



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

222661

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 25 B 11/04

- (22) Přihlášeno 13 12 68
(21) (PV 8504-68)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 14 12 67
(690407) Spojené státy americké
(40) Zveřejněno 27 08 82
(45) Vydáno 15 09 85

(72) Autor vynálezu
(73) Majitel patentu

BIANCHI GIUSEPPE, MILÁN (Itálie), de NORA VITTORIO, NASSAU (Bahamy),
GALLONE PATRIZIO, MILÁN a NIDOLA ANTONIO, MILÁN (Itálie)
DIAMOND SHAMROCK TECHNOLOGIES S. A., CURYCH (Švýcarsko)

(54) Elektroda s jádrem z kovu odolného vůči chloru

Vynález se týká elektrod s jádrem z kovu odolného vůči chloru, vytvořeným z titanu nebo tantalu. Jádro je opatřeno polovodičovým povlakem, sestávajícím z alespon jednoho kovu skupiny platiny, z alespon jednoho kysličníku ze skupiny zahrnující kysličník titaničitý a kysličník tantaličitý, a z alespon jednoho dopujícího kysličníku ze skupiny zahrnující kysličníky stříbra, zlata, cínu, chromu, tantalu, lanthanu, hliníku, kobaltu, antimonu, molybdenu, niklu, železa, wolframu, vanadu, fosforu, boru, berylia, sodíku, vápníku, stroncia, olova, mědi a vizmutu a jejich směsi.

Hmotnostní podíl dopujícího kysličníku nebo kysličníků je v rozmezí od 0,10 do 50 % hmotového množství titanu a/nebo tantalu v kysličníku titaničitém nebo tantaličitém, a poměr hmotového množství kovů skupiny platiny k hmotovému množství ostatních kovů v kysličníkovém povlaku je od 20:100 do 85:100.

Elektroda podle vynálezu lze používat v jakémkoli kapalném nebo plynném elektrolytu, zejména pak ve vodných roztocích solí nebo v roztavených solích.

Vynález se týká elektrody s jádrem z kovu odolného vůči chloru.

Titan i tantal mají jak známo schopnost vést proud ve směru anody a klást odpor průchodu proudu ve směru katody a jsou dále dostatečně odolné vůči elektrolytu a vůči podmínkám uvnitř elektrolyzeru použitého například pro výrobu chloru a žíravého natronu, takže jich lze použít jako elektrod v elektrolytických dějích. Avšak v anodovém směru vzrůstá jejich odpor k průchodu proudu velmi rychle v důsledku vytvoření vrstvy kysličníku na těchto elektrodách, takže není možné vést proud do elektrolytu ve značnější míře, aniž by se značně zvýšilo napětí, což vede k tomu, že používání nepovlečených anod z titanu nebo tantalu v elektrolytických procesech je nehospodárné.

Povlekování se anody z titanu nebo tantalu platinou nebo kovovými vodiči ze skupiny platiny, pasivují se také, což vyvolá rychlý vzrůst potenciálu po jejich krátkém užití při dostatečně vysoké intenzitě proudu za vyvíjení chloru. Toto stoupnutí potenciálu značí, že anodické okysličování rozpuštěného iontu chloru na molekulární plynný chlor bude pokračovat pouze při vyšším přepětí v důsledku snížení katalytické aktivity povrchu elektrody.

Obdobně nebyly úspěšné pokusy čelit této pasivaci ani po krátké době užívání tím, že se titanové nebo tantalové anody opatřily povlakem kovu ze skupiny platiny, který byl nanesen elektrolytickým pokovováním nebo tepelnými postupy, ale v zásadě pokrýval celou plochu titanové anody ležící proti katodě. Takové povlaky nebyly vždycky přiměřeně přilnavé, stravování kovu ze skupiny platiny bylo vysoké a výsledky byly neuspokojivé.

Je již dlouho známo, že rutil čili kysličník titaničitý a kysličník tantalu mají polovodivé vlastnosti, když se buď dopují stopami jiných prvků nebo sloučenin, které porušují mřížkovou strukturu a mění vodivost kysličníku titaničitého nebo kysličníku tantalu, nebo když se mřížka poruší odstraněním kyslíku z krystalu kysličníku titaničitého nebo kysličníku tantalu. Kysličník titaničitý byl dopován tantalem, niobem, chromem, vanadem, cínem, niklem a kysličníky železa i jinými materiály za účelem změny elektrických vodivých nebo polovodivých vlastností kysličníku titaničitého, dále byla měněna stechiometrická rovnováha odstraněním kyslíku z krystalové mřížky. Podobně byla měněna vodivost filmů z kysličníku tantaličného ultrafialovým zářením nebo jinými způsoby, avšak dosud nebylo navrženo použití dopovaného kysličníku titaničitého nebo kysličníku tantalu za účelem vytvoření vodivé nebo polovodivé plochy na elektrodě z ventilového kovu, určené k použití v elektrochemických reakcích. I jiné kovové kysličníky mají po vzájemném důkladném smíšení a zahřátí vlastnost tvořit polovodiče, zejména jde o směs kysličníků kovů náležejících k sousedním skupinám v periodické tabulce.

Pro vysvětlení vodivých nebo polovodivých vlastností dopovaného nebo nedopovaného kysličníku titaničitého a také pro kysličník tantaličný byly vytvořeny různé teorie. Poukazuje se např. k Grant: Review of Modern Physics, 1, str. 646 (1959), Frederikse: Journal of Applied Physics, dodatek k sv. 32, č. 10, str. 221 (1961) a Vermilyea: Journal of the Electrochemical Society 104, str. 212 (1957), avšak zdá se, že není jednotný závěr o tom, co dodává dopovanému kysličníku titaničitému a kysličníku tantaličnému jejich polovodivé vlastnosti. Když se užije jiných směsných kysličníků pro vytvoření kysličníků, je možné, že kysličníky jednoho kovu náležejícího k sousední skupině v periodické tabulce pronikají do krystalové mřížky druhého kovového kysličníku rozpuštěním v pevné fázi a působí jako dopující kysličník, který porušuje stechiometrickou strukturu krystalů jednoho z kovových kysličníků a dodává směsnému kysličníku povlaku jeho polovodivé vlastnosti.

Podstatou vynálezu je elektroda s jádrem z kovu odolného vůči chloru, vytvořeným z titanu a tantalu, přičemž toto jádro je podle vynálezu opatřeno polovodičovým povlakem, sestávajícím z alespoň jednoho kysličníku z alespoň jednoho kovu skupiny platiny, z alespoň jednoho kysličníku ze skupiny zahrnující kysličník titaničitý a kysličník tantaličný, a z alespoň jednoho dopujícího kysličníku ze skupiny zahrnující kysličníky stříbra, zlata, cínu, chromu, tantalu, lanthanu, hliníku, koblatu, antimonu, molybdenu, niklu, železa, wolfrámu a podobných kovů.

ramu, vanadu, fosforu, boru, berylia, sodíku, vápníku, stroncia, olova, mědi a vizmutu a jejich směsi, přičemž hmotnostní podíl dopujícího kysličníku nebo kysličníků je v rozmezí od 0,10 do 50 % hmotového množství titanu a/nebo tantalu v kysličníku titaničitém nebo tantaličném, a poměr hmotového množství kovů skupiny platiny k hmotovému množství ostatních kovů v kysličníkovém povlaku je od 20:100 do 85:100.

Takový povlak jádra elektrody má vodivé nebo polovodivé vlastnosti, postačující k vedení elektrolytického proudu od jádra k elektrolytu po dlouhá časová období, aniž by došlo k pasivaci.

Dopující kysličníky s výhodou sestávají z kysličníku cínu a alespoň jednoho kysličníku kovu ze skupiny zahrnující tantal, lanthan, chrom a hliník.

Podle jiného provedení vynálezu obsahuje povlak kysličníky dvou kovů skupiny platiny, a to kysličník ruthenia a kysličník iridia.

Elektrody tohoto druhu se hodí pro elektrolýzu chloridů bromidů a jodidů lithia, sodíku a draslíku, obecně tedy pro elektrolýzu halogenidů, dále pro elektrolýzu jiných solí, které se rozkládají za podmínek elektrolýzy, pro elektrolýzu roztoků kyseliny chlorovodíkové a pro elektrolýzu vody, atd. Tyto elektrody jsou také použitelné k jiným účelům jako jsou jiné děje, kdy elektrolytický proud je veden elektrolytem za účelem rozložení elektrolytu, za účelem provádění organických okysličení a redukci pro ochranu katody a v jiných elektrolytických dějích.

Lze jich užít ve rtuťových člancích, v člancích s průlinčitou nádobou a mohou mít také jiné tvary než které budou příkladem popsány. Stejně tak se dobře hodí jako anody pro elektrolýzu chloridu sodného v rtuťových člancích a člancích s průlinčitou nádobou, jelikož mají schopnost uvolňovat chlor při nízkých anodových napětích v podstatě po celou dobu životnosti polovodičového povlaku z kysličníku titaničitého nebo z kysličníku tantalu nebo z jiného kovového kysličníku. Málo se přitom opotřebovují, čili mají nízký součinitel opotřebování, měřený jako ztráta vodivého kovu na jednu tunu vytvořeného chloru.

Elektrod podle vynálezu lze používat obecně v jakémkoliv kapalném nebo plynném elektrolytu, zejména pak ve vodných roztocích solí nebo v roztavených solích. Tyto elektrody jsou rozměrově stálé a nejsou stravovány při elektrolytickém ději a při využití v elektrolytech obsahujících halogenidy alkalických kovů, jako například v roztocích chloridu sodného, užívaných pro výrobu chloru a hydroxidu sodného, přičemž elektrody podle vynálezu tvoří anody a katody jsou tvořeny třeba rtutí, ocelí, nebo jiným vhodným vodivým materiálem.

Další význaky a přednosti vynálezu vyplynou z následujícího popisu.

Při vytváření povlaku se obvykle postupuje tak, že se připraví roztok polovodivého kovu a dopující látky, který po nanesení a vypálení na očištěné elektrodě u titanu nebo tantalu kovu vytvoří roztok kysličníku titaničitého a dopujícího kysličník nebo kysličníku tantaličného a dopujícího kysličník, a že se tato látka spékáním nanese na jádro v několika vrstvách, takže se vytvoří pevný roztok kysličníku titaničitého nebo kysličníku tantaličného a dopujícího kysličníku na povrchu elektrody, který bude mít žádané polovodivé vlastnosti a bude plynule uvolňovat chlor bez zvýšení přepětí po dlouhá časová období. Lze užít jakýchkoliv roztoků nebo sloučenin, které po vypálení vytvoří povlak sestávající z kysličníku titaničitého nebo tantaličného a dopujícího kysličníku, jako jsou chloridy, dusičnany, siřičky, atd. a kromě toho roztoky udané níže jako příklad.

Pod "přepětím" shora uváděným se rozumí napětí přesahující vratnou čili rovnovážnou elektromotorickou sílu, která musí být použita, aby reakce na elektrodě probíhala žádanou rychlostí. Přepětí chloru se mění s anodovým materiálem a jeho fyzikálním stavem. Vzdůstá s hustotou anodového proudu, avšak klesá při zvýšení teploty.

Kysličník titaničitý a kysličník tantaličný tvořící polovodiivý povrch mohou být vytvořeny dopováním kysličníku titaničitého nebo kysličníku tantaličného v podobě krystalů různými dopujícími látkami, nebo porušením stechiometrické mřížky v důsledku odstranění kyslíku z této mřížky, takže se kysličník titaničitý nebo kysličník tantaličný stane polovodiivým. V důsledku toho, že krystaly kysličníku titaničitého nebo kysličníku tantaličného mají sklon k opětovnému okysličování, je účelné vytvořit polovodiivé povrchy na elektrodách užitím dopujících látek, které při vypalování vytvářejí s kysličníkem titaničitým nebo kysličníkem tantaličným, jež jsou ve tvaru krystalů, tuhé roztoky, které jsou odolnější vůči změně v průběhu elektrolytických dějů. U elektrod podle vynálezu lze však také použít polovodiivých povlaků vytvořených odštěpím kyslíku z mřížek kysličníku titaničitého nebo kysličníku tantaličného, čímž se vyvolají vady nebo nedostatky mřížky.

Pro zvýšení vodivosti a elektrokatalyzujících vlastností vrstvy kysličníku titaničitého nebo kysličníku tantaličného na elektrodě lze užít různých dopujících materiálů, které zavádějí nečistoty do krystalů kysličníku titaničitého a kysličníku tantaličného za účelem zvýšení jejich vodivosti, jako je WO_2 , P_2O_5 , Sb_2O_5 , V_2O_5 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , B_2O_3 , Cr_2O_3 , BeO , Na_2O , CaO , SrO , RuO_2 , IrO_2 , PbO_2 , OsO_2 , PtO_2 , AuO_2 , AgO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , a jejich směsi. Nejlepší výsledky s těmi dopujícími látkami pro kysličník titaničitý, které mají tetragonální strukturu s podobnými rozměry elementárních buněk a s přibližně stejnými kationovými poloměry ($0,68 \text{ \AA}$). RuO_2 ($0,65 \text{ \AA}$) a IrO_2 ($0,66 \text{ \AA}$) jsou zvláště vhodné dopující látky stejně tak, jako ostatní kysličníky kovů ze skupiny platiny (tj. platina, paládium, osmium a rhodium). IrO_2 tvoří pevné roztoky v kysličníku titaničitém až do asi 5 mol. % IrO_2 , když se spolu zahřívají na 1040°C . Při nižších teplotách je to množství IrO_2 , které bude tvořit pevné roztoky v kysličníku titaničitém, nižší, avšak to množství kovového kysličníku ze skupiny platiny, které není v pevném roztoku, působí dále jako katalyzátor pro uvolňování chloru.

Pro vytvoření polovodiivých a elektrokatalyzujících povlaků na elektrodách z titanu a tantalu, lze použít kysličníků kovů ze skupiny VIII periodické tabulky prvků jakož i kysličníků kovů ze skupiny VB, skupiny VIB, kysličníků kovů ze skupiny IB a kysličníků prvků ze skupiny VA, jakož i směsi těchto kysličníků, které jsou schopny při vypálení vytvořit s kysličníkem titaničitým a kysličníkem tantaličným krystaly pevného roztoku a přerušit krystalovou mřížku kysličníku titaničitého a kysličníku tantaličného.

Při vytváření polovodiivých povlaků na elektrodách z titanu a tantalu z jiných kysličníků kovů je výhodné použít směšené kysličníky kovů nebo materiálů, které tvoří směšené kysličníky kovů, ze sousedních skupin periodické tabulky, jako je například železo a rhenium; titan, tantal a vanad; titan a lanthan. Jiné kysličníky, jichž lze použít, jsou kysličníky manganu a cínu; molybden a železo; kobaltu a antimonu; rhenia a manganu, jakož i jiné směsi kovových kysličníků.

Procentový hmotnostní podíl dopujících látek může kolísat od 0,10 % až do 50 % množství titanu nebo tantalu v kysličníku titaničitém nebo tantaličném, přičemž překvapující vzrůst vodivosti povrchu z kysličníku titaničitého nebo kysličníku tantaličného lze dosáhnout již přidáním 0,25 % až 1 % dopující látky ke kysličníku titaničitému nebo tantaličnému ve vodivé ploše elektrody. Avšak je výhodné použít dopujícího kovového kysličníku v dostatečném přebytku, aby se na anodách vytvořil povlak, který bude katalyzovat vyvíjení chloru bez znatelnějšího přepětí.

Vodiivý povlak podle vynálezu může být nanesen různým způsobem a na různé tvary anod s titanovým nebo tantalovým základem, jako jsou plně válcované masivní titanové desky, perforované desky, proříznuté, síťovité titanové desky, titanová platina a slitek titanové pleťeniny, tkanina z titanového drátu nebo stínítko, titanové tyče a pruty nebo podobné desky a útvary z tantalu a jiných kovů.

Výhodný způsob nanášení je chemické ukládání v podobě roztoků nanášených natíráním, ponořením nebo nastříkáním nebo aplikování v podobě clony nebo elektrostatického rozprašování, načež se provede vypálení takových povlaků na anodovém základě, avšak lze použít také jiných způsobů nanášení, například elektroforetického ukládání nebo elektrolytického pokovování. Třeba dbát toho, aby v povlaku nezůstaly vzduchové bublinky a aby teplota při zahřívání zůstala pod teplotou, která způsobuje deformaci základního materiálu.

Spektrum vzorků dopovaného kysličníku titaničitého ukazuje, že cizí ion nahradí ion titanu na jeho pravidelné poloze v mřížce a vyvolá rozštěpení hyperjemné čáry v souhlasu s jaderným spinem nahrazujícího prvku.

U všech aplikací se titanové nebo tantalové jádro nejprve očistí a zbaví kysličníku nebo jiného povlaku. Toto očištění může být provedeno mechanicky nebo chemicky, jako opískování, leptání, moření nebo pod.

Nyní bude za účelem ilustrace poskytnuto několik příkladů provedení vynálezu, přičemž samozřejmě lze v rámci vynálezu měnit složení a podobu udaných roztoků, postup vypalování i jiné úkony.

P ř í k l a d 1

Houbovitá titanová anoda se podrobí čištění a leptání a pak opatří kapalným povlakem obsahujícím následující materiály:

ruthenium jako $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,8 mg/cm^2 (kov)
titan jako TiCl_3	0,89 mg/cm^2 (kov)
tantal jako TaCl_5	0,089 mg/cm^2 (kov)

Povlákací směs se získá promíslením suché soli ruthenia v obchodním roztoku kyseliny solné obsahující 15 % TiCl_3 . Pak se přidá tantal ve shora uvedeném poměru a v podobě roztoku 50 g/l TaCl_5 ve 20% HCl . Modrá barva roztoku se změní na oranžovou přidáním potřebného množství peroxidu vodíku, načež se přidá isopropylalkohol jako zahušťovadlo. Povlákací směs se nanese na obě strany titanového anodového jádra elektrostatickým poprášením ve čtyřech postupných vrstvách. Počet vrstev může být různý a může být někdy výhodné nanést několik vrstev na plochu ležící proti katodě a pouze jednu vrstvu, s výhodou první, na plochu od katody odvrácenou. Po nanesení každé vrstvy se anoda zahřívá v peci při nuceném oběhu vzduchu při teplotě mezi 300 a 350 °C po dobu 10 až 15 minut, načež následuje rychlé přirozené ochlazení na vzduchu mezi každou ze tří prvních vrstev, a po nanesení čtvrté vrstvy se anoda zahřívá na 450 °C po dobu jedné hodiny za nuceného oběhu vzduchu a pak ochlazená.

Množství tří kovů v povlaku odpovídají váhovým poměrům 45 % Ru, 50 % Tu, 5 % Ta.

Při zrychleném zkušebním provozu jeví tato anoda prakticky nulovou hmotovou ztrátu po dvou cyklech obrácení proudu a po dvou ponořeních do amalgamu. Každý cyklus obrácení proudu sestává ze sledu pěti anodických polarizací při $1\text{A}/\text{cm}^2$, z nichž každá trvá dvě minuty a je následována katodickou polarizací při stejné hustotě proudu a po stejnou dobu. Po více než 1 500 hodin provozu při $3\text{A}/\text{cm}^2$ v nasyceném roztoku chloridu sodného je potenciál anody 1,41V.

P ř í k l a d 2

Houbovitá titanová anoda se podrobí čištění a leptání a pak opatří kapalným povlakem obsahujícím následující materiály:

ruthenium jako $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,6 mg/cm^2 (kov)
titan jako TiCl_3	0,94 mg/cm^2 (kov)
cín jako SnCl_4	0,17 mg/cm^2 (kov).

Povlak se připraví nejprve smísením suché soli ruthenia s 15 % TiCl_3 v obchodním roztoku kyseliny solné. Chlorid cíničitý se pak do směsi zamíchá ve shora uvedeném poměru, načež se přidá dostatečné množství peroxidu vodíku, aby se modrá barva tohoto roztoku změnila na oranžovou. Jako zahušťovadlo se pak přidá isopropylalkohol. Povlékací směs se nanese na obě strany očištěné a oleptané titanové anody ve čtyřech postupných vrstvách a každá vrstva se podrobí obvyklému tepelnému zpracování popsanému v příkladu 1.

Množství tří kovů v povlaku odpovídají váhovým poměrům 35 % Ru, 55 % Ti, 10 % Sn. Při zrychleném zkušebním provozu jeví anoda váhovou ztrátu $0,09 \text{ mg/cm}^2$ po dvou cyklech obrácení proudu, popsaných v příkladu 1, a hmotovou ztrátu $0,01 \text{ mg/cm}^2$ po jednom ponoření do amalgamu. Po více než 1 500 hodin práce v koncentrovaném roztoku NaCl při 2 A/cm^2 a po 60°C je potenciál anody 1,42 V.

Příklad 3

Očištěná titanová anodová deska se povleče směsí sestávající z roztoku kyseliny solné s obsahem následujících solí:

ruthenium jako $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,8 mg/cm^2 (kov)
titan jako TiCl_3	0,96 mg/cm^2 (kov)
hliník jako $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,018 mg/cm^2 (kov)

Směs se připraví promísením solí ruthenia a titanu v roztoku TiCl_3 obchodní kyseliny solné, jak bylo výše popsáno. Chlorid hlinitý se pak přidá ve shora uvedeném poměru, načež následuje zpracování peroxidem vodíku jako v příkladu 1, načež se přidá isopropylalkohol jako zahušťovací činidlo. Směs se na očištěnou a oleptanou anodu s titanovým jádrem nanese ve čtyřech postupných vrstvách, přičemž povlak se nanese na obě strany základu a na obnažené plochy mezi horním a dolním povrchem anodového základu. Po nanesení každé vrstvy následuje tepelné zpracování jako v příkladu 1.

Množství uvedených tří kovů v povlaku odpovídá váhovým poměrům 45 % Ru, 54 % Ti a 1 % Al. Po jednom cyklu obrácení proudu a po dvou smočeních v amalgamu je celková hmotová ztráta $0,1 \text{ mg/cm}^2$. Po provozu více než 1 500 hodin v koncentrovaném roztoku chloridu sodného při 60°C a při hustotě anodového proudu 3 A/cm^2 je potenciál anody 1,42 V.

Příklad 4

Houbovitá tantalová anodová deska se očistí a oleptá a pak opatří kapalným povlakem obsahujícím následující materiály:

ruthenium jako $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,8 mg/cm^2 (kov)
titan jako TiCl_3	0,89 mg/cm^2 (kov)
tantal jako TaCl_5	0,089 mg/cm^2 (kov)

Povlékací směs se připraví promísením suché soli ruthenia v obchodním roztoku kyseliny solné obsahující 15 % TiCl_3 . Pak se přidá tantal ve shora uvedeném poměru a ve tvaru roztoku 50 g/l TaCl_5 v 20 % HCl. Modrá barva roztoku se změní na oranžovou přidáním potřebného množství peroxidu vodíku, načež se přidá isopropylalkohol jako zahušťovadlo. Povlékací směs se kartáčem nanese na obě strany tantalové anody ve čtyřech postupných vrstvách. Po nanesení každé vrstvy se anoda zahřívá v peci za nuceného oběhu vzduchu při teplotě mezi 300 a 350°C po dobu 10 až 15 minut, načež následuje rychlé přirozené ochlazení ve vzduchu mezi každou z prvních tří vrstev, a po nanesení čtvrté vrstvy se anoda jednu hodinu zahřívá na 450°C za nuceného oběhu vzduchu a pak ochladí.

Množství uvedených tří kovů v povlaku odpovídají váhovým poměrům 45 % Ru, 50 % Ti, 5 % Ta.

Analýza ohybem rentgenových paprsků ukazuje, že povlaky na shora uvedených anodách jsou ve tvaru polovodivého rutilu, přičemž dopující kysličníky jsou rozptýleny v rutilových krystalech rozpouštěním v pevné fázi, takže anodové jádro z ventilového kovu má polovodivý rutilový povrch, který je schopen okysličovat rozpouštěné ionty chloridu na molekulární plynný chlor. Na tantalová jádra elektrod lze povlaky nanášet a ustalovat podobným způsobem.

I když polovodivé povrchy mohou být nanášeny na titanová nebo tantalová jádra i jinými dopujícími látkami, ukazují výše uvedené zkoušky, že při užití popsaných postupů vede přítomnost samotného kysličníku titanu nebo tantalu a iridia, tj. bez kysličníku ruthenia, k povlaku o nízké aktivitě a s vysokým potenciálem pro uvolňování chloru.

Příklad 5

Zhotoví se elektrody s pěti rozdílnými typy povlaku, z nichž každý sestává ze čtyřsložkové směsi solí včetně soli ruthenia:

Vzorek č. 1

titan jako TiCl_3 v roztoku HCl (obchodní)	1,14 mg/cm^2 (kov)
vanad jako $\text{VOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v roztoku HCl (obchodní)	0,71 mg/cm^2 (kov)
tantal jako TaCl_5 v roztoku HCl (obchodní)	0,017 mg/cm^2 (kov)
ruthenium jako $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,53 mg/cm^2 (kov)

Vzorek č. 2

titan jako TiCl_3 v roztoku HCl (obchodní)	1,06 mg/cm^2 (kov)
tantal jako TaCl_5 v roztoku HCl (obchodní)	0,088 mg/cm^2 (kov)
cín jako $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,088 mg/cm^2 (kov)
ruthenium jako $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,53 mg/cm^2 (kov)

Vzorek č. 3

titan jako TiCl_3 v roztoku HCl (obchodní)	0,96 mg/cm^2 (kov)
lanthan jako $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0,71 mg/cm^2 (kov)
cín jako $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,25 mg/cm^2 (kov)
ruthenium jako $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,53 mg/cm^2 (kov)

Vzorek č. 4

titan jako TiCl_3 v roztoku HCl (obchodní)	1,07 mg/cm^2 (kov)
chrom jako $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0,088 mg/cm^2 (kov)
cín jako $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,088 mg/cm^2 (kov)
ruthenium jako $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,53 mg/cm^2 (kov)

Vzorek č. 5

titan jako TiCl_3 v roztoku HCl (obchodní)	0,88 mg/cm^2 (kov)
hliník jako $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,088 mg/cm^2 (kov)
cín jako $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,088 mg/cm^2 (kov)
ruthenium jako $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,071 mg/cm^2 (kov)

Každý vzorek se připraví promísením soli ruthenia do roztoku TiCl_3 v obchodní kyselině solné a přidáním peroxidu vodíku v množství potřebném pro změnu barvy z modré na červenou. K této směsi se přidávají ostatní soli v uvedených podílech spolu s 0,56 ml isopropanolu na

každý mg celkového množství kovu. Uvedených pět směsí se nanese na pět oddělených titanových desek v pěti postupných vrstvách. Mezi každým nátěrem a následujícím nátěrem se provádí tepelné zpracování při 350 °C po dobu deset minut. Za posledním nátěrem následuje konečné zpracování při 450 °C po jednu hodinu.

Provedou se anodické testy v nasyceném roztoku NaCl při 60 °C a při proudové hustotě 1 A/cm². Měřené potenciály elektrod mají tyto hodnoty:

Vzorek č. 1	1,42 V
Vzorek č. 2	1,40 V
Vzorek č. 3	1,39 V
Vzorek č. 4	1,44 V
Vzorek č. 5	1,39 V.

Příklad 6

Zkouší se čtyři typy povlaků, z nichž každý sestával ze čtyřsložkové solné směsi, včetně soli vzácného kovu.

Vzorek č. 1

titan jako TiCl ₃ v roztoku HCl (obchodní)	0,7 mg/cm ² (kov)
lanthan jako La(NO ₃) ₃ ·8H ₂ O	0,088 mg/cm ² (kov)
cín jako SnCl ₄ ·5H ₂ O	0,15 mg/cm ² (kov)
platina jako PtCl ₄ ·nH ₂ O (obchodní)	0,85 mg/cm ² (kov)

Vzorek č. 2

titan jako TiCl ₃ v roztoku HCl (obchodní)	0,7 mg/cm ² (kov)
lanthan jako La(NO ₃) ₃ ·8H ₂ O	0,088 mg/cm ² (kov)
cín jako SnCl ₄ ·5H ₂ O	0,15 mg/cm ² (kov)
rhodium jako /NH ₄ / ₂ RhCl ₆	0,85 mg/cm ² (kov)

Vzorek č. 3

titan jako TiCl ₃ v roztoku HCl (obchodní)	0,7 mg/cm ² (kov)
hliník jako AlCl ₃ ·6H ₂ O	0,088 mg/cm ² (kov)
cín jako SnCl ₄ ·5H ₂ O	0,15 mg/cm ² (kov)
iridium jako IrCl ₄	0,85 mg/cm ² (kov)

Vzorek č. 4

titan jako TiCl ₃ v roztoku HCl (obchodní)	0,7 mg/cm ² (kov)
hliník jako AlCl ₃ ·6H ₂ O	0,088 mg/cm ² (kov)
cín jako SnCl ₄ ·5H ₂ O	0,088 mg/cm ² (kov)
paládium jako PdCl ₂	0,85 mg/cm ² (kov)

Tyto čtyři směsi se nanesou na pět oddělených titanových desek a na pět oddělených tantalových desek v pěti postupných nátěrech. Mezilehlé a koncové tepelné zpracování se provede jako v příkladu 5. Anodové potenciály, měřené za stejných podmínek jako v předcházejícím příkladu jsou tyto:

Vzorek č. 1	1,45 V
Vzorek č. 2	1,85 V
Vzorek č. 3	1,37 V
Vzorek č. 4	1,39 V.

Tabulka 1

Zrychlené zkoušky na ztrátu hmoty

Vzorek	Obrácení proudu mg/cm ²	Smočení v amalgamu mg/cm ²	Celkem
B (př. II)	0	0,152	0,152
Ir 0,2 mg/cm ²			
Ru 0,2 mg/cm ²			
Ti 1,12 mg/cm ²			
C (př. IV)	0	0,068	0,068
Ir 0,2 mg/cm ²			
Ru 0,2 mg/cm ²			
Ti 1,12 mg/cm ²			
se zpracováním titanového jádra na černý kysličník jádra			
D (př. V)	0,020 7	0,013 8	0,034 5
Ir 0,2 mg/cm ²			
Ru 0,2 mg/cm ²			
Ta 1,6 mg/cm ²			
E (př. VI)	0,030	0,043	0,073
Au 0,075 mg/cm ²			
Ru 0,225 mg/cm ²			
Ti 1,2 mg/cm ²			
pouze povlak na tita- novém jádře	0,2	0,73	0,93
Ru 1 mg/cm ²			

Tabulka I ukazuje výhody anod zhotovených podle příkladů 1 až 10 ve srovnání s anodami s titanovým jádrem pokrytými kovy ze skupiny platiny elektrolytickým pokovováním nebo chemickým nanášením.

Hmotové ztráty na vzorcích připravených způsobem podle vynálezu byly určeny v napodobeném provozu a srovnány s hmotovými ztrátami určenými za stejných podmínek na vzorcích s titanovým základem povlečených slitinou platiny a iridia. Zkoušky byly prováděny v nasyceném roztoku chloridu sodného při 65 °C a při hustotě anodového proudu 1 A/cm². Anodové potenciály byly měřeny Lugginovým hrotem proti nasycené kalomelové elektrodě a přeměněny na normální stupnici elektrody. Výsledky jsou shrnuty v tabulce II. Integrovaná váhová změna, sestavená v předposledním odstavci byla pozitivní, tj. zvětšená, pro většinu vzorků připravených podle vynálezu. To je známka toho, že povlak, místo aby se postupně opotřebovával a tak snižoval svůj obsah kysličníku vzácného kovu, má sklon nabírat přídavné množství ochranného polovodivého povrchu, který dosáhne stability po krátké době provozu, jak je znázorněno příkladem C. Výsledky shrnuté v tabulce I naopak ukazují, že i nejlepší povlaky ze slitiny vzácného kovu utrpí při provozu větší mírou opotřebení; i když taková míra opotřebení nemusí být nutně přičítána oddělování vzácných kovů, znamená rozhodně podstatné snížení obsahu vzácného kovu v povlaku. Množství vzácných kovů v takových povlácích ze slitiny vzácného kovu, kterého je zapotřebí pro dosažení uspokojivé aktivity anody a dostatečně dlouhé pracovní životnosti, je pětikrát až desítkrát větší než u polovodivých povlaků z rutilu nebo kysličníku tantalického připravených podle vynálezu.

T a b u l k a II

Vzorek	Povlákací látka	Hodiny provozu při 2 A/cm ²	Anodový potenciál ve voltech (N. H. E.)	Integrovaná změna hmoty mg/cm ²	Rychlost opotřebení gramy na tunu Cl ₂
B (př. II)	IrO ₂ (Ir 0,2 mg/cm ²)	0	1,62	0 (vzrůst hmoty)	-
	RuO ₂ (Ru 0,2 mg/cm ²)	792	1,53	+0,3 (vzrůst hmoty)	0
	TiO ₂ (Ti 1,12 mg/cm ²)	2 000	1,59	+0,7 (vzrůst hmoty)	0
C (př. III)	IrO ₂ (Ir 0,4 mg/cm ²)	0	1,35	-	-
	RuO ₂ (Ru 0,4 mg/cm ²)	860	1,36	+0,9 (vzrůst hmoty)	0
	TiO ₂ (Ti 0,96 mg/cm ²)	2 300	1,38	+0,9 (vzrůst hmoty)	0
D (př. IV)	IrO ₂ (Ir 0,2 mg/cm ²)	0	1,50	-	-
	RuO ₂ (Ru 0,2 mg/cm ²)	552	1,44	+0,75 (vzrůst hmoty)	0
	TiO ₂ (Ti 1,12 mg/cm ²)	816	1,50	+0,4 (vzrůst hmoty)	0
E (př. V)	IrO ₂ (Ir 0,2 mg/cm ²)	0	1,45	-	-
	RuO ₂ (Ru 0,2 mg/cm ²)	514	1,45	-0,097 (pokles)	0,15
	TaO ₂ (Ta 1,6 mg/cm ²)				
F (př. VI)	Au ₂ O ₃ (Au 0,075 mg/cm ²)	0	1,48	- (vzrůst)	-
	RuO ₂ (Ru 0,225 mg/cm ²)	514	1,48	+0,2	0
	TiO ₂ (Ti 1,2 mg/cm ²)				
G	Pt (1,44 mg/cm ²)	0	1,36	-	
	Ir (3,36 mg/cm ²)	1 032	1,48	-0,25 (pokles)	0,26
H	Pt (3,68 mg/cm ²)	0	1,39	-	-
	Ir (0,92 mg/cm ²)	926	1,35	-	-
		2 940	1,39	-0,6	0,18

Průměrná tloušťka hotového povlaku je asi 1,45 mikronu a poměr hmotového množství kovů skupiny platiny k hmotnostnímu množství ostatních kovů v kyslíčkových povlácích u katalyticky aktivních polovodičkových povlaků podle příkladů 1 až 4 je mezi 20:100 a 85:100.

Pokud jsou shora udány některé teorie pro vysvětlení účinku podle vynálezu, nepokládáme je za závazné v případě, že by se ukázalo, že vynález nepůsobí přesně v soulasu s těmito teoriemi.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Elektroda s jádrem z kovu odolného vůči chloru, vytvořeným z titanu nebo tantalu, vyznačená tím, že kovové jádro je opatřeno polovodičovým povlakem, sestávajícím z alespoň jednoho kysličníku z alespoň jednoho kovu skupiny platiny, z alespoň jednoho kysličníku ze skupiny zahrnující kysličník titaničitý a kysličník tantaličný, a z alespoň jednoho dopujícího kysličníku ze skupiny zahrnující kysličníky stříbra, zlata, cínu, chromu, tantalu, lanthanu, hliníku, kobaltu, antimonu, molybdenu, niklu, železa, wolframu, vanadu, fosforu, boru, berylia, sodíku, vápníku, stroncia, olova, mědi a vizmutu a jejich směsi, přičemž hmotnostní podíl dopujícího kysličníku nebo kysličníků je v rozmezí od 0,10 do 50 % hmotového množství titanu a/nebo tantalu v kysličníku titaničitém nebo tantaličném, a poměr hmotového množství kovů skupiny platiny k hmotovému množství ostatních kovů v kysličníkovém povlaku je od 20:100 do 85:100.

2. Elektroda podle bodu 1, vyznačená tím, že dopující kysličníky sestávají z kysličníku cínu a alespoň jednoho kysličníku kovu ze skupiny zahrnující tantal, lanthan, chrom a hliník.

3. Elektroda podle bodu 1, vyznačená tím, že povlak obsahuje kysličníky dvou kovů skupiny platiny, a to kysličník ruthenia a kysličník iridia.