



**NORGE**

(19) [NO]

STYRET FOR DET  
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[C] (45) PATENT MEDDELT  
13. MAI 1987

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) NR. 155702

(51) Int. Cl.<sup>4</sup> C 25 B 11/10

(21) Patentsøknad nr. **802985**  
(22) Inngivelsesdag 07.10.80  
(24) Løpedag 07.10.80  
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver **ELTECH SYSTEMS CORPORATION,**  
6100 Glades Road,  
Boca Raton, FL 33434,  
USA.

(83)

(86) Internasjonal søknad nr. -  
(86) Internasjonal inngivelsesdag -  
(85) Videreføringsdag -  
(41) Alment tilgjengelig fra 09.04.81  
(44) Utlegningsdag 02.02.87

(72) Oppfinner  
HENRI BERNARD BEER,  
Heide Kalmthout,  
Belgia.  
JEAN MARCEL HINDEN,  
Chambesy,  
Sveits.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 08.10.79, Storbritannia,  
nr. 7934856.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **BELAGT METALLELEKTRODE FOR ELEKTROLYSEPROSESSER  
OG FREMGANGSMÅTE VED FREMSTILLING DERAV.**

(57) Sammendrag

Elektrode for anvendelse ved elektrolyseprosesser omfatter et substrat av filmdannende metall, som titan, med et porøst, elektrokatalytisk belegg som omfatter minst ett platinagruppermetall og/eller oxyd derav, eventuelt blandet med andre metalloxyder, i en mengde av minst 2 g/m<sup>2</sup> platinagruppermetall eller -metaller pr. projisert overflateareal av substratet. Under belegget befinner seg et på forhånd dannet barrierelag som utgjøres av en overflateoxydfilm vokset opp fra substratet. I dette på forhånd dannede barrierelag er rhodium og/eller iridium i form av metall eller en forbindelse blitt innarbeidet i overflateoxydfilmen under dannelsen av denne i en mengde av opp til 1 g/m<sup>2</sup> (beregnet som metall) pr. projisert overflateareal av substratet.

(56) Anførte publikasjoner Norsk (NO) patent nr. 137907 (C25B 11/10),  
USA (US) patent nr. 4127468 (204/284).

Teknisk område

Oppfinnelsen angår elektroder for anvendelse for elektrolyseprosesser, av den type som har et substrat av et filmdannende metall, som titan, tantal, zirkonium, niob, wolfram, aluminium eller legeringer inneholdende ett eller flere av disse metaller, og dessuten silicium-jernlegeringer, belagt med et elektrokatalytisk belegg som inneholder ett eller flere metaller fra platinagruppen eller oxyder av disse metaller eventuelt blandet med andre oxyder.

Med "filmdannende metall" er ment et metall som har den egenskap at når det er tilkoblet som anode i elektrolytten i hvilken den belagte anode senere skal anvendes, dannes hurtig en passiverende oxydfilm som beskytter det underliggende metall mot korrosjon på grunn av elektrolytten. Disse metaller betegnes også ofte som "ventilmetaller".

Oppfinnelsen angår nærmere bestemt dimensjonsstabile elektroder som er forsynt med en forbedret barriere eller et mellomlag mellom substratet av filmdannende metall og det elektrokatalytiske ytre belegg.

Teknikkens stand

Norsk patentskrift 138907 angår elektroder for elektrolyseprosesser og beskriver generelt elektroplettering av et tykt topplag av f.eks. platinametall på et termisk spaltbart underlag. Dette underlager ikke innarbeidet i et barrierelag dannet som en overflateoxydfilm av substratet (f.eks. titan) under dannelsen av filmen. Patentskriftet kommer ikke med noen hentydning angående et eget dannet  $\text{TiO}_2$ -barrierelag, se f.eks. eksemplet på side 9, linjene 5-7.

US patentskrift 4127468 angår en fullstendig forskjellig type av elektrode, dvs. en findelt, porøs elektrode som består av et edelmetall (metall fra gruppe VIII, Pt, Pd, Ir etc.) som er legert med et annet metall, f.eks. rhenium, som eventuelt kan være båret på et titanunderlag (se spalte 2, linje 52). Patentskriftets beskrivelse konsentrerer seg imidlertid om gassdiffusjonselektroder og den porøse legering og fremstillingen av denne. Det finnes ingen henvisning til et barrierelag.

Ifølge tidligere forslag (se f.eks. britisk patentskrifter 855107 og 869865) ble en titanelektrode med et belegg av et metall fra platinagruppen forsynt med et inert barrierelag av titanoksyd på de porøse steder av belegget, og dette barrierelag ble fortrinnsvis dannet eller forsterket ved hjelp av en varmebehandling. Ifølge et senere forslag fremsatt i britisk patentskrift 925080 ble det inerte barrierelag av titanoksyd dannet på forhånd ved elektrolytisk behandling eller oppvarming av titansubstratet i en oxyderende atmosfære før platinagruppemetallet ble påført. Denne forhåndsdannelse av et slikt barrierelag ble også foreslått i britisk patentskrift 1147422 med det formål å forbedre forankringen av et aktivt belegg bestående av eller inneholdende platinagruppemetalloxyder.

Den senere utvikling av belegg dannet av blandede krystaller eller faste oppløsninger av samtidig avsatte oksyder av filmdannende metaller og platinagruppemetaller (se US patentskrift 3632498) ga kommersielt anvendbare elektroder som revolusjonerte klor-alkaliindustrien og som er blitt utstrakt anvendt for andre formål. Med disse elektroder ble utmerkede resultater oppnådd uten at det var behov for et forsterket eller på forhånd dannet inert barrierelag eller forankringslag på substratet, og det er idag generelt akseptert at de på forhånd dannede eller forsterkede, inerte barrierelag er skadelige for bruksresultatet. Vurdert ut fra den tidligere teknikkens stand synes forslagene angående på forhånd dannede eller forsterkede, inerte barrierelag å ha vært forsøk uten suksess på å unngå mangler som de tidligere belegg snarere enn substratet var beheftet med.

Ikke desto mindre er enkelte forslag fremdeles blitt fremsatt i et forsøk på å forbedre inerte barrierelag, f.eks. ved å påføre et titanoksydbarrierelag fra en oppløsning inneholdende  $Ti^{4+}$ -ioner. Dette har igjen vist seg å være skadelig for elektrodens bruksegenskaper.

Et annet forsøk har gått ut på å tilveiebringe et ikke-passiverende barrierelag eller mellomlag under det aktive, ytre belegg. Typiske forslag har vært dopede tinn-

dioxydunderlag, tynne underlag av ett eller flere platina-  
metaller, som en platina-iridiumlegering, og underlag av  
koboltoxyd eller blyoxyd etc. Selv om forskjellige patenter  
har hevdet at disse elektroder gir marginale forbedringer  
6 for spesielle anvendelser, har ingen av disse forslag i  
praksis ført til noen vesentlig forbedring eller til utstrakt  
kommersiell anvendelse.

#### Beskrivelse av oppfinnelsen

10 Oppfinnelsen angår en elektrode for anvendelse for  
elektrolyseprosesser, omfattende et substrat av filmdannende  
metall med et porøst, elektrokatalytisk belegg som omfatter  
minst ett platinagruppermetall og/eller oxyd derav eventuelt  
blandet med andre metalloxyder, i en mengde av minst  $2 \text{ g/m}^2$   
15 av platinagruppermetallet eller -metallene pr. projisert over-  
flateareal av substratet, idet substratet under belegget  
har et på forhånd dannet barrierelag som utgjøres av en  
overflateoxydfilm vokset opp fra substratet, og elektroden er  
særpreget ved at rhodium og/eller iridium er blitt inn-  
20 arbeidet i det på forhånd dannede barrierelags overflateoxyd-  
film under dannelsen av denne, i en mengde av opp til  $1 \text{ g/m}^2$   
(beregnet som metall) pr. projisert overflateareal av sub-  
stratet.

25 Barrierelagets overflateoxydfilm gjøres ikke-passiver-  
ende ved innarbeidelsen av rhodium og/eller iridium som  
metall eller som en forbindelse, som regel oxydet eller en  
delvis oxydert forbindelse.

Oppfinnelsen angår også en fremgangsmåte ved frem-  
stilling av en slik elektrode og som er særpreget ved at  
30 barrierelaget dannes ved på substratet å påføre ett eller  
flere belegg av en sterkt fortynnet (som herefter definert)  
sur oppløsning som inneholder en termisk spaltbar forbind-

else av rhodium og/eller iridium, hvorefter det påførte belegg eller hvert påført belegg tørkes og oppvarmes for på substratet å danne en overflatefilm av filmdannende metalloxyd og samtidig i det minste delvis spalte forbindelsene, idet det påførte belegg eller hvert påført belegg av den sterkt fortynnede oppløsning inneholder en slik mengde av forbindelsen at den absorberes i det vesentlige fullstendig i overflatefilmen som dannes under oppvarming, og idet antallet av påførte belegg er slikt at det således dannede barrierelag bringes til å inneholde opp til  $1,0 \text{ g/m}^2$  rhodium og/eller iridium pr. projisert overflateareal av substratet.

Den anvendte maling eller oppløsning vil typisk inneholde et organisk oppløsningsmiddel, som isopropylalkohol, en syre (spesielt HCl, HBr eller HI) eller et annet middel (f.eks. NaF) som angriper det filmdannende metall og letter dannelsen av filmdannende metalloxyd under den påfølgende varmebehandling, og ett eller flere varmspaltbare salter av iridium og/eller rhodium. Denne oppløsning vil som regel være minst 5 ganger sterkere fortynnet, fortrinnsvis ca. 10 eller derover ganger sterkere fortynnet (uttrykt ved innholdet av edelmetall), enn den malingoppløsning som kan anvendes for fremstillingen av de ytre, porøse, elektrokatalytiske oxydbelegg. Dette innebærer at mengden av iridium og/eller rhodium vil bli minsket, f.eks. til  $1/5$  eller  $1/10$  eller endog  $1/100$ , i forhold til mengden av det tilsvarende platina-gruppemetall i den maling som anvendes for dannelsen av det ytre belegg, ved tilnærmet den samme mengde oppløsningsmiddel og syre. Den fortynnede maling vil i alminnelighet inneholde 1-15 g/l iridium og/eller rhodium (beregnet som metall).

Innvirkningen av syren eller et annet middel som angriper eller korroderer det filmdannende metall og letter

dannelsen av oxydfilmen under den påfølgende varmebehandling, er meget viktig. Uten et egnet middel som gir denne virkning, vil dannelsen av overflateoxydfilmen av det filmdannende metall bli i det vesentlige hindret eller sterkt hemmet.

Det har vist seg at når ett belegg av en gitt oppløsningsmiddel/syreblanding påføres på et filmdannende metallsubstrat som på forhånd er blitt renset og etset på vanlig måte, hvorefter oppvarming foretas for å avdrive oppløsningsmidlet, vil en gitt mengde av filmdannende metalloxyd dannes. Denne metode kan gjentas en rekke ganger (som regel fire eller fem ganger med 4 ml HCl i 60 ml isopropylalkohol påført på et titansubstrat, tørket og oppvarmet til 500°C i 10 minutter) før veksten av filmdannende metalloxyd i løpet av på hverandre følgende behandlinger blir hemmet. Det første lag av den integrerende overflateoxydfilm som dannes, vil være forholdsvis porøst. Dette gjør det mulig for det derefter påførte belegg av den sure maling å trenge inn i dette porøse, første lag under tørkettrinnet, slik at syren vil angripe det underliggende filmdannende metall. Ioner av det filmdannende metall tilveiebringes således av substratet for omdannelse til oxyd under den påfølgende oppvarming, og dette oxyd vil delvis dannes i porene i det første lag. Den erholdte oxydfilms porøsitet blir således redusert etter hver beleggningssyklus inntil intet mer filmdannende metall fra substratet kan omvandles til oxyd. En ekstremt stabil, forholdsvis kompakt og ugjennomtrengbar film av filmdannende metalloxyd kan således dannes ved påføring av et begrenset antall belegg av sur maling fulgt av tørking og oppvarming.

Ved fremstillingen av barrierelag ifølge oppfinnelsen inneholder hvert påført malingbelegg en slik liten mengde av iridium- og/eller rhodiumforbindelsen at elektrokatalysatoren som dannes ved den termiske spaltning, blir fullstendig innarbeidet i den integrerende overflatefilm av filmdannende metalloxyd som dannes hver gang. Som regel vil hvert påført belegg av malingen inneholde høyst ca. 0,2 g/m<sup>2</sup> iridium og/eller rhodium pr. projisert overflateareal av substratet, som regel langt mindre. Dessuten vil påføring

av ytterligere lag av den fortynnede maling stanses efter at det antall belegg er blitt påført utover hvilke vekst av overflateoxydfilmen på det filmdannende metall opphører eller hemmes. Den optimale mengde elektrokatalytisk middel i den fortynnede maling og det optimale antall belegg som skal påføres for å oppnå et tilfredsstillende kompakt, ugjennomtrengbart barrierelag, kan således meget lett bestemmes for et hvilket som helst spesielt substrat, oppløsningsmiddel/syre og elektrokatalytisk materiale. I en rekke tilfeller vil to eller ti lag av den sterkt fortynnede maling bli påført, idet hver påføring efterfølges av tørking og oppvarming ved 400-600°C i 5-15 minutter, eventuelt med unntagelse av for det siste lag som kan oppvarmes i lengre tid, kanskje i flere timer eller dager ved 450-600°C i luft eller i en reduserende atmosfære (f.eks. ammoniakk/hydrogen).

Ved visuell iakttagelse eller under et mikroskop kan det fastslås at barrierelag fremstilt på denne måte på et etset eller ikke etset titanunderlag som regel beholder det samme område av tydelig utseende som titanoxdyfilmer fremstilt på samme måte, men som ikke inneholder iridium- og/eller rhodiumelektrokatalysator, typisk en lyseblå, gul og/eller rød "interferens"-filmfarve.

Den fortynnede, sure malingopløsning som anvendes for å fremstille barrierelaget ifølge oppfinnelsen, inneholder fortrinnsvis bare en termisk spaltbar iridium- og/eller rhodiumforbindelse da den filmdannende metalloxydkomponent tilveiebringes av underlaget. Den fortynnede maling kan imidlertid inneholde små mengder av andre bestanddeler, som andre platinagruppermetaller (ruthenium, palladium, platina, osmium og spesielt ruthenium), gull, sølv, tinn, krom, kobolt, antimon, molybden, jern, nikkel, mangan, wolfram, vanadium, titan, tantal, zirkonium, niob, vismuth, lantan, tellur, fosfor, bor, beryllium, natrium, lithium, kalsium, strontium, bly eller kobberforbindelser eller blandinger derav. Hvis en hvilken som helst liten mengde av en forbindelse av et filmdannende metall anvendes, vil dette som regel utgjøres av et annet metall enn det filmdannende metall

i substratet for derved å bevirke at overflatefilmen blir dopet. Utmerkede resultater er blitt oppnådd ved anvendelse av iridium-/rutheniumforbindelser i et vektforhold av ca. 2:1, beregnet som metall. Når slike tilsetningsmidler inneholdes i den fortynnede maling, vil de selvfølgelig foreligge i en mengde som er forenlig med den lille mengde av den hovedsakelige elektrokatalysator, dvs. en iridium- og/eller rhodiumforbindelse, slik at i det vesentlige hele mengden av den hovedsakelige elektrokatalysator og tilsetningsmidlet vil bli innarbeidet i overflatefilmen av oxydet av filmdannende metall. I ethvert tilfelle vil den samlede mengde av iridium og/eller rhodium og andre metaller være under  $1 \text{ g/m}^2$ , og som regel under  $0,5 \text{ g/m}^2$ , og den ekstra metallmengde vil være tilstede i en mindre mengde enn rhodium og/eller iridium. Disse iridium-/rhodiumforbindelser og andre metallforbindelser kan være termisk spaltbare under dannelsen av metallet eller oxydet, men ikke i noen av disse to tilfeller er det nødvendig med en fullstendig spaltning. For eksempel har barrierelag som inneholder delvis spaltet iridiumklorid inneholdende opp til ca. 5 vekt% av det opprinnelige klorid, vist utmerkede egenskaper. Barrierelag som inneholder så lite som  $0,1\text{--}0,3 \text{ g/m}^2$  (beregnet som metall) av iridium- og/eller rhodiumoxyd/-klorid i overflatefilmene, gir utmerkede resultater. Forsøk har vist at et barrierelag som inneholder  $0,5\text{--}0,6 \text{ g/m}^2$  (beregnet som metall) av iridium, gir en optimal virkning uttrykt ved øket levealder for de belagte elektroder. Når iridiummengden økes utover disse verdier, fås ingen ytterligere økning av levealderen.

Når et titansubstrat anvendes, har det vist seg at overflateoxydfilmen hovedsakelig består av titanoksyd i rutilform. Det antas at dannelsen av rutil, f.eks. ved  $400\text{--}500^\circ\text{C}$ , katalyseres av rhodiumet og/eller iridiumet i den fortynnede belegningsoppløsning.

Efter at det forbedrede barrierelag er blitt dannet som er ugjennomtrengbart for elektrolytt og for utviklet oxygen, påføres det porøse, ytre, elektrokatalytiske belegg ved anvendelse av vanlige metoder, f.eks. ved over det på forhånd dannede barrierelag å påføre en rekke belegg av en forholds-

- vis konsentrert oppløsning som inneholder en termisk spaltbar forbindelse av et platinagruppermetall, fulgt av oppvarming. Hvert påført ytre belegg vil inneholde minst  $0,4 \text{ g/m}^2$  av platinagruppermetallet pr. projisert areal av substratet, og belegningsmetoden gjentas for å bygge opp et effektivt ytre belegg inneholdende minst ca.  $2 \text{ g/m}^2$  av platinagruppermetallet eller -metallene, som regel i oxydform. Belegningskomponentene kan velges slik at det fås et belegg som hovedsakelig består av en fast oppløsning av minst ett oxyd av et platinagruppermetall, som beskrevet i US patentskrift 3632498. Belegget utgjøres med fordel av en fast oppløsning av ruthenium og titanoxyder med et atomforhold mellom ruthenium og titan av 1:1-1:4. I dette tilfelle består belegget av flere på hverandre påførte lag som typisk har et utseende med mikrosprekker og er ganske porøse. Når et forbedret barrierelag anvendes ifølge oppfinnelsen sammen med et slikt belegg, forbedres elektrodens egenskaper sterkt ved standard akselererte levealderforsøk under oxygenavgivende betingelser. Det kan forutsis at under de betingelser som hersker ved normal teknisk fremstilling av klor, vil den forbedrede elektrode ha en vesentlig lenger levealder da det er kjent at én av grunnene til at disse elektroder svikter etter forlenget anvendelse ved fremstilling av klor, skyldes innvirkningen av oxygen på substratet. Det vil dessuten også være mulig å oppnå den samme levealder med en vesentlig reduksjon av tykkelsen for det ytre belegg, og derved muliggjøres besparelse av den anvendte mengde av belegningsmaterialene og av den arbeidsinnsats og det energiforbruk som er nødvendig for produksjonen.
- Det ytre belegg kan også være dannet av ett eller flere metaller fra platinagruppen, f.eks. en platina-iridiumlegering som er anvendbar for fremstilling av klorat og i begrenset grad i diafragma- eller membranceller for klorproduksjon. For vanlige Pt/Ir-belagte elektroder må beleggene være forholdsvis tykke (minst ca.  $5 \text{ g/m}^2$ ) for å unngå passiveringsproblemer. Når det forbedrede barrierelag anvendes ifølge oppfinnelsen, kan tynnere og mer porøse lag av platinametallene anvendes uten at problemer oppstår på

grunn av oksidasjon av substratet eller uten at de ulemper oppstår som er forbundet med de tidligere kjente passive barrierelag av titanoksid.

Det er også mulig å påføre det ytre belegg ved plasma-  
5 påsprøyting av en fast oppløsning av et oksid av et film-  
dannende metall og et oksid av et platinagruppermetall. For  
eksempel kan et pulver i form av en fast oppløsning frem-  
stilles ved flammesprøyting som beskrevet i US patentskrift  
3677975, og dette pulver blir derefter plasmapåsprøytet på  
10 underlaget. Alternativt påføres belegget ved plasmapå-  
sprøyting av minst ett oksid av et filmdannende metall over  
det på forhånd dannede barrierelag, hvorefter platinagruppe-  
metallet eller -metallene og/eller oksidene derav innarbeides  
i det plasmapåsprøytete oksid av det filmdannende metall,  
15 f.eks. ved den metode som er beskrevet i US patentskrift  
4140813. Igjen øker det forbedrede barrierelag levealderen  
og gjør det mulig å redusere innholdet av edelmetall i be-  
legget.

Ifølge en foretrukken fremgangsmåte ved masseproduk-  
20 sjon av elektrodene utsettes et sett av elektrodesubstrater  
sammen for en rekke forbehandlinger, omfattende etsing og  
dannelse av barrierelag ved dypbelegning av substratsettet  
i den fortynnede oppløsning og oppvarming av substratsettet,  
hvorefter det ytre, elektrokatalytiske belegg påføres på  
25 substratene, ett av gangen. Ved denne metode unngås den  
ulempe ved kommersielle elektrodebelegningsanlegg som er  
forbundet med en "flaskehals" mellom etsebadet og belegnings-  
linjen. Ved den vanlige masseproduksjonsmetode forhåndsbe-  
handles et sett med substrater ved sandblåsing fulgt av  
30 etsing, skylling og tørking, og disse substrater blir der-  
etter enkeltvis belagt i en belegnings-/brenningslinje.  
Det har således vært nødvendig å synkronisere etsingen med  
belegningen/brenningen fordi de etsede substrater ikke kan  
henstå i lengre tid (lengre enn ca. 2 døgn) uten at dette  
35 går ut over elektrodens bruksegenskaper på grunn av luft-  
oksidasjon av substratet før belegning, spesielt dersom støv  
eller smuss blir forankret i den tynne oksidfilm. Når settene  
av substrater forhåndsbelegges med et forbedret barrierelag

- umiddelbart etter etsingen, unngås denne flaskehalsvirkning, og de overflatebehandlede substrater kan lagres uten risiko for ytterligere oxydasjon. Eventuelt støv eller smuss som kan avsettes på barrierelaget, kan lett blåses bort før  
5 belegning da det ikke forankres i filmen.

Dessuten er dyppebelegningsmetoden for et sett med substrater som er stablet mot hverandre, tilfredsstillende for produksjon av den forbedrede barrierelagoxdydfilm som er vokset opp fra substratet. En lignende håndtering er  
10 ikke tilfredsstillende for påføring av de vanlige belegg, hvor en ytterligere tykkelse av hvert påført belegg må bygges opp over og på toppen av den filmdannende metallbase og dens meget tynne overflateoxydfilm.

Elektrodebasen kan utgjøres av et blikk av et hvilket  
15 som helst filmdannende metall, idet titan er foretrukket av økonomiske grunner. Stenger, rør og ekspanderte duker av titan eller andre filmdannende metaller kan likeledes overflatebehandles ved hjelp av den foreliggende fremgangsmåte. Titan eller et annet filmdannende metall som er blitt påført  
20 ved cladding på en ledende kjerne, kan også anvendes. For de fleste anvendelser vil basen etses før overflatebehandlingen slik at det fås en ru overflate som gir god forankring for det senere påførte elektrokatalytiske belegg. Det er også mulig å overflatebehandle porøst, sintret eller plasma-  
25 påsprøytet titan med de fortynnede malingoppløsninger på samme måte, men det porøse titan vil fortrinnsvis bare utgjøre et overflatelag på en uporøs base.

Elektrodene med et forbedret barrierelag påført ifølge oppfinnelsen, er utmerket egnede som anoder for klor-alkali-  
30 elektrolyse. Disse elektroder har også vist fremragende bruksegenskaper når de anvendes for elektroutvinning i en blandet klorid-sulfatelektrolytt som gir blandet avgivelse av klor og oxygen.

#### 35 De beste utførelsesformer av oppfinnelsen

Oppfinnelsen vil bli ytterligere beskrevet i de nedenstående eksempler.

Eksempel 1

Prøvestykker av titan som målte 7,5 x 2 cm og som er tilgjengelige under handelsbetegnelsen "Contimet 30", ble avfettet, skylt i vann, tørket og etset i 0,5 time i oxalsyre. En malingoppløsning som besto av 6 ml n-propanol, 0,4 ml konsentrert HCl og 0,1 g iridium- og/eller rhodiumklorid, ble derefter påført ved påpensling på begge sider av prøvestykkene i form av fire tynne belegg. Prøvestykkene ble tørket for å fordampe oppløsningsmidlet og ble derefter oppvarmet i luft til 500°C i 10 minutter etter at hvert av de første tre belegg var blitt påført, og i 30 minutter etter at sluttbelegget var blitt påført. Dette gir et innhold av 0,2-0,3 g/m<sup>2</sup> av rhodium og/eller iridium (beregnet som metall) i barrierelaget avhengig av den oppløsningsmengde som ble påført for hvert belegg, bestemt ved vektmåling.

En fast oppløsning av titanoksyd-rutheniumoksyd med et atomforhold mellom titan og ruthenium av ca. 2:1 ble derefter påført ved påstryking av en oppløsning bestående av 6 ml n-propanol, 0,4 ml konsentrert HCl, 3 ml butyltitanat og 1 g RuCl<sub>3</sub>, fulgt av oppvarming i luft ved 400°C i 5 minutter (det bør bemerkes at denne oppløsning er 10 ganger mer konsentrert uttrykt ved forholdet edelmetall:propanol enn den fortynnede oppløsning anvendt for fremstilling av barrierelaget). Denne metode ble gjentatt inntil belegget forelå i en tykkelse av ca. 10 g/m<sup>2</sup> (dvs. ca. 4 g/m<sup>2</sup> Ru-metall).

Elektroder som var blitt fremstilt på denne måte, utsettes for sammenlignbare elektrokjemiske forsøk med lignende elektroder (a) med et TiO<sub>2</sub>-barrierelag dannet ved hjelp av den samme metode, men med en maling utelukkende bestående av 6 ml n-propanol og 0,4 ml konsentrert HCl, og (b) med intet barrierelag. De første resultater antyder at elektroden ifølge oppfinnelsen har en sterkt overlegen levealder ved akselererte levealderforsøk som anoder under oxygenavgivende betingelser, og at de ved klor-alkalielektrolyse bør ha en levealder som er flere ganger lenger enn sammenligningsanoden (a) og betraktelig lenger enn sammenligningsanoden (b).

Eksempel 2

Et titanprøvestykke ble avfettet, skylt i vann, tørket, etset og derefter overflatebehandlet som i eksempel 1 med en malingoppløsning som inneholdt iridium- og rutheniumklorider i vektforholdet 2:1 (beregnet som metall). Behandlingen ble gjentatt fire ganger inntil den dannede titandioxydfilm inneholdt  $0,2 \text{ g/m}^2$  Ir og  $0,1 \text{ g/m}^2$  Ru, begge beregnet som metall. Varmebehandlingen ble utført ved  $400^\circ\text{C}$  i 10 minutter etter hvert påført belegg. Et ytre belegg av  $\text{TiO}_2 \cdot \text{RuO}_2$  ble deretter påført som i eksempel 1. De samme sammenlignbare elektrokjemiske forsøk har gitt de samme opprinnelige lovende resultater som ifølge eksempel 1.

Eksempel 3

Titanprøvestykker ble avfettet, skylt i vann, tørket og etset som i eksempel 1 og behandlet med en iridiumkloridoppløsning lignende den ifølge eksempel 1. Oppløsningen ble påført i form av fire tynne belegg, og prøvestykkene ble tørket for å fordampe oppløsningsmidlet og derefter oppvarmet til  $480^\circ\text{C}$  i 7 minutter ved slutten av hver beleggpåføring. Iridiumkonsentrasjonen ble variert slik at det ble oppnådd et innhold av 0,3, 0,6 og  $0,8 \text{ g/m}^2$  iridium (beregnet som metall) i barrierelaget.

En fast oppløsning av titandioxyd-rutheniumdioxyd ble derefter påført som i eksempel 1, men med den forandring at beleggtykkelsen svarte til  $20 \text{ g/m}^2$  (ca.  $8 \text{ g/m}^2$  Ru-metall). Disse elektroder ble utsatt for akselererte levealderforsøk under oxygenavgivende betingelser. Den maksimale levealder ble iaktatt for prøvestykket med et barrierelag som inneholdt  $0,6 \text{ g/m}^2$  Ir. Denne ga en levealderøkning med en faktor på 10,3 i forhold til levealderen for en lignende elektrode uten et barrierelag (eller med et barrierelag av  $\text{TiO}_2$  uten iridium). Til sammenligning viste en lignende belagt elektrode med intet barrierelag, men med tilsetning av 0,6 g iridium dispergert i belegget, bare en marginal levealderøkning.

Eksempel 4

Elektroder ble fremstilt på lignende måte som i eksempel 1, men ved anvendelse av en fortynnet maling som inneholdt av klorider av forskjellige platinagruppermetaller, deriblant palladium, platina og ruthenium alene, og dessuten rhodium og iridium som beskrevet ovenfor, for fremstilling av barrierelaget. Disse elektroder ble utsatt for sammenlignbare levealderforsøk i form av oxygenavgivende anoder. Bare de elektroder som hadde et barrierelag som inneholdt Rh og/eller Ir, viste en markert levealderøkning ved dette forsøk. Kombinasjoner av Rh og/eller Ir med mindre mengder av de andre platinagruppermetaller eller deres forbindelser, spesielt Ru og Pd, ga også vesentlige forbedringer.

Eksempel 5

Titanprøvestykker ble forsynt med barrierelag som inneholdt ca.  $0,2 \text{ g/m}^2$  iridium og/eller rhodium, ved anvendelse av metoden ifølge eksempel 1. De ble derefter malt med en oppløsning inneholdende  $0,5 \text{ g}$  iridiumklorid og  $1 \text{ g}$  platina-klorid i  $10 \text{ ml}$  isopropylalkohol og  $10 \text{ ml}$  linalool, og oppvarmet i en ovn til  $350^\circ\text{C}$ . En ammoniakk/hydrogenblanding ble derefter innført i ca.  $30 \text{ s}$  for fremstilling av et belegg inneholdende  $70\%$  Pt og  $30\%$  Ir. Belegningsmetoden ble gjentatt for å bygge opp et belegg som inneholdt  $4 \text{ g/m}^2$  av Pt/Ir-legeringen. For lignende elektroder belagt med mindre enn  $7 \text{ g/m}^2$  av Pt/Ir-legeringen, men uten det forbedrede barrierelag, er det blitt rapportert at bruk ved forhøyet strømtetthet gir passivering og at minst  $7 \text{ g/m}^2$  må påføres for å oppnå tilfredsstillende drift i lengre tid. Dette problem overvinnes tilsynelatende av elektroden ifølge oppfinnelsen som gir tilfredsstillende drift med et belegg på  $4 \text{ g/m}^2$ .

Eksempel 6

Titanprøvestykker ble forsynt med barrierelag som inneholdt ca.  $0,2 \text{ g/m}^2$  iridium og/eller rhodium, ved anvendelse av metoden ifølge eksempel 1. Et lag av ca.  $400 \text{ g/m}^2$  titanoksyd ble derefter plasmapåsprøytet på barriere-

laget under anvendelse av vanlige metoder. Det plasmapåsprøytete titanoxydlag ble derefter belagt med belegg inneholdende  $2 \text{ g/m}^2$  (beregnet som metall) rutheniumoxyd og/eller iridiumoxyd i forskjellige forhold, ved maling med en oppløsning av 6 ml propanol og 1 g  $\text{RuCl}_3$  og/eller  $\text{IrCl}_3$  og oppvarming i luft til  $500^\circ\text{C}$  i 10 minutter etter hver beleggning. Foreløbig elektrokjemisk undersøkelse antyder at disse elektroder bør ha en ekstremt lang levealder anvendt som anoder i kvikksølv-klor-alkaliceller som drives ved høye strømtettheter. Ut fra de data som er publisert i US patentskrift 4140813, synes det som om elektroden ifølge oppfinnelsen vil oppnå den samme utmerkede levealder med så lite som 1/5 av edelmetallmengden.

15 Eksempel 7

Titanprøvestykker ble forsynt med barrierelag som inneholdt ca.  $0,3 \text{ g/m}^2$  iridium, rhodium og iridium/ruthenium i et vektforhold av 2:1, ved anvendelse av metoden ifølge eksempel 1 (med den unntagelse at i enkelte tilfeller ble sluttoppvarmingen forlenget i flere timer).

En vandig oppløsning som inneholdt iridiumklorid og tantal-klorid (med Ir- og Ta-metall i likt vektforhold), ble påført ved påstrykning på begge sider av prøvestykkene i form av 5, 10 og 15 belegg. Hvert påført belegg inneholdt ca.  $0,5 \text{ g/m}^2$  iridium. Etter hver beleggpåføring ble prøvestykkene tørket og oppvarmet i luft i 10 minutter ved  $450^\circ\text{C}$  og i 1 time etter den siste beleggpåføring. Det erholdte samlede belegg utgjordes av en fast oppløsning av iridium- og tantal-oxider inneholdende ca. 2,5, 5 og  $7,5 \text{ g/m}^2$  iridium. Elektroderne ble undersøkt som anoder i 10%-ig svovelsyre ved  $60^\circ\text{C}$  og en strømtetthet av  $1,2 \text{ kA/m}^2$ , idet strømtilførselen ble stanset i 15 minutter for hver periode på 24 timer uten at elektroderne ble fjernet fra syrebadet. De opprinnelige resultater antyder et overlegent bruksresultat sammenlignet med lignende elektroder på et rent titansubstrat og på et substrat av en titan-palladiumlegering inneholdende 0,15% palladium. Titansubstratet med et barrierelag ifølge oppfinnelsen er selvfølgelig langt mindre kostbart enn denne titan-palladiumlegering og gir en sterkt forbedret motstands-

- dyktighet overfor nødvendigheten av å stenge av cellen og overfor den passiverende virkning av oxygenavgivelse. Ut fra de foreløbige antydninger bør elektrodene ifølge oppfinnelsen med lav iridiummengde ( $2,5 \text{ g/m}^2 + 0,3 \text{ g/m}^2$  i barrierelaget)
- 5 ha en fremragende levealder sammenlignet med lignende elektroder uten barrierelaget.

10

15

#### P a t e n t k r a v

1. Elektrode for anvendelse for elektrolyseprosesser, omfattende et substrat av filmdannende metall med et porøst, elektrokatalytisk belegg som omfatter minst ett platina-  
20 gruppemetall og/eller oxyd derav eventuelt blandet med andre metalloxyder, i en mengde av minst  $2 \text{ g/m}^2$  av platinagruppe-  
metallet eller -metallene pr. projisert overflateareal av substratet, idet substratet under belegget har et på forhånd  
25 dannet barrierelag som utgjøres av en overflateoxydfilm vokset opp fra substratet,  
K a r a k t e r i s e r t v e d at rhodium og/eller iridium er blitt innarbeidet i det på forhånd dannede barrierelags overflatefilm under dannelse av denne, i en mengde av  
30 opp til  $1 \text{ g/m}^2$  (beregnet som metall) pr. projisert overflateareal av substratet.
2. Elektrode ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det porøse, elektrokatalytiske belegg består av  
35 en rekke på hverandre påførte lag med en struktur som oppviser mikrosprekker.

3. Elektrode ifølge krav 1 eller 2,  
karakterisert ved at det porøse, elektrokatalytiske belegg hovedsakelig består av en fast oppløsning av minst ett filmdannende metalloxyd og minst ett  
5 oxyd av et platinagruppermetall.
4. Elektrode ifølge krav 3,  
karakterisert ved at det porøse, elektrokatalytiske belegg utgjøres av en fast oppløsning av ruthenium-  
10 og titanoxider med et atomforhold mellom ruthenium og titan av 1:1-1:4.
5. Elektrode ifølge krav 1,  
karakterisert ved at det porøse, elektrokatalytiske belegg hovedsakelig utgjøres av ett eller flere  
15 platinagruppermetaller.
6. Elektrode ifølge krav 5,  
karakterisert ved at det porøse, elektrokatalytiske belegg utgjøres av en platina-iridiumlegering.  
20
7. Elektrode ifølge krav 1,  
karakterisert ved at det porøse, elektrokatalytiske belegg utgjøres av et plasmapåsprøytet lag av  
25 minst ett filmdannende metalloxyd som inneholder platinagruppermetallet eller -metallene og/eller oksyder derav.
8. Elektrode ifølge krav 1-7,  
karakterisert ved at barrierelagets overflateoxydfilm inneholder minst ett ekstra tilsatt metall  
30 foruten rhodium og/eller iridium, men i en mindre mengde enn rhodiumet og/eller iridiumet, idet barrierelagets samlede metallinnhold er opp til  $1 \text{ g/m}^2$ .
9. Elektrode ifølge krav 8,  
karakterisert ved at filmen inneholder opp  
til  $0,5 \text{ g/m}^2$  iridium og ruthenium i et vektforhold av ca.  
2:1.  
35

10. Elektrode ifølge krav 1-9,

k a r a k t e r i s e r t v e d at substratet utgjøres av titan og at overflateoxydfilmen hovedsakelig utgjøres av titandioxyd i rutilform.

11. Fremgangsmåte ved fremstilling av en elektrode for anvendelse for elektrolyseprosesser, hvor et barrierelag dannes på et substrat av filmdannende metall og det over barrierelaget påføres et porøst, ytre, elektrokatalytisk belegg som omfatter minst ett platinagruppermetall og/eller oxyd derav eventuelt blandet med andre oxyder, i en mengde av minst  $2 \text{ g/m}^2$  av platinagruppermetallet eller -metallene pr. projisert overflateareal av substratet,

k a r a k t e r i s e r t v e d at barrierelaget dannes ved på substratet å påføre ett eller flere belegg av en sterkt fortynnet (som herefter definert) sur oppløsning som inneholder en termisk spaltbar forbindelse av rhodium og/eller iridium, hvorefter det påførte belegg eller hvert påført belegg tørkes og oppvarmes for på substratet å danne en overflatefilm av filmdannende metalloxyd og samtidig i det minste delvis spalte forbindelsene, idet det påførte belegg eller hvert påført belegg av den sterkt fortynnete oppløsning inneholder en slik mengde av forbindelsen at den absorberes i det vesentlige fullstendig i overflatefilmen som dannes under oppvarming, og idet antallet av påførte belegg er slikt at det således dannede barrierelag bringes til å inneholde opp til  $1,0 \text{ g/m}^2$  rhodium og/eller iridium pr. projisert overflateareal av substratet.

12. Fremgangsmåte ifølge krav 11,

k a r a k t e r i s e r t v e d at barrierelaget dannes ved på substratet å påføre flere belegg som hvert inneholder opp til  $0,2 \text{ g/m}^2$  (beregnet som metall pr. projisert overflateareal av substratet) av den termisk spaltbare forbindelse av rhodium og/eller iridium.

13. Fremgangsmåte ifølge krav 11 eller 12,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det påføres fra 2 til  
5 belegg av den fortynnede oppløsning, etterfulgt av opp-  
varming til 300-600°C i 5 -15 minutter etter påføring av  
5 hvert belegg, idet sluttbelegget eventuelt oppvarmes i lengre  
tid.
14. Fremgangsmåte ifølge krav 11-13,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at oppvarmingen utføres  
10 slik at forbindelsen spaltes ufullstendig.
15. Fremgangsmåte ifølge krav 11-14,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det porøse, ytre,  
15 elektrokatalytiske belegg dannes ved på det på forhånd  
dannede barrierelag å påføre en rekke belegg av en forholds-  
vis konsentrert oppløsning som inneholder en termisk spaltbar  
forbindelse av et platinagruppermetall, fulgt av oppvarming.
- 20 16. Fremgangsmåte ifølge krav 15,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at hvert ytre belegg  
påføres med et innhold av minst 0,4 g/m<sup>2</sup> platinagruppe-  
metall pr. projisert areal av substratbasen.
- 25 17. Fremgangsmåte ifølge krav 11-14,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det porøse, ytre,  
elektrokatalytiske belegg påføres ved plasmapåsprøyting.
- 30 18. Fremgangsmåte ifølge krav 11-14,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det porøse, ytre,  
elektrokatalytiske belegg påføres ved plasmapåsprøyting av  
minst ett filmdannende metalloxyd over på det på forhånd  
dannede barrierelag, hvorefter platinagruppermetallet eller  
35 -metallene og/eller oxydene derav innarbeides i det plasma-  
påsprøytede filmdannende metalloxyd.

19. Fremgangsmåte ifølge krav 11-18,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at et sett med elektrode-  
substrater sammen utsettes for en rekke forbehandlinger som  
omfatter etsing og dannelse av barrierelaget ved dyppebe-  
5 legning av settet med substrater i den fortynnede oppløs-  
ning og oppvarming av settet med substrater, hvorefter det  
ytre, elektrokatalytiske belegg påføres på ett av substratene  
ad gangen.

10

15

20

25

30

35