



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
C25B 11/00 (2006.01)
C25B 11/10 (2006.01)
C23C 16/509 (2006.01)
C25C 7/02 (2006.01)
C25D 17/02 (2006.01)
C25D 17/10 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2004137802/04**, **23.05.2003**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.05.2003

(30) Конвенционный приоритет:
24.05.2002 (пп.1-16) IT MI2002A001128

(43) Дата публикации заявки: **27.06.2005**

(45) Опубликовано: **20.06.2008 Бюл. № 17**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 5098546**, **24.03.1992**. **US 3773554**, **20.11.1973**. **EP 0531264**, **10.03.1993**. **EP 0475914**, **18.03.1992**. **RU 2000103207 A**, **20.11.2001**. **RU 92004519 A**, **27.03.1995**. **RU 1522783 A**, **10.07.1999**. **RU 2104959 C1**, **20.02.1998**.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
24.12.2004

(86) Заявка РСТ:
EP 03/05424 (23.05.2003)

(87) Публикация РСТ:
WO 03/100135 (04.12.2003)

Адрес для переписки:
**129010, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Ю.Д.Кузнецову, рег.№ 595**

(72) Автор(ы):

**МАЯНА Коррадо (ИТ),
НЕВОСИ Ульдерико (ИТ),
ДЖАКОБО Рубен Орнелас (ИТ),
РОССИ Паоло (ИТ)**

(73) Патентообладатель(и):

ДЕ НОРА ЭЛЕТТРОДИ С.П.А. (ИТ)

RU 2 326 991 C2

RU 2 326 991 C2

(54) ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ГАЗА И СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии изготовления многослойного электрода для выделения газа и может быть использовано в различных электрохимических процессах, включая электрометаллургию меди, обработку сточных вод и водопроводной воды. Способ включает нанесение на подложку из вентильного металла в, по меньшей мере, двух попеременных циклах раствора, содержащего предшественник, по меньшей мере, одного благородного металла или его оксида и раствора, содержащего предшественник, по меньшей мере, одного оксида благородного переходного металла с промежуточной термообработкой между

покрытиями и завершающую термообработку при 300-700°C. Соотношение между благородным переходным металлом и благородным металлом является определенным и различным в указанных слоях. Причем соотношение между благородным переходным металлом и благородным металлом является более высоким в наружном защитном слое, чем в промежуточном слое активации. Анод получают указанным способом из растворов, содержащих тантал, иридий, олово, сурьму и/или медь в различных соотношениях. Ячейка для нанесения гальванических покрытий из металла и для обработки сточных вод содержит электролитическую ванну и вышеупомянутый анод. Изобретение позволяет значительно увеличить

RU 2326991 C2

RU 2326991 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

- (51) Int. Cl.
C25B 11/00 (2006.01)
C25B 11/10 (2006.01)
C23C 16/509 (2006.01)
C25C 7/02 (2006.01)
C25D 17/02 (2006.01)
C25D 17/10 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2004137802/04, 23.05.2003**
 (24) Effective date for property rights: **23.05.2003**
 (30) Priority:
24.05.2002 (cl.1-16) IT MI2002A001128
 (43) Application published: **27.06.2005**
 (45) Date of publication: **20.06.2008 Bull. 17**
 (85) Commencement of national phase: **24.12.2004**
 (86) PCT application:
EP 03/05424 (23.05.2003)
 (87) PCT publication:
WO 03/100135 (04.12.2003)
 Mail address:
129010, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. Ju.D.Kuznetsovu, reg.№ 595

(72) Inventor(s):
MAJaNA Korrado (IT),
NEVOSI Ul'deriko (IT),
DZhAKOBO Ruben Ornelas (IT),
ROSSI Paolo (IT)
 (73) Proprietor(s):
DE NORA EhLETTRODI S.P.A. (IT)

(54) **ELECTRODE FOR GAS EXTRACTION AND METHOD OF ITS MANUFACTURING**

(57) Abstract:
 FIELD: manufacturing of multilayered electrodes.
 SUBSTANCE: method includes coating the base from valve metal, in at least two alternate cycles of solution that contains precursor of at least one precious metal or its oxide and solution that contains precursor of at least one oxide of non-precious transition metal with intermediate thermal treatment between the coatings and final thermal treatment at 300-700°C. Proportion between the non-precious transition metal and precious metal is determined as certain

and different in the mentioned layers. At that the proportion between the non-precious transition metal and precious metal is higher in external protective layer than in intermediate activation layer. Anode is produced by specified method from solutions that contain tantalum, iridium; tin, antimony and/or copper in different proportions. The cell for application of galvanic coatings from metal and for treatment of sewage contains electrolyte bath and above mentioned anode.

EFFECT: increases operating life of anode and electrode for extraction of gas.

16 cl, 9 ex

RU 2 326 991 C 2

RU 2 326 991 C 2

Настоящее изобретение относится к многослойному электроду для выделения газа в электрохимических процессах и к способу его изготовления начиная с подложки из вентильного металла. Такой электрод используют в разнообразных электрохимических процессах, включая электрометаллургию меди и обработку сточных вод и водопроводной воды.

Из уровня техники известны несколько типов электродов, предусматривающих применение подложек с проводящей и инертной металлической основой, покрытой электрокаталитическими слоями, представляющими собой место протекания электрохимических реакций с выделением газов. Очень распространенным случаем являются, например, аноды на основе матрицы из титана или другого вентильного металла, покрытой слоем благородных металлов в их элементарном состоянии или в виде оксидов, используемых в электролизных процессах с выделением хлора или кислорода; еще один общий случай применения анодов, на которых выделяется кислород, представляет собой различные электрометаллургические применения (электрохимическое извлечение, электролитическая очистка, быстрое нанесение гальванического покрытия и пр.) в водном электролите. Электроды этого типа описываются, например, в патентах США №№3428544 и 3711385, и во многих других. Во многих случаях реакционная среда является особо агрессивной, например, по причине высокой кислотности электролита или присутствия таких коррозионно-стойких веществ, как ионы фтора, или по причине высокой плотности тока, при которой проводится данный процесс. В этих случаях имеется риск того, что коррозия или пассивация используемого в качестве подложки вентильного металла может происходить по порам или возможным дефектам каталитического покрытия. Хотя некоторые вентильные металлы, такие как тантал, обладают повышенными характеристиками стойкости к такого рода явлениям, все же применение более уязвимых металлов, таких как титан, является предпочтительным из соображений обрабатываемости и стоимости. Для по меньшей мере частичного устранения воздействия со стороны реакционной среды известна возможность выполнения тонкого защитного подслоя (прослойки) между подложкой и каталитическим покрытием. Защитный подслой часто имеет керамическую природу и почти всегда основан на оксидах переходных металлов, способных формировать компактные поверхности при очень ограниченной толщине, т.к. их менее чем превосходная удельная электропроводность заставляет не превышать толщину во избежание невыгодных последствий в связи с излишним электрическим сопротивлением. В случае титана, применение смешанных оксидов вентильных металлов, например, оксида титана и тантала, в составе соответствующего подслоя известно из EP 0545869.

Хотя он является целесообразным, а иногда и необходимым, тонкий подслой на основе оксида переходного металла может оказаться недостаточным для придания нужной защиты в случае некоторых особо критических применений. В связи с этим в течение ряда лет было предложено несколько вариантов выполнения электродов с защитным подслоем или без него, снабженных двойным покрытием, состоящим из надлежащего каталитического слоя или слоя активации и из наружного защитного слоя, имеющего соответствующую пористость для того, чтобы участвующие в электрохимических реакциях молекулы и/или ионы смогли достигнуть каталитических центров нижележащего слоя активации, но без обновления электролита, которое достаточно эффективно для развития имеющей место на подложке коррозии до ее максимума. Этот способ не ограничивается применением для анодов: патент США №4300992 раскрывает, например, использование катода из вентильного металла для получения хлоратов, содержащего покрытие, состоящее из промежуточного слоя активации на основе благородных металлов и из наружного защитного слоя на основе каталитически инертных оксидов металлов; FR 2797646 предлагает очень похожее решение, за исключением того, что защитный слой содержит, помимо каталитически инертных оксидов металлов (в данном случае - оксидов вентильных металлов), также некоторое количество благородного металла, хотя и в меньшей степени по сравнению с его содержанием в промежуточном слое активации.

Электролитические процессы по получению хлоратов являются, тем не менее, не единственной областью применения, где коррозионные явления настолько выражены, что предполагают применение наружных защитных слоев. WO 01/00905 раскрывает, например, применение наружного защитного слоя, который может содержать, например, оксиды титана, олова или тантала, в анодах для нанесения гальванического медного покрытия, слой активации которых обычно содержит иридий и/или другие металлы платиновой группы. Наружный защитный слой представляет собой еще одно важное преимущество помимо продления срока службы анодов для нанесения гальванического медного покрытия и, в общем, подвергаемых выделению газа электродов: именно в электрометаллургических процессах обычно применяемые электролитические ванны предусматривают введение органических веществ, используемых, например, в качестве блескообразователей/выравнивателей или в качестве носителей. Носитель, который регулирует диффузию ионов меди к поверхности, формирует тонкую пленку вблизи самой поверхности без совместного осаждения, тем самым управляя ростом кристаллов металла. Вместо этого, блескообразователь/ выравниватель действует на микроскопическом уровне, заполняя области, приобретающие временно высокий потенциал и действующие при этом как предпочтительные центры осаждения, заставляя металл осаждаться где-нибудь в другом месте. Поэтому постоянная миграция этой присадки при одновременном местном распределении изменений потенциала благоприятствует единообразному осаждению металла. Однако описываемые выше органические присадки имеют тенденцию к разрушению при контакте с каталитическими центрами, на которых выделяется кислород, вследствие чего требуется постоянное восстановление их содержания, для которого нужны совсем не пренебрежимые затраты. Наружный защитный слой соответствующей пористости затрудняет транспортирование присадок к анодным каталитическим центрам, значительно уменьшая их расходование. Тем не менее, можно удостовериться в том, что электрод согласно WO 01/00905, будучи приемлемым с точки зрения электрохимического потенциала, несмотря на наличие наружного защитного слоя, частично маскирующего каталитические центры, совсем не предлагает адекватного решения с точки зрения долговечности: защитный слой, нанесенный снаружи на слой активации согласно принципам WO 01/00905, имеет тенденцию к удалению через некоторое время, возможно из-за эродирующего действия, обусловленного газом, выделяющимся на нижележащем каталитическом слое. В течение короткого срока (от двух до шести месяцев, например, в обычных рабочих условиях ячеек для нанесения гальванических медных покрытий) крупные участки слоя активации открываются и в результате становятся уязвимыми по отношению к коррозионному действию электролита, и, более того, даже возвращаются опять к своему действию в качестве центров разрушения органических присадок.

Еще один пример применения, в котором использование многослойного электрода для выделения газа с наружным защитным слоем и слоем активации, расположенным между защитным слоем и подложкой, оказывается целесообразным, представляет собой аноды для обработки сточных вод. В этой области техники широко распространено использование керамических анодов, например, на основе диоксида олова, возможно легированных другими элементами, способными придавать нужную электропроводность и регулировать их электрохимический потенциал, на которых выделяется кислород при высоком потенциале в обрабатываемой воде (до 2 В по сравнению с нормальным водородным электродом). Получаемые при анодной реакции вещества (частицы), такие как атомарный кислород и озон, в этом случае обеспечивают хорошее разрушение органических остатков, водорослей, бактерий и прочих загрязнителей и/или осаждающихся биологических форм. Поскольку керамические аноды являются дорогостоящими и, главным образом, поскольку они имеют механические характеристики, сильно ограничивающие их геометрию и размер, были предложены альтернативные электроды, например, согласно патенту США №5364509, выполненные на основе подложки из вентильного металла, покрытой в некоторой степени модифицированным оксидом олова, с промежуточным слоем более высокой электропроводности и наружным защитным слоем, также целесообразным для

регулирования рабочего потенциала. Однако долговечность электрода этого типа чрезвычайно ограничена слабым взаимным сцеплением разных слоев.

Согласно настоящему изобретению предлагается способ изготовления многослойного электрода для выделения газа, содержащего подложку из вентильного металла, промежуточный слой активации и наружный защитный слой, позволяющего преодолеть 5 недостатки известного уровня техники и обеспечивающего значительно увеличенные сроки службы.

Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения предлагается способ изготовления анода для выделения газа в процессах нанесения гальванических покрытий 10 из меди или других металлов, позволяющего преодолеть недостатки известного уровня техники и обеспечивающего значительно увеличенные сроки службы и уменьшенное расходование органических присадок.

Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения предлагается способ изготовления анода для выделения кислорода при обработке сточных вод или 15 водопроводной воды, обеспечивающего высокие потенциалы выделения газа при низкой плотности тока в течение увеличенных сроков службы.

Способ согласно настоящему изобретению включает в себя приготовление первого раствора, содержащего предшественник одного или более благородных металлов и/или соответствующих оксидов, приготовление второго раствора, содержащего предшественник 20 по меньшей мере одного оксида неблагородного переходного металла, нанесение в двух или более попеременных циклах этих двух растворов за одно или более покрытий на один цикл, с выполнением промежуточной термообработки после каждого покрытия для преобразования соответствующих предшественников, и в конце выполнение завершающей термообработки.

Согласно одному из предпочтительных вариантов осуществления первый раствор содержит также предшественник по меньшей мере одного оксида неблагородного 25 переходного металла, в существенно более низкой концентрации, чем во втором растворе.

Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления второй раствор содержит также предшественник одного или более благородных металлов и/или 30 соответствующих оксидов в существенно более низкой концентрации, чем в первом растворе.

Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления оба раствора содержат предшественник по меньшей мере одного оксида неблагородного переходного 35 металла и предшественник одного или более благородных металлов и/или соответствующих оксидов, и соотношение концентраций этих предшественников является существенно различным в двух растворах.

Электрод согласно настоящему изобретению получают, начиная с подложки из вентильного металла; по соображениям стоимости и обрабатываемости предпочтительным вентильным металлом является титан, но, в зависимости от потребностей, можно также 40 использовать и другие вентильные металлы, такие как тантал, ниобий или цирконий. В непосредственном контакте с подложкой можно осадить защитный подслой (прослойку) согласно известному уровню техники. Например, в том случае, когда титановые электроды используются в кислой среде, предпочтительным подслоем является смесь оксидов вентильных металлов, обычно титана и тантала, как раскрыто в EP 0545869. На подложке 45 с подслоем или без него затем формируют слой активации и защитный слой. Вместо осаждения двух полных слоев одного за другим, с сопутствующими проблемами взаимного сцепления, присущими известному уровню техники, было неожиданным образом обнаружено, что гораздо более управляемый способ осаждения двух разных слоев заключается в формировании двух растворов, один из которых обогащен благородным 50 металлом, а другой обогащен переходными металлами, способными образовывать защитные оксиды, и в нанесении их в попеременных циклах, каждый из которых состоит из одного или более покрытий, и из выполнения после каждого покрытия термообработки, которая служит для преобразования содержащихся в двух растворах предшественников в

конечные компоненты.

Неожиданно было обнаружено, что, хотя два раствора наносят попеременно, даже при большом числе циклов, такой способ приводит к образованию внутреннего слоя в целом постоянного состава, обогащенного благородным металлом и относительно обедненного
5 неблагородным переходным металлом, и наружного слоя, прогрессирующе все более обогащенного неблагородным металлом, причем эта структура оказывается обеспечивающей высокую механическую стабильность.

Не желая ограничивать настоящее изобретение какой-либо определенной теорией, можно предположить, что обогащенный благородным металлом раствор, нанесенный
10 согласно способу настоящего изобретения, дает трещины и изломы, которые заполняются вторым раствором, механически усиливающим их. Можно также предположить, что явления диффузии/миграции после завершающей термообработки вносят вклад в образование своеобразного профиля концентрации, определяемого с помощью микроанализа. Наружный защитный слой в любом случае оказывается имеющим очень
15 хорошее сцепление с внутренним слоем активации в результате постепенного изменения состава в направлении к поверхности без резких скачков.

Для улучшения совместимости между подслоем и слоем активации может быть целесообразным введение между указанными двумя слоями второго защитного подслоя, содержащего по меньшей мере один благородный металл, а предпочтительно - сильно
20 обогащенного благородным металлом. Указанный второй защитный подслой предпочтительно наносят из указанного первого раствора, содержащего предшественник указанного по меньшей мере одного благородного металла или его оксида. С этой целью способ согласно настоящему изобретению предусматривает нанесение на подложку из вентильного металла следующей последовательности:

25 - предшественника в виде тонкого подслоя, например, на основе оксидов титана и тантала;

- нескольких покрытий из обогащенного благородным металлом раствора;

- за по меньшей мере два попеременных цикла двух растворов, один из которых обогащен благородным металлом, а другой обогащен неблагородным переходным
30 металлом, способным образовывать защитные оксиды, при этом каждый цикл включает в осаждение одного или более покрытий из соответствующего раствора.

Нанесение раствора может быть осуществлено разными способами, например, прокатыванием валиком или распылением с возможным вспомогательным приложением электростатического поля. После каждого покрытия необходимо провести термообработку
35 при температуре в пределах между 300 и 700°C для выполнения преобразования предшественников в конечные компоненты.

В качестве неблагородных переходных металлов, способных формировать защитные оксиды, предпочтительными являются смеси титана и тантала и олово, причем последнее является особо предпочтительным в случае электродов для работы в предназначенных
40 для нанесения гальванических покрытий ваннах, содержащих фториды, т.е. примесь, присутствующую во многих металлургических способах (гальваническое хромирование, первичная электрометаллургия меди и цинка) и способную вызывать явления сильной коррозии и дезактивации на электродах, начиная с уровней загрязнения в несколько частей на миллион. Олово также является типичным элементом для защиты анодов,
45 предназначенных для работы при высоком потенциале при обработке сточных вод или водопроводной воды; в этом случае его обычно смешивают с сурьмой для повышения его проводимости и каталитических свойств. Раствор предшественников переходных металлов, способных образовывать защитные оксиды на анодах для обработки сточных вод, содержит согласно одному из предпочтительных вариантов осуществления олово, сурьму
50 и, возможно, проводник, выбранный из меди и/или иридия, в этом случае олово обычно присутствует в количестве по меньшей мере 90% от всего металла, выраженном в массовых процентах, в то время как общее содержание меди и/или иридия составляет в пределах между 0,1 и 2%.

В качестве благородных металлов используются почти все элементы платиновой группы, в частности - иридий, сама платина, а также рутений, палладий и родий; типичный пример обогащенного благородным металлом раствора, также содержащего неблагородный переходный металл, может содержать тантал и иридий, например, в виде хлоридов, соотношение Ta:Ir предпочтительно составляет в пределах между 20:80 и 45:55 по массе. Обычная загрузка благородного металла в слое активации находится в пределах между 4 и 30 г/м², за исключением случая электродов для обработки сточных вод или водопроводной воды, когда требуемые высокие значения потенциала приводят к гораздо более низкому содержанию благородного металла, обычно составляющему в пределах между 0,5 и 3 г/м².

Предпочтительно, указанный первый раствор содержит тантал и иридий в массовом соотношении в пределах между 20:80 и 45:55, а указанный второй раствор содержит один или более элементов, выбранных среди титана, тантала, олова и сурьмы. Например, указанный первый раствор и указанный второй раствор представляют собой кислые растворы, и указанный второй раствор содержит один или более компонентов, выбранных из группы хлоридов и оксалатов указанных тантала, титана, олова и сурьмы. В качестве другого примера, указанный первый раствор представляет собой кислый раствор указанных тантала и иридия, а второй раствор представляет собой азотнокислый раствор оксалата олова и хлорида сурьмы, возможно содержащий хлорид иридия или нитрат меди. В частности, указанный первый раствор содержит тантал и иридий в массовом соотношении в пределах между 20:80 и 45:55, а указанный второй раствор содержит олово с массовой долей более 90%, сурьму и, возможно, медь или иридий с массовой долей в пределах между 0,1 и 2%.

Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения предложена ячейка для нанесения гальванических покрытий из металла, снабженная электролитической ванной и содержащая анод по изобретению.

Предпочтительно, наносимый в указанной ячейке металл выбран среди меди, хрома и цинка, а более предпочтительно представляет собой медь.

Пример 1

Титановый лист толщиной 1,5 мм марки 1 согласно стандарту ASTM B 265 с поверхностью 35 см × 35 см подвергали обезжиривающей обработке ацетоном с последующей пескоструйной обработкой корундом, отжигом при 570°C и протравливанием в серной кислоте. Лист затем окрашивали двумя покрытиями из раствора хлоридов тантала и титана в массовом соотношении 1:4 в пересчете на металлы и подвергали десятиминутной термообработке при 550°C после каждого покрытия с получением оксидной пленки, соответствующей 1 г/м² взятых в сумме тантала и титана.

Затем наносили 4 покрытия из кислого раствора, содержавшего хлориды тантала и иридия в массовом соотношении 35:65 в пересчете на металлы с осаждением примерно 1 г/м² металла из расчета на каждое покрытие. После каждого покрытия в течение 10 минут проводили термообработку при 550°C.

Тот же самый ранее нанесенный кислый раствор хлоридов Ta и Ir и второй кислый раствор, содержащий 55 г/л TiCl₃ в соляной кислоте, затем наносили за 6 попеременных циклов по 2 покрытия в каждом, с десятиминутной термообработкой при 550°C после каждого покрытия.

Завершающую термообработку при 550°C проводили в течение 2 часов. Лист разрезали пополам и подвергали линейному сканированию с помощью зонда энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDAX от англ. energy dispersive X-ray analysis) в направлении его толщины. Анализ доказал формирование промежуточного слоя в целом постоянного состава толщиной примерно 4 мкм с массовым соотношением (Ta+Ti):Ir примерно 1:1 («слоя активации») и наружного слоя толщиной примерно 2 мкм с массовым соотношением (Ta+Ti):Ir, постепенно увеличивавшимся с 1:1 до 3:1 в направлении к поверхности («защитного слоя»).

Пример 2

Титановый лист толщиной 1,5 мм марки 1 согласно стандарту ASTM B 265 с поверхностью 35 см × 35 см подвергали обезжиривающей обработке ацетоном с последующей пескоструйной обработкой корундом, отжигом при 570°C и протравливанием в серной кислоте. Лист затем окрашивали двумя покрытиями из раствора хлоридов тантала и титана в массовом соотношении металлов 1:4 в пересчете на металлы и подвергали десятиминутной термообработке при 550°C после каждого покрытия с получением оксидной пленки, соответствующей 1 г/м² взятых в сумме тантала и титана.

Затем наносили 4 покрытия из кислого раствора, содержавшего хлориды тантала и иридия в массовом соотношении 35:65 в пересчете на металлы, с осаждением примерно 1 г/м² металла из расчета на каждое покрытие. После каждого покрытия в течение десяти минут проводили термообработку при температуре 550°C.

Тот же самый ранее нанесенный кислый раствор хлоридов Ta и Ir и второй кислый раствор, содержавший 50 г/л TaCl₅ в соляной кислоте, затем наносили за 10 попеременных циклов по 2 покрытия в каждом, с десятиминутной термообработкой при 550°C после каждого покрытия.

Завершающую термообработку при 550°C проводили в течение двух часов. Лист разрезали пополам и подвергали линейному сканированию с помощью зонда EDAX в направлении его толщины. Анализ доказал формирование промежуточного слоя в целом постоянного состава толщиной примерно 6 мкм, с массовым соотношением Ta:Ir примерно 1:1 («слоя активации») и наружного слоя толщиной примерно 2 мкм с массовым соотношением Ta:Ir, постепенно увеличивавшимся с 1:1 до 2,5:1 в направлении к поверхности («защитного слоя»).

Сравнительный пример 1

Титановый лист толщиной 1,5 мм марки 1 согласно стандарту ASTM B 265 с поверхностью 35 см × 35 см подвергали обезжиривающей обработке ацетоном с последующей пескоструйной обработкой корундом, отжигом при 570°C и протравливанием в серной кислоте. Лист затем окрашивали двумя покрытиями из раствора хлоридов тантала и титана в массовом соотношении 1:4 в пересчете на металлы и подвергали десятиминутной термообработке при 550°C после каждого покрытия с получением оксидной пленки, соответствующей 1 г/м² взятых в сумме тантала и титана.

Затем наносили 14 покрытий из кислого раствора, содержавшего хлориды тантала и иридия в массовом соотношении 35:65 в пересчете на металлы, с осаждением примерно 1 г/м² общего количества металла (иридий плюс тантал) из расчета на каждое покрытие. После каждого покрытия в течение 10 минут проводили термообработку при температуре 550°C.

Наконец, наносили 4 покрытия из кислого раствора, содержавшего 55 г/л TaCl₅ в соляной кислоте, с десятиминутной термообработкой каждого покрытия при 550°C. После этих нанесений общее количество осажденного металла, выраженное как сумма тантала и иридия, составила примерно 15 г/м².

Завершающую термообработку при 550°C проводили в течение 2 часов. Лист разрезали пополам и подвергали линейному сканированию с помощью зонда EDAX в направлении его толщины. Анализ доказал формирование промежуточного слоя переменного состава толщиной примерно 5 мкм, с массовым соотношением Ta:Ir, постепенно увеличивавшимся с 1:2 до 2:1 в направлении к поверхности, и наружного слоя толщиной 2 мкм без иридия.

Сравнительный пример 2

Титановый лист толщиной 1,5 мм марки 1 согласно стандарту ASTM B 265 с поверхностью 35 см × 35 см подвергали обезжиривающей обработке ацетоном с последующей пескоструйной обработкой корундом, отжигом при 570°C и протравливанием в серной кислоте. Лист затем окрашивали двумя покрытиями из раствора хлоридов тантала и титана в массовом соотношении 1:4 в пересчете на металлы и подвергали

десятиминутной термообработке при 550°C после каждого покрытия, с получением оксидной пленки, соответствующей 1 г/м² взятых в сумме тантала и титана.

Затем наносили 24 покрытия из кислого раствора, содержавшего хлориды тантала и иридия в массовом соотношении 1:1 в пересчете на металлы, с осаждением примерно 1 г/м² общего количества металла из расчета на каждое покрытие. После каждого покрытия в течение десяти минут проводили термообработку при 550°C. Завершающую термообработку при 550°C проводили в течение двух часов. Лист разрезали пополам и подвергали линейному сканированию с помощью зонда EDAX в направлении его толщины. Анализ доказал формирование промежуточного слоя в целом постоянного состава толщиной примерно 6 мкм, с массовым соотношением Ta:Ir примерно 1:1 и наружного слоя толщиной примерно 2 мкм с соотношением Ta:Ir, постепенно увеличивавшимся с 1:1 до 2,5:1 в направлении к поверхности.

Пример 3

Четыре образца согласно предыдущим примерам и сравнительным примерам были подвергнуты ускоренному испытанию на долговечность, заключающемуся в их работе в качестве анодов, на которых выделяется кислород, при высокой плотности тока в агрессивном электролите и измерении времени дезактивации, выраженном как количество часов работы, необходимое для повышения перенапряжения электрода свыше заранее заданного значения. Значение долговечности, полученное в испытании этого типа, при котором технологические условия были чрезвычайно интенсифицированы по сравнению с практически применяемыми в промышленности условиями, позволяет экстраполировать его с некоторой степенью надежности на долговечность в реальных процессах, для которых они предназначаются, как хорошо известно специалистам в данной области техники.

Проведенное испытание на долговечность заключалось в использовании образца в качестве анода, на котором выделяется кислород в испытательной ячейке, которая осуществляет электролиз водного раствора серной кислоты с концентрацией 150 г/л при 60°C при плотности анодного тока 30 кА/м². В качестве противоиэлектрода использовался имеющий большую поверхность циркониевый электрод, на котором выделяется водород и потенциал которого в течение испытания был по существу постоянным. В этих условиях первоначальное напряжение ячейки составляло примерно 4,5 В. Анод считается дезактивированным, когда напряжение такой ячейки достигает стандартного значения 8 В.

Образцы согласно примерам 1 и 2 продемонстрировали долговечность в 2250 и 2400 часов, а образцы согласно сравнительному примеру 1 - в 1815 часов; в случае сравнительного примера 2 было обнаружено более высокое начальное напряжение (4,7 В), с долговечностью в 990 часов.

Не желая ограничивать настоящее изобретение какой бы то ни было определенной теорией, можно предположить, что последний образец, хотя и является почти неотличимым от образца согласно примеру 2 посредством EDAX-анализа, фактически имеет недостаточную электронную проводимость, поскольку он состоит из смеси плохо проводящего оксида тантала, содержащего дисперсию проводящего оксида иридия, и при массовом составе 1:1 количество частиц оксида иридия недостаточно для придания слою оптимальной электропроводности: частицы оксида иридия диспергированы почти однородно и поэтому отделены друг от друга и не могут создавать сплошные ряды. Наоборот, электроды согласно примерам 1 и 2 одинаково состоят из имеющих трещины, но электрически сплошных слоев оксида иридия, поры которых заполнены оксидом тантала, выполняющим свою защитную функцию без изменения местных мостиков электропроводности; и хотя метод EDAX не обладает достаточной разрешающей способностью для того, чтобы различить две фазы, они имеют меньшее взаимное проникновение, и функционирование электрода никоим образом не ухудшается, обеспечивая напряжение ячейки, эквивалентное напряжению электрода согласно сравнительному примеру 1 и гораздо более высокое, чем получаемое с помощью электрода, не снабженного наружным защитным слоем.

Пример 4

Образцы согласно примерам 1 и 2 и сравнительному примеру 1 подвергали испытанию в промышленных рабочих условиях в процессе нанесения гальванического медного покрытия. Был использован водный электролит, содержащий 140 г/л CuSO_4 и 200 г/л H_2SO_4 , с общим содержанием хлоридов, равным 100 частям на миллион, и с добавлением 50 см³/л выравнивателя, продаваемого под маркой SBH компанией Shipley Company, L.L.C., Marlborough, MA, США. Медный катод был выполнен в виде тонкого листа, и процесс электроосаждения проводили при плотности тока 3 кА/м². Нейтрализацию кислотности, обусловленной анодным выделением кислорода, и восстановление содержания осаждаемой меди осуществляли путем добавления оксида одновалентной меди. В течение первых трех месяцев работы электродов согласно примерам 1 и 2 требовали повторного введения 650 см³ выравнивателей из расчета на 100 л раствора, по сравнению с 800 см³ на 100 л для электрода согласно сравнительному примеру 1. После трех месяцев повторное введение выравнивателя, требовавшееся для электрода согласно сравнительному примеру 1, увеличилось на 100%, в то время как повторное введение выравнивателя, требовавшееся для электродов согласно примерам 1 и 2, осталось по существу постоянным.

Пример 5

Два титановых листа толщиной 1,5 мм марки 1 согласно стандарту ASTM B 265 с поверхностью 35 см × 35 см подвергали обезжиривающей обработке ацетоном с последующей пескоструйной обработкой корундом, отжигом при 570°C и протравливанием в серной кислоте. Оба листа затем окрашивали двумя покрытиями из раствора хлоридов тантала и титана в массовом соотношении металлов 1:4 в пересчете на металлы и подвергали десятиминутной термообработке при 550°C после каждого покрытия, с получением оксидной пленки, соответствующей 1 г/м² взятых в сумме тантала и титана.

Затем на первый лист наносили 20 покрытий из кислого раствора, содержавшего хлориды тантала и иридия в массовом соотношении 35:65 в пересчете на металлы с осаждением примерно 1 г/м² общего количества металла (иридий плюс тантал) из расчета на каждое покрытие. После каждого покрытия выполняли десятиминутную термообработку при 530°C, а затем - завершающую термообработку при 550°C в течение 2 часов.

На второй лист наносили, за 10 попеременных циклов по 2 покрытия в каждом с термообработкой при 530°C после каждого покрытия, тот же самый кислый раствор хлоридов Ta и Ir, который был нанесен на первый лист, и второй кислый раствор, содержавший 20 г/л оксалата олова в азотнокислом растворе, что соответствует конечному осаждению 14 г/м² общего количества металла. Затем выполняли завершающую термообработку в течение двух часов при 550°C. Второй лист разрезали пополам и подвергали линейному сканированию с помощью зонда EDAX в направлении его толщины. Анализ доказал формирование промежуточного слоя в целом постоянного состава толщиной примерно 6 мкм, с массовым соотношением (Ta+Sn):Ir примерно 1:1 и наружного слоя толщиной примерно 2 мкм с соотношением (Ta+Ir):Ir, постепенно увеличивавшимся с 1:1 до 4:1 в направлении к поверхности.

Полученные таким образом два электрода подвергли тому же испытанию на долговечность согласно примеру 3, с той разницей, что в серный электролит были введены фториды в количестве 5 частей на миллион.

Полученный из первого листа электрод, активированный танталом и иридием, показал долговечность в 275 часов; полученный из второго листа электрод, содержащий олово, показал долговечность в 1320 часов.

Сравнительный пример 3

Титановый лист толщиной 1,5 мм марки 1 согласно стандарту ASTM B 265 с поверхностью 35 см × 35 см подвергали обезжиривающей обработке ацетоном с последующей пескоструйной обработкой корундом, отжигом при 570°C и протравливанием в серной кислоте. Лист затем окрашивали двумя покрытиями из раствора хлоридов тантала

и титана в массовом соотношении 1:4 в пересчете на металлы и подвергали десятиминутной термообработке при 550°C после каждого покрытия, с получением оксидной пленки, соответствующей 1 г/м² в сумме тантала и титана.

5 Затем на лист наносили 10 покрытий из кислого раствора хлоридов тантала и иридия в массовом соотношении 35:65 в пересчете на металлы, с осаждением примерно 1 г/м² общего количества металла из расчета на каждое покрытие. После каждого слоя выполняли десятиминутную термообработку при 530°C.

10 Затем наносили 4 покрытия, с термообработкой при 530°C после каждого покрытия, из того же азотнокислого раствора оксалата олова, который использовался в предыдущем примере, что соответствовало конечному осаждению 14 г/м² общего количества металла. Затем выполняли завершающую термообработку в течение двух часов при 550°C.

15 Лист разрезали пополам и подвергали линейному сканированию с помощью зонда EDAX в направлении его толщины. Анализ доказал формирование промежуточного слоя переменного состава толщиной примерно 6 мкм, с массовым соотношением Ta:Ir, постепенно увеличивавшимся с 1:2 до 2:1 в направлении к поверхности, и наружного слоя толщиной примерно 2, который в основном состоял из диоксида олова.

Электрод подвергли тому же испытанию, что и в примере 5, в результате которого была установлена его долговечность в 400 часов.

20 Пример 6

20 Два титановых листа толщиной 1,5 мм марки 1 согласно стандарту ASTM B 265 с поверхностью 35 см × 35 см подвергали обезжиривающей обработке ацетоном с последующей пескоструйной обработкой корундом, отжигом при 570°C и протравливанием в серной кислоте. Оба листа затем окрашивали двумя покрытиями из раствора хлоридов тантала и титана в массовом соотношении 1:4 в пересчете на металлы и подвергали десятиминутной термообработке при 550°C после каждого покрытия, с получением оксидной пленки, соответствующей 1 г/м² взятых в сумме тантала и титана.

25 Затем на первый лист, за 10 попеременных циклов по 2 покрытия в каждом с термообработкой при 530°C для каждого покрытия, наносили очень разбавленный кислый раствор, содержащий хлориды тантала и иридия в массовом соотношении 35:65 в пересчете на металлы, с осаждением примерно 0,1 г/м² металла из расчета на каждое покрытие, и второй кислый раствор, содержащий 22 г/л общего количества оксалата олова, хлорида сурьмы и хлорида иридия (IV) в азотнокислом растворе при следующем массовом соотношении: Sn - 93,5%, Sb - 4,5%, Ir - 2%.

30 Второй лист окрашивали аналогичным образом, за тем исключением, что второй кислый раствор содержал оксалат олова, хлорид сурьмы и гексагидрат нитрата двухвалентной меди в азотнокислом растворе при следующем массовом соотношении: Sn 93,5%, Sb - 4,5%, Cu - 2%. Затем выполняли завершающую термообработку в течение двух часов при 550°C. Листы разрезали пополам и подвергали линейному сканированию с помощью зонда EDAX в направлении их толщины. Анализ доказал: в первом случае - формирование промежуточного слоя в целом постоянного состава толщиной примерно 5 мкм с содержанием иридия 2% по массе наружного слоя толщиной примерно 3 мкм с прогрессирующим уменьшением содержания иридия вплоть до значения 0,5%, соответствующего поверхности; во втором случае - та же ситуация, но с уменьшением содержания иридия в наружном слое до уровня следов, соответствующего поверхности.

40 Эти два листа были охарактеризованы как электроды для очистки водопроводной воды до питьевого качества при температуре окружающей среды в комбинации с циркониевым катодом. Анодный потенциал, измеренный в 0,1 N серной кислоте при температуре окружающей среды при плотности тока 100 А/м², составил 1,85 В для электрода, полученного из первого листа, и 2,10 В для электрода, полученного из второго листа.

50 Несмотря на то, что здесь изложены наилучшие варианты осуществления настоящего изобретения, специалистам в данной области техники будет очевидно, что в нем можно выполнить и другие вариации и модификации, не выходя при этом за пределы его идеи и

объема.

Формула изобретения

1. Способ изготовления электрода для выделения газа в электрохимических процессах
5 на подложке из вентильного металла, имеющего промежуточный слой активации и
наружный защитный слой, которые оба содержат по меньшей мере один оксид
неблагородного переходного металла и по меньшей мере один благородный металл или
его оксид, причем соотношение между неблагородным переходным металлом и
благородным металлом является определенным и различным в промежуточном слое
10 активации и наружном защитном слое, включающий в себя приготовление первого
раствора, содержащего предшественник указанного по меньшей мере одного благородного
металла или его оксида; приготовление второго раствора, содержащего предшественник
указанного по меньшей мере одного оксида неблагородного переходного металла;
нанесение на указанную подложку из вентильного металла указанных первого и второго
15 раствора в по меньшей мере двух попеременных циклах для каждого раствора, при этом
каждый из указанных циклов состоит из одного или более покрытий, с выполнением
промежуточной термообработки между одним покрытием и следующим; выполнение
завершающей термообработки при температуре в пределах между 300 и 700°C, при этом
указанное определенное и различное соотношение между неблагородным переходным
20 металлом и благородным металлом является более высоким в наружном защитном слое,
чем в промежуточном слое активации.

2. Способ по п.1, в котором указанный неблагородный переходный металл выбирают из
группы, состоящей из титана, тантала и олова, а указанный по меньшей мере один
благородный металл содержит иридий.

3. Способ по п.1 или 2, в котором на указанную подложку из вентильного металла
перед нанесением указанного промежуточного слоя активации и указанного наружного
защитного слоя наносят по меньшей мере один тонкий защитный подслой, содержащий
смесь оксидов неблагородных переходных металлов.

4. Способ по п.3, в котором указанный по меньшей мере один защитный подслой
30 содержит смесь оксидов титана и тантала.

5. Способ по п.4, в котором после указанного по меньшей мере одного защитного
подслоя, содержащего смесь оксидов титана и тантала, также наносят второй защитный
подслой, содержащий по меньшей мере один благородный металл.

6. Способ по п.5, в котором указанный второй защитный подслой наносят из указанного
35 первого раствора, содержащего предшественник указанного по меньшей мере одного
благородного металла или его оксида.

7. Анод, получаемый способом по любому из пп.4-6, в котором указанный первый
раствор содержит тантал и иридий в массовом соотношении в пределах между 20:80 и 45:
55, а указанный второй раствор содержит один или более элементов, выбранных среди
40 титана, тантала, олова и сурьмы.

8. Анод по п.7, в котором указанный первый раствор и указанный второй раствор
представляют собой кислые растворы, и указанный второй раствор содержит один или
более компонентов, выбранных из группы хлоридов и оксалатов указанных тантала,
титана, олова и сурьмы.

9. Анод по п.7 или 8, в котором указанное нанесение указанных первого и второго
раствора в попеременных циклах выполняют за совокупное число циклов в пределах
между 4 и 10.

10. Анод, получаемый способом по любому из пп.5 и 6, в котором указанный первый
раствор содержит тантал и иридий в массовом соотношении в пределах между 20:80 и 45:
50 55, а указанный второй раствор содержит олово с массовой долей более 90%, сурьму и,
возможно, медь или иридий с массовой долей в пределах между 0,1 и 2%.

11. Анод по п.10, в котором указанный первый раствор представляет собой кислый
раствор указанных тантала и иридия, а второй раствор представляет собой азотно-кислый

раствор оксалата олова и хлорида сурьмы, возможно содержащий хлорид иридия или нитрат меди.

5 12. Анод по п.10 или 11, в котором указанное нанесение указанных первого и второго раствора в попеременных циклах выполняют за совокупное число циклов в пределах между 4 и 10.

13. Ячейка для нанесения гальванических покрытий из металла, снабженная электролитической ванной и содержащая анод по любому из пп.7 и 8.

14. Ячейка по п.13, в которой указанный наносимый металл выбран среди меди, хрома и цинка.

10 15. Ячейка по п.13 или 14, в которой электролитическая ванна содержит органические присадки и/или фториды.

16. Ячейка для обработки сточных вод, содержащая анод по любому из пп.10-12.

15

20

25

30

35

40

45

50