Lösung. Die Verwendung von Propionsäure führt zur Komplexierung der eingesetzten Metallkationen und ermöglicht somit eine kontrollierte Hydrolyse.

[0047] Nach der Abkühlung werden die Lösungen der einzelnen Vorläufersalze gemischt und anschließend gerührt. Aus dieser Mischung entsteht die Beschichtungslösung zur Herstellung von elektrokatalytisch aktiven Chlorentwicklungsanoden. Diese Beschichtungslösung kann auf Substrate wie z.B. Titanbleche oder Tittannetze (z. B. Titan-Streckmetall) aufgebracht werden. Vor dem Auftrag müssen die Substrate mechanisch, chemisch oder elektrochemisch gereinigt, poliert und aufgeraut werden. Hierdurch ergibt sich eine verbesserte Haftung der Beschichtung.

[0048] Verglichen mit der konventionellen thermischen Salzzersetzung hat die Sol-Gel Methode folgende Vorteile:

- niedrige Prozesstemperatur
- Mischoxide mit kontrollierter Stöchiometrie können durch das Zusammenmischen von Solen unterschiedlicher Verbindungen leicht hergestellt werden
- große Produkthomogenität, weil die Durchmischung der Edukte auf Molekularer Ebene erfolgt
- Eine große Produktreinheit resultiert aus der vollständigen Entfernung einfacher organischer Reste durch eine finale Temperaturbehandlung
- Durch die abschließende thermische Behandlung kann Einfluss auf die Mikrostruktur (Porosität) der hergestellten Schicht genommen werden.
- Beschichtung komplexer Geometrien durch Tauch-, Spray- oder Spinncoatingverfahren Der Sol-Gel Prozess ermöglicht die Herstellung von Beschichtungslösungen bestehend aus einem oder mehreren leicht hydrolysierbaren Alkoxiden, Acetylacetonaten oder anorganischen Salzen, welche in einem Lösungsmittel (Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol) gelöst sind. Um stabile Kolloide (Sol) herzustellen, wird die Lösung säure- (Salz-, Salpeter- oder Essigsäure) oder basenkatalysiert (Ammoniak, Natronlauge) hydrolysiert. Durch die Hydrolyse entsteht ein Netzwerk von hydroxy- und oxoverbrückten Metallatomen.

[0049] Mit dieser Beschichtungslösung können nun Substrate beschichtet werden. Im nachfolgenden Trocknungsprozess wird das Sol auf dem Substrat fixiert. In einem finalen Sinterschritt werden die organischen Bestandteile entfernt und das Mischoxid kristallisiert in nanostrukturierten Teilchen. Auch die Einbringung einer Dotierung kann mittels der Sol-Gel Technik erfolgen. Diese Dotierungen können die Aktivität des Katalysators steigern und ermöglichen somit eine Reduzierung des Edelmetallgehalts.

[0050] Die Auftragung der Beschichtungslösung kann mittels Tauch-, Streich-, Tropf-, Sprüh- oder Spinnverfahren erfolgen. Anschließend wird die Schicht insbesondere bei Raumtemperatur getrocknet und dann beispielsweise bei 250°C mindestens 10 Minuten und danach bei 450°C mindestens 5 Minuten gesintert. Der finale Sinterschritt zur Stabilisierung der Schicht erfolgt beispielsweise bei 450°C für 12 bis 30 Minuten. Zur verbesserten Oxidation der Komponenten kann reiner Sauerstoff oder eine mit Sauerstoff angereicherte Atmosphäre verwendet werden. Durch eine unterschiedliche sequenzielle Wiederholung des beschriebenen Prozesses kann die Schichtdicke variiert werden. Durch diese Vorgehensweise sind auch Multilagengestaltungen zugänglich.

[0051] Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Elektrolyseur zur Elektrolyse von Natriumchlorid oder Chlorwasserstoff enthaltenden Lösungen, dadurch gekennzeichnet, dass als Anode des Elektrolyseurs eine oben beschriebene neue Elektrode vorgesehen ist.

[0052] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der oben beschriebenen neuen Elektrode als Anode in Elektrolyseuren für die Natriumchlorid- oder Chlor-

wasserstoffelektrolyse zur elektrochemischen Herstellung von Chlor.

[0053] Die Erfindung wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele und Figuren veranschaulicht, welche die Erfindung jedoch keinesfalls beschränken.

[0054] In den Figuren beschreiben:

Figur 1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche der Beschichtung aus Beispiel 6. Maßstab: a) 10 μm ,

Figur 2. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche der Beschichtung aus Beispiel 7. Maßstab: 10 μm .

Figur 3. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche der Beschichtung aus Beispiel 8. Maßstab: 10 μm

Figur 4. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche der Beschichtung aus Beispiel 9b. Maßstab: 10 μm

Figur 5. Die voltammetrische Ladung (q_a) aufgetragen als Funktion der Potential-Scangeschwindigkeit (v) für die dichte Basisschicht (durchgezogene Linie) und Riss-Struktur (gepunktete Linie) aus Beispiel 9.

Figur 6. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche der Beschichtung aus Beispiel 10. Maßstab: 10 μm .

Figur 7. Die voltammetrische Ladung (q_a) aufgetragen als Funktion der Zahl der Cyclovoltammogramme für die $\text{Ru}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ Beschichtung (durchgezogene Linie) und die $\text{Ru}_{0.4}\text{Ti}_{0.45}\text{La}_{0.15}\text{O}_2$ Beschichtung (gepunktete Linie) aus Beispiel 11. Die Cyclovoltammetrie wurde in 0.5 molarer Salzsäure bei Raumtemperatur mit einer Ag/AgCl Bezugselektrode durchgeführt. Das Potential wurde im Bereich von 0,2 bis 1,0 V (vs. Ag/AgCl) mit einer Potential-Scangeschwindigkeit von $v = 50 \text{ mV/s}$ variiert.

Figur 8. Die voltammetrische Ladung (q_a) aufgetragen als Funktion der Potential-Scangeschwindigkeit (v) für die Beschichtungen aus Beispiel 12. Die Cyclovoltammetrie wurde in 3,5 molarer Kochsalzlösung bei Raumtemperatur mit einer Ag/AgCl Bezugselektrode durchgeführt. Das Potential wurde im Bereich von 0,2 bis 1,0 V (vs. Ag/AgCl) variiert.

Beispiele

Beispiel 1

[0055] Titanplatten mit einem Durchmesser von 15 mm (Dicke 2 mm) wurden zur Reinigung und zur Aufräuhung der Oberfläche sandgestrahlt und anschließend in 10%-iger Oxalsäure bei 80°C geätzt (2 Stunden), anschließend mit Isopropanol gereinigt und im Stickstoffstrom getrocknet.

[0056] Zur Herstellung der Beschichtungslösungen wurden jeweils 99.6 mg Rutheniumacetylacetonat ($\text{Ru}(\text{acac})_3$), 207.2 μL Titanisopropoxid ($\text{Ti}(\text{i-OPr})_4$) und 13.3 mg Vanadylacetylacetonat ($\text{VO}(\text{acac})_2$) in 1.45 mL Isopropanol und 1.45 mL Propionsäure gelöst und 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die drei Lösungen gemischt und man erhielt eine homogene und transparente Lösung mit weinroter Farbe. Mit einer Mikropipette wurden 50 μL dieser Beschichtungslösung auf das Titansubstrat aufgebracht und anschließend an der Luft getrocknet. Die Schicht wurde erst 10 Minuten bei 250°C und dann 10 Minuten bei 450°C an Luft gesintert. Diese Prozeduren (Auftrag Beschichtungslösung, Trocknung, Sinterung) wurden 8 mal wiederholt. Nach dem 9. Beschichtungsschritt wurde das beschichtete Titansubstrat eine Stunde lang bei 450°C gesintert. Hieraus resultierte eine Probe der Zusammensetzung 25 mol% Ru / 70 mol% Ti / 5 mol% V bezogen auf die metallischen Bestandteile. Berechnet auf den Metallgehalt entspricht dies einer Rutheniumbeladung von 6.4 g/m². Das entspricht einer gesamten Beschichtungbeladung von 23,7 g/m² (als Summe der Oxide RuO_2 , TiO_2 , V_2O_5).

[0057] Die elektrokatalytische Aktivität für die Chlorentwicklung wurde mittels Chronoamperometrie (Bezugselektrode: Ag/AgCl, Elektrolyt: 3,5 M NaCl, pH: 3, Raumtemperatur) bestimmt. Im Experiment wurde ein stationäre Stromdichte von 1 kA/m² eingestellt. Die daraus resultierende Spannung betrug 1,17 Volt.

Beispiel 1b (Vergleichsbeispiel)

[0058] Die Titansubstrate werden analog zu Beispiel 1 vorbehandelt.

[0059] Zur Herstellung einer Beschichtung durch thermische Zersetzung wurde eine Beschichtungslösung enthaltend 2,00 g Ruthenium(III)chlorid-Hydrat (Ru-Gehalt 40,5 Gew.-%), 21,56 g n-Butanol, 0,94 g konzentrierte Salzsäure und 5,93 g Titansäuretetraäthylester $\text{Ti}(\text{O-Bu})_4$ hergestellt. Ein Teil der Beschichtungslösung wurde mittels eines Pinsels auf ein Titanplättchen aufgetragen. Dieses wurde für 10 Minuten bei 80 °C an Luft getrocknet und anschließend für 10 Minuten bei 470 °C an Luft behandelt. Dieser Vorgang (Lösungsauftrag-Trocknung, Wärmebehandlung) wurde insgesamt acht Mal durchgeführt. Anschließend wurde das Plättchen für eine Stunde bei 520 °C an Luft behandelt. Die Ruthenium-Flächenbeladung wurde aus dem Verbrauch der Be-

schichtungslösung zu 16 g/m^2 bestimmt, das entspricht einer gesamten Beschichtungsbeladung von $49,2 \text{ g/m}^2$ (als Oxide) bei einer Zusammensetzung von 31 mol-% RuO_2 und 69 mol-% TiO_2 .

[0060] Das Potential für die Chlorentwicklung (gemessen analog Beispiel 1) betrug bei dieser Probe 1,25 Volt.

Beispiel 2

[0061] Die Titansubstrate wurden analog zu Beispiel 1 vorbehandelt.

[0062] Es wurden jeweils 60 mg Rutheniumacetylacetonat ($\text{Ru}(\text{acac})_3$), $236,8 \mu\text{L}$ Titanisopropoxid ($\text{Ti}(\text{i-OPr})_4$) und $13,3 \text{ mg}$ Vanadylacetylacetonat ($\text{VO}(\text{acac})_2$) in $1,45 \text{ mL}$ Isopropanol und $1,45 \text{ mL}$ Propionsäure gelöst und anschließend 30 Minuten bei 150°C unter Rückfluss (mit Rührung) erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die drei Lösungen gemischt und man erhielt eine homogene und transparente Lösung mit weinroter Farbe. Beschichtungs- und Sinterprozesse wurden wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt.

[0063] Hieraus resultierte eine Probe der Zusammensetzung 15 mol% Ru / 80 mol% Ti / 5 mol% V bezogen auf die metallischen Bestandteile. Berechnet auf den Metallgehalt entspricht dies einer Rutheniumbeladung von $3,9 \text{ g/m}^2$. Das entspricht einer gesamten Beschichtungsbeladung von $22,7 \text{ g/m}^2$ (als Summe der Oxide RuO_2 , TiO_2 , V_2O_5).

[0064] Das Potential für die Chlorentwicklung (gemessen analog Beispiel 1) betrug bei dieser Probe 1,17 Volt.

Beispiel 3

[0065] Die Titansubstrate wurden analog zu Beispiel 1 vorbehandelt.

[0066] Es wurden jeweils $99,6 \text{ mg}$ Rutheniumacetylacetonat ($\text{Ru}(\text{acac})_3$), $207,2 \mu\text{L}$ Titanisopropoxid ($\text{Ti}(\text{i-OPr})_4$) und $22,4 \mu\text{L}$ Zirkon-n-propoxid (70 wt.-% in n-Propanol) in $1,44 \text{ mL}$ Isopropanol und $1,44 \text{ mL}$ Propionsäure gelöst und anschließend 30 Minuten bei 150°C unter Rückfluss (mit Rührung) erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die drei Lösungen gemischt und man erhielt eine homogene und transparente Lösung mit weinroter Farbe. Beschichtungs- und Sinterprozesse wurden wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt.

[0067] Hieraus resultierte eine Probe der Zusammensetzung 25 mol% Ru / 70 mol% Ti / 5 mol% Zr bezogen auf die metallischen Bestandteile. Berechnet auf den Metallgehalt entspricht dies einer Rutheniumbeladung von $6,4 \text{ g/m}^2$. Das entspricht einer gesamten Beschichtungsbeladung von $24,2 \text{ g/m}^2$ (als Summe der Oxide RuO_2 , TiO_2 , ZrO_2).

[0068] Das Potential für die Chlorentwicklung (gemessen analog Beispiel 1) betrug bei dieser Probe 1,25 Volt.

Beispiel 4

[0069] Die Titansubstrate wurden analog zu Beispiel 1 vorbehandelt.

5 [0070] Es wurden jeweils $99,6 \text{ mg}$ Rutheniumacetylacetonat ($\text{Ru}(\text{acac})_3$), $192,4 \mu\text{L}$ Titanisopropoxid ($\text{Ti}(\text{i-OPr})_4$) und $42,8 \text{ mg}$ Molybdänacetat ($\text{Mo}_2(\text{OCOCH}_3)_4$) in $1,45 \text{ mL}$ Isopropanol und $1,45 \text{ mL}$ Propionsäure und anschließend 30 Minuten bei 150°C unter Rückfluss (mit Rührung) erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die drei Lösungen gemischt und man erhielt eine homogene und transparente Lösung mit weinroter Farbe. Beschichtungs- und Sinterprozesse wurden wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt.

15 [0071] Hieraus resultierte eine Probe der Zusammensetzung 25 mol% Ru / 65 mol% Ti / 10 mol% Mo bezogen auf die metallischen Bestandteile. Berechnet auf den Metallgehalt entspricht dies einer Rutheniumbeladung von $6,4 \text{ g/m}^2$. Das entspricht einer gesamten Beschichtungsbeladung von $25,2 \text{ g/m}^2$ (als Summe der Oxide RuO_2 , TiO_2 , MoO_3).

[0072] Das Potential für die Chlorentwicklung (gemessen analog Beispiel 1) betrug bei dieser Probe 1,18 Volt.

Beispiel 5

[0073] Die Titansubstrate wurden analog zu Beispiel 1 vorbehandelt.

30 [0074] Es wurden jeweils $49,8 \text{ mg}$ Rutheniumacetylacetonat ($\text{Ru}(\text{acac})_3$), $62,3 \text{ mg}$ Iridiumacetylacetonat, $16,6 \text{ mg}$ Vanadylacetylacetonat ($\text{VO}(\text{acac})_2$), $207,6 \text{ mg}$ Zinnisopropoxidpropanol ($\text{Sn}(\text{i-OPr})_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) und $129,5 \mu\text{L}$ Titanisopropoxid ($\text{Ti}(\text{i-OPr})_4$) in $1,11 \text{ mL}$ Isopropanol und $1,11 \text{ mL}$ Propionsäure gelöst und anschließend für 30 Minuten bei 150°C unter Rückfluss (mit Rührung) erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die fünf Lösungen gemischt und man erhielt eine homogene und transparente Lösung mit weinroter Farbe.

35 [0075] Beschichtungs- und Sinterprozesse werden wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt.

[0076] Hieraus resultierte eine Probe der Zusammensetzung 10 mol-% Ru, 10 mol-% Ir, 5 mol-% V, 40 mol-% Sn, 35 mol-% Ti bezogen auf die metallischen Bestandteile. Berechnet auf den Metallgehalt entspricht dies einer Rutheniumbeladung von $3,2 \text{ g/m}^2$. Das entspricht einer gesamten Beschichtungsbeladung von $33,6 \text{ g/m}^2$ (als Summe der Oxide RuO_2 , IrO_2 , V_2O_5 , SnO_2 , TiO_2).

40 [0077] Das Potential für die Chlorentwicklung (gemessen analog Beispiel 1) betrug bei dieser Probe 1,22 Volt.

Beispiel 6

55 [0078] Die Titansubstrate wurden analog zu Beispiel 1 vorbehandelt.

[0079] Es wurden jeweils $149,4 \text{ mg}$ Rutheniumacetylacetonat ($\text{Ru}(\text{acac})_3$) und $333,1 \mu\text{L}$ Titanisopropoxid

(Ti(i-OPr)₄) in 3.25 mL Isopropanol und 3.25 mL Propionsäure gelöst und anschließend für 30 Minuten bei 150 °C unter Rückfluss (mit Rührung) erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die beiden Lösungen gemischt und man erhielt eine homogene und transparente Lösung mit weinroter Farbe

[0080] Die rissfreien und dichten Beschichtungen wurden durch Tauchbeschichtung hergestellt. Dazu wurden die Titansubstrate in die Beschichtungslösung für die Dauer von 20 Sekunden eingetaucht und anschließend senkrecht aus der Beschichtungslösung mit einer Geschwindigkeit von 167 mm pro Minute herausgezogen und anschließend an der Luft getrocknet. Die Schicht wurde erst 10 Minuten bei 250 °C und dann 5 Minuten bei 450 °C an Luft gesintert. Der Vorgang Tauchbeschichtung-Trocknung-Sinterung wurde 5 Mal wiederholt.

[0081] Hieraus resultierte eine Probe der Zusammensetzung 25 mol-% Ru, 75 mol-% Ti bezogen auf die metallischen Bestandteile. Berechnet auf den Metallgehalt entspricht dies einer Rutheniumbeladung von 0,16 g/m². Das entspricht einer gesamten Beschichtungsbeladung von 0,59 g/m² (als Summe der Oxide RuO₂, TiO₂).

[0082] Die erhaltenen Oberflächenmorphologie der hergestellten Beschichtung wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert, s. Figur 1.

Beispiel 7

[0083] Die Titansubstrate wurden analog zu Beispiel 1 vorbehandelt.

[0084] Die Beschichtungslösungen sind identisch zu Beispiel 6

[0085] Die rissfreien und dichten Beschichtungen wurden analog zu Beispiel 6 erhalten. Der Vorgang Tauchbeschichtung-Trocknung-Sinterung wurde 15 Mal wiederholt. Hieraus resultierte eine Probe der Zusammensetzung 25 mol-% Ru, 75 mol-% Ti bezogen auf die metallischen Bestandteile. Berechnet auf den Metallgehalt entspricht dies einer Rutheniumbeladung von 0,50 g/m². Das entspricht einer gesamten Beschichtungsbeladung von 1,84 g/m² (als Summe der Oxide RuO₂, TiO₂).

[0086] Die erhaltenen Oberflächenmorphologie der hergestellten Beschichtung wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert, s. Figur 2.

Beispiel 8

[0087] Die Titansubstrate wurden analog zu Beispiel 1 vorbehandelt.

[0088] Die Beschichtungslösungen wurden erhalten durch Auflösen von 421,1 mg Ruthenium(III)-Chlorid-Hydrat (RuCl₃·xH₂O, 36% Ru) in 4.62 mL Isopropanol und Rühren über Nacht (Lösung A). 1.332 mL Titanisopropoxid (Ti(i-OPr)₄) wurden einer vorgemischten Lösung aus 2,246 mL 4-Hydroxy-4-Methyl-2-Pentanone und 5 mL Isopropanol zugegeben und für 30 Minuten gerührt (Lösung B). Lösung A und Lösung B wurden mittels Ultraschallbehandlung gemischt und es wurde eine klare Lö-

sung erhalten. Anschließend wurden 25,8 µL Essigsäure und 108 µL deionisiertes Wasser zu der Lösung hinzugegeben. Die so hergestellte Lösung wurde abgedeckt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

[0089] Die rissfreien und dichten Beschichtungen wurden durch Tauchbeschichtung hergestellt. Dazu wurden die Titansubstrate in die Beschichtungslösung für die Dauer von 20 Sekunden eingetaucht und anschließend senkrecht aus der Beschichtungslösung mit einer Geschwindigkeit von 193 mm pro Minute herausgezogen und anschließend an der Luft getrocknet. Die Schicht wurde erst 30 Minuten bei 90 °C und dann 10 Minuten bei 450 °C an Luft gesintert. Der Vorgang Tauchbeschichtung-Trocknung-Sinterung wurde 6 Mal wiederholt.

[0090] Hieraus resultierte eine Probe der Zusammensetzung 25 mol-% Ru, 75 mol-% Ti bezogen auf die metallischen Bestandteile. Berechnet auf den Metallgehalt entspricht dies einer Rutheniumbeladung von 1,0 g/m². Das entspricht einer gesamten Beschichtungsbeladung von 3,69 g/m² (als Summe der Oxide RuO₂, TiO₂).

[0091] Die erhaltenen Oberflächenmorphologie der hergestellten Beschichtung wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert, s. Figur 3.

Beispiel 9

[0092] Die Titansubstrate wurden analog zu Beispiel 1 vorbehandelt.

[0093] Die Beschichtungslösungen wurden erhalten durch Auflösen von 210,6 mg Ruthenium(III)-Chlorid-Hydrat (RuCl₃·xH₂O, 36% Ru) in 4.81 mL Isopropanol und Rühren über Nacht (Lösung A). 666,1 µL Titanisopropoxid (Ti(i-OPr)₄) wurden einer vorgemischten Lösung aus 1,123 mL 4-Hydroxy-4-Methyl-2-Pentanone und 20 mL Isopropanol zugegeben und für 30 Minuten gerührt (Lösung B). Lösung A und Lösung B wurden mittels Ultraschallbehandlung gemischt und es wurde eine klare Lösung erhalten. Anschließend wurden 12,9 µL Essigsäure und 54 µL deionisiertes Wasser zu der Lösung hinzugegeben. Die so hergestellte Lösung wurde abgedeckt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

[0094] Die rissfreien und dichten Beschichtungen wurden durch Tauchbeschichtung hergestellt. Dazu wurden die Titansubstrate in die Beschichtungslösung für die Dauer von 20 Sekunden eingetaucht und anschließend senkrecht aus der Beschichtungslösung mit einer Geschwindigkeit von 193 mm pro Minute herausgezogen. Die nasse Beschichtung wurde an Luft getrocknet und für 30 Minuten bei 90 °C und dann 10 Minuten bei 450 °C an Luft gesintert. Der Vorgang Tauchbeschichtung-Trocknung-Sinterung wurde 50 Mal wiederholt, mit einer abschließenden Sinterung für 1 Stunde bei 450 °C.

[0095] Hieraus resultierte eine Probe der Zusammensetzung 25 mol-% Ru, 75 mol-% Ti bezogen auf die metallischen Bestandteile. Berechnet auf den Metallgehalt entspricht dies einer Rutheniumbeladung von 2,0 g/m². Das entspricht einer gesamten Beschichtungsbeladung von 7,38 g/m² (als Summe der Oxide RuO₂, TiO₂).

Beispiel 9b (Vergleichsbeispiel)

[0096] Zum Vergleich wurde eine Beschichtung mit einer Trockenriss-Struktur (mud-crack Struktur) hergestellt, mit den gleichen Beschichtungslösungen wie in Beispiel 9.

[0097] Die Titansubstrate wurden analog zu Beispiel 1 vorbehandelt und mittels Auftropfverfahren wurden 50 µl der Beschichtungslösung mittels eines Mikropipettierers aufgebracht.

[0098] Die nasse Beschichtung wurde an Luft getrocknet und für 30 Minuten bei 90 °C und dann 10 Minuten bei 450 °C an Luft gesintert. Der Vorgang Auftropfbeschichtung-Trocknung-Sinterung wurde 4 Mal wiederholt, mit einer abschließenden Sinterung für 1 Stunde bei 450 °C.

[0099] Hieraus resultierte eine Probe der Zusammensetzung 25 mol-% Ru, 75 mol-% Ti bezogen auf die metallischen Bestandteile. Berechnet auf den Metallgehalt entspricht dies einer Rutheniumbeladung von 3,4 g/m². Das entspricht einer gesamten Beschichtungsbeladung von 12,54 g/m² (als Summe der Oxide RuO₂, TiO₂).

[0100] Die erhaltenen Oberflächenmorphologie der hergestellten Beschichtung wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert, s. Figur 4

[0101] Die Elektroden mit der rissfreien und der Trockenriss-Struktur wurden mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Die Messungen wurden in 3,5 molarer Kochsalz-Lösung bei pH = 3 und Raumtemperatur mit einer Silber/Silberchlorid Referenzelektrode durchgeführt. Das Potential wurde im Bereich von 0.2 bis 1.0 V mit verschiedenen Potential-Scangeschwindigkeiten (v) im Bereich von 5 bis 200 mV/s durchfahren. Die voltammetrische kapazitive Ladung (q_a) wurde mittels EC-Lab Software durch Integration der anodischen Zweige der Cyclovoltammogramme erhalten. Die voltammetrische Ladung (q_a) als Funktion der Potential-Scangeschwindigkeit (v) für die rissfreie Beschichtung und die Beschichtung mit der Trockenrissstruktur ist in Figur 5 aufgetragen. Die voltammetrische Ladung sinkt sehr stark wenn die Potential-Scangeschwindigkeit (v) von 5 auf 50 mV/s erhöht wird und nimmt dann für die Beschichtung mit der Trockenriss-Struktur einen annähernd konstanten Wert an (gepunktete Linie in Figur 5). Das ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass bei niedrigen Potential-Scangeschwindigkeiten (v) die Durchdringung des Elektrolyten durch die Risse bis in die inneren Risse und Hohlräume erfolgt und so ein hoher Wert für die kapazitive Ladung erhalten wird, während bei den höheren Potential-Scangeschwindigkeiten nur die äußerste Oberfläche zugänglich ist. Im Gegensatz dazu ist die kapazitive Ladung der rissfreien Beschichtung praktisch unabhängig von der Potential-Scangeschwindigkeit (durchgezogene Linie in Figur 5), was den kompakten und dichten Charakter der Beschichtung belegt.

Beispiel 10

[0102] Um eine Beschichtung mit einer rissfreien und dichten Basisschicht und einer rissigen und elektrokatalytisch aktiven Deckschicht herzustellen, wurde die rissfreie Basisschicht analog zu Beispiel 7 hergestellt. Hieraus resultierte eine Probe der Basisschicht-Zusammensetzung 25 mol-%Ru, 75 mol-% Ti bezogen auf die metallischen Bestandteile. Berechnet auf den Metallgehalt entspricht dies einer Rutheniumbeladung von 0,50 g/m². Das entspricht einer gesamten Basisschicht-Beladung von 1,84 g/m² (als Summe der Oxide RuO₂, TiO₂)

[0103] Die rissige Deckschicht, die auf die rissfreie Basisschicht aufgebracht wurde, wurde mit den gleichen Beschichtungslösungen wie in Beispiel 1 und der gleichen Beschichtungs- und Sinterungsprozedur wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit dem Unterschied dass insgesamt 4 Beschichtungs-Sinterungs Zyklen durchgeführt wurden.

[0104] Hieraus resultierte eine Probe der Deckschicht-Zusammensetzung 25 mol% Ru / 70 mol% Ti / 5 mol% V bezogen auf die metallischen Bestandteile. Berechnet auf den Metallgehalt entspricht dies einer Rutheniumbeladung von 2,6 g/m². Das entspricht einer gesamten Deckschichtbeladung von 9,64 g/m² (als Summe der Oxide RuO₂, TiO₂, V₂O₅).

[0105] Die erhaltenen Oberflächenmorphologie der hergestellten Beschichtung wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert, s. Figur 6.

[0106] Das Elektrodenpotential für die Chlorentwicklung wurde unter analogen Bedingungen wie in Beispiel 1 bestimmt. Das gemessene Elektrodenpotential betrug 1,21 V.

Beispiel 11

[0107] Um eine poröse und rissige elektrokatalytisch aktive Beschichtung zu erzeugen, wurden die Titansubstrate analog zu Beispiel 1 vorbehandelt.

[0108] Die Beschichtungslösungen wurden erhalten durch Auflösen von 67,4 mg Ruthenium(III)-Chlorid-Hydrat (RuCl₃·xH₂O, 36% Ru) in 2 mL Isopropanol und Rühren über Nacht (Lösung A). 39 mg Lanthan(III)-Nitrat-Hexahydrat (La(NO₃)₃·6H₂O) wurden zu 1 mL Isopropanol gegeben und für 30 Minuten gerührt (Lösung B). 80 µL Titanisopropoxid (Ti(i-OPr)₄) wurden einer vorge-mischten Lösung aus 224,6 µl 4-Hydroxy-4-Methyl-2-Pentanone und 0,66 mL Isopropanol zugegeben und für 10 Minuten gerührt (Lösung C).

[0109] Die Lösungen A, B und C wurden mittels Ultraschallbehandlung gemischt und es wurde eine klare Lösung erhalten. Anschließend wurden 5,15 µL Essigsäure und 10,8 µL deionisiertes Wasser zu der Lösung hinzugegeben. Die so hergestellte Lösung wurde abgedeckt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

[0110] Mittels Auftropfverfahren wurden 50 µl der Beschichtungslösung mittels eines Mikropipettierers auf das Titansubstrat aufgebracht.

[0111] Die nasse Beschichtung wurde an Luft getrocknet und für 10 Minuten bei 250 °C und dann 10 Minuten bei 450 °C an Luft gesintert. Der Vorgang Auftropfbeschichtung-Trocknung-Sinterung wurde 5 Mal wiederholt, mit einer abschließenden Sinterung für 1 Stunde bei 450 °C.

[0112] Hieraus resultierte eine Probe der Zusammensetzung 40 mol% Ru / 45 mol% Ti / 15 mol% La bezogen auf die metallischen Bestandteile. Berechnet auf den Metallgehalt entspricht dies einer Rutheniumbeladung von 8,5 g/m². Das entspricht einer gesamten Beschichtungsbeladung von 29,0 g/m² (als Summe der Oxide RuO₂, TiO₂, La₂O₃).

[0113] Zum Vergleich wurde einer Beschichtung der Zusammensetzung Ru_{0.4}Ti_{0.6}O₂ hergestellt. Dazu wurden 67,4 mg Ruthenium(III)-Chlorid-Hydrat (RuCl₃·xH₂O, 36% Ru) in 2 mL Isopropanol gegeben und über Nacht gerührt (Lösung A). 106,6 µL Titanisopropoxid (Ti(i-OPr)₄) wurden einer vorgemischten Lösung aus 224,6 µL 4-Hydroxy-4-Methyl-2-Pentanon und 1,66 mL Isopropanol zugegeben und für 10 Minuten gerührt (Lösung B). Lösung A und Lösung B wurden mittels Ultraschallbehandlung gemischt und es wurde eine klare Lösung erhalten. Anschließend wurden 5,15 µL Essigsäure und 10,8 µL deionisiertes Wasser zu der Lösung hinzugegeben. Die so hergestellte Lösung wurde abgedeckt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

[0114] Mittels Auftropfverfahren wurden 50 µL der Beschichtungslösung mittels eines Mikropipettierers auf das Titansubstrat aufgebracht.

[0115] Die nasse Beschichtung wurde an Luft getrocknet und für 10 Minuten bei 250 °C und dann 10 Minuten bei 450 °C an Luft gesintert. Der Vorgang Auftropfbeschichtung-Trocknung-Sinterung wurde 5 Mal wiederholt, mit einer abschließenden Sinterung für 1 Stunde bei 450 °C.

[0116] Hieraus resultierte eine Probe der Zusammensetzung 40 mol% Ru / 60 mol% Ti bezogen auf die metallischen Bestandteile. Berechnet auf den Metallgehalt entspricht dies einer Rutheniumbeladung von 8,5 g/m². Das entspricht einer gesamten Beschichtungsbeladung von 21,3 g/m² (als Summe der Oxide RuO₂, TiO₂).

[0117] Die Cyclovoltammetrie wurde durchgeführt in 0,5 molarer Salzsäure bei Raumtemperatur mit Silber/Silberchlorid als Referenzelektrode. Das Potential wurde im Bereich von 0,2 bis 1,0 Volt mit einer Potential-Scangeschwindigkeit von $v = 50$ mV/s durchfahren, wobei die dem Elektrolyt ausgesetzte Fläche 1 cm² betrug. Die voltammetrische kapazitive Ladung (q_a) wurde mittels EC-Lab Software durch Integration der anodischen Zweige der Cyclovoltammogramme erhalten. Die voltammetrische Ladung (q_a) als Funktion der Zahl der Cyclovoltammetrie-Zyklen für die Ru_{0.4}Ti_{0.45}La_{0.15}O₂ Beschichtung (gepunktete Linie) und Ru_{0.4}Ti_{0.6}O₂ (durchgezogene Linie) in Figur 7 aufgetragen.

[0118] Die cyclovoltammetrische Ladung q_a der Ru_{0.4}Ti_{0.6}O₂ Beschichtung ist unabhängig von der Zahl der Cyclovoltammetrie-Zyklen, was ein Hinweis darauf

ist, dass sich der Charakter der Beschichtung nicht verändert. Für die Ru_{0.4}Ti_{0.45}La_{0.15}O₂ Beschichtung hingegen wurde ein kontinuierlicher Anstieg der voltammetrischen Ladung vom zweiten bis zum 79. Potential-Zyklus beobachtet. Dies wird durch eine kontinuierliches Auflösen des Lanthanoxids aus der Oxidmatrix während der Cyclovoltammetrie-Zyklen verursacht bei gleichzeitigem Anstieg der Beschichtungsporosität.

10 Beispiel 12

[0119] Um eine poröse und rissige elektrokatalytisch aktive Beschichtung zu erzeugen, wurden die Titansubstrate analog zu Beispiel 1 vorbehandelt.

[0120] Die vier Beschichtungslösungen wurden jeweils erhalten durch Auflösen von 37,9 mg Ruthenium(III)-Chlorid-Hydrat (RuCl₃·xH₂O, 36% Ru) in 1,33 mL Isopropanol und Rühren über Nacht (Lösung A). Die vier Lösungen B wurden jeweils erhalten durch Zugabe von 130,8 mg Zinnisopropoxidpropanolat (Sn(i-OPr)₄·C₃H₇OH) zu einer Mischung aus 1,34 mL Isopropanol und 1,33 ml Propionsäure und anschließendem Kochen unter Rückfluss bei 150 °C für 30 Minuten und starker Rührung. Anschließend wurde den vier heißen Lösungen B jeweils eine unterschiedliche Menge Lanthan(III)-Nitrat-Hexahydrat (La(NO₃)₃·6H₂O), und zwar 39 mg, 29,2 mg, 9,7 mg und 0 mg zugegeben und für weitere 20 Minuten gerührt, bevor die Lösungen auf Raumtemperatur abgekühlt wurden. Anschließend wurde diese Lösungen jeweils die Lösungen A tropfenweise unter Rührung zugegeben.

[0121] Mittels Auftropfverfahren wurden jeweils 50 µL der Beschichtungslösung mittels eines Mikropipettierers auf das Titansubstrat aufgebracht.

[0122] Die nassen Beschichtungen wurden an Luft getrocknet und für 10 Minuten bei 250 °C und dann 10 Minuten bei 450 °C an Luft gesintert. Die beschichteten Titanplatten wurden dann in 5%-ige Salzsäure bei einer Temperatur von 60 °C für 15 Minuten unter leichtem Rühren getaucht, um die Lanthanoxid-Bestandteile der Beschichtungen aufzulösen.

[0123] Der Vorgang Auftropfbeschichtung-Trocknung-Sinterung-Auflösung wurde jeweils 8 Mal wiederholt, mit einer abschließenden Sinterung für 1 Stunde bei 450 °C.

[0124] Hieraus resultierten 4 Proben der Zusammensetzung 30 mol% Ru / 70 mol% Sn bezogen auf die metallischen Bestandteile. Berechnet auf den Metallgehalt entspricht dies einer Rutheniumbeladung von jeweils 7,7 g/m². Das entspricht einer gesamten Beschichtungsbeladung von jeweils 36,9 g/m² (als Summe der Oxide RuO₂, SnO₂).

[0125] Die erhaltenen Beschichtungen wurden mit La39, La29, La9, La0 gekennzeichnet, entsprechend den unterschiedlichen Mengen Lanthan(III)-Nitrat-Hexahydrat (39 mg, 29,2 mg, 9,7 mg oder 0 mg), die in der Beschichtungslösung enthalten waren..

[0126] Die Elektroden wurden mittels Cyclovoltamme-

trie wie in Beispiel 9 beschrieben untersucht und die voltammetrische kapazitive Ladung (q_a) wurde wie in Beispiel 9 bestimmt. Die voltammetrische Ladung (q_a) als Funktion der Potential-Scangeschwindigkeit (v) der Elektroden ist in Figur 8 wiedergegeben. Die voltammetrische Ladung (q_a) nimmt mit zunehmender Potential-Scangeschwindigkeit von 5 auf 200 mV/s immer mehr ab. Dies ist ein Anzeichen für die rissige und poröse Struktur der Beschichtungen. Ein Anstieg der kapazitiven Ladung mit zunehmendem Lanthan(III)-Nitrat-Hexahydrat wurde beobachtet. Durch das Auflösen von Lanthanoxid werden Beschichtungen hoher Porosität erhalten.

Beispiel 13

[0127] Um eine poröse und rissige elektrokatalytisch aktive Beschichtung zu erzeugen, wurden die Titansubstrate analog zu Beispiel 1 vorbehandelt.

[0128] Zur Herstellung der Beschichtungslösungen wurden jeweils 99,6 mg Rutheniumacetylacetonat ($\text{Ru}(\text{acac})_3$), 192,4 μL Titanisopropoxid ($\text{Ti}(\text{i-OPr})_4$) und 26,6 mg Vanadylacetylacetonat ($\text{VO}(\text{acac})_2$) in 1,45 mL Isopropanol und 1,45 mL Propionsäure gelöst und jeweils 30 Minuten unter Rückfluss bei 150 °C unter starker Rührung erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die drei Lösungen gemischt und man erhielt eine homogene und transparente Lösung mit weinroter Farbe. 72,2mg Polyvinylpyrrolidon K30 (PVP) (mittleres Molekulargewicht $M_w = 40\,000$) wurde zur der Lösung zugegeben und mittels Ultraschall für 30 Minuten behandelt. Mit einer Mikropipette wurden 50 μL dieser Beschichtungslösung auf das Titansubstrat aufgetropft und anschließend an der Luft getrocknet. Die Schicht wurde erst 15 Minuten bei 250 °C und dann 20 Minuten bei 450 °C an Luft gesintert. Diese Prozeduren (Auftrag Beschichtungslösung, Trocknung, Sinterung) wurden 8 mal wiederholt. Anschließend wurde das beschichtete Titansubstrat eine Stunde lang bei 450 °C gesintert.

[0129] Hieraus resultierte eine Probe der Zusammensetzung 25 mol% Ru, 65 mol% Ti und 10 mol% V bezogen auf die metallischen Bestandteile. Berechnet auf den Metallgehalt entspricht dies einer Rutheniumbelastung von 6,4 g/m². Das entspricht einer gesamten Beschichtungsbelastung von 23,9 g/m² (als Summe der Oxide RuO_2 , TiO_2 und V_2O_5).

[0130] Die Cyclovoltammetrie wurde in 3,5 molarer Kochsalzlösung bei Raumtemperatur mit einer Ag/AgCl Bezugselektrode durchgeführt. Das Potential wurde im Bereich von 0,2 bis 1,0 V (vs. Ag/AgCl) mit einer Potential-Scangeschwindigkeit von $v = 50$ mV/s variiert. Die voltammetrische kapazitive Ladung (q_a) wurde wie in Beispiel 9 bestimmt. Es wurde ein Wert von 39,2 mC/cm² für die poröse und rissige Schicht erhalten.

[0131] Zum Vergleich wurde eine Elektrode mit der gleichen Beschichtungslösung, aber ohne den Zusatz von Polyvinylpyrrolidon (PVP), bei ansonsten gleicher Herstellprozedur gefertigt und die voltammetrische kapazitive Ladung (q_a) in gleicher Weise bestimmt. Es wur-

de ein Wert von 20,8 mC/cm² für die voltammetrische kapazitive Ladung (q_a) der Beschichtung ohne PVP-Zusatz erhalten.

Patentansprüche

1. Elektrode mindestens bestehend aus einem elektrisch leitenden Substrat und einer katalytisch aktiven Beschichtung, **dadurch gekennzeichnet, dass** die katalytische aktive Schicht auf zwei katalytisch aktiven Komponenten basiert, die mindestens Iridium, Ruthenium oder Titan als Metalloxid oder Mischoxid oder Mischungen der genannten Oxide enthält, wobei der Gesamtgehalt an Ruthenium und/oder Iridium bezogen auf die Summe der Elemente Iridium, Ruthenium und Titan, mindestens 10 Mol-%, bevorzugt 10 bis 28 Mol-% beträgt, bevorzugt 10 bis 20 Mol-%, und dass mindestens eine oxidische Basisschicht vorgesehen ist, die auf dem elektrisch leitenden Träger aufgebracht ist und die für wässrige Elektrolyte, die NaCl und/oder NaOH oder HCl umfassen, undurchlässig ist.
2. Elektrode gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das elektrisch leitende Substrat auf einem Ventilmaterial basiert, insbesondere einem Metall der Reihe Titan, Tantal, Niob und Nickel oder einer Legierung dieser Metalle mit einem Hauptbestandteil an Titan, Tantal oder Niob.
3. Elektrode gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Basisschicht in Bezug auf wässrige Chlorwasserstofflösung, Natriumchlorid- und Natriumhydroxidlösung undurchlässig ist.
4. Elektrode gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** zusätzlich eine Deckschicht vorgesehen ist, deren cyclovoltammetrische Ladung größer ist als die der Basisschicht.
5. Elektrode gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Deckschicht die Komponenten der katalytisch aktiven Schicht aufweist und zusätzlich porenbildende Verbindungen, insbesondere Verbindungen des Lanthans, insbesondere Lanthanoxid oder Polymere, insbesondere Polyvinylpyrrolidon enthält.
6. Elektrode gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schichtdicke (Flächenbelastung als Oxid) der Basisschicht von 0,1 bis 20 g/m² bevorzugt 0,5 bis 10 g/m² beträgt.
7. Elektrode gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schichtdicke (Flächenbelastung als Oxid) der Deckschicht, wenig-

stens 2 g/m², bevorzugt wenigstens 5 g/m² beträgt.

8. Elektrode gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Deckschicht in einem Querschnitt durch die Schichtdicke betrachtet ein sich veränderndes Mengenverhältnis von Iridium zu Titan und/oder Ruthenium zu Titan-Komponente aufweist. 5
9. Elektrode gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis von Iridium zu Titan und/oder Ruthenium zu Titan in der Deckschicht in einem Querschnitt durch die Schichtdicke betrachtet von der Außenseite in Richtung des elektrisch leitenden Trägers hin abnimmt. 10
10. Elektrode gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Basisschicht elektrisch leitfähig ist und eine Leitfähigkeit von mindestens 10 S/m bevorzugt mindestens 1000 S/m, besonders bevorzugt mindestens 10000 S/m aufweist. 15
11. Elektrode mindestens bestehend aus einem elektrisch leitenden Substrat und einer katalytisch aktiven Beschichtung, **dadurch gekennzeichnet, dass** die katalytische aktive Schicht auf zwei katalytisch aktiven Komponenten basiert, die mindestens Iridium, Ruthenium oder Titan als Metalloxid oder Mischoxid oder Mischungen der genannten Oxide enthält, wobei der Gesamtgehalt an Ruthenium und/oder Iridium bezogen auf die Summe der Elemente Iridium, Ruthenium und Titan, mindestens 10 Mol-%, bevorzugt 10 bis 28 Mol-% beträgt, bevorzugt 10 bis 20 Mol-%, und dass bis zur Hälfte des Rutheniums und/oder des Iridiums durch Vanadium, Zirkonium oder Molybdän, bevorzugt durch Vanadium, ersetzt ist. 20
12. Elektrode gemäß Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrode entsprechend einer Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 10 aufgebaut ist. 25
13. Verfahren zur Herstellung einer Elektrode, insbesondere einer Elektrode gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in einem ersten Schritt auf einen elektrisch leitenden Träger ein oder mehrmals Sol-Gel-Beschichtungslösung enthaltend eine Lösung oder Dispersion von Metallverbindungen eines oder mehrerer der Metalle Ruthenium, Iridium und Titan auf den Träger insbesondere mittels Eintauchen aufgebracht und dann von Lösungsmittel befreit wird, und anschließend die getrocknete Metallverbindungsschicht bei erhöhter Temperatur, insbesondere mindestens 350 °C, bevorzugt mindestens 400 °C, in Anwesenheit von Sauerstoff enthaltenden Gasen kalziniert wird. 30

und gegebenenfalls die Schritte: Auftragen der Lösung oder Dispersion, Trocknen und Kalzinierung ein- oder mehrfach wiederholt werden. 35

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung einer Deckschicht ein- oder mehrmals eine Lösung oder Dispersion von Metallsalzen der Metalle aus der Reihe Ruthenium, Iridium und Titan auf die Basisschicht aufgebracht wird, vom Lösungsmittel befreit wird und bei erhöhter Temperatur, insbesondere mindestens 350 °C, bevorzugt mindestens 400 °C, unter Anwesenheit von Sauerstoff enthaltenden Gasen kalziniert wird. 40
15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung der Basisschicht nach dem Auftragen der Metallsalzlösung eine Trocknung bei erhöhter Temperatur, insbesondere mindestens 200 °C, bevorzugt mindestens 240 °C, durchgeführt wird. 45
16. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 13 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** den Metallverbindungs-lösungen zur Herstellung der Basisschicht und/oder der Deckschicht eine niedere Carbonsäure, insbesondere Propionsäure, C₁- bis C₅-Alkohole oder Ketone oder deren Mischungen zugesetzt wird. 50
17. Elektrolyseur zur Elektrolyse von Natriumchlorid oder Chlorwasserstoff enthaltenden Lösungen, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Anode eine Elektrode gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 vorgesehen ist. 55
18. Verwendung der Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 12 als Anode in Elektrolyseuren für die Natriumchlorid- oder Chlorwasserstoffelektrolyse zur elektrochemischen Herstellung von Chlor.

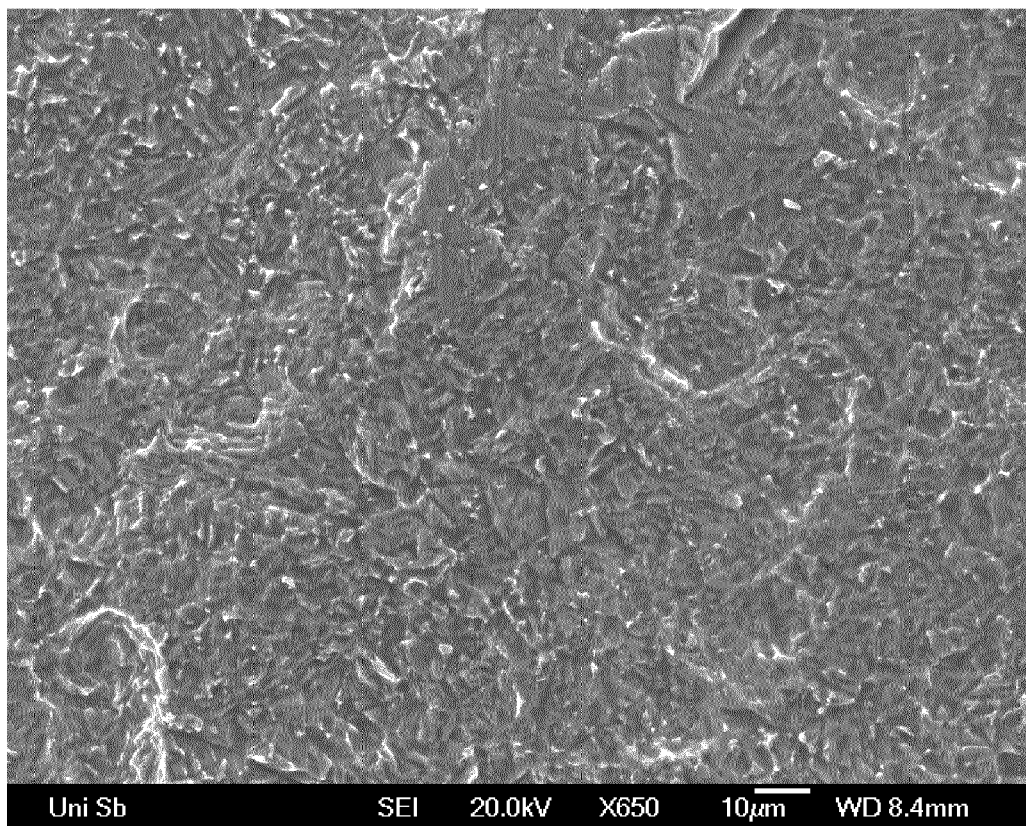


Fig. 1

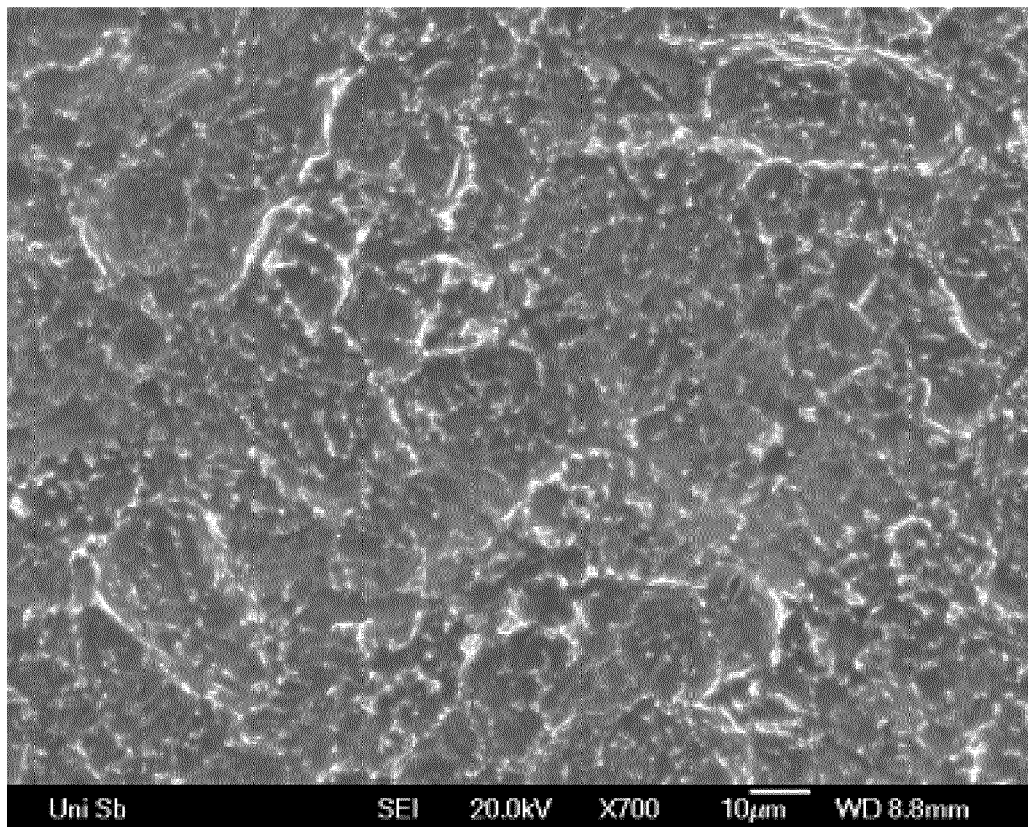


Fig. 2

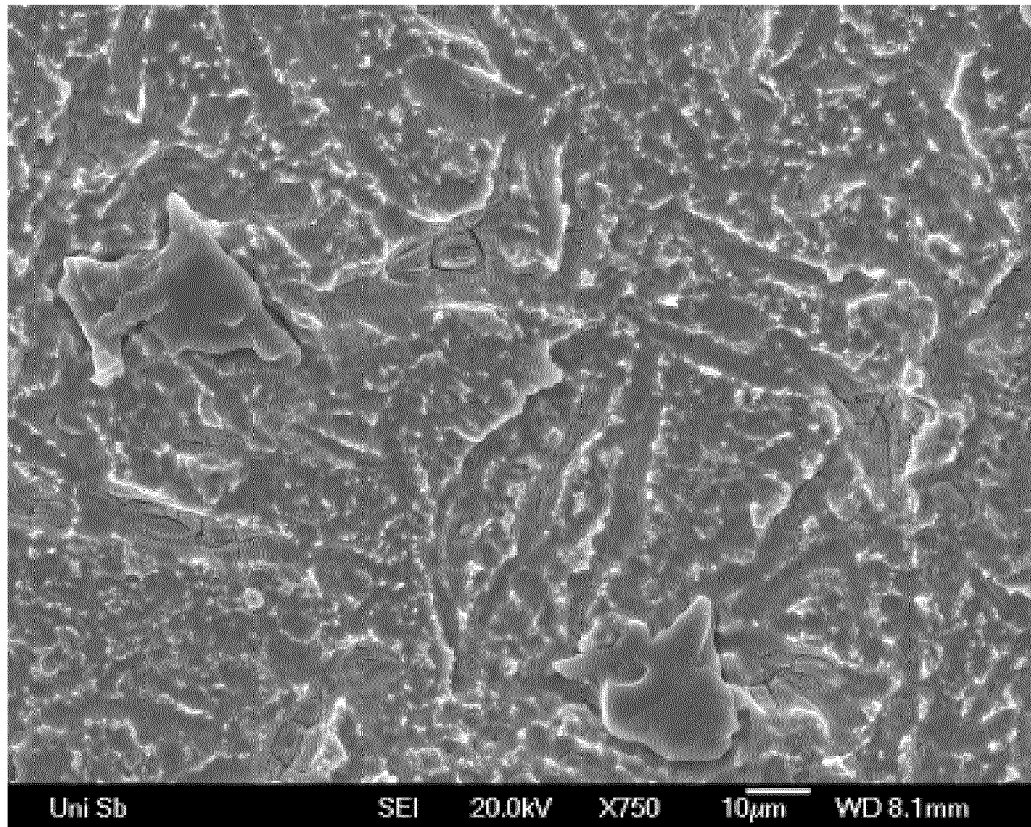


Fig. 3

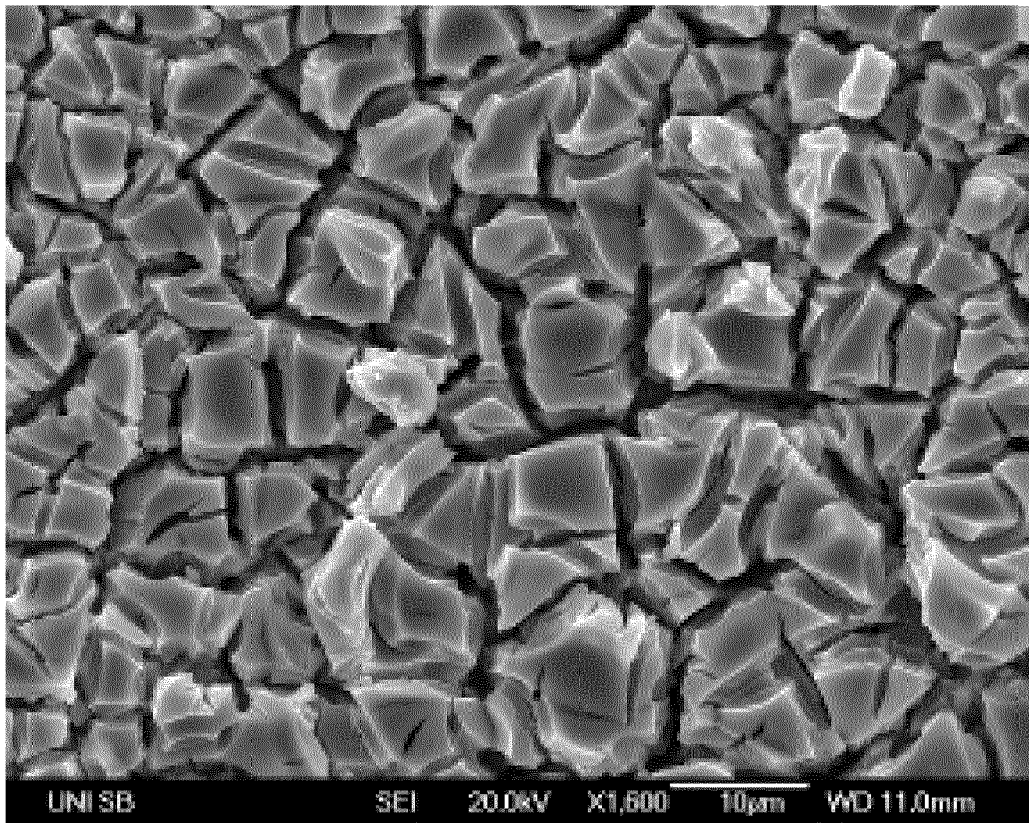


Fig. 4

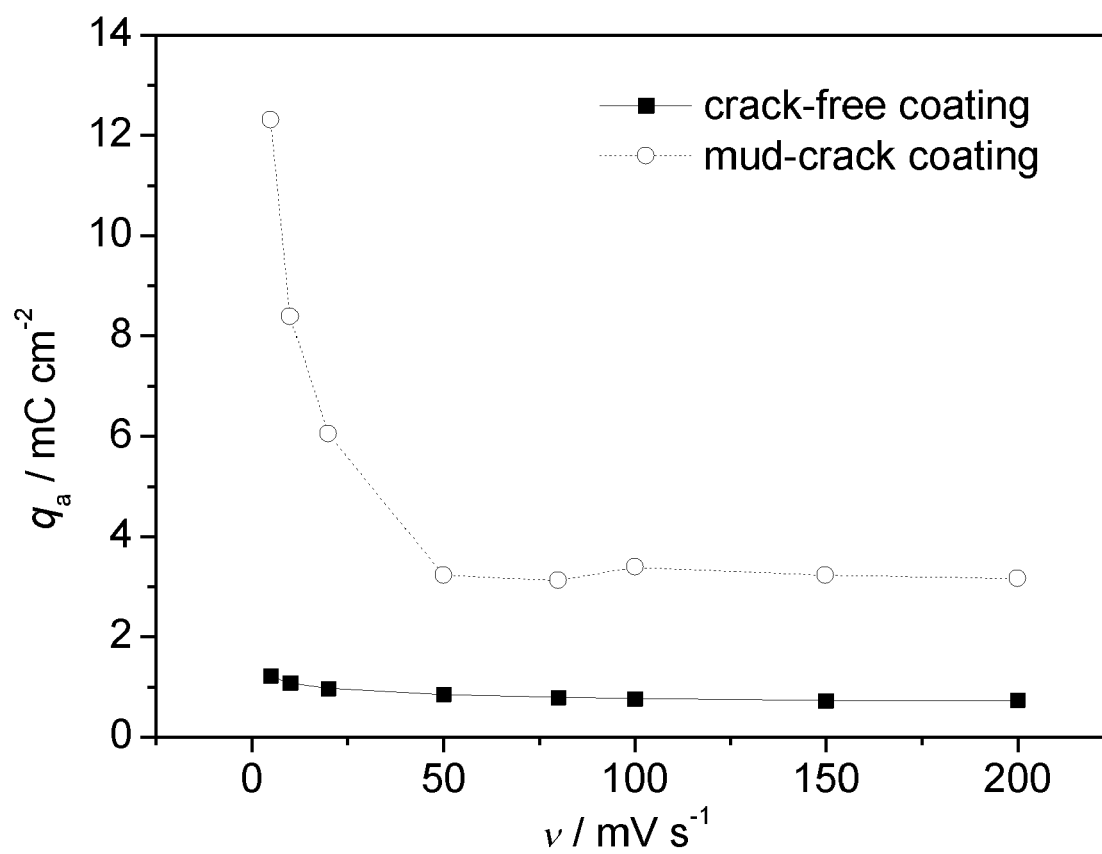


Fig. 5

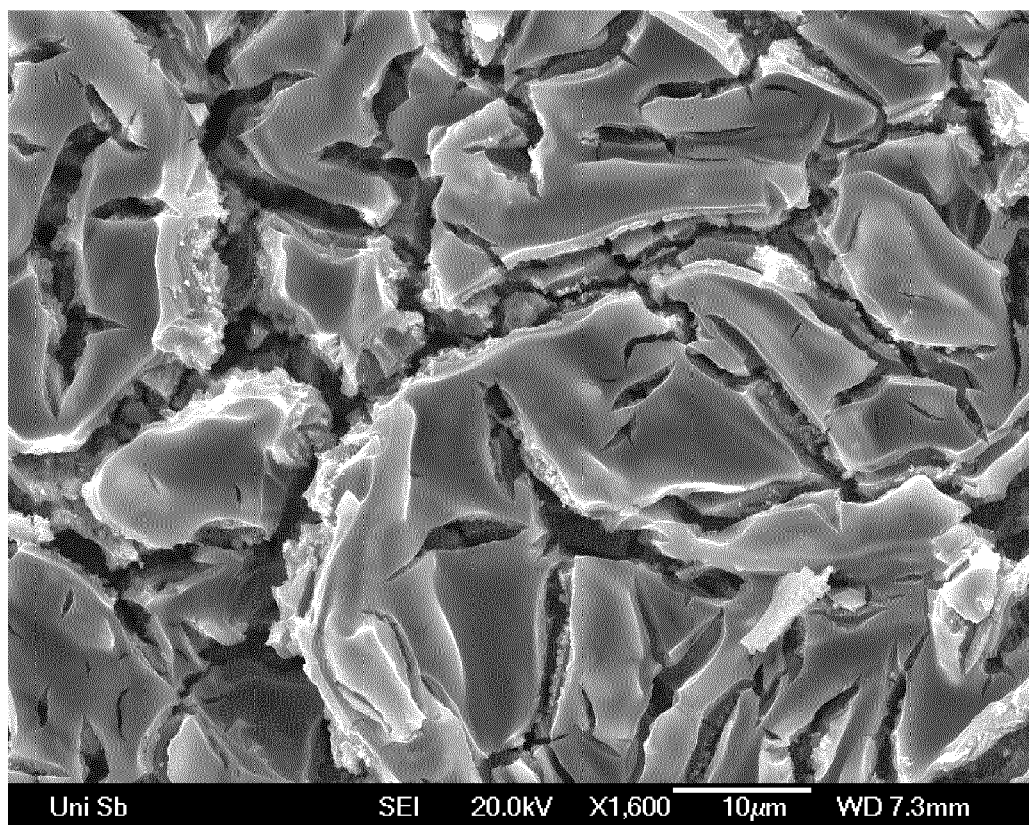


Fig. 6

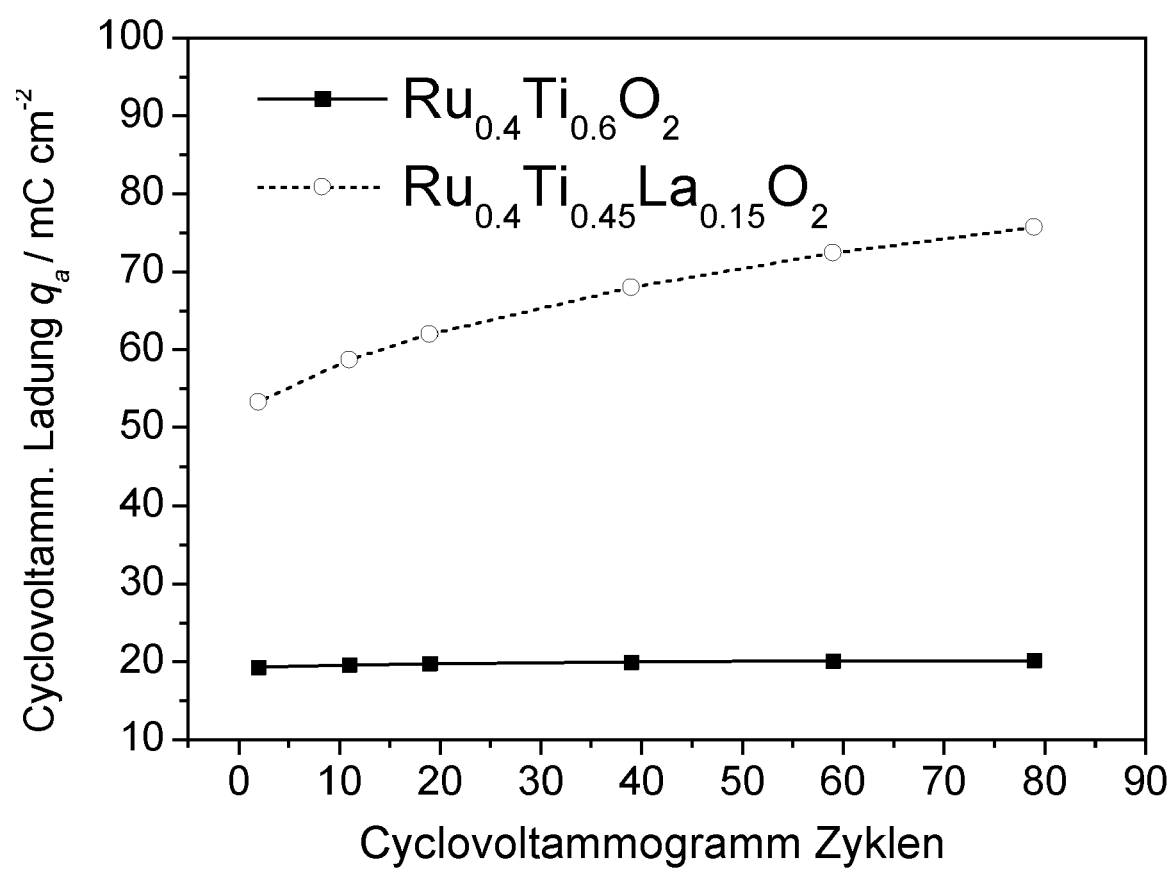


Fig. 7

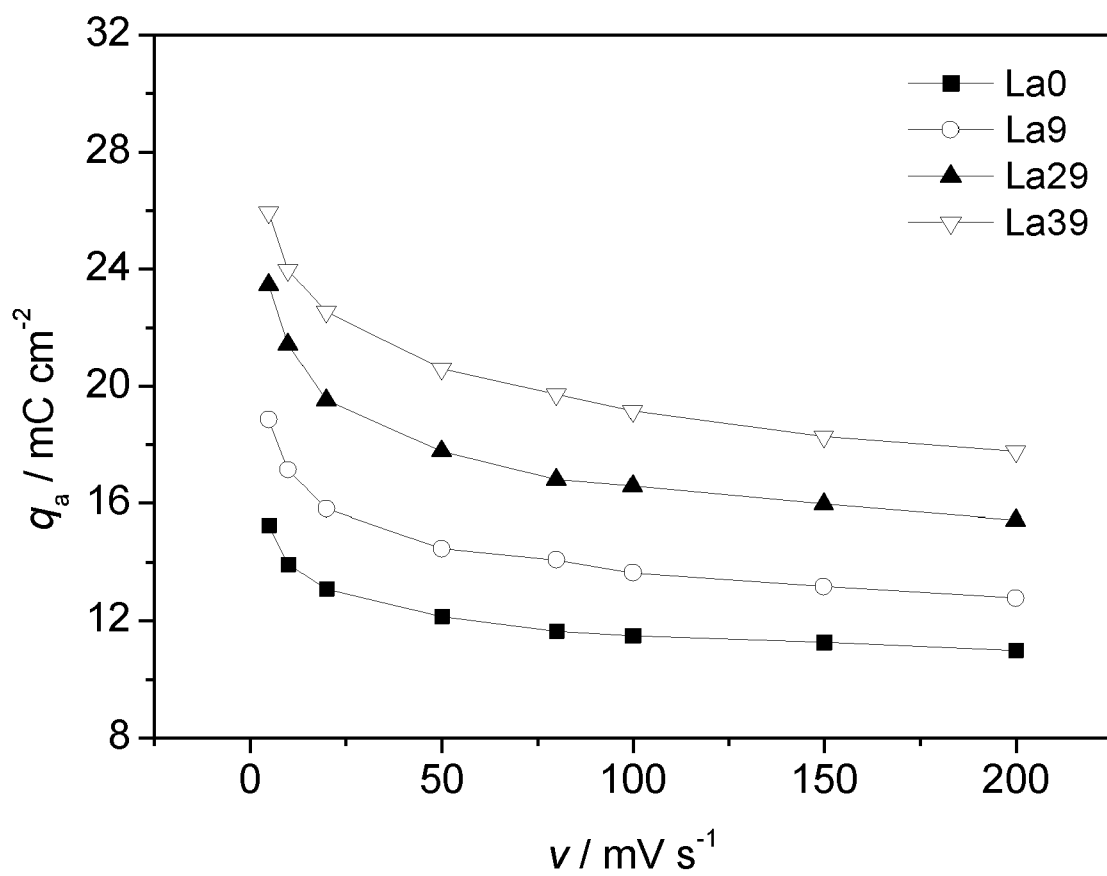


Fig. 8

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 3632498 A [0002]
- US 3562008 A [0002]
- DE 4032417 A1 [0004]
- EP 0867527 A1 [0005]
- US 4517068 A [0006]
- WO 2006028443 A1 [0008]
- EP 0046449 A1 [0013]
- US 3882002 A [0017]
- US 3950240 A [0017]
- US 7211177 B2 [0017]
- US 3776834 A [0023]
- US 4039409 A [0023]
- US 3948751 A [0023]
- US 4668531 A [0023]
- WO 2008046784 A1 [0023]
- CN 1900368 A1 [0025]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **T.A.F. LASSALI et al.** *Electrochimica Acta*, 1994, vol. 39, 1545 [0007]
- *J. Electrochem. Soc.*, 1982, vol. 129, 1689 [0009]
- *Electrochimica Acta*, 1997, vol. 42, 3525 [0009]
- *J. Alloys and Compounds*, 1997, vol. 261, 176 [0009]
- **S. TRASATTI.** *Electrochim. Acta*, 1991, vol. 36, 225 [0010]
- **G.R.P. MALPASS et al.** *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 52, 936 [0010]
- **L.M. DA SILVA et al.** *J. Electroanal. Chem.*, 2002, vol. 532, 141 [0011]
- **TITAN.** *Hayfield, Precious Metal Review*, 1983, vol. 27 (1), 2-8 [0016]
- **Y. TAKASU.** *Electrochimica Acta*, 2000, vol. 45, 4135 [0019]
- **S.V. EVDOKIMOV et al.** *Russian Journal of Electrochemistry*, 2002, vol. 38, 657 [0022]
- **Y. E. ROGINSKAYA et al.** *Electrochimica Acta*, 1995, vol. 40, 817 [0023]
- **V. V. PANIC et al.** *Colloids and Surfaces A*, 1999, vol. 157, 269 [0025]
- **Y. ZENG et al.** *Ceramics International*, 2007, vol. 33, 1087 [0025]