



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005132644/15, 10.12.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.12.2003

(30) Конвенционный приоритет:
24.03.2003 US 10/395,939

(43) Дата публикации заявки: 27.02.2006

(45) Опубликовано: 27.07.2008 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 5587058 A, 24.12.1996. RU 2146308
C1, 10.03.2000. SU 1584752 A3, 07.08.1990.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
24.10.2005

(86) Заявка РСТ:
US 03/39149 (10.12.2003)

(87) Публикация РСТ:
WO 2004/094698 (04.11.2004)

Адрес для переписки:
127055, Москва, а/я 11, пат.пов.
Н.К.Попеленскому, рег. № 31

(72) Автор(ы):

ХАРДИ Кеннет Л. (US)

(73) Патентообладатель(и):

Элтек Систимс Копэрейшн (US)

(54) СПОСОБ ЭЛЕКТРОЛИЗА ВОДНЫХ ХЛОРНО-ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ, ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗА ХЛОРНО-ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА И СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТНОГО ЭЛЕКТРОДА

(57) Реферат:

Изобретение относится к электроду с электрокаталитическим покрытием, предназначенным для электролиза водных хлорно-щелочных растворов. На основание электрода из вентильного металла наносят слой покрытия, которое содержит смесь оксидов металлов платиновой группы и при необходимости оксид вентильного металла в количестве не более 25 мол.% от общего содержания металла в покрытии, при этом указанная смесь оксидов металлов платиновой группы в основном состоит из оксида рутения и оксида иридия в пропорции,

обеспечивающей молярное отношение оксида рутения к оксиду иридия от 1:1 до значения ниже чем 1:4, причем указанное покрытие наносят в количестве 0,05-3,0 г/м² в пересчете на содержание металлического иридия с каждой сторон. Электрокаталитическое покрытие особенно пригодно для использования в качестве анодного компонента в ячейке для электролиза водных хлорно-щелочных растворов. Технический эффект - повышение долговечности электрода при невысоких материальных затратах на изготовление. 3 н. и 30 з.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005132644/15, 10.12.2003**(24) Effective date for property rights: **10.12.2003**(30) Priority:
24.03.2003 US 10/395,939(43) Application published: **27.02.2006**(45) Date of publication: **27.07.2008 Bull. 21**(85) Commencement of national phase: **24.10.2005**(86) PCT application:
US 03/39149 (10.12.2003)(87) PCT publication:
WO 2004/094698 (04.11.2004)Mail address:
**127055, Moskva, a/ja 11, pat.pov.
N.K.Popelenskomu, reg. № 31**(72) Inventor(s):
KhARDI Kennet L. (US)(73) Proprietor(s):
Ehltek Sistims Kopehrejshn (US)(54) **ELECTROLYSIS METHOD FOR WATER CHLORIC-ALKALINE SOLUTIONS, ELECTRODE FOR ELECTROLYSIS OF CHLORIC-ALKALINE SOLUTION AND METHOD OF MAKING AN ELECTROLYTIC ELECTRODE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention pertains to an electrode with an electro-catalytic coating designed for electrolysis of water chloric-alkaline solutions. The base of an electrode made from valve metals is coated with a layer of coating, which consists of a mixture of oxides of platinum group metals and, if necessary, an oxide of a valve metal in quantity of not more than 25 mol.% of the total content of metal in the coating. The given mixture of platinum group metal oxides, mainly

consists of ruthenium oxide and iridium oxide in a proportion, yielding molar ratio of the ruthenium oxide to the iridium oxide from 1:1 to a value lower than 1:4. The given coating is deposited in quantity of 0.05-3.0 g/m² in conversion to content of metallic iridium on each side. The electrolytic coating is suitable for use as a component in a cell for electrolysis of water chloric-alkaline solutions.

EFFECT: increased lifespan of the electrode with low consumption of material during production.

33 cl, 2 tbl, 2 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к области неорганической и физической химии, более точно к электрохимии, и касается электролитического электрода и покрытия на нем, имеющему пониженное количество металлов платиновой группы с небольшим содержанием
5 вентильного металла или вовсе без него, предназначенному для электролиза водных хлорно-щелочных растворов.

Уровень техники

Сроки службы электродов, состоящих в основном из активного покрытия на подложке, зависят как от количества активного материала, нанесенного на подложку, так и от
10 плотности тока. Снижение количества материала покрытия или увеличение плотности тока ускоряет выход из строя электрода. В целом преждевременный выход из строя электрода обусловлен действием двух основных факторов - потерей активного покрытия и растворением, либо, в случае металлов, образующих пленку, пассивацией подложки. Иногда это происходит одновременно, и в покрытии электрода в конце его срока службы
15 остается еще некоторое количество активного металла, однако подложка пассивирована.

Прежде распространенным решением проблемы потери покрытием активного компонента и пассивации подложки было увеличение толщины покрытия, например, увеличение содержания активного компонента. Более толстые покрытия, полученные путем нанесения на подложку нескольких, например десяти-двадцати или более, слоев
20 активного покрытия, повышали срок службы электродов с одинаковым составом покрытия.

Благодаря простоте такого решения оно превратилось в общепринятое и универсальное средство повышения срока службы электродов. Увеличение толщины покрытия, однако, означает существенное повышение стоимости из-за увеличения количества металла платиновой группы, используемого в покрытии, а также более высокой трудоемкости
25 изготовления, обусловленной большим числом наносимых слоев.

Предпринимались многочисленные попытки снижения содержания драгоценных металлов в покрытии, как правило, частичной заменой оксида металла платиновой группы сравнимым оксидом металла, не относящегося к драгоценным, например, диоксидом олова (см., например, патент США №3776834), либо оксидами олова и сурьмы (см., например,
30 патент США №3875043).

Кроме того, предпринимались попытки использовать оксид вентильного металла в комбинации с покрытием из драгоценного металла. Такой анод, предназначенный для использования в электролитических процессах, например, при производстве хлора, раскрыт в патенте США №4070504. В электроде используется титановая или танталовая
35 металлическая подложка с покрытием из смеси оксидов металла, в предпочтительном варианте выполнения оксидов вентильного металла и оксидов металла платиновой группы с присадкой легирующего оксида. Молярная концентрация оксида вентильного металла в покрытии превышает 25%.

Проблема долговечности электрода также важна для электродов в процессах с
40 выделением кислорода, используемых в качестве анодов в различных промышленных электрохимических процессах, например процессах с выделением кислорода с низкой плотностью тока. В этих процессах электроды с покрытием из оксида металла платиновой группы используются в качестве анодов, на которых выделяется кислород. Установлено, что эти аноды из оксидов металлов платиновой группы хорошо работают в сравнительно
45 сложных условиях, характерных для этих процессов (например, плотность тока в агрессивных электролитах достигает 2-3 кА/м^2). Для того чтобы получить приемлемые рабочие характеристики в таких условиях, содержание металла платиновой группы в таких электродах должно быть относительно высоким (например, более 12-16 г/м^2).

Проведенные испытания с известными анодами, выделяющими кислород, показали,
50 однако, что хотя электроды с оксидами металла платиновой группы в таких условиях работают удовлетворительно, они быстро приходят в негодность, если плотность рабочего тока возрастает до 5 кА/м^2 или более. Простое решение в виде повышения содержания, таким образом, означает только большие расходы, однако не повышает долговечности.

В последние годы интенсивное развитие технологии быстрого гальванического покрытия (электрогальванизации) упростило решение проблемы.

Из патента США №3711385 известно, что толщина электролитического покрытия из оксида металла платиновой группы может быть уменьшена до 0,054 мкм. На практике, однако, было обнаружено, что для достижения какого-либо приемлемого срока службы требуются несколько более толстые покрытия. В результате, обычно на образующую пленку металлическую основу наносится от десяти до двадцати тонких покрытий из раствора подходящей краски с нагревом каждого слоя для создания электрокаталитического покрытия из продуктов разложения краски, содержащей приблизительно от 5 до 20 грамм металла из оксида металла платиновой группы на квадратный метр проекции поверхности электрода.

Выделяющий кислород анод, выполненный путем нанесения на титановую подложку покрытия оксида иридия или оксида иридия/рутения с использованием смеси совместно наносимых оксида титана или оксида олова и оксида тантала или оксида ниобия с платиновым металлом в качестве подстилающего слоя электрода, был раскрыт в патенте США №4481097. Активный компонент электрода включает 1,3 г/м² платинового металла в подстилающем слое и 3,0 г/м² оксида иридия в верхнем слое. В соответствии с этим документом максимальная долговечность электрода составляла 80 часов при ускоренных ресурсных испытаниях, проведенных в водном растворе, содержащем 150 г/л H₂SO₄ в качестве электролита при температуре 80°C и плотности тока 25 кА/м².

Было бы желательным, однако, создать электрод для подобных применений, обладающий повышенной долговечностью, которая не сопровождалась бы чрезмерной стоимостью либо из-за используемых материалов электрода, либо из-за высокой стоимости изготовления, либо из-за того и другого.

Сущность изобретения

Настоящим предложено покрытие электрода, которое обеспечивает большую долговечность при сохранении высокой эффективности. Кроме того, для покрытия требуется меньше драгоценных металлов, что повышает рентабельность его применения. Особенно большие преимущества имеет использование покрытия в электрохимических элементах, где окисление хлорида до хлора представляет собой главную реакцию на аноде.

Соответственно согласно изобретению предлагается способ изготовления электролитного электрода посредством нанесения на его основание электрокаталитического покрытия, в котором на основание электрода из вентильного металла наносят слой покрытия, которое содержит смесь оксидов металлов платиновой группы и при необходимости оксид вентильного металла в количестве не более 25 мол.% от общего содержания металла в покрытии, при этом указанная смесь оксидов металлов платиновой группы в основном состоит из оксида рутения и оксида иридия в пропорции, обеспечивающей молярное отношение оксида рутения к оксиду иридия от 1:1 до 1:6,5, причем указанное покрытие наносят в количестве 0,05-3,0 г/м² в пересчете на содержание металлического иридия с каждой стороны основания электрода.

В предпочтительных вариантах осуществления способа указанное основание электрода из вентильного металла представляет собой сетку из вентильного металла, лист, ленту, трубку, перфорированную пластину или проволоочный элемент, либо частицы из титана, включая спеченные частицы. Указанное основание из вентильного металла состоит по меньшей мере из одного металла, выбранного из группы, содержащей титан, тантал, алюминий, гафний, ниобий, цирконий, молибден и вольфрам, а также их сплавов или их интерметаллических смесей. При этом поверхность указанного основания электрода из вентильного металла имеет шероховатость, подготовку указанной поверхности производят по меньшей мере одним из процессов, выбранных из группы, включающей межкристалльное травление, пескоструйную обработку, термическое напыление. На указанной шероховатой поверхности предварительной обработкой создают барьерный слой из керамического оксида.

Оксид рутения и оксид иридия используют в пропорции, обеспечивающей содержание 15-35 мол.% рутения и 50-75 мол.% иридия от общего содержания этих металлов в покрытии.

Оксид вентильного металла представляет собой по меньшей мере один оксид, выбранный из группы, включающей оксид титана, оксид тантала, оксид циркония, оксид ниобия, оксид гафния, оксид олова, в количестве 0,1-25 мол.%. При этом оксид рутения и оксид иридия используют в молярной пропорции от 1:1 до 1:4. Электрокаталитическое покрытие формируют с по меньшей мере одним верхним слоем из оксида вентильного металла или оксида олова, либо их смесей. При этом верхний слой из оксида вентильного металла содержит оксид металла, выбранного из группы, состоящей из титана, тантала, ниобия, циркония, молибдена, алюминия, гафния или вольфрама, или верхний слой выполняют из оксида олова с по меньшей мере одной присадкой, выбранной из группы, содержащей Sb, F, Cl, Mo, W, Ta, Ru, Ir, Pt, Rh, Pd или In и их оксиды в количестве 0,1-20%.

Указанное покрытие наносят по меньшей мере одним из процессов, выбранных из группы, содержащей окунание с центрифугированием, окунание со стеканием, нанесение щеточным средством, нанесение валиком или напыление.

Дополнительно осуществляют нагрев электрокаталитического покрытия при температуре 350-550°C в течение по крайней мере 3-20 мин.

Электролитный электрод может представлять собой электрод, на котором происходит выделение кислорода; он также может быть предназначен для выполнения роли анода в ячейке электролизера, используемой для электровыделения металлов, нанесения медной фольги или для катодной защиты, электролиза галогенидов, электролиза воды, электролиза хлоридов при производстве хлоратов и гипохлоритов, для катодной защиты; или для выполнения роли анода в разделенной ячейке электролизера; или для выполнения роли анода в ячейке электролизера, используемой для окисления или восстановления растворимых веществ.

Согласно изобретению также предлагается электрод для электролиза хлорно-щелочного раствора, имеющий основание и нанесенное на него электрокаталитическое покрытие. Электрод содержит основание электрода из вентильного металла, а указанное покрытие содержит смесь оксидов металлов платиновой группы и при необходимости оксид вентильного металла в количестве не более 25 мол.% от общего содержания металла в покрытии, и указанная смесь оксидов металлов платиновой группы в основном состоит из оксида рутения и оксида иридия в пропорции, обеспечивающей молярное отношение оксида рутения к оксиду иридия от 1:1 до 1:6,5, при этом указанное покрытие имеет толщину с расчетом его веса 0,05-3,0 г/м² в пересчете на содержание металлического иридия с каждой стороны основания электрода.

Следующим объектом изобретения является способ электролиза водных хлорно-щелочных растворов посредством электрохимической реакции в ячейке электролизера, содержащей электролит и по крайней мере один анод, имеющий электрокаталитическое покрытие, на котором происходит выделение хлора. В качестве указанной ячейки электролизера используют разделенную ячейку электролизера сепаратором, а указанное покрытие анода содержит смесь оксидов металлов платиновой группы и при необходимости оксид вентильного металла в количестве не более 25 мол.% от общего содержания металла в покрытии, при этом указанная смесь оксидов металлов платиновой группы в основном состоит из оксида рутения и оксида иридия в пропорции, обеспечивающей молярное отношение оксида рутения к оксиду иридия от 1:1 до 1:6,5, при этом покрытие наносят в количестве 0,05-3,0 г/м² в пересчете на содержание металлического иридия с каждой стороны указанного основания электрода.

Электролит в ячейке может представлять собой по меньшей мере один электролит, выбранный из группы, содержащей хлорид натрия, хлорид калия и хлорид лития.

Ячейка может представлять собой разделенную мембранным сепаратором или пористым сепаратором, включая диафрагму, ячейку.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

Основание электрода может представлять собой лист любого металла, образующего пленку, например, титана, тантала, циркония, ниобия, вольфрама и кремния, и сплава, содержащего один или более из этих металлов, при этом титан предпочтительнее прочих из-за стоимости. Под металлом, образующим пленку, имеется в виду металл или сплав, который, выполняя роль анода в электролите, где должен работать анод с покрытием, быстро образует пассивирующую оксидную пленку, защищающую подстилающий металл от коррозионного воздействия электролита, другими словами, те металлы или сплавы, которые часто называются "вентильными металлами", а также сплавы, содержащие вентильные металлы (например, Ti-Ni, Ti-Co, Ti-Fe и Ti-Cu), но которые в тех же условиях образуют непассивирующие оксидные пленки на поверхности анода.

В качестве основания электрода могут быть использованы пластины, стержни, трубы, проволока или переплетенная проволока и многослойные сетки из титана или других металлов, образующих пленку. Также может быть использован титан или иной образующий пленку металл, плакированный на проводящем сердечнике. Также возможна поверхностная обработка спеченного пористого титана аналогичным способом посредством разбавленного раствора краски.

В большинстве случаев основание делается шероховатым посредством травления или пескоструйной обработки или их комбинацией, но в ряде случаев основание может быть просто очищено, при этом получается очень гладкая поверхность электрода. В альтернативном варианте подложка металла, образующего пленку, может иметь на поверхности предварительно нанесенную пленку оксида металла, образующего пленку, которая при нанесении активного покрытия может быть подвергнута воздействию агента в растворе для нанесения покрытия (например, HCl) и восстановлена как часть единой поверхностной пленки.

Электролитический процесс в соответствии с настоящим изобретением особенно подходит для хлор-щелочных промышленных процессов для получения хлора. При использовании в таких процессах описанный здесь электрод практически всегда выполняет роль анода. Таким образом, слово "анод" часто используется здесь применительно к электроду, однако это только из соображений удобства изложения, и не должно восприниматься как ограничивающее изобретение.

В качестве металла для электродов в принципе подразумевается любой металл, пригодный для покрытия. В частности, для электрокаталитического покрытия металлом может быть, например, никель или марганец, но он почти всегда будет вентильным металлом, включая титан, тантал, алюминий, цирконий и ниобий. Особый интерес представляет титан благодаря его прочности, коррозионной стойкости и распространенности. Помимо самих элементарных металлов в их обычной форме подходящие металлы для подложки включают сплавы металлов и интерметаллические смеси, а также керамики и металлокерамики, содержащей один или более вентильный металл. Например, может быть образован сплав титана с никелем, кобальтом, железом, марганцем или медью.

В частности, титан 5 марки может содержать до 6,75 процентов по весу алюминия и 4,5 процента по весу ванадия, титан 6 марки может содержать до 6% алюминия, 3% олова, титан 7 марки может содержать до 0,25 процента по весу палладия, титан 10 марки может содержать от 10 до 13 процентов по весу плюс от 4,5 до 7,5 процентов по весу циркония и т.д.

Когда речь идет об использовании элементарных металлов, очень важно, чтобы металлы находились в обычной форме, то есть содержали небольшое количество примесей. Так, например, для металла, представляющего особый интерес, то есть, титана, производится поставка металла различных марок, включая те, в которых другими составными частями могут быть сплавы или сплавы, включающие примеси. Марки титана более конкретно приведены в технических нормативах для титана, подробно изложенных в ASTM B 256-79. Поскольку этот металл представляет особый интерес, то для удобства изложения в случаях, когда речь идет о металле для основания электрода, будет

упоминается титан.

Вне зависимости от того, какой металл выбран и какова форма основания электрода перед нанесением на него композиции покрытия для получения хороших результатов основание электрода должно иметь очищенную поверхность.

5 Это может быть обеспечено любым способом обработки из числа используемых для получения чистой металлической поверхности, включая механическую очистку. Также с успехом может быть использована обычная процедура очистки путем обезжиривания, как химическая, так и электролитическая, либо иная операция химической очистки.

10 Если подготовка основания включает отжиг, а металл представляет собой титан марки 1, то титан можно отжигать при температуре по крайней мере около 450°C в течение по крайней мере 15 минут, однако зачастую предпочтительнее использовать более высокие температуры отжига, например 600°C.

15 Когда поверхность очищена либо поверхность подготовлена и очищена, полезно сделать поверхность шероховатой. Это может быть осуществлено средствами, включающими межкристаллитное травление металла, плазменное напыление частиц вентильного металла, либо частиц керамики, либо того и другого вместе, и интенсивную пескоструйную обработку поверхности металла, которая может быть при желании дополнена обработкой поверхности для удаления застрявших частиц пескоструйного абразива и/или очисткой поверхности.

20 Травление производится травящим раствором, достаточно активным для того, чтобы получить шероховатую поверхность и/или структуру поверхности, включая возможное сильное воздействие на границы между зернами. Типичными растворами для травления являются растворы кислот. В них могут использоваться соляная, серная, хлорная, азотная, щавелевая, винная и фосфорная кислоты, а также их смеси, например царская
25 водка. Могут быть использованы и другие реактивы для травления, включая каустические реактивы, например раствор едкого кали/перекись водорода, либо расплав едкого кали с нитратом калия.

Вслед за травлением протравленный металл подвергается промывке и сушке. Подходящий порядок подготовки поверхности посредством травления был полностью
30 описан в патенте США №5167788, включенном в настоящее описание посредством ссылки.

В процессе плазменного напыления на поверхность, обладающую соответствующей шероховатостью, материал будет наноситься в виде частиц, например, капелек расплавленного металла.

35 При таком плазменном напылении, которое используется для напыления металла, металл расплавляется и распыляется в плазменном потоке, получаемом при нагреве электрической дугой в атмосфере инертного газа, например аргона или азота, которая также может содержать небольшое количество водорода.

Относительно используемого здесь термина "плазменное напыление" следует иметь в виду, что хотя предпочтительным является использование плазменного напыления, этот
40 термин охватывает термическое напыление вообще, например магнетогидродинамическое напыление, газопламенное напыление и электродуговую металлизацию, поэтому напыление можно просто называть "напылением из расплава" или "термическим напылением".

45 Материал в виде частиц может представлять собой вентильный металл или его оксиды, например оксид титана, оксид тантала и оксид ниобия. Также подразумевается, что производится распыление расплавленных титанатов, шпинелей, магнетита, оксида олова, оксида свинца, оксида марганца и перовскитов.

Также подразумевается, что напыляемый оксид может быть легирован различными присадками, включая присадки в форме ионов, например, ниобия или олова или индия.

50 Также подразумевается, что подобное плазменное напыление может использоваться в комбинации с травлением металлической поверхности подложки. Либо основание электрода может быть сначала подвергнуто пескоструйной обработке, о чем говорилось выше, после чего может проводиться, а может и не проводиться травление.

Также было установлено, что металлическая поверхность с необходимой шероховатостью может быть получена посредством специальной пескоструйной обработки с использованием острых частиц абразива с последующим, при необходимости, извлечением застрявших в поверхности частиц абразива.

5 Частицы абразива, содержащие обычно остроугольные частицы, рассекают поверхность металла в отличие от упрочнения поверхности наклепом. Пригодные к использованию в данном случае частицы могут включать песок, оксид алюминия, сталь и карбид кремния.

Травление или иная обработка, например водяной струей, проводимая вслед за пескоструйной обработкой, может быть использована для удаления застрявших частиц
10 абразива и/или очистки поверхности.

Из сказанного выше должно быть понятно, что обработка поверхности проводится в ходе различных операций, обеспечивающих ее подготовку к покрытию, например, вышеописанного плазменного напыления покрытия из оксида вентильного металла.

Может использоваться предварительная обработка и других видов. Например,
15 подразумевается, что поверхность может быть подвергнута гидридизации либо азотированию. Перед нанесением покрытия электрохимически активного материала предлагается создать оксидный слой путем нагревания подложки на воздухе либо анодным оксидированием подложки, как это описано в патенте США №3234110.

Также была предложена технология, при которой наружный слой электрохимически
20 активного материала наносится на подслой, выполняющий в основном функцию защитной проводящей прослойки. Различные подслои на основе оксидов олова раскрыты в патентах США №№4272354; 3882002 и 3950240.

Также подразумевается, что может быть создана поверхность, обладающая свойствами антипассивационного слоя.

25 Вслед за подготовкой поверхности, которая может включать создание слоя в результате предварительной обработки, например, как это было описано выше, на подложку может быть нанесен электрохимически активный слой покрытия.

Типичными представителями обычно наносимых электрохимически активных покрытий являются покрытия из активных оксидов, например оксиды металлов платиновой группы,
30 магнетит, феррит, кобальтовая шпинель, либо покрытие из смеси оксидов металла.

Они могут быть водорастворимыми, например, представлять собой водные растворы, либо растворяющимися в растворителях, например в спиртовом растворителе. Было, однако, установлено, что для использования в процессе в соответствии с настоящим изобретением, предпочтительными составами раствора являются обычно те, которые
35 содержат RuCl_3 и IrCl_3 и соляную кислоту, все в виде спиртового раствора, с вентильным металлом либо без него.

Также предполагается использование иридиевохлористоводородной кислоты H_2IrCl_6 . Понятно, что RuCl_3 может быть использован, например, в форме $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, и $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ также может быть использован. Для удобства изложения, в настоящем описании эти
40 формы обычно обозначаются просто как RuCl_3 и IrCl_3 . Обычно хлорид рутения растворяется вместе с хлоридом иридия в спирту, например, либо в изопропанол, либо бутаноле, в смеси с небольшой добавкой соляной кислоты, либо без нее, при этом предпочтительным является использование n-бутанола.

В покрытиях такого состава содержится достаточно рутения, чтобы обеспечить
45 содержание по крайней мере от приблизительно 5 молярных процентов до приблизительно 50 молярных процентов металлического рутения, если принять за 100 молярных процентов содержание металла в покрытии, причем предпочтительным интервалом является содержание от приблизительно 15 молярных процентов до приблизительно 35 молярных процентов рутения. Понятно, что компоненты по существу находятся в форме оксидов, а
50 упоминание металлов делается для удобства изложения, особенно если речь идет о пропорциях.

В покрытиях с таким составом содержится достаточно иридия для обеспечения по крайней мере, приблизительно от 50 молярных процентов до приблизительно 95 молярных

процентов металлического иридия, если принять за 100 молярных процентов содержание металлических рутения и иридия, причем предпочтительным интервалом является содержание от приблизительно 50 молярных процентов до приблизительно 75 молярных процентов.

5 Для получения наилучших характеристик покрытия молярное отношение Ru:Ir должно быть от приблизительно 1:1 до приблизительно 1:4, причем предпочтительным является соотношение 1:1,6.

При желании в состав покрытия может быть включен компонент вентильного металла для дальнейшей стабилизации покрытия и/или изменения эффективности анода. Могут
10 быть использованы различные вентильные металлы, включая титан, тантал, ниобий, цирконий, гафний, ванадий, молибден и вольфрам. Компонент вентильного металла может быть в форме алкоксида вентильного металла в спиртовом растворителе с добавлением кислоты или без нее. Подобные алкоксиды вентильных металлов, использование которых подразумевается в настоящем изобретении, включают метилаты, этилаты, изопропилаты и
15 бутилаты. Например, могут быть использованы этилат титана, пропилат титана, бутилат титана, этилат тантала, изопропилат тантала или бутилат тантала. Кроме того, могут быть использованы соли растворенных металлов и подходящие неорганические заместители, включающие хлориды, иодиды, бромиды, сульфаты, бораты, карбонаты, ацетаты и цитраты, например, $TiCl_3$, $TiCl_4$ или $TaCl_5$, в кислотных или спиртовых растворах.

20 При наличии компонента вентильного металла в композиции покрытия его содержится от приблизительно 0,1 молярного процента до не более чем 25 молярных процентов, если принять за 100 молярных процентов содержание металла в покрытии, причем в предпочтительном варианте выполнения содержание составляет от приблизительно 5 молярных процентов до приблизительно 15 молярных процентов.

25 Подразумевается, что любой из нескольких слоев покрытия, используемых в настоящем изобретении, будет наноситься любым из способов, применяемых для нанесения жидкой композиции покрытия на металлическую подложку. К этим способам относится нанесение покрытия окунанием с центрифугированием, окунание со стеканием, нанесение покрытия щеточным устройством, валиком и напылением, например, в электростатическом поле.
30 Кроме того, могут быть использованы нанесение покрытия напылением, а также комбинированные способы, например, окунанием со стеканием в сочетании с напылением. Для получения электрохимически активного покрытия с использованием вышеописанных композиций для покрытия наиболее подходит нанесение покрытия роликом.

Вне зависимости от способа нанесения покрытия процедура покрытия обычно
35 повторяется для получения однородного более толстого слоя покрытия, чем может быть получен за один раз. Количество нанесенного покрытия должно быть достаточно для получения содержания в пересчете на металлический иридий от приблизительно $0,05 \text{ г/м}^2$ (грамм на квадратный метр) до приблизительно $3,0 \text{ г/м}^2$ или в предпочтительном варианте от приблизительно $0,2 \text{ г/м}^2$ до приблизительно $1,0 \text{ г/м}^2$ с каждой стороны основания
40 электрода.

После нанесения покрытия нанесенная композиция подвергается нагреву для получения готового покрытия из смеси оксидов путем термического разложения исходных веществ, входящих в состав композиции покрытия. При этом получается покрытие из смеси оксидов, содержащее оксиды, смешанные в молярных пропорциях, пересчитанных на металлы,
45 входящие в оксиды, как это было описано выше. Такой нагрев для термического разложения ведется при температуре по крайней мере около 350°C в течение по крайней мере 3 минут. Обычно нанесенное покрытие подвергается воздействию более высокой температуры до приблизительно 550°C в течение промежутка времени не более 20 минут. Хорошо подходит нагрев в воздушной или кислородной среде. Вообще, может
50 использоваться любая технология нагрева, которая применяется для отверждения покрытия на металлической основе. Таким образом, при создании покрытия могут быть использованы печи, в том числе конвейерные печи. Кроме того, для отверждения может использоваться инфракрасный нагрев. Вслед за нагревом перед нанесением

дополнительного покрытия, при котором наносится дополнительная композиция покрытия, нагретой подложке с покрытием дают остыть до приблизительно температуры окружающей среды. После того как закончены все операции по нанесению композиций покрытия, иногда может производиться вторичная термообработка. Типовые условия для вторичной термообработки включают температуры от приблизительно 400°C до приблизительно 550°C. Продолжительность вторичной термообработки может составлять от приблизительно 10 минут до приблизительно 300 минут.

Верхний слой покрытия, например, из оксида вентильного металла, или оксида олова, или их смеси, может быть использован для повышения сопротивляемости анода примесям (например, органическим добавкам) в электролите. Верхние слои покрытия также могут быть использованы для снижения скорости окисления веществ, содержащихся в растворах в небольших количествах. Верхний слой покрытия обычно образован солью растворенного металла, например $TaCl_5$ в бутаноле.

Если используется оксид титана, то подразумевается, что такой заместитель может быть использован с легирующими добавками.

В том случае если для верхнего слоя покрытия требуется оксид олова, подходящие предшественники могут включать $SnCl_4$, $SnSO_4$, либо другие неорганические соли олова. Оксид олова может быть использован совместно с легирующими добавками. Например, для создания легирующей добавки сурьмы может быть использована соль сурьмы. К другим легирующим добавкам относятся рутений, иридий, платина, родий и палладий, а также любые смеси из этих легирующих примесей.

Если используется верхний слой покрытия, то вслед за нанесением верхнего слоя может быть желательным проведение вторичной термообработки слоев покрытия, например, как это описано выше.

Как было показано выше, покрытие в соответствии с настоящим изобретением особенно пригодно для анода в электролитическом процессе при получении хлора и гидроксидов щелочных металлов. Также подразумевается, однако, что эти электроды могут быть использованы в других процессах, например, для получения хлоратов и гипохлоритов. Также подразумевается использование покрытия в соответствии с настоящим изобретением в различных процессах, в которых происходит выделение кислорода при низкой плотности тока, включая электровыделение, процесс производства печатных плат, процессы окисления и восстановления органических веществ и для катодной защиты. Электроды в соответствии с изобретением могут быть использованы для электролиза хлоридов, бромидов и иодидов лития, натрия и калия и вообще для электролиза галогенидов, для электролиза других солей, которые подвергаются разложению при электролизе, для электролиза растворов HCl и для электролиза воды. Они обычно могут использоваться и для других целей, например электролитического окисления или восстановления растворенных добавок, например, окисления двухвалентного иона железа до трехвалентного иона.

Пример 1

Плоская титановая пластина с перфорированными отверстиями из беспримесного титана марки 1 толщиной приблизительно 0,025 дюйма (1 дюйм = 25,40 мм) и размером приблизительно 10×10 см была подвергнута пескоструйной обработке с использованием окиси алюминия для получения шероховатой поверхности. Затем образец был протравлен в 18-20% растворе соляной кислоты, имеющем температуру 90-95°C, в течение 25 минут.

Покрытия, имеющие композиции, представленные в Таблице 1, были нанесены на четыре разных образца. Растворы А-Е для покрытий были приготовлены путем внесения металлов в форме солей-хлоридов, приведенных в Таблице 1, в раствор 19,2 мл п-бутанола и 0,8 мл концентрированной HCl . Раствор F для покрытий был приготовлен путем внесения Ru и Ir в форме хлоридов и Ti в форме буюксида титана, как показано в Таблице 1, в раствор 5,3 мл $BuOH$ и 0,3 мл HCl . После перемешивания для растворения всех солей воздействию растворов подвергались отдельные образцы подготовленных титановых пластин. Покрытия наносились слоями, причем каждый слой наносился

отдельно и высушивался при температуре 110°C в течение 3 минут, а затем выдерживался на воздухе 7 минут нагретым до температуры 480°C. Всего на каждый образец наносилось по 3 слоя покрытия. Образцы А-С выполнены в соответствии с настоящим изобретением. Образцы D-F считаются контрольными образцами.

5

Таблица 1						
Образец	Количество металла (г)			Композиция (молярных %)		
	Ru	Ir	Ta	Ru	Ir	Ta
A	0.105	0.2		50	50	
B	0.067	0.201	0.0345	35	55	10
C	0.067	0.83	0.304	10	65	25
D	0.245	0.20		70	30	
E	1.26		2.26	50		50
	Ru	Ir	Ti	Ru	Ir	Ti
F	0.17	0.17	0.359	17	9	75

10

15

Образцы из группы А-Е затем использовались в качестве анодов, выделяющих кислород, в ходе ускоренного испытания при плотности тока 10 кА/м² в ячейке электролизера, содержащей 150 г/л H₂SO₄, при температуре 50°C. Зависимость напряжения на ячейке от времени снималась каждые 30 минут. Результаты сведены в Таблице II в виде промежутка времени, прошедшего до момента роста напряжения до заданного уровня.

20

Таблица 2					
Образец	Композиция (молярных %)				Срок службы (часов/г/м ²) (Основа Ru+Ir)
	Ru	Ir	Ta	Ti	
A	50	50			398
B	35	55	10		346
C	10	65	25		239
D	70	30			48
E	50		50		1.2
F	17	9		75	19

25

30

Таким образом, из данных Таблицы II следует, что образцы, приготовленные в соответствии с настоящим изобретением, имеют значительно больший срок службы по сравнению с контрольными образцами, что подтверждается увеличением промежутка времени перед началом существенного подъема напряжения (>1 В).

Пример 2

35

Анод площадью около 1,5 м² для промышленного мембранного электролизера для получения хлора был приготовлен и покрыт с использованием раствора, содержащего Ru:Ir:Ta в молярном отношении 35:55:10 в форме солей-хлоридов, растворенных в n-бутаноле, и 13,3 мл соляной кислоты на литр раствора. Суммарное содержание металла (Ru+Ir+Ta) составляло 15 г/л. Этот раствор наносился в 10 слоев, причем каждый слой высушивался при температуре 110-150°C, после чего нагревался до 480°C в течение 7 минут. Была вырезана часть анода, площадь выступающей сетки которой составляла 12,7×12,7 см, и помещена в лабораторный мембранный электролизер для получения хлора. Аппарат работал с током до 8 кА/м² в течение 295 дней. Потери Ru и Ir составляли менее 15%. Для сравнения, покрытие, состоящее из Ru:Ir:Ti в молярном отношении 15:10:75% (по аналогии с образцом Е в Примере 1), было нанесено на анод лабораторного мембранного электролизера, работавшего аналогичным образом. После использования в течение 269 дней потери Ru и Ir превысили 30%. В пересчете на расход драгоценных металлов, покрытие в соответствии с настоящим изобретением (35:55:10 Ru:Ir:Ta) характеризуется потерей драгоценного металла в 0,0015 грамм на метрическую тонну полученного хлора. Контрольный образец (15:10:75 Ru:Ir:Ti) терял по 0,016 грамм драгоценного металла на тонну Cl₂, что дает десятикратную разницу по сравнению с покрытием согласно настоящему изобретению.

40

45

50

В то время как в соответствии с патентным законодательством были представлены

наилучший способ осуществления изобретения и предпочтительный вариант выполнения, область притязаний изобретения ими не ограничена, а определяется приложенной формулой.

5

Формула изобретения

1. Способ изготовления электролитного электрода посредством нанесения на его основание электрокаталитического покрытия, отличающийся тем, что на основание электрода из вентильного металла наносят слой покрытия, которое содержит смесь оксидов металлов платиновой группы и, при необходимости, оксид вентильного металла в количестве не более 25 мол.% от общего содержания металла в покрытии, при этом указанная смесь оксидов металлов платиновой группы, в основном, состоит из оксида рутения и оксида иридия в пропорции, обеспечивающей молярное отношение оксида рутения к оксиду иридия от 1:1 до значения ниже, чем 1:4, причем указанное покрытие наносят в количестве 0,05-3,0 г/м² в пересчете на содержание металлического иридия с каждой стороны основания электрода.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанное основание электрода из вентильного металла представляет собой сетку из вентильного металла, лист, ленту, трубку, перфорированную пластину или проволоочный элемент, либо частицы из титана, включая спеченные частицы, и указанное основание электрода из вентильного металла состоит, по меньшей мере, из одного металла, выбранного из группы, содержащей титан, тантал, алюминий, гафний, ниобий, цирконий, молибден или вольфрам, их сплавов и интерметаллических смесей.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что поверхность указанного основания электрода из вентильного металла имеет шероховатость, полученную, по меньшей мере, одним из процессов, выбранных из группы, включающей межкристаллитное травление, пескоструйную обработку, термическое напыление.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что на указанной шероховатой поверхности предварительной обработкой создают барьерный слой из керамического оксида.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный оксид рутения и оксид иридия используют в пропорции, обеспечивающей молярное соотношение оксида рутения к оксиду иридия от 1:1 до 1:3.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанное электрокаталитическое покрытие содержит оксид вентильного металла, и указанный оксид вентильного металла представляет собой, по меньшей мере, один оксид, выбранный из группы, включающей оксид титана, оксид тантала, оксид циркония, оксид ниобия, оксид гафния, оксид олова в количестве от 0,1 до 25 мол.%.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что формируют указанное электрокаталитическое покрытие с, по меньшей мере, одним верхним слоем из оксида вентильного металла или оксида олова, либо их смесей.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что указанный верхний слой из оксида вентильного металла содержит оксид металла, выбранного из группы, состоящей из титана, тантала, ниобия, циркония, молибдена, алюминия, гафния или вольфрама.

9. Способ по п.7, отличающийся тем, что указанный верхний слой выполняют из оксида олова с, по меньшей мере, одной присадкой, выбранной из группы, содержащей Sb, F, Cl, Mo, W, Ta, Ru, Ir, Pt, Rh, Pd или In и их оксиды в количестве 0,1-20%.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанное покрытие наносят, по меньшей мере, одним из процессов, выбранных из группы, содержащей окунание с центрифугированием, окунание со стеканием, нанесение щеточным средством, нанесение валиком или напыление.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что дополнительно осуществляют нагрев электрокаталитического покрытия при температуре 350-550°C в течение, по крайней мере, 3-20 мин.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный электролитный электрод

представляет собой, по меньшей мере, один электрод, на котором происходит выделение кислорода, анод в ячейке электролизера, используемой для электровыделения металлов, нанесения медной фольги или для катодной защиты, электролиза галогенидов, электролиза воды, электролиза хлоридов при производстве хлоратов и гипохлоритов, для катодной защиты.

13. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанный электролитный электрод предназначены для выполнения роли анода в разделенной ячейке электролизера.

14. Электрод для электролиза хлорно-щелочного раствора, имеющий основание и нанесенное на него электрокаталитическое покрытие, отличающийся тем, что электрод содержит основание электрода из вентильного металла, а указанное покрытие содержит смесь оксидов металлов платиновой группы и, при необходимости, оксид вентильного металла в количестве не более 25 мол.% от общего содержания металла в покрытии, и указанная смесь оксидов металлов платиновой группы, в основном, состоит из оксида рутения и оксида иридия в пропорции, обеспечивающей молярное отношение оксида рутения к оксиду иридия от 1:1 до значения ниже, чем 1:4, при этом указанное покрытие имеет толщину с расчетом его веса 0,05-3,0 г/м² в пересчете на содержание металлического иридия, с каждой стороны основания электрода.

15. Электрод по п.14, отличающийся тем, что указанное основание электрода из вентильного металла представляет собой сетку из вентильного металла, лист, ленту, трубку, перфорированную пластину или проволоочный элемент и указанное основание электрода из вентильного металла состоит, по меньшей мере, из одного металла, выбранного из группы, содержащей титан, тантал, алюминий, гафний, ниобий, цирконий, молибден или вольфрам, их сплавов и интерметаллических смесей.

16. Электрод по п.15, отличающийся тем, что поверхность указанного основания электрода из вентильного металла имеет шероховатость, полученную, по меньшей мере, одним из процессов, выбранных из группы, включающей межкристаллитное травление, пескоструйную обработку, термическое напыление.

17. Электрод по п.16, отличающийся тем, что указанная шероховатая поверхность дополнительно имеет барьерный слой из керамического оксида, полученный в результате предварительной обработки.

18. Электрод по п.15, отличающийся тем, что он дополнительно содержит указанный оксид вентильного металла, который представляет собой, по меньшей мере, один оксид, выбранный из группы, включающей оксид титана, оксид тантала, оксид циркония, оксид ниобия, оксид гафния, оксид олова в количестве 0,1-25 мол.%.

19. Электрод по п.18, отличающийся тем, что молярная пропорция указанных оксида рутения и оксида иридия составляет от 1:1 до 1:3.

20. Электрод по п.19, отличающийся тем, что указанное электрокаталитическое покрытие содержит, по крайней мере, один верхний слой покрытия, включающий оксид вентильного металла или оксид олова, либо их смеси.

21. Электрод по п.20, отличающийся тем, что указанный верхний слой покрытия из оксида вентильного металла содержит оксид металла, выбранного из группы, состоящей из титана, тантала, ниобия, циркония, молибдена, алюминия, гафния или вольфрама.

22. Электрод по п.20, отличающийся тем, что указанный верхний слой покрытия представляет собой слой покрытия из оксида олова с, по меньшей мере, одной легирующей присадкой, выбранной из группы, содержащей Sb, F, Cl, Mo, W, Ta, Ru, Ir, Pt, Rh, Pd или In и их оксиды в количестве 0,1-20%.

23. Способ электролиза водных хлорно-щелочных растворов посредством электрохимической реакции в ячейке электролизера, содержащей электролит и, по крайней мере, один анод, имеющий электрокаталитическое покрытие, на котором происходит выделение хлора, отличающийся тем, что в качестве указанной ячейки электролизера используют ячейку электролизера, разделенную сепаратором, а указанное покрытие анода содержит смесь оксидов металлов платиновой группы и, при необходимости, оксид вентильного металла в количестве не более 25 мол.% от общего содержания металла в

покрытии, при этом указанная смесь оксидов металлов платиновой группы, в основном, состоит из оксида рутения и оксида иридия в пропорции, обеспечивающей молярное отношение оксида рутения к оксиду иридия от 1:1 до значения ниже, чем 1:4, при этом покрытие наносят в количестве 0,05-3,0 г/м² в пересчете на содержание металлического иридия с каждой стороны указанного основания электрода.

24. Способ по п.23, отличающийся тем, что указанный электролит в ячейке представляет собой, по меньшей мере, один электролит, выбранный из группы, содержащей хлорид натрия, хлорид калия и хлорид лития.

25. Способ по п.23, отличающийся тем, что указанное электрокаталитическое покрытие содержит, по меньшей мере, один указанный оксид вентильного металла, выбранный из группы, содержащей оксид титана, оксид циркония, оксид ниобия, оксид гафния или оксид вольфрама.

26. Способ по п.24, отличающийся тем, что электрокаталитическое покрытие содержит указанный оксид вентильного металла в количестве 0,1-25 мол. %.

27. Способ по п.23, отличающийся тем, что поверхность анода представляет собой шероховатую поверхность, выполненную посредством, по меньшей мере, одного из процессов, выбранных из группы, включающей межкристаллитное травление, пескоструйную обработку, термическое напыление.

28. Способ по п.27, отличающийся тем, что поверхность анода содержит титан, а указанное электрокаталитическое покрытие наносят посредством операции, включающей электростатическое напыление, нанесение щеточным устройством, нанесение валиком, нанесение окунанием и их комбинации.

29. Способ по п.28, отличающийся тем, что указанное электрокаталитическое покрытие имеет, по меньшей мере, один верхний слой покрытия из оксида вентильного металла или из оксида олова, либо их смесей.

30. Способ по п.29, отличающийся тем, что указанный верхний слой покрытия из оксида вентильного металла содержит оксид металла, выбранного из группы, состоящей из титана, тантала, ниобия, циркония, молибдена, алюминия, гафния или вольфрама.

31. Способ по п.29, отличающийся тем, что указанный верхний слой покрытия представляет собой слой покрытия из оксида олова с, по меньшей мере, одной легирующей присадкой, выбранной из группы, содержащей Sb, F, Cl, Mo, W, Ta, Ru, Ir, Pt, Rh, Pd или In и их оксиды в количестве 0,1-20%.

32. Способ по п.23, отличающийся тем, что указанная ячейка представляет собой разделенную мембранным сепаратором или пористым сепаратором, включая диафрагму, ячейку.

33. Способ по п.23, отличающийся тем, что указанный оксид рутения и оксид иридия используют в пропорции, обеспечивающей молярное соотношение оксида рутения к оксиду иридия от 1:1 до 1:3.