

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **024916**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2016.11.30

(51) Int. Cl. **C25B 11/04** (2006.01)
C25C 7/02 (2006.01)

(21) Номер заявки
201301175

(22) Дата подачи заявки
2012.06.22

(54) **АНОД ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА**

(31) **MI2011A001132**

(56) **WO-A2-03100135**
US-A1-2008116064
GB-A-2291887

(32) **2011.06.22**

(33) **IT**

(43) **2014.04.30**

(86) **PCT/EP2012/062088**

(87) **WO 2012/175673 2012.12.27**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ИНДУСТРИЕ ДЕ НОРА С.п.А. (IT)

(72) Изобретатель:
Тимпано Фабио, Кальдерара Аличе
(IT)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Электрод для электрохимических процессов содержит подложку из титана или другого вентильного металла, промежуточный защитный слой на основе оксидов вентильного металла и каталитический слой на основе оксидов олова и иридия, легированный небольшими количествами оксидов элементов, выбранных из висмута, сурьмы, тантала и ниобия. Электрод, применяемый в электрометаллургических процессах, например в электроэкстракции металлов, в качестве анода для анодного выделения кислорода, обеспечивает пониженное перенапряжение и более высокую долговечность.

024916

B1

024916
B1

Область изобретения

Изобретение относится к электроду для электролитических процессов, в частности к аноду, пригодному для выделения кислорода в промышленном электролитическом процессе, и к способу его изготовления.

Предпосылки изобретения

Изобретение относится к электроду для электролитических процессов, в частности к аноду, пригодному для выделения кислорода в промышленном электролитическом процессе. Аноды для выделения кислорода широко используются в различных применениях электролиза, некоторые из которых попадают в область катодного электроосаждения металлов (электрометаллургии) и охватывают широкий диапазон относительно применяемой плотности тока, которая может быть сильно сниженной (например, несколько сотен A/m^2 , такой как в процессах электроэкстракции металлов) или очень высокой (такой как в некоторых применениях гальванического электроосаждения, при которых может превышать 10 kA/m^2 в отношении к анодной поверхности); другая область применения анодов для выделения кислорода обеспечивается катодной защитой наложенным током. В электрометаллургической области, в частности, что касается электроэкстракции металлов, применение анодов на основе свинца традиционно широко распространено и все еще件годно для некоторых применений, хотя оно представляет достаточно высокое перенапряжение при выделении кислорода, помимо того, что влечет за собой известные угрозы для окружающей среды и здоровья человека, связанные с утилизацией такого материала. Позднее, в особенности для применений высокой плотности тока, обладающих более высоким преимуществом энергосбережения, связанное с пониженным потенциалом выделения кислорода, были введены на рынок кислородо-выделяющие электроды, полученные исходя из подложек из вентильных металлов, например титана, и их сплавов, покрытых каталитическими композициями на основе металлов или их оксидов. Типичная композиция, пригодная для катализа анодной реакции выделения кислорода, состоит, например, из смеси оксидов иридия и тантала, в которой иридий составляет каталитически активные компоненты, а тантал способствует образованию компактного покрытия, способного защищать подложку из вентильного металла от явления коррозии, в особенности при работе с агрессивными электролитами. Электрод с упомянутой композицией способен выдерживать требования некоторых промышленных применений, как при низкой, так и при высокой плотности тока, с приемлемыми сроками эксплуатации. Экономика некоторых производственных процессов, особенно в металлургической области (например, при электроэкстракции меди или олова), тем не менее, требует электродов, имеющих дополнительно улучшенную каталитическую активность, другими словами дополнительно сниженный потенциал выделения кислорода, чтобы сделать их стоимость конкурентоспособной по сравнению с традиционными более дешевыми в производстве свинцовыми электродами, с сохранением при этом очень высокого срока эксплуатации.

Особенно активное каталитическое покрытие для выделения кислорода получают, исходя из смеси оксидов олова и иридия, нанесенной на подложку из вентильного металла путем термического разложения прекурсоров при достаточно сниженной температуре (например, не выше чем 450°C по сравнению с $480\text{-}530^\circ\text{C}$, требуемыми для получения осаждения термическим разложением прекурсоров из оксидов иридия и тантала тем же способом). Этот тип покрытия, однако, обеспечивает недостаточный срок эксплуатации в отношении потребностей общих электрометаллургических применений.

Следует также учитывать, что срок эксплуатации анодов на основе металла или оксидов металлов на подложках из вентильного металла значительно снижается в присутствии особенно агрессивных загрязнителей, способных создавать ускоренные процессы коррозии или загрязнения поверхности анода. Примером вышеупомянутого типа являются фторид-ионы, которые определяют специфическое воздействие на вентильные металлы, такие как титан, деактивирующие электроды за очень короткие периоды времени; в некоторых промышленных условиях возникают существенные расходы на снижение концентрации фторидов до чрезвычайно низких уровней, поскольку содержание фторид-иона выше $0,2$ частей на миллион (млн^{-1}) уже может располагать к проявлению ощутимых влияний на длительность работы анодов. Примером вышеупомянутого типа, с другой стороны, являются ионы марганца, присутствующие в ряде промышленных электролитов в типичных количествах $2\text{-}30$ г/л, которые, начиная с концентраций всего 1 г/л, имеют склонность покрывать анодную поверхность слоем MnO_2 , способным экранировать его каталитическую активность, и который трудно удалять без нанесения повреждений. Аноды, полученные исходя из подложек из вентильных металлов, таких как титан, и их сплавов, покрытых смесями оксидов иридия и тантала или иридия и олова, обычно характеризуются ограниченным допуском к присутствию ионов марганца или фторид-ионов.

Таким образом, показана необходимость в кислородо-выделяющих анодах, характеризующихся сильно сниженным перенапряжением кислорода в сочетании со сроками эксплуатации, эквивалентными или превышающими таковые для электродов предшествующего уровня техники даже при особенно критических условиях процесса, таких как высокая плотность тока или присутствие особенно агрессивных электролитов, например, вследствие присутствия загрязняющих компонентов.

Описание изобретения

Различные аспекты настоящего изобретения представлены в прилагаемой формуле изобретения.

Согласно одному аспекту электрод, пригодный для выделения кислорода в электролитических процессах, содержит подложку из вентильного металла и внешний каталитический слой с защитным слоем, состоящим из оксидов вентильных металлов, расположенный между ними, при этом каталитический слой содержит смесь оксидов иридия, олова и по меньшей мере одного легирующего элемента М, выбранного из группы, состоящей из висмута, сурьмы, тантала и ниобия, при этом молярная концентрация иридия составляет от 25 до 55% в отношении суммы иридия и олова, а молярная концентрация легирующей добавки М составляет от 2 до 15% общего содержания металлов, выраженного как сумма иридия, олова и самого легирующего элемента М. Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что смешанные оксиды олова и иридия с упомянутой композицией обеспечивают очень высокую каталитическую активность для реакции выделения кислорода в сопоставлении со сроком службы, по меньшей мере, эквивалентным таковому для лучших электродов предшествующего уровня техники и существенно увеличенной устойчивостью по отношению к ионам марганца и фторид-ионам. Без ограничения настоящего изобретения какой-либо конкретной теорией авторы настоящего изобретения наблюдают, что получение электродов с упомянутой композицией термическим разложением солей прекурсоров способствует образованию неожиданно мелких кристаллов, обычно связываемых с высокой каталитической активностью, например, кристаллитов, имеющих средний размер менее 5 нм, даже при высокой температуре разложения, например 480°C или выше, которую обычно считают необходимой для обеспечения достаточного срока службы. В одном варианте осуществления легирующий элемент М выбирают между висмутом и сурьмой, и его молярная концентрация составляет от 5 до 12% общего содержания металлов, выраженного как сумма иридия, олова и легирующего элемента М. Это имеет преимущество обеспечения образования кристаллитов среднего размера менее 4 нм даже в случае разложения растворов прекурсоров в диапазоне температур от 480 до 530°C, более чем достаточном для придания катализатору отличной устойчивости. В одном варианте осуществления молярная концентрация иридия в каталитическом слое составляет от 40 до 50% в отношении суммы иридия и олова; авторы настоящего изобретения обнаружили, что в этом диапазоне композиции влияние легирующего элемента особенно эффективно в обеспечении образования кристаллитов уменьшенного размера и высокой каталитической активности.

В одном варианте осуществления защитный слой, внедренный между каталитическим слоем и подложкой из вентильного металла, состоит из оксида вентильного металла, способного образовывать тонкую пленку, непроницаемую для электролитов, например, выбранный из оксида титана, оксида тантала или смесей обоих. Это имеет преимущество дальнейшей защиты лежащей ниже подложки на основе титана или другого вентильного металла от воздействия агрессивных электролитов, например в процессах, таких как типичные процессы электроосаждения металлов.

В одном варианте осуществления электрод получают на необязательно сплавленной титановой подложке; по сравнению с другими вентильными металлами титан характеризуется пониженной стоимостью в сочетании с хорошей коррозионной устойчивостью. Кроме того, титан обеспечивает хорошую обрабатываемость, позволяющую применять его для получения подложек различной геометрии, например, в виде плоского листа, перфорированного листа, тянутого листа или сетки, в соответствии с потребностями для различных применений.

Согласно другому аспекту настоящее изобретение относится к способу изготовления электрода, пригодного для применения в качестве кислородовыделяющего анода в электролитических процессах, включающему этап нанесения в одно или более покрытий раствора, содержащего прекурсоры иридия, олова и по меньшей мере одного легирующего элемента М, выбранного из группы, состоящей из висмута, сурьмы, тантала и ниобия, с последующим разложением термическим воздействием на воздухе при температуре от 480 до 530°C. Перед упомянутым этапом нанесения подложка может обеспечиваться защитным слоем на основе оксидов вентильных металлов, нанесенным процедурами, известными в уровне техники, например, пламенным или плазменным напылением, продолжительной термической обработкой подложки в атмосфере воздуха, термическим разложением раствора, содержащего соединения вентильных металлов, таких как титан или тантал, или другие. Согласно другому аспекту настоящее изобретение относится к процессу катодного электроосаждения металлов исходя из водного раствора, в котором анодной полуреакцией является реакция выделения кислорода, протекающая на поверхности электрода, как описано выше в настоящем документе. Некоторые из наиболее значительных результатов, полученных авторами настоящего изобретения, представлены в следующих примерах, которые не предназначены ограничивать настоящее изобретение.

Пример 1.

Титановый лист сорта 1 размером 200×200×3 мм обезжиривали ацетоном в ультразвуковой бане в течение 10 мин и подвергали вначале пескоструйной обработке корундовым песком до получения значения поверхностной шероховатости R_z от 40 до 45 мкм, затем отжигу в течение 2 ч при 570°C, затем травлению в 27% по массе H_2SO_4 при температуре 85°C в течение 105 мин, проверяя, чтобы полученная по-

теря массы составляла от 180 до 250 г/м². После высушивания защитный слой на основе оксидов титана и тантала в массовом соотношении 80:20 наносили на лист с общей загрузкой 0,6 г/м² в отношении металлов (эквивалентно 0,87 г/м² в отношении оксидов). Нанесение защитного слоя осуществляли нанесением кистью в три покрытия раствора прекурсоров, полученного добавлением водного раствора TaCl₅, подкисленного HCl, к водному раствору TiCl₄, и последующим термическим разложением при 515°C.

1,65 М раствор комплекса гидроксиацетохлорида Sn (далее SnHAC) готовили согласно процедуре, раскрытой в WO 2005/014885. 0,9 М раствор комплекса гидроксиацетохлорида Ir (далее IrHAC) готовили растворением IrCl₃ в 10 об.% водной уксусной кислоте, выпариванием растворителя, добавлением 10% водной уксусной кислоты с последующим выпариванием растворителя еще дважды, в конце растворением продукта в 10% водной уксусной кислоте снова с получением указанной концентрации. Раствор прекурсоров, содержащий 50 г/л висмута, готовили холодным растворением 7,54 г BiCl₃ при перемешивании в химическом стакане, содержащем 60 мл 10 мас.% HCl. По окончании растворения после получения прозрачного раствора, объем доводили до 100 мл 10 вес.% HCl. 10,15 мл 1,65 М раствора SnHAC, 10 мл 0,9 М раствора IrHAC и 7,44 мл 50 г/л раствора Bi добавляли во второй химический стакан, выдерживаемый при перемешивании. Перемешивание продолжали еще 5 мин. Затем добавляли 10 мл 10 вес.% уксусной кислоты.

Раствор наносили кистью в 7 покрытий на предварительно обработанный титановый лист с выполнением этапа высушивания при 60°C в течение 15 мин после каждого покрытия и последующего разложения при высокой температуре в течение 15 мин. Этап разложения при высокой температуре выполняли при 480°C после первого покрытия, при 500°C после второго покрытия, при 520°C после последующих покрытий. Таким способом, наносили каталитический слой, имеющий молярное соотношение Ir:Sn:Bi 33:61:6 и удельную загрузку Ir приблизительно 10 г/мл.

Электрод обозначали меткой "Ir33Sn61Bi6".

Пример 2.

Титановый лист сорта 1 размером 200×200×3 мм предварительно обрабатывали и обеспечивали защитным слоем на основе оксидов титана и тантала в молярном соотношении 80:20, как в предыдущем примере. Раствор прекурсоров, содержащий 50 г/л сурьмы, готовили растворением 9,4 г SbCl₃ при 90°C при перемешивании в химическом стакане, содержащем 20 мл 37 вес.% HCl. По окончании растворения после получения прозрачного раствора добавляли 50 мл 20% HCl и раствору позволяли остыть до окружающей температуры. Затем в конце объем доводили до 100 мл 20 вес.% HCl. 10,15 мл 1,65 М раствора SnHAC из предыдущего примера, 10 мл 0,9 М раствора IrHAC из предыдущего примера и 7,44 мл 50 г/л раствора Sb добавляли во второй химический стакан, выдерживаемый при перемешивании. Перемешивание продолжали еще 5 мин. Затем добавляли 10 мл 10 вес.% уксусной кислоты. Раствор наносили кистью в 8 покрытий на предварительно обработанный титановый лист с выполнением этапа высушивания при 60°C в течение 15 мин после каждого покрытия и последующего разложения при высокой температуре в течение 15 мин. Этап разложения при высокой температуре выполняли при 480°C после первого покрытия, при 500°C после второго покрытия, при 520°C после последующих покрытий.

Таким способом наносили каталитический слой, имеющий молярное соотношение Ir:Sn:Sb 31:58:11 и удельную загрузку Ir приблизительно 10 г/м². Электрод обозначали меткой "Ir31Sn58Sb11".

Сравнительный пример 1.

Титановый лист сорта 1 размером 200×200×3 мм предварительно обрабатывали и обеспечивали защитным слоем на основе оксидов титана и тантала в молярном соотношении 80:20, как в предыдущих примерах. 10,15 мл 1,65 М раствора SnHAC из предыдущих примеров и 10 мл 0,9 М раствора IrHAC из предыдущих примеров добавляли в химический стакан, выдерживаемый при перемешивании.

Раствор наносили кистью в 8 покрытий на предварительно обработанный титановый лист с выполнением этапа высушивания при 60°C в течение 15 мин после каждого покрытия и последующего разложения при высокой температуре в течение 15 мин. Этап разложения при высокой температуре выполняли при 480°C после первого покрытия, при 500°C после второго покрытия, при 520°C после последующих покрытий.

Таким способом наносили каталитический слой, имеющий молярное соотношение Ir:Sn 35:65 и удельную загрузку Ir приблизительно 10 г/м².

Электрод обозначали меткой "Ir35Sn65".

Сравнительный пример 2.

Титановый лист сорта 1 размером 200×200×3 мм предварительно обрабатывали и обеспечивали защитным слоем на основе оксидов титана и тантала в молярном соотношении 80:20, как в предыдущих примерах.

10,15 мл 1,65 М раствора SnHAC и 10 мл 0,9 М раствора IrHAC добавляли в химический стакан, выдерживаемый при перемешивании, как в предыдущем примере.

Раствор наносили кистью в 8 покрытий на предварительно обработанный титановый лист с выполнением этапа высушивания при 60°C в течение 15 мин после каждого покрытия и последующего разложения при 480°C в течение 15 мин.

Таким способом наносили каталитический слой, имеющий молярное соотношение Ir:Sn 35:65 и удельную загрузку Ir приблизительно 10 г/м²л.

Электрод обозначали меткой "Ir35Sn65 LT".

Пример 3.

Из электродов из предыдущих примеров и сравнительных примеров получали испытательные образцы размером 20 мм×60 мм и подвергали определению анодного потенциала при выделении кислорода, измеренного с помощью капилляра Лутгина и платинового электрода, известных из уровня техники, в 150 г/л водном растворе H₂SO₄ при температуре 50°C. Данные, приведенные в табл. 1 (SEP), представляют значения разности потенциалов при плотности тока 300 А/м² в отношении электрода сравнения PbAg. В табл. 1, кроме того, приводится средний размер кристаллита, определенный с помощью рентгенодифракционного метода (XRD), и срок службы, наблюдаемый в ускоренном испытании на долговечность в 150 г/л водном растворе H₂SO₄, при плотности тока 60 А/м² и при температуре 50°C.

Результаты этих испытаний показывают, как добавление легирующих количеств висмута или сурьмы в покрытия на основе оксидов олова и иридия обеспечивает сочетание отличного потенциала выделения кислорода, типичного для составов на основе олова/иридия, полученных при пониженной температуре разложения, с оптимальной долговечностью, проявляемой составами на основе оксидов олова/иридия, полученными при высокой температуре разложения. Испытания повторяли, получая эквивалентные результаты, варьируя количество висмута и сурьмы в молярном диапазоне 2-15% в отношении металлов: наилучшие результаты наблюдали и для висмута, и для сурьмы, или для сочетания их обоих, в молярном диапазоне 5-12% в отношении металлов. Почти эквивалентные результаты получали добавлением количеств ниобия или тантала в тех же диапазонах концентрации.

Таблица 1

Электрод	Средний размер кристаллита (нм)	SEP (мВ отн. PbAg) при 300 А/м ²	Время деактивации в 150 г/л H ₂ SO ₄ при 60 кА/м ² , 50°C
Ir33Sn61Bi6	3,5	- 460	900
Ir31Sn58Sb11	3,7	- 440	870
Ir35Sn65	5,9	- 405	880
Ir35Sn65 LT	4,1	- 430	340

Пример 4.

Ускоренные испытания на долговечность из предыдущей таблицы повторяли при тех же условиях на эквивалентных испытательных образцах, полученных из тех же электродов, при добавлении фторида калия (1 мг/л или 5 мг/л ди F⁻) или MnCl₂ (20 г/л Mn⁺⁺), с получением результатов, приведенных в табл. 2, показывающих более высокую стойкость, чем ожидалось для образцов электродов в соответствии с настоящим изобретением.

Таблица 2

Электрод	Время деактивации в 150 г/л H ₂ SO ₄ + 1 мг/л F ⁻	Время деактивации в 150 г/л H ₂ SO ₄ + 5 мг/л F ⁻	Время деактивации в 150 г/л H ₂ SO ₄ + 20 г/л Mn ⁺⁺
Ir33Sn61Bi6	730	370	860
Ir31Sn58Sb11	645	350	860
Ir35Sn65	650	360	850
Ir35Sn65 LT	265	105	310

Предыдущее описание не предназначено ограничивать данное изобретение, которое может применяться согласно различным вариантам осуществления без выхода за его рамки, объем которого определяется исключительно прилагаемой формулой изобретения.

Во всем описании и формуле изобретения данного изобретения термин "содержать" и его вариации, такие как "содержащий" и "содержит", не предполагают исключение присутствия других элементов, компонентов или дополнительных этапов процесса.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Электрод, пригодный для выделения кислорода в электролитических процессах, содержащий подложку из вентильного металла, внешний каталитический слой и защитный слой, состоящий из оксидов вентильных металлов, расположенный между подложкой и каталитическим слоем, при этом упомянутый каталитический слой содержит смешанные оксиды иридия, олова и по меньшей мере одного легирующего элемента М, выбранного из группы, состоящей из висмута, сурьмы, тантала и ниобия, при этом средний размер кристаллита упомянутых смешанных оксидов составляет менее 5 нм, молярное соотношение Ir:(Ir+Sn) составляет от 0,25 до 0,55, а молярное соотношение М:(Ir+Sn+М) составляет от 0,02 до 0,15.

2. Электрод по п.1, в котором упомянутый легирующий элемент М выбран между висмутом и сурьмой, а упомянутое молярное соотношение М:(Ir+Sn+М) составляет от 0,05 до 0,12.

3. Электрод по п.1 или 2, в котором упомянутое молярное соотношение Ir:(Ir+Sn) составляет от 0,40 до 0,50.

4. Электрод по любому из предыдущих пунктов, в котором средний размер кристаллита упомянутых смешанных оксидов составляет менее 4 нм.

5. Электрод по любому из предыдущих пунктов, в котором упомянутые оксиды вентильных металлов упомянутого защитного слоя включают по меньшей мере один оксид титана или тантала.

6. Электрод по любому из предыдущих пунктов, в котором упомянутая подложка из вентильного металла представляет собой сплошной, перфорированный или тянутый лист или сетку из титана или титанового сплава.

7. Способ изготовления электрода по любому из пп.1-6, включающий последовательные этапы:

нанесение раствора, содержащего комплекс гидроксидоацетохлорида иридия, комплекс гидроксидоацетохлорида олова и хлорид по меньшей мере одного легирующего элемента М, растворенные в соляной кислоте, на подложку из вентильного металла;

разложение упомянутого раствора термической обработкой упомянутой подложки из вентильного металла на воздухе при температуре от 480 до 530°C.

8. Способ катодного электроосаждения металлов из водного раствора, включающий анодное выделение кислорода на поверхности электрода по любому из пп.1-6.

