

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 023880

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2016.07.29

(51) Int. Cl. C25B 1/02 (2006.01)
C25B 11/04 (2006.01)
C25C 7/02 (2006.01)

(21) Номер заявки
201391083

(22) Дата подачи заявки
2012.01.25

(54) ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ПРОМЫШЛЕННЫХ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

(31) MI2011A000089

(56) US-A-5578176

(32) 2011.01.26

US-A1-2001042682

(33) IT

US-A1-2005211553

(43) 2013.12.30

JP-A-5287572

(86) PCT/EP2012/051079

US-A-5156726

(87) WO 2012/101141 2012.08.02

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ИНДУСТРИЕ ДЕ НОРА С.П.А. (IT)

(72) Изобретатель:

Кальдерара Аличе, Сала Фабио,
Тимпано Фабио (IT)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к покрытиям для анодов, пригодных для выделения кислорода в электрохимических процессах, содержащим один или более каталитических слоев и внешнее покрытие. Такое внешнее покрытие имеет состав на основе оксидов тантала, или оксидов олова, или оксидов циркония и нанесено в количестве 2-7 г/м². Изобретение позволяет удовлетворить существующую потребность в кислородвыделяющих анодах, характеризующихся низким перенапряжением выделения кислорода и более высокими сроками службы даже в особенно критических условиях процесса, таких как высокая плотность тока или наличие особенно агрессивных электролитов, например, из-за присутствия примесей.

B1

023880

023880
B1

Область изобретения

Изобретение относится к электроду, пригодному для работы в качестве анода в электрохимических ячейках, например в качестве кислородвыделяющего анода в электролизных ячейках для электрометаллургических процессов.

Предпосылки изобретения

Изобретение относится к электроду для использования в промышленных электрохимических процессах, например в электролитических применениях, в которых предполагается выделение кислорода на аноде. Аноды для выделения кислорода широко используются в различных электролизных применениях, некоторые из которых относятся к области электрометаллургии, охватывая широкий спектр с точки зрения применяемой плотности тока, которая может быть очень низкой (например, несколько сотен A/m^2 , как в случае процессов электрохимического выделения металлов) или же очень высокой (например, при высокоскоростном нанесении гальванических покрытий, которое может осуществляться при плотности тока выше 10 kA/m^2 в расчете на поверхность анода); другой областью применения кислородвыделяющих анодов является катодная защита с наложенным током. Электроды, пригодные для анодного выделения кислорода, можно получить, исходя из подложек из вентильного металла, например титана и его сплавов, покрывая их катализитическими композициями на основе переходных металлов или их оксидов, характеризующихся их способностью снижать перенапряжение анодной реакции разряда кислорода, которое в отсутствие катализитических систем является слишком высоким для осуществления промышленных процессов. Композиция, пригодная для катализа реакции анодного выделения кислорода, например, состоит из смеси оксидов иридия и тантала, где иридиевый выполняет роль катализитически активного вещества, а тантал способствует образованию плотного покрытия, способного защищать подложку из вентильного металла от явлений коррозии, особенно при работе с агрессивными электролитами. Состав анода, пригодного для анодного выделения кислорода во многих промышленных электрохимических процессах, включает титановую подложку и катализитическое покрытие, состоящее из оксидов иридия и тантала с молярным составом в пересчете на металлы 65% Ir и 35% Ta. В некоторых случаях, например, для обеспечения возможности работы с сильнокислыми или по-другому коррозионными электролитами может быть выгодно ввести между титановой подложкой и катализитическим покрытием промежуточный защитный слой, например, состоящий из оксидов титана и тантала с молярным составом 80% Ti и 20% Ta в пересчете на металлы. Этот тип электродов может быть изготовлен различными способами, например путем термического разложения раствора-предшественника при высокой температуре, например 400-600°C. В других случаях, таких как описанные в патенте US 5578176, между титановой подложкой и катализитическим покрытием может быть расположен барьерный слой оксида металла или керамического оксида, полученный травлением, распылением расплава или дробеструйной обработкой, чтобы улучшить адгезию последнего к поверхности электрода. Электроды с указанными выше характеристиками могут удовлетворить требованиям некоторых промышленных применений как при низкой, так и при высокой плотности тока, с приемлемыми сроками службы. Однако экономика некоторых производственных процессов, особенно в области металлургии (например, гальваническое осаждение меди при производстве печатных плат и медной фольги), требует электродов, имеющих более высокую долговечность в сочетании с приемлемо сниженным потенциалом выделения кислорода даже при высокой плотности тока - потенциал выделения кислорода в действительности является одним из основных факторов, определяющих рабочее напряжение процесса и тем самым общее потребление энергии. Кроме того, срок службы анодов на основе благородных металлов или их оксидов на подложках из вентильных металлов заметно снижается в присутствии особенно агрессивных примесей, которые могут вызывать явления ускоренной коррозии или загрязнения поверхности анода. Поэтому существует потребность в кислородвыделяющих анодах, характеризующихся низким перенапряжением выделения кислорода и более высокими сроками службы даже в особенно критических условиях процесса, таких как высокая плотность тока или наличие особенно агрессивных электролитов, например, из-за присутствия примесей.

Сущность изобретения

Различные аспекты изобретения изложены в прилагаемой формуле изобретения.

В одном варианте осуществления настоящего изобретение относится к электроду для выделения кислорода в электрохимических процессах, содержащему подложку из вентильного металла, катализитическое покрытие, содержащее внутренний слой оксидов иридия и тантала с молярным составом 60-70% Ir и 30-40% Ta в пересчете на металлы, и внешнее покрытие, содержащее $2-7 \text{ g/m}^2$ оксида вентильного металла.

В целях данного изобретения термин "вентильный металл" в данном контексте означает металл, который при окислении позволяет проходить электрическому току, если он служит катодом, но не пропускает ток, если он служит анодом, в соответствии с определением, изложенным в патенте US 6287673. Примеры вентильных металлов включают магний, торий, кадмий, вольфрам, олово, железо, серебро, кремний, тантал, титан, алюминий, цирконий и ниобий.

В одном варианте осуществления внешнее покрытие состоит из оксида единственного вентильного металла. Преимуществом этого может являться сохранение поведения вентильного металла внешнего слоя, поскольку взаимодействие вентильного металла внешнего слоя с другим элементом иной валентно-

сти может вызывать эффект легирования и препятствовать сопротивлению протеканию анодного тока.

Изобретатели с удивлением обнаружили, что введение внешнего покрытия из оксидов вентильного металла при установленном удельном содержании способно значительно увеличивать долговечность электрода, используемого для анодного выделения кислорода, в то же время улучшая его устойчивость к действию присутствующих примесей, при незначительном влиянии на потенциал выделения кислорода.

В одном варианте осуществления каталитическое покрытие состоит из нескольких слоев и включает также второй промежуточный слой из оксидов иридия, тантала и титана с молярным составом 76-84% Ir, 15-23% Ta, 0,2-1,3% Ti в пересчете на металлы, расположенный между первым каталитическим слоем и внешним слоем. Преимуществом этого может являться дальнейшее повышение долговечности электрода.

В одном варианте осуществления оксиды вентильных металлов внешнего слоя представляют собой оксиды тантала, или олова, или циркония.

В одном варианте осуществления удельное содержание иридия в каталитическом слое составляет 5-50 г/м². В одном варианте осуществления удельное содержание оксидов во внешнем слое каталитического слоя согласно изобретению составляет 2,9-3,5 г/м². Преимуществом этого может являться обеспечение того, что влияние на потенциал выделения кислорода становится пренебрежимо малым или равным нулю.

В одном варианте осуществления электрод включает промежуточный защитный слой на основе оксидов титана или тантала, расположенный между подложкой и каталитическим покрытием.

В другом аспекте изобретение относится к способу производства электрода с описанными выше характеристиками, включающему формирование внешнего слоя, имеющего состав, как описано выше, путем нанесения и последующего термического разложения раствора, содержащего предшественник тантала, или олова, или циркония.

В другом аспекте изобретение относится к промышленному электрохимическому процессу, включающему анодное выделение кислорода из электролитической ванны на электроде, обладающем описанными выше характеристиками.

Некоторые из наиболее значимых результатов, полученных изобретателями, представлены в следующих примерах, которые не предназначены ограничивать объем изобретения.

Пример 1.

Лист титана 1-го сорта размером 200×200×3 мм обезжиривали и подвергали сначала пескоструйной обработке чугунной крошкой до получения значения шероховатости поверхности Rz, равного 70-100 мкм, затем травлению в 20 вес.% соляной кислоте (HCl) при температуре 90-100°C в течение 20 мин.

После высушивания на лист наносили защитный слой на основе оксидов титана и тантала в весовом отношении 80:20 с общим удельным содержанием 0,6 г/м² в пересчете на металлы (эквивалентно 0,87 г/м² в пересчете на оксиды). Нанесение защитного слоя выполняли покраской в три слоя раствором предшественника, полученным добавлением водного раствора TaCl₅, подкисленного соляной кислотой, к водному раствору TiCl₄, с последующим термическим разложением при 500°C.

Затем на защитный слой наносили каталитическое покрытие на основе оксидов иридия и тантала в весовом отношении 65:35 (эквивалентно молярному отношению примерно 66,3:36,7) с общим удельным содержанием иридия 10 г/м².

Электрод подвергали термической обработке в течение 2 ч при 515°C, затем нанесение внешнего покрытия (3 г/м² в пересчете на оксиды) выполняли покраской в два слоя водным раствором TaCl₅, подкисленным соляной кислотой.

Три образца поверхности размером 1 см² вырезали из полученного таким образом электрода и подвергли ускоренному испытанию на срок службы при анодном выделении кислорода, измеряя время деактивации (определенное как время работы, необходимое для наблюдения повышения потенциала в 1 В) в серной кислоте (H₂SO₄) с концентрацией 150 г/л при температуре 60°C и плотности тока 30 кА/м².

Среднее время деактивации для трех образцов составляло 1370 ч.

Пример 2.

Лист титана 1-го сорта размером 200×200×3 мм обезжиривали и подвергали сначала пескоструйной обработке чугунной крошкой до получения значения шероховатости поверхности Rz, равного 70-100 мкм, затем травлению в 20 вес.% соляной кислоте при температуре 90-100°C в течение 20 мин.

После высушивания на лист наносили защитный слой на основе оксидов титана и тантала в весовом отношении 80:20 с общим удельным содержанием 0,6 г/м² в пересчете на металлы (эквивалентно 0,87 г/м² в пересчете на оксиды). Нанесение защитного слоя выполняли покраской в три слоя раствором предшественника, полученным добавлением водного раствора TaCl₅, подкисленного соляной кислотой, к водному раствору TiCl₄, с последующим термическим разложением при 500°C.

Затем на защитный слой наносили каталитическое покрытие на основе оксидов иридия и тантала в весовом отношении 65:35 (эквивалентно молярному отношению примерно 66,3:36,7) с общим удельным содержанием иридия 10 г/м². Электрод подвергали термической обработке в течение 2 ч при 515°C, затем выполняли нанесение внешнего покрытия (3,4 г/м² в пересчете на оксиды) покраской в два слоя рас-

творм Sn в 0,9 М уксусной кислоте.

Три образца поверхности размером 1 см² вырезали из полученного таким образом электрода и подвергали ускоренному испытанию на срок службы при анодном выделении кислорода, измеряя время деактивации (определенное как время работы, необходимое для наблюдения повышения потенциала в 1 В) в серной кислоте с концентрацией 150 г/л при температуре 60°C и плотности тока 30 кА/м².

Среднее время деактивации для трех образцов составляло 1440 ч.

Пример 3.

Лист титана 1-го сорта размером 200×200×3 мм обезжиривали и подвергали сначала пескоструйной обработке чугунной крошкой до получения значения шероховатости поверхности Rz, равного 70-100 мкм, затем травлению в 20 вес.% соляной кислоте при температуре 90-100°C в течение 20 мин.

После высушивания на лист наносили защитный слой на основе оксидов титана и тантала в весовом отношении 80:20 с общим удельным содержанием 0,6 г/м² в пересчете на металлы (эквивалентно 0,87 г/м² в пересчете на оксиды). Нанесение защитного слоя выполняли покраской в три слоя раствором предшественника, полученным добавлением водного раствора TaCl₅, подкисленного соляной кислотой, к водному раствору TiCl₄, с последующим термическим разложением при 500°C.

Затем на защитный слой наносили катализитическое покрытие, состоящее из двух различных слоев: первый (внутренний) слой на основе оксидов иридия и тантала в весовом отношении 65:35 (эквивалентно молярному отношению примерно 66,3:36,7) с общим удельным содержанием иридия 2 г/м², и второй (внешний) слой на основе оксидов иридия, тантала и титана в весовом отношении 78:20:2 (соответствующем молярному отношению примерно 80,1:19,4:0,5) с общим удельным содержанием иридия 10 г/м².

Нанесение внутреннего катализитического слоя выполняли покраской в 2 слоя раствором предшественника, полученным добавлением H₂IrCl₆ к водному раствору TaCl₅ до достижения концентрации Ir, равной 76 г/л, с последующим термическим разложением при 520°C.

Нанесение внешнего катализитического слоя выполняли покраской в 4 слоя раствором предшественника, полученным добавлением водного раствора TaCl₅, подкисленного соляной кислотой, к водному раствору TiCl₄, затем добавлением H₂IrCl₆ до достижения концентрации Ir, равной 195 г/л, с последующим термическим разложением при 480°C. Электрод подвергали термической обработке в течение 2 ч при 515°C, затем выполняли нанесение внешнего покрытия (3 г/м² в пересчете на оксиды) покраской в два слоя водным раствором TaCl₅, подкисленным соляной кислотой.

Три образца поверхности размером 10 см² вырезали из полученного таким образом электрода и подвергали ускоренному испытанию на срок службы при анодном выделении кислорода, измеряя время деактивации (определенное как время работы, необходимое для наблюдения повышения потенциала в 1 В) в серной кислоте с концентрацией 150 г/л при температуре 60°C и плотности тока 30 кА/м².

Среднее время деактивации для трех образцов составляло 2420 ч.

Пример 4.

Лист титана 1-го сорта размером 200×200×3 мм обезжиривали и подвергали сначала пескоструйной обработке чугунной крошкой до получения значения шероховатости поверхности Rz, равного 70-100 мкм, затем травлению в 20 вес.% соляной кислоте при температуре 90-100°C в течение 20 мин.

После высушивания на лист наносили защитный слой на основе оксидов титана и тантала в весовом отношении 80:20 с общим удельным содержанием 0,6 г/м² в пересчете на металлы (эквивалентно 0,87 г/м² в пересчете на оксиды). Нанесение защитного слоя выполняли покраской в три слоя раствором предшественника, полученным добавлением водного раствора TaCl₅, подкисленного соляной кислотой, к водному раствору TiCl₄, с последующим термическим разложением при 500°C.

Затем на защитный слой наносили катализитическое покрытие, состоящее из двух различных слоев: первый (внутренний) слой на основе оксидов иридия и тантала в весовом отношении 65:35 (эквивалентно молярному отношению примерно 66,3:36,7) с общим удельным содержанием иридия 2 г/м², и второй (внешний) слой на основе оксидов иридия, тантала и титана в весовом отношении 78:20:2 (соответствующем молярному отношению примерно 80,1:19,4:0,5) с общим удельным содержанием иридия 10 г/м².

Нанесение внутреннего катализитического слоя выполняли покраской в 2 слоя раствором предшественника, полученным добавлением H₂IrCl₆ к водному раствору TaCl₅ до достижения концентрации Ir, равной 76 г/л, с последующим термическим разложением при 520°C.

Нанесение внешнего катализитического слоя выполняли покраской в 4 слоя раствором предшественника, полученным добавлением водного раствора TaCl₅, подкисленного соляной кислотой, к водному раствору TiCl₄, затем добавлением H₂IrCl₆ до достижения концентрации Ir, равной 195 г/л, с последующим термическим разложением при 480°C. Электрод подвергали термической обработке в течение 2 ч при 515°C, затем выполняли нанесение внешнего покрытия (3,4 г/м² в пересчете на оксиды) покраской в два слоя раствором Sn в 0,9 М уксусной кислоте.

Три образца поверхности размером 10 см² вырезали из полученного таким образом электрода и подвергали ускоренному испытанию на срок службы при анодном выделении кислорода, измеряя время деактивации (определенное как время работы, необходимое для наблюдения повышения потенциала в 1 В) в серной кислоте с концентрацией 150 г/л при температуре 60°C и плотности тока 30 кА/м².

Среднее время деактивации для трех образцов составляло 1800 ч.

Сравнительный пример 1.

Лист титана 1-го сорта размером 200×200×3 мм обезжиривали и подвергали сначала пескоструйной обработке чугунной крошкой до получения значения шероховатости поверхности Rz , равного 70-100 мкм, затем травлению в 20 вес.% соляной кислоте при температуре 90-100°C в течение 20 мин.

После высушивания на лист наносили защитный слой на основе оксидов титана и тантала в весовом отношении 80:20 с общим удельным содержанием 0,6 г/м² в пересчете на металлы (эквивалентно 0,87 г/м² в пересчете на оксиды). Нанесение защитного слоя выполняли покраской в три слоя раствором предшественника, полученным добавлением водного раствора $TaCl_5$, подкисленного соляной кислотой, к водному раствору $TiCl_4$, с последующим термическим разложением при 500°C.

Затем на защитный слой наносили каталитическое покрытие на основе оксидов иридия и тантала в весовом отношении 65:35 (эквивалентно молярному отношению примерно 66,3:36,7) с общим удельным содержанием иридия 10 г/м².

Три образца поверхности размером 1 см² вырезали из полученного таким образом электрода и подвергали ускоренному испытанию на срок службы при анодном выделении кислорода, измеряя время деактивации (определенное как время работы, необходимое для наблюдения повышения потенциала в 1 В) в серной кислоте с концентрацией 150 г/л при температуре 60°C и плотности тока 30 кА/м².

Среднее время деактивации для трех образцов составляло 660 ч.

Сравнительный пример 2.

Лист титана 1-го сорта размером 200×200×3 мм обезжиривали и подвергали сначала пескоструйной обработке чугунной крошкой до получения значения шероховатости поверхности Rz , равного 70-100 мкм, затем травлению в 20 вес.% соляной кислоте при температуре 90-100°C в течение 20 мин.

После высушивания на лист наносили защитный слой на основе оксидов титана и тантала в весовом отношении 80:20 с общим удельным содержанием 0,6 г/м² в пересчете на металлы (эквивалентно 0,87 г/м² в пересчете на оксиды). Нанесение защитного слоя выполняли покраской в три слоя раствором предшественника, полученным добавлением водного раствора $TaCl_5$, подкисленного соляной кислотой, к водному раствору $TiCl_4$, с последующим термическим разложением при 500°C.

Затем на защитный слой наносили каталитическое покрытие, состоящее из двух различных слоев: первый (внутренний) слой на основе оксидов иридия и тантала в весовом отношении 65:35 (эквивалентно молярному отношению примерно 66,3:36,7) с общим удельным содержанием иридия 2 г/м², и второй (внешний) слой на основе оксидов иридия, тантала и титана в весовом отношении 78:20:2 (соответствующем молярному отношению примерно 80,1:19,4:0,5) с общим удельным содержанием иридия 10 г/м².

Нанесение внутреннего каталитического слоя выполняли покраской в 2 слоя раствором предшественника, полученным добавлением H_2IrCl_6 к водному раствору $TaCl_5$ до достижения концентрации Ir, равной 76 г/л, с последующим термическим разложением при 520°C.

Нанесение внешнего каталитического слоя выполняли покраской в 4 слоя раствором предшественника, полученным добавлением водного раствора $TaCl_5$, подкисленного соляной кислотой, к водному раствору $TiCl_4$, затем добавлением H_2IrCl_6 до достижения концентрации Ir, равной 195 г/л, с последующим термическим разложением при 480°C.

Три образца поверхности размером 10 см² вырезали из полученного таким образом электрода и подвергали ускоренному испытанию на срок службы при анодном выделении кислорода, измеряя время деактивации (определенное как время работы, необходимое для наблюдения повышения потенциала в 1 В) в серной кислоте с концентрацией 150 г/л при температуре 60°C и плотности тока 30 кА/м².

Среднее время деактивации для трех образцов составляло 1320 ч.

Предшествующее описание не предназначено для ограничения изобретения, которое может быть применено в соответствии с разными вариантами осуществления без отклонения от его рамок, и объем которого однозначно определяется прилагаемой формулой изобретения.

Везде в описании и формуле изобретения данной заявки слова "содержать" и "включать в себя" и их варианты, такие как "содержащий" и "содержит", не подразумевают исключения присутствия других элементов или добавок.

Обсуждение документов, действий, материалов, устройств, изделий и тому подобного предназначено в данном описании исключительно для целей предоставления контекста для данного изобретения. Это не предполагает и не представляет собой указания на то, что любое из этих объектов или все они образуют часть существующего уровня техники, или что они были общезвестны в области, относящейся к настоящему изобретению, до даты приоритета каждого пункта формулы данной заявки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Электрод для выделения кислорода в электрохимических процессах, содержащий подложку из вентильного металла, каталитическое покрытие, содержащее первый слой оксидов иридия и тантала с молярным составом, равным 60-70% Ir и 30-40% Ta в пересчете на металлы, и внешнее покрытие, состоящее из 2-7 г/м² оксида единственного вентильного металла, причем упомянутым вентильным метал-

лом является магний, торий, кадмий, вольфрам, олово, железо, серебро, кремний, tantal, титан, алюминий, цирконий или ниобий.

2. Электрод по п.1, где упомянутый оксид вентильного металла представляет собой оксид tantalа, или оксид олова, или оксид циркония.

3. Электрод по п.2, где упомянутое внешнее покрытие нанесено в количестве 2,9-3,5 г/м².

4. Электрод по любому из пп.1-3, где упомянутое катализитическое покрытие дополнительно содержит второй слой оксидов иридия, tantalа и титана с молярным составом, равным 76-84% Ir, 15-23% Ta, 0,2-1,3% Ti в пересчете на металлы, расположенный между упомянутым первым катализитическим слоем и упомянутым внешним покрытием.

5. Электрод по любому из пп.1-4, где упомянутое катализитическое покрытие имеет суммарное удельное содержание иридия, равное 5-50 г/м².

6. Электрод по любому из пп.1-5, включающий промежуточный защитный слой на основе оксидов tantalа или tantalа, расположенный между упомянутой подложкой и упомянутым катализитическим покрытием.

7. Электрод по п.6, где упомянутое катализитическое покрытие имеет суммарное удельное содержание иридия, равное 8-15 г/м².

8. Способ производства электрода по любому из пп.1-7, включающий следующие этапы:

формирование упомянутого первого катализитического слоя путем нанесения на подложку из вентильного металла раствора, содержащего предшественники иридия и tantalа, с молярным отношением 60-70% Ir и 30-40% Ta в пересчете на металлы и последующего его термического разложения;

формирование упомянутого внешнего покрытия путем нанесения поверх упомянутого первого слоя раствора, содержащего предшественник tantalа, или олова, или циркония, и последующего его термического разложения, причем удельное содержание оксида tantalа, или олова, или циркония составляет 2-7 г/м².

9. Промышленный электрохимический процесс, включающий анодное выделение кислорода из электролитической ванны с использованием электрода по любому из пп.1-7.

