



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 06 772 T2 2007.07.12**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 507 899 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 06 772.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP03/05424**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 732 450.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/100135**

(86) PCT-Anmeldetag: **23.05.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **04.12.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.02.2005**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **12.07.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.07.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C25B 11/04 (2006.01)**

C25D 17/10 (2006.01)

C02F 1/461 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

MI20021128 24.05.2002 IT

(73) Patentinhaber:

De Nora Elettrodi S.P.A., Mailand/Milano, IT

(74) Vertreter:

**Reitstötter, Kinzebach & Partner (GbR), 81679
München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR**

(72) Erfinder:

**MOJANA, Corrado, I-Valmadrera, IT; NEVOSI,
Ulderico, I-20133 Milan, IT; JACOBO, Ornelas,
Ruben, I-20098 San Giuliano Milanese, IT; ROSSI,
Paolo, I-20047 Brugherio, IT**

(54) Bezeichnung: **ELEKTRODE FÜR GASENTWICKLUNG UND DEREN HERSTELLUNGSVERFAHREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine mehrschichtige Elektrode zur Gasfreisetzung in elektrochemischen Prozessen und ein Verfahren zu deren Herstellung auf der Grundlage eines Ventilmetalsubstrats. Die Elektrode wird in verschiedensten elektrochemischen Prozessen eingesetzt, zu denen Kupfer-elektrometallurgie und die Behandlung von Abwasser oder Leitungswasser gehören.

[0002] Aus dem Stand der Technik sind unterschiedliche Elektrodentypen bekannt, welche die Verwendung von Substraten mit einer leitfähigen und inerten Metallgrundlage vorsehen, die mit elektrokatalytischen Schichten, welche die Stellen der Gasfreisetzungen elektrochemischen Reaktionen bilden, beschichtet sind. Ein sehr verbreiteter Fall sind beispielsweise Anoden mit einer Titan- oder einer anderen Ventilmatrix, die mit einer Edelmetallschicht in elementarer Form oder als Oxide beschichtet ist, welche bei Elektrolyseprozessen mit Chlor- oder Sauerstofffreisetzung eingesetzt werden. Ein anderer verbreiteter Fall von sauerstofffreisetzenden Anoden liegt bei den verschiedenen elektrometallurgischen Anwendungen (elektrolytische Metallgewinnung, elektrische Raffination, schnelle galvanische Beschichtung usw.) in wässrigen Elektrolyten. Derartige Elektroden werden beispielsweise in den Patenten US 3,428,544, US 3,711,385 und vielen anderen beschrieben. In vielen Fällen ist die Reaktionsumgebung besonders aggressiv, beispielsweise aufgrund der Azidität des Elektrolyten oder des Vorhandenseins von korrosiven Substanzen, wie beispielsweise Fluoridionen oder auch wegen der hohen Stromdichten, bei denen der Prozess durchgeführt wird. In diesen Fällen besteht die Gefahr, dass Korrosion oder Passivierung des als Substrat verwendeten Ventilmetalls wegen der Porosität oder möglicher Defekte in der katalytischen Schicht auftreten kann. Obwohl einige Ventilmetalle, wie beispielsweise Tantal erhöhte Unempfindlichkeit gegenüber derartigen Phänomenen aufweisen, ist der Einsatz von empfindlicheren Metallen, wie beispielsweise Titan aus Gründen der Bearbeitbarkeit und der Kosten bevorzugt. Um Einwirkungen der Reaktionsumgebung wenigstens teilweise zu vermeiden, ist die Möglichkeit bekannt, eine dünne schützende Zwischenschicht zwischen dem Substrat und der katalytischen Beschichtung anzuordnen. Die schützende Zwischenschicht weist häufig eine keramische Natur auf und besteht praktisch immer aus Übergangsmetalloxiden, die in der Lage sind, kompakte Oberflächen mit sehr eingeschränkter Dicke zu bilden, da deren nicht gerade exzellente Leitfähigkeit erfordert, die Dicke nicht zu groß zu wählen, um zu vermeiden, dass übermäßige Nachteile hinsichtlich des Widerstandes in Kauf genommen werden müssen. Im Fall von Titan ist beispielsweise die Verwendung von Ventilmetalloxiden, wie etwa Titan- und Tantaloxid, zur Herstellung

einer geeigneten Zwischenschicht aus EP 0545869 bekannt.

[0003] Obwohl sie nützlich und manchmal notwendig sind, reichen die dünnen Zwischenschichten auf der Basis von Übergangsmetalloxiden nicht immer aus, im Fall von einigen besonders kritischen Anwendungen den gewünschten Schutz zu gewährleisten. Im Laufe der Jahre wurden daher einige Ausführungsformen von Elektroden mit oder ohne schützender Zwischenschicht vorgeschlagen, die mit einer zweifachen Beschichtung versehen sind, die aus einer geeigneten katalytischen Schicht oder Aktivierungsschicht und einer externen Schutzschicht mit geeigneter Porosität bestehen, so dass die an den elektrochemischen Reaktionen beteiligten Verbindungen die katalytischen Stellen der darunter liegenden Aktivierungsschicht erreichen können, ohne dass es jedoch zu einer Elektrolyterneuerung kommt, die wirksam genug wäre, um eine korrosive Wirkung auf das Substrat im maximalen Ausmaß, wie es auf letzterer stattfindet, zu entwickeln. Diese Technik ist nicht auf den Einsatz im Bereich von Anoden beschränkt: US 4,300,992 beschreibt beispielsweise die Verwendung einer Ventilmetalloxidkathode zur Herstellung von Chloraten, die eine Beschichtung umfasst, die aus einer Aktivierungszwischenschicht auf der Basis von Edelmetallen und einer äußeren Schutzschicht auf der Basis eines katalytisch inerten Metalloxids besteht; FR 2797646 beschreibt eine sehr ähnliche Lösung, abgesehen davon, dass die Schutzschicht außer den katalytisch inerten Metalloxiden (in diesem Fall Ventilmetalloxiden) auch eine gewisse Menge Edelmetall enthält, wenn auch in geringerem Ausmaß als die in der Aktivierungszwischenschicht enthaltene Menge. Die elektrolytischen Prozesse bei der Herstellung von Chloraten sind jedoch nicht der einzige Anwendungsbereich, wo Korrosionsphänomene so ausgeprägt sind, dass sich die Verwendung einer äußeren Schutzschicht anbietet. WO 01/00905 beschreibt beispielsweise die Verwendung einer äußeren Schutzschicht, die beispielsweise Titan-, Zinn- oder Tantaloxide umfassen kann, und die für Anoden zur Kupferplattierung vorgesehen ist, deren Aktivierungsschicht üblicherweise Iridium und/oder andere Metalle der Platingruppe umfasst. Abgesehen von einer Verlängerung der Lebensdauer der Anoden bei der Kupferplattierung und im allgemeinen der Gasfreisetzungen ausgesetzten Elektroden weist eine äußere Schutzschicht einen weiteren wichtigen Vorteil auf: Gerade im Fall von elektrometallurgischen Prozessen ist bei den üblicherweise verwendeten elektrolytischen Bädern vorgesehen, organische Substanzen zuzugeben, die beispielsweise als Aufheller/Nivellierer oder als Träger verwendet werden. Der Träger, der die Diffusion von Kupferionen in Richtung Oberfläche reguliert, bildet einen dünnen Film in der Nähe der Oberfläche selbst, ohne sich dort abzuschalten, wodurch das Wachstum der Metallkristalle kontrolliert wird. Der Aufheller/Nivellierer

rer wirkt dagegen auf einem mikroskopischen Niveau, indem er die Bereiche überflutet, die vorübergehend ein hohes Potential annehmen und die dadurch als bevorzugte Abscheidungsstellen wirken würden, so dass sich das Metall an anderen Stellen abscheiden muss. Die kontinuierliche Wanderung dieses Additivs während sich die lokale Potentialverteilung ändert, begünstigt daher die gleichmäßige Metallabscheidung. Die oben beschriebenen organischen Additive können jedoch zerstört werden, wenn sie mit den sauerstoffreisetzenden katalytischen Stellen in Kontakt kommen, so dass sie kontinuierlich ersetzt werden müssen, was nicht vernachlässigbare Kosten mit sich bringt. Die äußere Schutzschicht mit geeigneter Porosität erschwert den Transport von Additiven an die anodischen katalytischen Stellen, was deren Verbrauch beträchtlich verringert. Trotzdem konnte festgestellt werden, dass die Elektrode der WO 01/00905, obwohl sie hinsichtlich des elektrochemischen Potentials unabhängig von dem Vorhandensein einer äußeren Schutzschicht, welche die katalytischen Stellen teilweise maskiert, akzeptabel ist, hinsichtlich der Betriebsdauer keine adäquate Lösung bietet: Die außen auf der Aktivierungsschicht aufgebrauchte Schutzschicht gemäß der Lehre der WO 01/00905 neigt dazu, nach einiger Zeit, vermutlich aufgrund der erodierenden Wirkung, die durch die Gasfreisetzung an der darunter liegenden katalytischen Schicht ausgeübt wird, abgelöst zu werden. Innerhalb kurzer Zeit (beispielsweise zwei bis sechs Monate unter den üblichen Betriebsbedingungen von Kupferplattierungszellen), werden große Bereiche der Aktivierungsschicht freigelegt und sind durch die korrosive Wirkung des Elektrolyten angreifbar und werden darüber hinaus wieder Stellen, an denen organische Additive zerstört werden können.

[0004] Ein weiteres Anwendungsbeispiel, bei dem sich die Verwendung einer mehrschichtigen Elektrode zur Gasfreisetzung, die eine äußere Schutzschicht und eine zwischen letzterer und dem Substrat angeordnete Aktivierungsschicht aufweist, als nützlich erweist, sind die Anoden zur Abwasserbehandlung. In diesem Bereich ist die Verwendung von keramischen Anoden, beispielsweise auf der Basis von Zinnoxiden, weit verbreitet, die gegebenenfalls mit anderen Elementen gedopt sein können, die in der Lage sind, die erforderliche elektrische Leitfähigkeit zu vermitteln und das elektrochemische Potential zu regulieren, wobei die Elektroden Sauerstoff auf hohem Potential in dem zu behandelnden Wasser freisetzen (bis zu 2 Volt bezogen auf die Standard-Wasserstoffelektrode) Die durch die Anodenreaktion entstehenden Verbindungen, wie beispielsweise atomarer Sauerstoff und Ozon ermöglichen in diesem Fall eine effektive Zerstörung von organischen Rückständen, Algen, Bakterien und anderen verunreinigenden ablagernder biologischer Formen. Da die keramischen Anoden so teuer sind und insbesondere da sie mechanische Eigenschaften haben, die deren Geo-

metrie und Größe beschränken, wurden alternative Elektroden vorgeschlagen, beispielsweise US 5,364,509, die aus Ventilmetal substraten bestehen, die mit irgendwie modifizierten Zinnoxiden beschichtet sind, wobei eine Zwischenschicht mit höherer elektrischer Leitfähigkeit und eine äußere Schutzschicht vorgesehen sind, die auch nützlich sind, um das Arbeitspotential zu regulieren. Die Lebensdauer dieser Art von Elektrode wird jedoch durch die geringe gegenseitige Haftung der verschiedenen Schichten extrem beeinträchtigt.

[0005] Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Elektrode zur Gasfreisetzung bereitgestellt, die ein Ventilmetal substrat umfasst, eine Aktivierungszwischenschicht und eine äußere Schutzschicht, welche die Nachteile des Standes der Technik überwindet und eine stark verlängerte Lebensdauer aufweist.

[0006] Gemäß einem weiteren Aspekt wird ein Verfahren zur Herstellung einer Anode zur Sauerstofffreisetzung in Prozessen wie der Galvanisierung von Kupfer oder von anderen Metallen bereitgestellt, welches die Nachteile des Standes der Technik überwindet und stark verlängerte Betriebsdauern und einen verringerten Verbrauch von organischen Additiven aufweist.

[0007] Gemäß einem weiteren Aspekt wird ein Verfahren zur Herstellung einer Anode zur Sauerstofffreisetzung bei der Behandlung von Abwasser oder Trinkwasser bereitgestellt, die ein hohes Sauerstofffreisetzungspotential bei niedriger Stromdichte für verlängerte Lebensdauern aufweist.

[0008] Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die Herstellung einer ersten Lösung, die eine Vorstufe von einem oder mehreren Edelmetallen und/oder entsprechender Oxide enthält, die Herstellung einer zweiten Lösung, welche die Vorstufe wenigstens eines Oxids eines unedlen Übergangsmetalls enthält, die Aufbringung der beiden Lösungen in zwei oder mehr abwechselnden Zyklen mit einem oder mehreren Beschichtungen pro Zyklus, wobei nach jeder Beschichtung eine dazwischen vorgesehene Wärmebehandlung durchgeführt wird, um die jeweiligen Vorstufen umzuwandeln und wobei zuletzt eine abschließende Wärmebehandlung durchgeführt wird.

[0009] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erste Lösung auch die Vorstufe von wenigstens einem Oxid eines unedlen Übergangsmetalls in einer wesentlich niedrigeren Konzentration als in der zweiten Lösung.

[0010] Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform enthält die zweite Lösung auch die Vorstufe von einem oder mehreren Edelmetallen und/oder entsprechenden Oxiden in einer wesentlich niedrige-

ren Konzentration als in der ersten Lösung.

[0011] Gemäß einer weiteren Ausführungsform umfassen beide Lösungen die Vorstufe wenigstens eines Oxids eines unedlen Übergangsmetalls und die Vorstufe wenigstens eines oder mehrerer Edelmetalle und/oder der entsprechenden Oxide, wobei das Verhältnis der Konzentrationen der Vorstufen in den beiden Lösungen deutlich unterschiedlich ist.

[0012] Man erhält die erfindungsgemäße Elektrode, indem man von einem Ventilmetalsubstrat ausgeht; aus Gründen der Kosten und der Bearbeitbarkeit ist Titan das bevorzugte Ventilmaterial, aber andere, wie beispielsweise Tantal, Niob oder Zirkon können je nach Erfordernissen verwendet werden. Eine schützende Zwischenschicht kann in direktem Kontakt mit dem Substrat aufgetragen werden, wie dies aus dem Stand der Technik bekannt ist. Falls beispielsweise Titanelektroden in einer sauren Umgebung verwendet werden, ist die bevorzugte Zwischenschicht ein Gemisch von Ventilmetalloxiden, üblicherweise Titan und Tantal, wie dies in EP 0545869 beschrieben ist. Auf dem Substrat, unabhängig davon, ob es mit einer Zwischenschicht versehen ist oder nicht, werden dann die Aktivierungsschicht und die Schutzschicht ausgebildet. Anstelle der Abscheidung von zwei vollständigen Schichten nacheinander und den damit zusammenhängenden Problemen der gegenseitigen Haftung, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, wurde überraschenderweise festgestellt, dass ein wesentlich kontrollierterer Weg der Abscheidung von zwei getrennten Schichten darin besteht, dass man zwei Lösungen herstellt, von denen die eine reich an Edelmetall und die andere reich an Übergangsmetallen ist, die in der Lage sind, Schutzoxide zu bilden, und diese in alternierenden Zyklen aufzutragen, wobei jeder Zyklus aus einem oder mehreren Schichten besteht und eine Wärmebehandlung nach jeder Schicht durchgeführt wird, die dazu dient, die Vorstufen in den beiden Lösungen in die endgültigen Komponenten umzuwandeln.

[0013] Es wurde überraschend festgestellt, dass obwohl die beiden Lösungen abwechselnd, sogar in einer großen Zahl von Zyklen, aufgetragen werden, das Verfahren zur Ausbildung einer inneren Schicht führt, die reich an Edelmetall und relativ arm an unedlem Übergangsmetall mit im allgemeinen konstanter Zusammensetzung ist, und einer äußeren Schicht, die zunehmend reicher an unedlem Metall ist, wobei festgestellt wurde, dass eine solche Struktur eine hohe mechanische Stabilität aufweist.

[0014] Ohne dass die Erfindung in irgendeiner Weise mit einer speziellen Theorie verknüpft werden soll, kann angenommen werden, dass die edelmetallreiche Lösung, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgetragen wird, Brüche und Risse aufweist, die durch die zweite Lösung gefüllt werden und sie me-

chanisch verstärken. Es kann auch angenommen werden, dass Diffusions- und Wanderungsphänomene in der Folge der abschließenden Wärmebehandlung zur Ausbildung des speziellen Konzentrationsprofils beitragen, das durch Mikroanalyse nachweisbar ist. In jedem Fall ist die äußere Schutzschicht als Ergebnis einer allmählichen Änderung der Zusammensetzung in Richtung Oberfläche ohne steile Diskontinuitäten extrem gut in der inneren Aktivierungsschicht verankert.

[0015] Zur Verbesserung der Kompatibilität zwischen Zwischenschicht und Aktivierungsschicht kann es günstig sein, eine zweite schützende Zwischenschicht zwischen den beiden einzufügen, die sehr reich an Edelmetall ist. Zu diesem Zweck sieht das erfindungsgemäße Verfahren eine Auftragung auf dem Ventilmetalsubstrat in folgender Reihenfolge vor:

- die dünne Zwischenschichtvorstufe, beispielsweise auf der Basis von Titan- und Tantaloxiden
- einiger Schichten der edelmetallreichen Lösung
- wenigstens zwei abwechselnder Zyklen der beiden Lösungen, von denen eine reich an Edelmetall und die andere reich an unedlem Übergangsmetall ist, das in der Lage ist, Schutzoxide zu bilden, wobei jeder Zyklus die Abscheidung von einer oder mehrerer Schichten der entsprechenden Lösung umfasst.

[0016] Die Aufbringung der Lösung kann in unterschiedlichster Weise durchgeführt werden, beispielsweise durch Rollen oder durch Sprühen, gegebenenfalls unterstützt durch ein elektrostatisches Feld. Nach jeder Beschichtung ist es notwendig, eine Wärmebehandlung bei einer Temperatur zwischen 300 und 700 °C durchzuführen, um die Umwandlung der Vorstufen in die endgültigen Komponenten zu bewirken.

[0017] Als unedle Übergangsmetalle, die Schutzoxide bilden können, sind Titan- und Tantalgemische und Zinn bevorzugt; letzteres ist besonders in Fällen bevorzugt, in denen die Elektroden in fluoridhaltigen Galvanisierungsbadern arbeiten sollen, einer Verunreinigung, die in vielen metallurgischen Anwendungen (galvanisches Chromplattieren, Primärelektrometallurgie von Kupfer und Zink) vorhanden ist und ernsthafte Korrosions- und Deaktivierungsphänomene schon bei Kontaminationen von einigen Teilen pro Million hervorrufen kann. Zinn ist auch das typische Element zum Schutz von Anoden, die bei hohem Potential bei der Behandlung von Abwasser oder Trinkwasser arbeiten sollen; in diesem Fall ist Zinn üblicherweise mit Antimon gemischt, um seine Leitfähigkeit und katalytischen Eigenschaften zu verbessern. Eine Lösung von Vorstufen von Übergangsmetallen, die in der Lage sind, Schutzoxide für Anoden zu bilden, die für die Abwasserbehandlung vorgesehen sind, enthält gemäß einer bevorzugten Aus-

führungsform Zinn, Antimon und gegebenenfalls einen Leiter, der ausgewählt ist aus Kupfer und/oder Iridium; in diesem Fall trägt Zinn zu wenigstens 90 % des Gesamtmetalls in Gew.-% bei, während der Gesamtgehalt von Kupfer und/oder Iridium zwischen 0,1 und 2 % liegt.

[0018] Als Edelmetalle werden nahezu alle Elemente der Platingruppe, insbesondere Iridium, Platin selbst, und darüber hinaus Ruthenium, Palladium und Rhodium verwendet; ein typisches Beispiel einer edelmetallreichen Lösung, die auch unedle Übergangsmetalle enthält, kann Tantal und Iridium beispielsweise in Form von Chloriden enthalten, vorzugsweise in einem Ta:Ir-Verhältnis zwischen 20:80 und 45:55 in Gewichtsanteilen. Die typische Edelmetallbeladung in der Aktivierungsschicht liegt im Bereich von 4 bis 30 g/m², ausgenommen in Fällen von Elektroden für die Abwasser- oder Trinkwasserbehandlung, wo die hohen Potentiale einen wesentlich niedrigeren Edelmetallgehalt erfordern, der üblicherweise zwischen 0,5 und 3 g/m² liegt.

BEISPIEL 1

[0019] Ein 1,5 mm dickes Titanblech ASTM B 265 Grad 1 mit einer Fläche von 35 cm × 35 cm wurde mit Aceton entfettet, mit Korund sandgestrahlt, bei 570 °C angelassen und in Schwefelsäure geätzt. Das Blech wurde dann mit zwei Schichten einer Lösung aus Tantal- und Titanchloriden mit einem 1:4-Gewichtsverhältnis bezogen auf die Metalle bestrichen und nach jeder Schicht einer zehnmütigen Wärmebehandlung bei 550 °C ausgesetzt, was einen Oxidfilm lieferte, der, ausgedrückt als Summe von Tantal und Titan, einer Beladung von 1 g/m² entspricht.

[0020] Anschließend wurden 4 Schichten einer sauren Lösung aufgebracht, die Tantal- und Iridiumchloride in einem Gewichtsverhältnis von 35:65 bezogen auf die Metalle enthielt, so dass pro Schicht etwa 1 g/cm² Metall aufgetragen wurde. Nach jeder Schicht wurde eine zehnmütige Wärmebehandlung bei 550 °C durchgeführt.

[0021] Die gleiche saure Lösung von Tantal- und Iridiumchloriden, die zuvor aufgetragen wurde, und eine zweite saure Lösung, die 55 g/l TiCl₃ in Salzsäure enthielt, wurden dann in sechs abwechselnden Zyklen von jeweils zwei Schichten aufgetragen, wobei eine zehnmütige Wärmebehandlung bei 550 °C nach jeder Schicht durchgeführt wurde.

[0022] Dann wurde zwei Stunden lang eine abschließende Wärmebehandlung bei 550 °C durchgeführt. Die Bleche wurden halbiert und einem Linear-Scan mit einer EDAX-Sonde in Richtung der Dicke unterzogen. Die Analyse zeigte die Bildung einer etwa 4 Mikrometer dicken Zwischenschicht mit im wesentlichen konstanter Zusammensetzung und ei-

nem (Ta + Ti):Ir-Gewichtsverhältnis von etwa 1:1 und einer äußeren Schicht von etwa 2 Mikrometer Dicke mit einer (Ta + Ti):Ir-Gewichtsverhältnis, das in Richtung Oberfläche allmählich von 1:1 auf 3:1 anstieg.

BEISPIEL 2

[0023] Ein 1,5 mm dickes Titanblech ASTM B 265 Grad 1 mit einer Fläche von 35 cm × 35 cm wurde mit Aceton entfettet, mit Korund sandgestrahlt, bei 570 °C angelassen und in Schwefelsäure geätzt. Das Blech wurde dann mit zwei Schichten einer Lösung aus Tantal- und Titanchloriden mit einem 1:4-Gewichtsverhältnis bezogen auf die Metalle bestrichen und nach jeder Schicht einer zehnmütigen Wärmebehandlung bei 550 °C ausgesetzt, was einen Oxidfilm lieferte, der, ausgedrückt als Summe von Tantal und Titan, einer Beladung von 1 g/m² entspricht.

[0024] Anschließend wurden 4 Schichten einer sauren Lösung aufgebracht, die Tantal- und Iridiumchloride in einem Gewichtsverhältnis von 35:65 bezogen auf die Metalle enthielt, so dass pro Schicht etwa 1 g/cm² Metall aufgetragen wurde. Nach jeder Schicht wurde eine zehnmütige Wärmebehandlung bei 550 °C durchgeführt.

[0025] Die gleiche saure Lösung von Tantal- und Iridiumchloriden, die zuvor aufgetragen wurde, und eine zweite saure Lösung, die 50 g/l TaCl₅ in Salzsäure enthielt, wurden dann in zehn abwechselnden Zyklen von jeweils zwei Schichten aufgetragen, wobei eine zehnmütige Wärmebehandlung bei 550 °C nach jeder Schicht durchgeführt wurde.

[0026] Dann wurde zwei Stunden lang eine abschließende Wärmebehandlung bei 550 °C durchgeführt. Die Bleche wurden halbiert und einem Linear-Scan mit einer EDAX-Sonde in Richtung der Dicke unterzogen. Die Analyse zeigte die Bildung einer etwa 6 Mikrometer dicken Zwischenschicht mit im wesentlichen konstanter Zusammensetzung und einem Ta:Ir-Gewichtsverhältnis von etwa 1:1 und einer äußeren Schicht von etwa 2 Mikrometer Dicke mit einer Ta:Ir-Gewichtsverhältnis, das in Richtung Oberfläche allmählich von 1:1 auf 2,5:1 anstieg.

GEGENBEISPIEL 1

[0027] Ein 1,5 mm dickes Titanblech ASTM B 265 Grad 1 mit einer Fläche von 35 cm × 35 cm wurde mit Aceton entfettet, mit Korund sandgestrahlt, bei 570 °C angelassen und in Schwefelsäure geätzt. Das Blech wurde dann mit zwei Schichten einer Lösung aus Tantal- und Titanchloriden mit einem 1:4-Gewichtsverhältnis bezogen auf die Metalle bestrichen und nach jeder Schicht einer zehnmütigen Wärmebehandlung bei 550 °C ausgesetzt, was einen Oxidfilm lieferte, der, ausgedrückt als Summe von Tantal und Titan, einer Beladung von 1 g/m² entspricht.

[0028] 14 Schichten einer sauren Lösung, die Titan- und Iridiumchloride in einem Gewichtsverhältnis von 35:65 bezogen auf die Metalle wurden dann aufgetragen, so dass etwa 1 g/m² Gesamtmetall (Iridium plus Tantal) pro Schicht aufgetragen wird. Nach jeder Schicht wurde eine zehnmünütige Wärmebehandlung bei 550 °C durchgeführt.

[0029] Schließlich wurden 4 Schichten einer sauren Lösung aufgetragen, die 55 g/l TaCl₅ in Salzsäure enthielt, aufgetragen, wobei eine zehnmünütige Wärmebehandlung bei 550 °C nach jeder Schicht durchgeführt wurde. Nach diesen Auftragungen lag die Gesamtmenge an abgeschiedenem Metall ausgedrückt als Summe von Tantal plus Iridium bei etwa 15 g/m².

[0030] Für zwei Stunden wurde eine abschließende Wärmebehandlung bei 550 °C durchgeführt. Das Blech wurde halbiert und einem Linearscan mit einer EDAX-Sonde in Richtung ihrer Dicke unterzogen. Die Analyse zeigte die Bildung einer etwa 5 Mikrometer dicken Zwischenschicht mit unterschiedlicher Zusammensetzung mit einem Ta:Ir-Gewichtsverhältnis, das in Richtung Oberfläche allmählich von 1:2 auf 2:1 abnahm, sowie einer iridiumfreien 2 Mikrometer dicken Außenschicht.

GEGENBEISPIEL 2

[0031] Ein 1,5 mm dickes Titanblech ASTM B 265 Grad 1 mit einer Fläche von 35 cm × 35 cm wurde mit Aceton entfettet, mit Korund sandgestrahlt, bei 570 °C angelassen und in Schwefelsäure geätzt. Das Blech wurde dann mit zwei Schichten einer Lösung aus Tantal- und Titanchloriden mit einem 1:4-Gewichtsverhältnis bezogen auf die Metalle bestrichen und nach jeder Schicht einer zehnmünütigen Wärmebehandlung bei 550 °C ausgesetzt, was einen Oxidfilm lieferte, der, ausgedrückt als Summe von Tantal und Titan, einer Beladung von 1 g/m² entspricht.

[0032] Dann wurden 24 Schichten einer sauren Lösung aufgetragen, die Tantal- und Iridiumoxide in einem Gewichtsverhältnis bezogen auf die Metalle von 1:1 enthielt, so dass etwa 1 g/m² Gesamtmetall pro Schicht aufgetragen wurde. Nach jeder Schicht wurde ein zehnmünütige Wärmebehandlung bei 550 °C durchgeführt. Für zwei Stunden wurde eine abschließende Wärmebehandlung bei 550 °C durchgeführt. Das Blech wurde halbiert und einem Linearscan mit einer EDAX-Sonde in Richtung ihrer Dicke unterzogen. Die Analyse zeigte die Ausbildung einer etwa 6 Mikrometer dicken Zwischenschicht mit im wesentlichen konstanter Zusammensetzung mit einem Ta:Ir-Gewichtsverhältnis von etwa 1:1, sowie eine etwa 2 Mikrometer dicke Außenschicht mit einem Ta:Ir-Verhältnis, das in Richtung Oberfläche allmählich von 1:1 auf 2,5:1 abnahm.

[0033] Die vier Proben der vorhergehenden Beispiele und Gegenbeispiele wurden einem beschleunigten Lebensdauertest unterzogen, der darin bestand, sie als sauerstoffreisetzende Anoden bei hoher Stromdichte in einem aggressiven Elektrolyten zu betreiben und die Zeitdauer der Deaktivierung ausgedrückt als Zahl der Betriebsstunden zu messen, die notwendig sind, damit die Überspannung der Elektrode über einen vorgegebenen Wert steigt. Der Wert, der in dieser Art Test erhaltenen Zeitdauer, wo die Prozessbedingungen gegenüber denen der industriellen Praxis extrem übertrieben sind, ermöglicht es, wie dem Fachmann bekannt ist, mit einiger Zuverlässigkeit die Zeitdauer in den realen Prozessen, für die sie vorgesehen sind, zu extrapolieren.

[0034] Der verwendete Lebensdauertest besteht darin, die Proben als sauerstoffreisetzende Anode in einer Testzelle zu verwenden, welche die Elektrolyse einer wässrigen Schwefelsäurelösung mit einer Konzentration von 150 g/l bei 60 °C und einer anodischen Stromdichte von 30 kA/m² durchführt. Als Gegenelektrode wird eine wasserstoffreisetzende Zirkonkathode mit großer Oberfläche verwendet, deren Potential im Laufe des Tests im wesentlichen konstant ist. Die ursprüngliche Zellspannung beträgt unter diesen Bedingungen etwa 4,5 Volt; die Anode wird als deaktiviert betrachtet, wenn diese Zellspannung den herkömmlichen Wert von 8 Volt erreicht.

[0035] Die Proben der Beispiele 1 und 2 zeigten eine Lebensdauer von 2250 und 2400 Stunden, die in dem Gegenbeispiel 1 eine Lebensdauer von 1815 Stunden; im Fall des Gegenbeispiels 2 wurde eine höhere Ausgangszellspannung gemessen (4,7 V) bei einer Lebensdauer von 990 Stunden.

[0036] Ohne dass die vorliegende Erfindung mit einer speziellen Theorie verknüpft werden soll, kann davon ausgegangen werden, dass die letzte Probe, obwohl sie mittels EDAX-Analyse von derjenigen des Beispiels 2 praktisch nicht unterscheidbar ist, eine unzureichende elektronische Leitfähigkeit aufweist, da sie aus einem Gemisch von wenig leitfähigem Tantaloxid, welches eine Dispersion von leitfähigem Iridiumoxid enthält, in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 besteht, wobei die Menge an Iridiumoxidpartikeln nicht ausreicht, der Schicht eine optimale elektrische Leitfähigkeit zu verleihen: Die Iridiumoxidpartikel sind nahezu homogen verteilt und daher voneinander getrennt und nicht in der Lage, kontinuierliche Reihen zu bilden. Umgekehrt bestehen die Elektroden der Beispiele 1 und 2 vermutlich aus zerbrochenen, aber elektrisch kontinuierlichen Iridiumoxidschichten, deren Porosität mit Tantaloxid gefüllt ist, das seine Schutzfunktion ausführt ohne die lokalen Leitungsbrücken zu verändern; obwohl das EDAX nicht die nötige Auflösung hat, um die beiden Phasen zu un-

terscheiden, sind sie weniger gegenseitig durchdrungen und die Funktion der Elektrode wird keineswegs beeinträchtigt, was eine Zellspannung ermöglicht, die derjenigen der Elektrode des Gegenbeispiels 1 entspricht und die nicht höher ist als was mit einer Elektrode erreichbar ist, die keine äußere Schutzschicht aufweist.

BEISPIEL 4

[0037] Die Proben der Beispiele 1 und 2 und des Gegenbeispiels 1 wurden in einem Kupfergalvanisierungsprozess einem Test unter industriellen Betriebsbedingungen unterworfen. Es wurde ein wässriger Elektrolyt verwendet, der 140 g/l CuSO_4 zbd 200 g/l H_2SO_4 mit insgesamt 100 ppm Chloriden enthielt und mit Zugabe von 50 cc/l eines Nivellierers, der unter der Bezeichnung SBH von der Shipley Company, LLC, Marlborough, Massachusetts/USA vertrieben wird. Die Kupferkathode wurde als dünnes Blech geformt und der Galvanisierungsprozess wurde bei einer Stromdichte von 3 kA/m^2 durchgeführt. Die Neutralisierung der Azidität aufgrund der anodischen Freisetzung von Sauerstoff und die Rückgewinnung des abgeschiedenen Kupfers wurden durch Zugabe von Kupferoxid bewirkt. Während der ersten drei Betriebsmonate erforderten die Elektroden der Beispiele 1 und 2 ein Nachfüllen von 650 cm^3 Nivellierer pro 100 Liter Lösung gegenüber 800 cm^3 pro 100 Liter bei der Elektrode des Gegenbeispiels 1. Nach drei Monaten stieg die von der Elektrode des Gegenbeispiels 1 benötigte Nachfüllung von Nivellierer um 100 % an, während diejenige, die bei den Elektroden der Beispiele 1 und 2 notwendig war, im wesentlichen konstant blieb.

BEISPIEL 5

[0038] Zwei 1,5 mm dicke Titanbleche als ASTM B 265 Grade 1 mit einer Fläche von $35 \text{ cm} \times 35 \text{ cm}$ wurden mit Aceton entfettet, anschließend mit Korund sandgestrahlt, bei $570 \text{ }^\circ\text{C}$ angelassen und in Schwefelsäure geätzt. Beide Bleche wurden dann mit zwei Schichten einer Lösung aus Tantal- und Titanchloriden mit einem Gewichtsverhältnis von 1:4 bezogen auf die Metalle bestrichen und einer zehnmütigen Wärmebehandlung bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ nach jeder Schicht unterzogen, was zu einem Oxidfilm führte, der einer Beladung von 1 g/cm^2 , ausgedrückt als Summe von Tantal plus Titan, entsprach.

[0039] Auf das erste Blech wurden dann zwanzig Schichten einer sauren Lösung aufgetragen, die Tantal- und Iridiumchloride in einem Gewichtsverhältnis von 35:65 bezogen auf die Metalle enthielt, so dass etwa 1 g/m^2 Gesamtmetall (Iridium plus Tantal) pro Schicht abgeschieden wurde. Nach jeder Schicht wurde eine zehnmütige Wärmebehandlung bei $530 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt und anschließend eine zweistündige abschließende Wärmebehandlung bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$.

[0040] Auf das zweite Blech wurden in zehn abwechselnden Zyklen mit jeweils zwei Schichten und einer Wärmebehandlung von $530 \text{ }^\circ\text{C}$ nach jeder Schicht die gleiche saure Lösung von Ta-Ir-Chloriden wie bei dem ersten Blech aufgetragen, und einer zweiten sauren Lösung, die 20 g/l Zinnoxalat in Salpetersäure enthielt, was einer letztendlichen Abscheidung von 14 g/cm^2 Gesamtmetall entsprach. Eine abschließende Wärmebehandlung von zwei Stunden bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde dann durchgeführt. Das zweite Blech wurde halbiert und einem Linearscan mit einer EDAX-Sonde in Richtung ihrer Dicke unterworfen. Die Analyse zeigte die Ausbildung einer etwa 6 Mikrometer dicken Zwischenschicht mit im allgemeinen konstanter Zusammensetzung und einem (Ta Sn) zu Ir-Verhältnis von etwa 1:1 und einer etwa zwei Mikrometer dicken Außenschicht mit einem (Ta + Ir):Ir-Verhältnis, das in Richtung Oberfläche allmählich von 1:1 auf 4:1 zunahm.

[0041] Die beiden so erhaltenen Elektroden wurden dem gleichen Lebensdauertest wie in Beispiel 3 unterzogen, mit dem Unterschied, dass 5 ppm Fluoride zu dem schwefelsauren Elektrolyten gegeben wurden. Die aus dem ersten Blech gewonnene, mit Tantal und Indium aktivierte Elektrode zeigte eine Lebensdauer von 275 Stunden; die aus dem zweiten Blech gewonnene, zinnenthaltende Elektrode zeigte eine Lebensdauer von 1320 Stunden.

GEGENBEISPIEL 3

[0042] Ein 1,5 mm dickes Titanblech ASTM B 265 Grad 1 mit einer Fläche von $35 \text{ cm} \times 35 \text{ cm}$ wurde mit Aceton entfettet, mit Korund sandgestrahlt, bei $570 \text{ }^\circ\text{C}$ angelassen und in Schwefelsäure geätzt. Das Blech wurde dann mit zwei Schichten einer Lösung aus Tantal- und Titanchloriden mit einem 1:4-Gewichtsverhältnis bezogen auf die Metalle bestrichen und nach jeder Schicht einer zehnmütigen Wärmebehandlung bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgesetzt, was einen Oxidfilm lieferte, der, ausgedrückt als Summe von Tantal und Titan, einer Beladung von 1 g/m^2 entspricht.

[0043] 10 Schichten einer sauren Lösung, die Titan- und Iridiumchloride in einem Gewichtsverhältnis von 35:65 bezogen auf die Metalle wurden aufgebracht, so dass etwa 1 g/m^2 Gesamtmetall pro Schicht aufgetragen wurde. Nach jeder Schicht wurde eine zehnmütige Wärmebehandlung bei $530 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

[0044] Anschließend wurden vier Schichten mit einer Wärmebehandlung bei $530 \text{ }^\circ\text{C}$ nach jeder Schicht von der gleichen salpetrigen Säure von Zinnoxalat wie in dem vorhergehenden Beispiel aufgetragen, was einer endgültigen Abscheidung von 14 g/cm Gesamtmetall entsprach.

[0045] Eine abschließende Wärmebehandlung bei

550 °C wurde für zwei Stunden durchgeführt.

[0046] Das Blech wurde halbiert und einem Linearscan mit einer EDAX-Sonde in Richtung seiner Dicke unterzogen. Die Analyse zeigte die Ausbildung einer etwa 6 Mikrometer dicken Zwischenschicht mit variabler Zusammensetzung und einem Ta:Ir-Verhältnis, das in Richtung Oberfläche allmählich von 1:2 auf 2:1 zunahm, sowie einer 2 Mikrometer dicken Außenschicht, die im wesentlichen aus Zinnoxid bestand.

[0047] Die Elektrode wurde dem gleichen Test wie in Beispiel 5 unterzogen, aus dem eine Lebensdauer von 400 Stunden ermittelt wurde.

BEISPIEL 6

[0048] Zwei 1,5 mm dicke Titanbleche als ASTM B 265 Grade 1 mit einer Fläche von 35 cm × 35 cm wurden mit Aceton entfettet, anschließend mit Korund sandgestrahlt, bei 570 °C angelassen und in Schwefelsäure geätzt. Beide Bleche wurden dann mit zwei Schichten einer Lösung aus Tantal- und Titanchloriden mit einem Gewichtsverhältnis von 1:4 bezogen auf die Metalle bestrichen und einer zehninütigen Wärmebehandlung bei 550 °C nach jeder Schicht unterzogen, was zu einem Oxidfilm führte, der einer Beladung von 1 g/cm², ausgedrückt als Summe von Tantal plus Titan, entsprach.

[0049] Auf das erste Blech wurde dann in 10 abwechselnden Zyklen von jeweils 2 Schichten und mit einer Wärmebehandlung bei 530 °C nach jeder Schicht eine sehr verdünnte saure Lösung aufgetragen, die Tantal- und Iridiumchloride in einem Gewichtsverhältnis von 35:65 bezogen auf die Metalle enthielt, so dass pro Schicht etwa 0,1 g/m² pro Quadratmeter Metall abgeschieden wurden, sowie einer zweiten sauren Lösung, die insgesamt 22 g/l Zinnosalat, Antimonchlorid und Iridium (IV) Chlorid in Salpetersäure mit einem Gewichtsverhältnis von Sn 93,5 %, Sb 4,5 %, Ir 2 % enthielt.

[0050] Das zweite Blech wurde entsprechend bestrichen, außer dass die zweite saure Lösung Zinnosalat, Antimonchlorid und Kupfernitrathexahydrat in Salpetersäure mit einem Gewichtsverhältnis von Sn 93,5 %, Sb 4,5 %, Cu 2 % enthielt. Anschließend wurde eine zweistündige abschließende Wärmebehandlung bei 550 °C durchgeführt. Die Bleche wurden halbiert und einem Linearscan mit einer EDAX-Sonde in Richtung ihrer Dicke unterzogen. Die Analyse zeigte: im ersten Fall die Bildung einer etwa 5 Mikrometer dicken Zwischenschicht mit einer im wesentlichen konstanten Zusammensetzung mit einem Iridiumgehalt von 2 %, ausgedrückt als Gew.-%, und einer etwa 3 Mikrometer dicken Außenschicht mit einem fortschreitend abnehmenden Iridiumgehalt bis zu einem Wert von 0,5 % an der Oberfläche; im letzteren Fall eine entsprechende Situation aber mit einem Iridium-

gehalt in der Außenschicht, der bis zur Oberfläche auf das Niveau von Spuren abnahm.

[0051] Die beiden Bleche wurden als Elektroden für die Trinkbarmachung von Leitungswasser bei Raumtemperatur gegen eine Zirkonkathode charakterisiert. Das in 0,1 N Schwefelsäure bei Raumtemperatur und einer Stromdichte von 100 A/m² gemessene Anodenpotential lag bei 1,85 V für die aus dem ersten Blech gewonnene Elektrode und bei 2,10 V für die aus dem letzteren Blech gewonnene Elektrode.

[0052] Obwohl die als die besten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung angesehenen Ausführungsformen beschrieben wurden, versteht es sich für den Fachmann, dass hier auch andere Variationen und Modifikationen durchgeführt werden können, ohne den Schutzzumfang der Erfindung zu verlassen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer in einem elektrochemischen Prozess gasfreisetzenen Elektrode auf einem Ventilmetalsubstrat, umfassend:

– die Herstellung einer ersten Lösung und einer zweiten Lösung, die jeweils die Vorstufe wenigstens eines Oxids eines unedlen Übergangsmetalls und die Vorstufe wenigstens eines Edelmetalls oder dessen Oxids enthalten,

– das Auftragen der ersten Lösung in einem oder mehreren Beschichtungsvorgängen, wobei zwischen einem Beschichtungsvorgang und dem darauffolgenden eine dazwischenliegende Wärmebehandlung durchgeführt wird,

– die darauffolgende Auftragung der ersten und zweiten Lösung in wenigstens zwei abwechselnden Zyklen pro Lösung, wobei jeder Zyklus aus einem oder mehreren Beschichtungsvorgängen besteht, wobei zwischen einem Beschichtungsvorgang und dem darauf folgenden eine dazwischenliegende Wärmebehandlung durchgeführt wird,

wobei die ersten und zweiten Lösungen die Vorstufe des wenigstens einen Oxids eines unedlen Übergangsmetalls und die Vorstufe des wenigstens einen Edelmetalls oder dessen Oxids in unterschiedlichen Verhältnissen enthalten, wobei das Verhältnis bei der in dem ersten der Auftragungszyklen direkt auf das Ventilmetalsubstrat aufgetragene Lösung niedriger ist.

2. Verfahren zur Herstellung einer in einem elektrochemischen Prozess gasfreisetzenen Elektrode auf einem Ventilmetalsubstrat, die eine Aktivierungszwischenschicht und eine äußere Schutzschicht aufweist, die jeweils wenigstens ein Oxid eines unedlen Übergangsmetalls und wenigstens ein Edelmetall oder dessen Oxid enthalten, wobei das Verhältnis zwischen unedlem Übergangsmetall und Edelmetall definiert und in den beiden Aktivierungsbeziehungs-

weise Schutzschichten unterschiedlich ist, umfassend:

- die Herstellung einer ersten Lösung, welche die Vorstufe des wenigstens einen Edelmetalls oder dessen Oxids enthält,
- die Herstellung einer zweiten Lösung, welche die Vorstufe des wenigstens einen Oxids eines unedlen Übergangsmetalls enthält,
- das Auftragen der ersten und zweiten Schichten in wenigstens zwei abwechselnden Zyklen auf das Ventilmetalsubstrat, wobei jeder Zyklus aus einem oder mehreren Beschichtungsvorgängen besteht, wobei zwischen einem Beschichtungsvorgang und dem darauf folgenden eine Wärmebehandlung durchgeführt wird,
- die Durchführung einer abschließenden Wärmebehandlung bei einer Temperatur zwischen 300 und 700°C, wobei das definierte und unterschiedliche Verhältnis zwischen dem unedlen Übergangsmetall und dem Edelmetall in der äußeren Schutzschicht höher als in der dazwischenliegenden Aktivierungsschicht ist.

3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das unedle Übergangsmetall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Titan, Tantal und Zinn und wobei das wenigstens eine Edelmetall Iridium enthält.

4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei wenigstens eine dünne schützende Zwischenschicht, die ein Gemisch von Oxiden von unedlen Übergangsmetallen umfasst, vor dem Auftragen der aktivierenden Zwischenschicht und der äußeren Schutzschicht auf das Ventilmetalsubstrat aufgetragen wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei die wenigstens eine schützende Zwischenschicht ein Gemisch von Titan- und Tantaloxiden umfasst.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei im Anschluss an die wenigstens eine schützende Zwischenschicht, die ein Gemisch aus Titan- und Tantaloxiden umfasst, außerdem eine zweite schützende Zwischenschicht aufgetragen wird, die wenigstens ein Edelmetall umfasst.

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei die zweite schützende Zwischenschicht ausgehend von der ersten Lösung aufgetragen wird, welche die Vorstufe des wenigstens einen Edelmetalls oder dessen Oxids enthält.

8. Anode, die mit einem Verfahren der Ansprüche 5 bis 7 erhältlich ist, wobei die erste Lösung Tantal und Iridium in einem Gewichtsverhältnis zwischen 20:80 und 45:55 enthält und wobei die zweite Lösung eines oder mehrere Metalle ausgewählt aus Titan, Tantal, Zinn oder Antimon enthält.

9. Anode gemäß Anspruch 8, wobei die erste Lösung und die zweite Lösung saure Lösungen sind und die zweite Lösung eine oder mehrere Komponenten enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Chloride und Oxalate des Tantals, Titans, Zinns oder Antimons.

10. Anode gemäß Anspruch 6 oder 7, wobei das Auftragen der ersten und zweiten Lösungen in abwechselnden Zyklen mit einer Gesamtzahl der Zyklen zwischen 6 und 10 durchgeführt wird.

11. Anode, die mit dem Verfahren eines der Ansprüche 6 bis 7 erhältlich ist, wobei die erste Lösung Tantal und Iridium in einem Gewichtsverhältnis zwischen 20:80 und 45:55 enthält und wobei die zweite Lösung Zinn in einem Gewichtsverhältnis von mehr als 90 %, sowie Antimon und gegebenenfalls Kupfer oder Iridium in einem Gewichtsverhältnis zwischen 0,1 und 2 % enthält.

12. Anode gemäß Anspruch 11, wobei die erste Lösung eine saure Lösung des Tantals und Iridiums ist und die zweite Lösung eine salpetersaure Lösung von Zinnoxalat und Antimonchlorid ist, welche gegebenenfalls Iridiumchlorid oder Kupfernitrat enthält.

13. Anode gemäß Anspruch 11 oder 12, wobei das Auftragen der ersten und zweiten Lösung in abwechselnden Zyklen mit einer Gesamtzahl der Zyklen zwischen 4 und 10 durchgeführt wird.

14. Metallgalvanisierungszelle mit einer Anode nach den Ansprüchen 8 bis 10.

15. Zelle gemäß Anspruch 14, wobei das zu plattierende Metall ausgewählt ist aus Kupfer, Chrom oder Zink.

16. Zelle gemäß Anspruch 14 oder 15, wobei das Galvanisierungsbad organische Additive und/oder Fluoride umfasst.

17. Zelle zur Abwasserbehandlung mit einer Anode der Ansprüche 11 bis 13.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen