



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8500558**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Duurzame elektroden voor de elektrolyse en werkwijze voor de vervaardiging daarvan.**
- ⑤1 Int.Cl.: C25B 11/06.
- ⑦1 Aanvrager: Permelec Electrode Ltd. te Fujisawa, Japan.
- ⑦4 Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s.
Octroobureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8500558.
 - ②2 Ingediend 28 februari 1985.
 - ③2 Voorrang vanaf 2 maart 1984.
 - ③3 Land van voorrang: Japan (JP).
 - ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 38733/84 .
 - ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 1 oktober 1985.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Duurzame elektroden voor de elektrolyse en werkwijze voor de vervaardiging daarvan.

Deze uitvinding betreft elektroden voor elektrolyse en een werkwijze voor de vervaardiging daarvan. Meer in het bijzonder betreft deze uitvinding elektroden met grote duurzaamheid (die men dus lang kan gebruiken) bij elektrochemische werkwijzen, bijvoorbeeld in waterige oplossingen waarbij aan de anode zuurstof ontstaat.

Tot nog toe zijn voor de elektrochemie elektroden gebruikt met een substraat van ventielmetaal zoals titaan, In het bijzonder zijn ze ruim toegepast als anoden bij de bereiding door elektrolyse van zout. Naast titaan staan ook tantaal, niobium, zirkoon, hafnium, vanadium, molybdeen, wolfram e.a. als ventielmetalen bekend.

Deze metaal-elektroden worden gemaakt door titaanmetaal met diverse elektrochemisch werkzame stoffen zoals metalen uit de platina-groep en hun oxyden te bekleden. Voorbeelden van zulke metalen en hun oxyden zijn onder meer beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.632.498 en 3.711.385. Deze elektroden behouden tijdens een elektrolyse waarbij chloor ontstaat langdurig een lage chloor-overspanning.

Maar als die metaal-elektroden als anoden gebruikt worden bij elektrolyse voor de bereiding van zuurstof of bij elektrolyse waarbij zuurstof ontstaat neemt de overspanning aan de anode geleidelijk aan toe. In extreme gevallen wordt de anode passief en een voortgezette elektrolyse onmogelijk.

Het verschijnsel van passivering van de anode wordt geacht in hoofdzaak veroorzaakt te worden door de vorming van elektrisch niet geleidende titaanoxyden ten gevolge van (1) de oxydatie van het basismateriaal met

85 0 0 5 5 8

zuurstof door de oxyde-bekleding van de elektrode zelf,
(2) diffusie van zuurstof door de elektrode-bekleding, en/of
(3) het elektrolyt.

5 Vorming van dergelijke elektrisch niet geleidende oxyden op het grensvlak tussen basismateriaal en elektrode-bekleding maakt dat de elektrodebekleding af gaat schilferen. De elektrode wordt dus geleidelijk aan verwoest.

10 Elektrochemische werkwijzen waarbij het produkt zuurstof is of waarbij zuurstof als bijreactie aan de anode gevormd wordt omvatten (1) elektrolyse met een zwavelzuur-, salpeterzuur- alkalisch of dergelijk bad, (2) elektrolytische scheiding van chroom, koper, zink e.d., (3) diverse soorten elektrisch bekleden, (4) elektrolyse
15 van verdunde pekkel, zeewater, zoutzuur e.d., en (5) elektrolyse voor de bereiding van chloraat, enz. Deze werkwijzen zijn alle industrieel belangrijk. De zo juist genoemde problemen hebben verhinderd dat die metaalelektroden voor deze werkwijzen gebruikt worden.

20 Het Amerikaanse octrooischrift 3.775.284 beschrijft een techniek om passivering van de elektrode door het binnendringen van zuurstof te overwinnen. Bij deze techniek zorgt men voor een barrièrelaag van platina-iridium-legering of van een oxyde van kobalt, mangaan,
25 lood, palladium en/of platina tussen het elektrisch geleidende substraat en de elektrodebekleding.

De stoffen die de tussenlaag vormen voorkomen tot zekere hoogte het door diffusie naar binnendringen van de zuurstof tijdens de elektrolyse. Maar deze
30 stoffen zijn elektrochemisch zeer actief en reageren daarom met het elektrolyt dat ook door de elektrodebekleding heen komt. Dat veroorzaakt aan die tussenlaag elektrolyseprodukten, bijvoorbeeld gas, wat tot nieuwe problemen leidt. Bijvoorbeeld gaat de hechting van de elektrodebekleding er op achteruit doordat die bekleding afbladdert, voor-
35 dat de levensduur van de elektrodebekleding verstreken is.

85 0 0 5 5 8

Een ander probleem is dat de corrosiebestendigheid van de aldus gemaakte elektroden gering is. Dus leidt de in het Amerikaanse octrooischrift 3.775.284 beschreven methode niet tot elektroden met grote duurzaamheid.

5 De ter inzage gelegde Japanse octrooiaanvraag no. 40381/76 beschrijft voor de anode een tussenbekleding van met antimoonoxyde gedoteerd tinoxide. Maar die anode was bedoeld voor de bereiding van chloor, en met de problemen die bij de zuurstofvorming optreden had men daar
10 niets te maken.

Het Amerikaanse octrooischrift 3.773.555 beschrijft een elektrode waarin een oxydelaag van bijvoorbeeld titaan en een laag metaal uit de platinagroep of oxyde daarvan op de elektrode gelamineerd worden. Deze
15 elektrode heeft echter het probleem dat bij gebruik voor elektrolyse waarbij zuurstof ontstaat passivering optreedt.

Deze uitvinding biedt een oplossing voor de genoemde problemen. Meer in het bijzonder beoogt deze uitvinding elektroden te verschaffen die bijzonder geschikt
20 zijn voor elektrolyse waarbij zuurstof ontstaat, welke passivering weerstaan en een hoge duurzaamheid vertonen. Ook betreft deze uitvinding een werkwijze voor het maken van zulke elektroden.

Deze oogmerken worden bereikt met

- 25 (I) een elektrode bestaande uit
- (a) een elektrodesubstraat van elektrisch geleidend metaal
 - (b) een elektrodebekleding van een als elektrode werkzame stof, en
 - (c) een tussenlaag tussen substraat en elektrodebekleding
30 bestaande uit een gemengd oxyde van
- (i) 60 tot 95 gew.% aan ten minste een oxyde van vierwaardig titaan en/of tin, en
 - (ii) 5 tot 40 gew.% aan ten minste een oxyde van twee- of
35 driewaardig aluminium, gallium, ijzer, kobalt, nikkel en/of thallium, en
- (II) een werkwijze voor het maken van een elektrode, bestaan-

85 0 0 5 5 8

de uit

- (1) het bekleden van een elektrodesubstraat van een elektrisch geleidend metaal met een oplossing die
- (i) zouten van titaan en/of tin en
- 5 (ii) één of meer zouten van aluminium, gallium, ijzer, kobalt, nikkel en/of thallium bevat, zodat een bekleed substraat ontstaat,
- (2) het bekleden van het in stap (1) met die oplossing beklede elektrodesubstraat in een oxyderende atmosfeer
- 10 zodat op het elektrodesubstraat een tussenlaag ontstaat van
- (i) 60 tot 95 gew.% aan ten minste een oxyde van vierwaardig titaan en/of tin en
- (ii) 5 tot 40 gew.% aan ten minste een oxyde van twee- of
- 15 driewaardig aluminium, gallium, ijzer, kobalt, nikkel en/of thallium, en
- (3) het vervolgens bekleden van de tussenlaag met een laag van een als elektrode werkzame stof.

Deze uitvinding berust op de vondst dat

20 zorgen voor een tussenlaag tussen substraat en elektrodebekleding het mogelijk maakt een elektrode te krijgen die met genoeg duurzaamheid gebruikt kan worden als een anode bij elektrochemische werkwijzen, waarbij zuurstof ontstaat.

Een tussenlaag volgens de uitvinding is

25 tegen corrosie bestendig en elektrochemisch onwerkzaam. Een functie van de tussenlaag is het elektrodesubstraat, bijvoorbeeld titaan, te beschermen zodat passivering van de elektrode niet optreedt maar zonder dat daarbij de elektrische geleidbaarheid minder wordt. Tegelijkertijd

30 versterkt die tussenlaag de binding van de elektrodebekleding aan het basismateriaal.

Deze uitvinding verschaft dan ook elektroden met voldoende duurzaamheid bij elektrolyse voor de bereiding van zuurstof of waarbij als bijproduct zuurstof

35 ontstaat. Zulke werkwijzen werden tot nog toe opgevat als moeilijk met gebruikelijke elektroden uit te voeren.

85 0 0 5 5 8

De uitvinding wordt nu met meer detail toege-
licht.

5 Bij het maken van het substraat voor de elek-
trode volgens de uitvinding kan men corrosiebestendige me-
talen toevoegen, bijv. Ti-Ta-Nb en Ti-Pd, die reeds eerder
in zwang zijn. Het basismateriaal kan elke geschikte vorm
hebben, zoals een plaat, een plaat met vele gaten, een
staaf, een gaas, enz.

10 Het substraat voor een elektrode volgens de uitvin-
ding kan van het type zijn dat met een metaal uit de
platinagroep bekleed is, of met een ventielmetaal zoals
Ta of Nb, om de corrosiebestendigheid te verbeteren of de
hechting tussen substraat en tussenlaag te versterken.

15 De tussenlaag komt op het genoemde substraat
en is een mengsel van oxyden, namelijk van één of meer
oxyden van Ti en/of Sn en één of meer oxyden van twee- of
driewaardig Al, Ga, Fe, Co, Ni en/of Tl.

20 Een elektrode bestaande uit een substraat
van elektrisch geleidend metaal zoals titaan, een elektrode-
bekleding van metaaloxysde en daartussen een laag van ge-
mengde oxyden van Ti en/of Sn en oxyden van Ta en/of Nb
is beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4.471.006
en 4.484.999. Die elektrode is tegen passivering bestand
en valt op door zijn duurzaamheid. De gebruikte tussenlaag
25 vertoont een goede geleidbaarheid en als halfgeleider van
het N-type. Maar daar die tussenlaag een beperkte concen-
tratie van stroomdrager heeft was verdere verbetering van
de geleidbaarheid wenselijk.

30 Door een tussenlaag te verschaffen met een
veel grotere geleidbaarheid dan de tussenlagen van de
elektroden volgens die octrooien is het nu mogelijk ge-
worden alle nadelen van de elektroden volgens die octrooien
te overwinnen en tot nog hogere geleidbaarheid en duur-
zaamheid te komen.

35 Als stof voor de tussenlaag heeft een meng-
sel van één of meer oxyden van Ti en/of Sn en één of meer

8500558

oxyden van Al, Ga, Fe, Co, Ni en/of Tl getoond het oogmerk van deze uitvinding goed te dienen en een uitstekend effect te verschaffen. Deze tussenlaag biedt uitstekende bestendigheid tegen corrosie, vertoont geen elektrochemische werking en heeft ook voldoende geleidbaarheid. Onder "oxyde" en "gemengd oxyde" vallen hier ook alle vaste oplossingen van zulke oxyden die niet stoechiometrisch zijn of roosterfouten vertonen. Het materiaal van de tussenlaag is, zoals hierboven reeds aangegeven, elke combinatie van oxyden van de vierwaardige metalen Ti en Sn en oxyden van twee- en driewaardige metalen Al, Ga, Fe, Co, Ni en/of Tl.

Met name kan elk der gemengde oxyden $TiO_2-Al_2O_5$, $TiO_2-Ga_2O_3$, SnO_2-FeO , SnO_2-CoO , $TiO_2-SnO_2-Co_2O_3$, TiO_2-SnO_2-NiO , $TiO_2-Al_2O_3-Tl_2O_3$, $SnO_2-Ga_2O_3-Fe_2O_3$ en $TiO_2-SnO_2-Al_2O_3-Ga_2O_3$ met voordeel gebruikt worden om voldoende effect te krijgen.

De verhoudingen tussen de samenstellende oxyden kunnen tussen ruime grenzen variëren. Voor een goede duurzaamheid en een langdurige geleidbaarheid van de elektrode is het wenselijk dat de gew.verhouding tussen oxyde van vierwaardig metaal tot oxyde van twee- en driewaardig metaal tussen 95:5 en 60:40 ligt. Als het gehalte aan oxyde van twee- en driewaardig metaal niet meer dan ca 15 gew.% is bemerkt men in wezen geen verbetering in het gedrag van de elektrode, en de duurzaamheid van de elektrode wordt minder met meer dan ca 40 gew.% oxyde van twee- en driewaardig metaal. De vorming van de tussenlaag op de elektrode kan met voordeel gebeuren door thermische ontleding nadat men een gemengde oplossing van chloriden en/of andere zouten van de samenstellende metalen voor die tussenlaag op het metaalsubstraat aangebracht waren, waarbij men onder een atmosfeer van oxyderend gas verhit tot temperaturen tussen 350° en 600°C. Desgewenst kunnen ook andere werkwijzen toegepast worden zolang men hiermee een homogene, compacte bekleding krijgt. Met de genoemde thermische ontleding worden Ti, Sn, Al, Ga, Fe, Co, Ni en Tl vlot in de overeenkomstige oxyden omgezet.

85 0 0 5 5 8

De hoeveelheid stof die men voor de tussenlaag opbrengst ligt bij voorkeur boven 5×10^{-3} mol/m² (gerekend als metaal). Met minder dan dat krijgt men onvoldoende effect.

5 De aldus gevormde tussenlaag wordt dan bekleed met een als elektrode werkzame stof die elektrochemisch actief is voor de vorming van het gewenste produkt. Geschikte voorbeelden van dergelijke als elektrode werkzame stoffen zijn metalen, metaaloxiden en mengsels daarvan.
10 die superieure elektrochemische eigenschappen en duurzaamheid hebben. Wat men als actieve stof kiest wordt bepaald door de elektrolytische reactie waarvoor de elektrode gebruikt zal worden. Voor de bovengenoemde elektrolytische werkwijzen bijzonder geschikte werkzame stoffen zijn onder
15 meer metaaloxiden uit de platinagroep, gemengde oxiden van die platinagroep met oxiden van ventielmetalen. Voorbeelden met name zijn iridiumoxyde, iridiumoxyde/rutheniumoxyde, iridiumoxyde/titaanoxyde, iridiumoxyde/tantaaloxyde, rutheniumoxyde/titaanoxyde, iridiumoxyde/rutheenoxyde/
20 oxyde/tantaaloxiden en rutheniumoxyde/iridiumoxyde/titaanoxiden.

De elektrodebekleding kan op elke geschikte wijze worden gevormd, bijv. door thermische ontleding, elektrochemische oxydatie of door poedersinteren. Een
25 bijzonder geschikte techniek is de thermische ontleding beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.711.385 en 3.632.498.

Hoe het nu precies komt dat de laag van gemengde oxiden van vierwaardig en twee- of driewaardig
30 metaal tussen het elektrodesubstraat en als elektrode werkzame bekleding de genoemde gunstige resultaten geeft wordt niet helemaal begrepen. Hoewel aanvrager daar niet aan gebonden wil zijn gelooft men dat het als volgt zit:

Kristallografisch is bevestigd dat Al, Ga,
35 Fe, Co, Ni en Tl in hoofdzaak in toestanden van 6-coördinatie verkeren en dat de ionenstralen van deze metalen met

85 0 0 5 5 8

6-coördinatie variëren tussen ongeveer 10 % groter dan en ongeveer 10 % kleiner dan die van Ti of Sn. Dat geeft aan dat die gemengde metaaloxiden een homogene, dichte vaste oplossing vormen, in hoofdzaak van een kristalfase van het rutiel-type. Daar zo'n tussenlaag een hoge bestendigheid tegen corrosie heeft wordt het daarmee bedekte substraat tegen oxydatie beschermd en wordt passivering van het substraat voorkomen.

In de tussenlaag zijn de vierwaardige en twee- of drie-waardige metalen samen als oxyden aanwezig. Dus wordt die tussenlaag, volgens de algemeen bekende principes van Gecontroleerde Valentie, een halfgeleider van het P-type met een zeer hoge elektrische geleidbaarheid. Bovendien ziet men dat, als bijvoorbeeld titaanmetaal als substraat gebruikt wordt, zelfs als op het oppervlak van het substraat bij het maken van de elektrode of tijdens het gebruik daarvan voor elektrolyse niet geleidende Ti-oxyden ontstaan het twee- of driewaardige metaal van de tussenlaag diffundeert en de titaanoxyden tot halfgeleiders maakt. De elektrische geleidbaarheid van de elektrode blijft gehandhaafd en passivering wordt voorkomen.

Bovendien versterkt de stof van de tussenlaag, die hoofdzakelijk uit oxyden van het rutiel-type bestaat, de hechting van substraat (bijvoorbeeld titaanmetaal) aan de als elektrode werkende stof, (bijv. oxyden van platina-metalen en ventielmetalen) en verhoogt het dus de duurzaamheid van de elektrode.

Deze uitvinding wordt in meer detail toegelicht door de volgende, niet beperkende voorbeelden, waarin, tenzij anders aangegeven, alle delen, percentages en verhoudingen betrekking hebben op gewichten.

Voorbeeld I

Een in de handel verkrijgbare plaat van titaan van 50 mm x 50 mm x 1,5 mm werd met aceton ontvet en daarna geëetst met 20 % zoutzuur van 105°C. De aldus behandelde titaanplaat diende als elektrodesubstraat.

85 00558

Een oplossing van kobaltchloride en titaan-
chloride in 10 % zoutzuur met 10 g/l Co en 10,4 g/l Ti
werd op de titaanplaat gebracht en dat werd gedroogd. Daarna
werd de plaat 10 minuten in een moffeloven op 450°C verhit.
5 Deze bewerking werd vijfmaal herhaald wat op het titaan-
substraat een tussenlaag van $4,0 \times 10^{-2}$ mol/m² TiO₂/Co₂O₃
gaf (gewichtsverhouding van Ti tot Co = 88:12).

Een oplossing van iridiumchloride in butanol
met 50 g/l Ir werd bovenop de aldus gemaakte tussenlaag aan-
10 gebracht en dat werd 10 minuten in een moffenoven op 500°C
verhit. Die bewerking werd driemaal herhaald wat een elek-
trode met 2,0 g/m² Ir als als elektrode werkende stof gaf.

Met de aldus gemaakte elektrode als anode
en een plaat grafiet als kathode werd een versnelde elek-
15 trolytische beproeving uitgevoerd met 150 g/l zwavelzuur
van 60°C en een stroomdichtheid van 100 A/dm². Uit de resul-
taten bleek dat deze elektrode 150 uur stabiel gebruikt kon
worden.

Ter vergelijking werd op dezelfde wijze nog
20 een elektrode gemaakt, behalve dat er geen tussenlaag aan-
gebracht werd. Die elektrode werd ook op dezelfde wijze
beproeft. Uit de resultaten bleek dat deze elektrode na
20 uur passief was en niet langer gebruikt kon worden.

Bovendien werd op dezelfde wijze nog een
25 elektrode gemaakt, behalve dat in plaats van TiO₂/Co₂O₃
SnO₂ met 20 % Sb₂O₃ als tussenlaag gebruikt werd. Bij be-
proeven van deze elektrode op dezelfde wijze ging de actieve
deklaag na 45 uur afschilferen en toen kon de elektrode
niet meer gebruikt worden.

30 Voorbeeld II

Op dezelfde wijze als in voorbeeld I werd
een elektrode gemaakt, behalve dat nu voor de tussenlaag
een TiO₂/Al₂O₃-mengsel gebruikt werd (gewichtsverhouding
van Ti tot Al van 87,7:12,3). De aldus gemaakte elektrode
35 werd op dezelfde wijze beproeft als in voorbeeld I. De re-
sultaten lieten zien dat deze elektrode langer dan 60 uur

85 00558

gebruikt kon worden.

Voorbeeld III

Een in de handel verkrijgbare plaat titaan van 50 mm x 50 mm x 1,5 mm werd met aceton ontvet en dan 12 uur met waterig oxaalzuur van 80°C geëetst. De aldus behandelde titaanplaat diende als elektrodesubstraat.

Diverse elektroden werden gemaakt door het elektrodesubstraat met de in tabel A te noemen tussenlaag te bedekken, waarbij steeds een RuO₂/IrO₂-mengsel (gewichtsverhouding Ru tot Ir van 50:50) voor de werkzame deklaag gebruikt werd. Deze elektroden ondergingen een versnelde elektrolytische beproeving om hun duurzaamheid als anode te bepalen. De versnelde elektrolyse gebeurde met 100 g/l zwavelzuur in water van 40°C met een stroomdichtheid van 200 A/dm² en een plaat grafiet als kathode. De verkregen resultaten staan in tabel A.

<u>Tabel A</u>		
<u>Proef</u>	<u>Tussenlaag</u>	<u>Levensduur (uren)</u>
20	1 TiO ₂ -SnO ₂ -Fe ₂ O ₃ (22,8:70,6:6,6)	70
	2 TiO ₂ -SnO ₂ -NiO (30,5:63,5:6,0)	64
25	3 TiO ₂ -SnO ₂ -Ga ₂ O ₃ (25,3:47,1:27,6)	48
	4 SnO ₂ -Co ₂ O ₃ (82,5:17,5)	54
	5 SnO ₂ -Tl ₂ O ₃ (70,0:30,0)	60
30	6 (verg.) TiO ₂	30
	7 (verg.) SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ (80:20)	18

N.B. De cijfers tussen haakjes geven de gewichtsverhoudingen tussen de aanwezige metalen.

8500558

Uit de resultaten van tabel A kan men zien dat de elektroden met een tussenlaag volgens deze uitvinding duidelijk langere levensduur hadden en een hogere duurzaamheid vertoonden dan de vergelijkingselektroden met gebruikelijke tussenlagen.

Voorbeeld IV

Op dezelfde wijze als in voorbeeld I werden vier elektroden aangemaakt met de in tabel B te noemen tussenlagen. Deze elektroden ondergingen een versnelde elektrolytische beproeving met 12 N waterig NaOH van 95°C bij een stroomdichtheid van 250 A/dm². De als elektrode werkende stof was bij deze proeven steeds RuO₂/IrO₂ (gewichtsverhouding Ru tot Ir van 50:50). De uitkomsten staan ook in tabel B.

Tabel B

Proef	Tussenlaag	Levensduur (uren)
1	TiO ₂ -SnO ₂ -Co ₂ O ₃ (10,4:76,9:12,7)	16
2	SnO ₂ -Fe ₂ O ₃ (90,6:9,4)	10
3 (verg.)	-	3
4 (verg.)	SnO ₂ -Sb ₂ O ₃ +SnO ₂ Poeder (80:20)	5

N.B. De cijfers tussen haakjes geven de gewichtsverhoudingen tussen de aanwezige metalen.

Uit de resultaten van tabel B kan men zien dat ten opzichte van de vergelijkingselektroden de elektroden volgens deze uitvinding een superieure duurzaamheid en dus levensduur hebben.

Zoals hierboven reeds gezegd vertonen de elektroden volgens deze uitvinding een uitstekende duurzaamheid bij elektrochemische werkwijzen, vooral bij die

waarbij zuurstof ontstaat, en ze kunnen op diverse wijzen toegepast worden, als elektroden bij elektrolyse maar ook in batterijen.

8500558

C o n c l u s i e s

1. Elektrode geschikt voor elektrolyse,
bestaande uit
- 5 (a) een elektrodesubstraat van een elektrisch geleidend
metaal,
(b) een elektrodebekleding van een als elektrode werkzame
stof, en
(c) een tussenlaag tussen substraat en elektrodebekleding,
10 bestaande uit
(i) voor 60 tot 95 gew.% aan ten minste een oxyde van
vierwaardig titaan en/of tin en
(ii) voor 5 tot 40 gew.% aan ten minste een oxyde van
twee- of driewaardig aluminium, gallium, ijzer, kobalt,
15 nikkel en/of thallium.

2. Elektrode volgens conclusie 1, waarbij
het elektrodesubstraat (a) van titaan, tantaal, niobium,
zirkonium of een legering daarvan is.

3. Elektrode volgens conclusie 1 of 2,
20 waarbij de tussenlaag (c) een elektrisch geleidend mengsel
is van (i) TiO_2 en/of SnO_2 en (ii) Al_2O_3 , Ga_2O_3 , FeO ,
 Fe_2O_3 , CoO , Co_2O_3 , NiO en/of Tl_2O_3 .

4. Elektrode volgens een der voorafgaande
conclusies, waarvan de als elektrode werkzame stof een
25 metaal uit de platinagroep of een oxyde daarvan bevat.

5. Werkwijze voor het maken van een elek-
trode geschikt voor elektrolyse, bestaande uit
- (1) het bekleden van een elektrodesubstraat van elektrisch
geleidend metaal met een oplossing die (i) zouten van
30 Ti en/of Sn en (ii) zouten van Al, Ga, Fe, Co, Ni en/of
Tl bevat zodat een bekleed substraat ontstaat,
(2) het verhitten van het in stap (1) met die oplossing
beklede elektrodesubstraat zodat op het elektrodesubstraat
een tussenlaag ontstaat van (i) voor 60 tot 95 gew.% aan
35 ten minste een oxyde van Ti en/of Sn, en (ii) voor 5 tot
40 gew.% van ten minste een oxyde van Al, Ga, Fe, Co, Ni

85 0 0 5 5 8

en/of T1, en

(3) het vervolgens bekleden van de tussenlaag met een laag van als elektrode werkende stof.

5 6. Werkwijze volgens conclusie 5, waarbij het aanbrengen van de als elektrode werkzame deklaag op de tussenlaag onder thermische ontleding gebeurt.

10 7. Werkwijze volgens conclusie 5 of 6, waarbij de tussenlaag gevormd wordt door het beklede elektrodesubstraat onder oxyderende atmosfeer tot tussen 350° en 600°C te verhitten.

8. Werkwijze volgens een der conclusies 5 t/m 7, waarbij het elektrodesubstraat van titaan, tantaal, niobium, zirkonium of een legering daarvan is.

15 9. Werkwijze volgens een der conclusies 5 t/m 8, waarbij de als elektrode werkzame stof een metaal uit de platina-groep of een oxyde daarvan bevat.

85 0 0 5 5 8