



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 81 08 14 (P. 232647)

Pierwszeństwo: 80 08 18 dla zastrz. 8, 10
81 03 04 — " — 1—7, 9, 11, 12
Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 82 04 26

Opis patentowy opublikowano: 1986 03 10

Int. Cl.⁸
C25B 11/06

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Diamond Shamrock Corporation, Dallas
(Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania elektrody z powierzchnią elektrokatalityczną

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania elektrody z powierzchnią elektrokatalityczną, znajdującej zastosowanie w procesach elektrokatalitycznych, mającej powierzchnię elektrokatalityczną na podłożu z metalu zdolnego do pasywacji, takiego jak tytan, cyrkon, tantal, wolfram, krzem i niob, oraz stopów zawierających jeden lub więcej tych metali.

„Metal zdolny do pasywacji” oznacza metal lub stop o takiej właściwości, że po podłączeniu go jako anoda w elektrolicie, w którym później będzie działał, natychmiast tworzy się na nim pasywna warstewka tlenku zabezpieczająca głębiej położony metal przed korozją w elektrolicie, czyli są to metale i stopy, również często nazywane „metalami zaworowymi”, oraz stopy zawierające metale zaworowe (np. Ti-Ni, Ti-Co, Ti-Fe i Ti-Cu), ale które w takich samych warunkach tworzą niepasującą warstewkę anodowych tlenków powierzchniowych.

Wynalazek szczególnie, lecz nie wyłącznie, odnosi się do sposobu wytwarzania elektrod odpowiednich do stosowania jako anody w warunkach wydzielania się tlenu takich, jak na przykład warunki występujące przy elektrolitycznym otrzymywaniu metali z elektrolitów zawierających siarczany.

Znane są sposoby wytwarzania pokryw elektrokatalitycznych z tlenków metali grupy platyny,

2

np. z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3 711 385, oraz mieszanych kryształów lub stałych roztworów wspólnie osadzanych tlenków metali grupy platyny i metali zdolnych do pasywacji, np. z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3 632 498. Tego typu elektrody o stałych wymiarach zrewolucjonizowały przemysł chloro-alkaliczny i znalazły inne szerokie zastosowania. Jednakże ciągle czyni się wysiłki w celu opracowania opłacalnych w skali przemysłowej sposobów wytwarzania elektrod o stałych wymiarach, zawierających jedynie niewielkie ilości metali szlachetnych, które znalazłyby zastosowanie w warunkach wydzielania się tlenu.

Z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3 711 385 wiadomo, że można otrzymać bardzo cienkie elektrokatalityczne pokrycia tlenkami metali z grupy platyny (podano minimalną grubość 0,054 mikrometra), a praktycznie stwierdzono, że aby elektroda charakteryzowała się możliwym do przyjęcia czasem życia lub czasem pracy, konieczne jest pokrycie nieco grubsze. Toteż zazwyczaj stosuje się dziesięć do dwudziestu cykli nakładania cienkich warstw roztworów odpowiedniej farby na podłoże i każdorazowo wygrzewa się te warstwy w celu otrzymania elektrokatalitycznego pokrycia, powstałego z rozpadu składników farby, zawierającej od około 5 do 20 g tlenku metalu z grupy platynowców na metr

kwadratowy powierzchni elektrody (tj. jej projektowaną powierzchnię geometryczną).

Wiele wysiłku włożono w celu wyznaczania bardziej ekonomicznej zawartości metalu szlachetnego w takim pokryciu, zazwyczaj zastępując częściowo tlenek metalu z grupy platyny odpowiednim tlenkiem metalu mieszlachetnego, takim jak dwutlenek cyny, jak np. w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 776 834 lub tlenki cyny i antymonu, jak np. w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 875 043.

Obecnie, prawdopodobnie jako najlepszą elektrodę do wydzielania tlenu stanowi znana elektroda z brytyjskiego opisu patentowego nr 1 399 576. Warstwa powierzchniowa tej elektrody zawiera mieszane kryształy tlenku tantalu i tlenku irydu. Jednakże znane elektrody tego typu zawierają przynajmniej około 7,5 g/m² irydu, co jest korzystne ze względu na nad napięcie i czas życia, lecz niekorzystne ze względu na wysoki koszt irydu. Ta elektroda, aby mogła konkurować z tańszymi elektrodami, powinna pracować przy względnie dużej gęstości prądu anodowego, co narzuca konieczność wprowadzania różnych modyfikacji w konstrukcji naczynia elektrolitycznego. W rezultacie tego w wielu fabrykach elektrolitycznego otrzymywania metali stosuje się anody wykonane z metalicznego ołowiu, stopów ołowiu, stopów kobaltu i krzemu, pomimo znanych niedogodności, wynikających z zastosowania tych metali.

Inny typ elektrod proponowany w brytyjskim opisie patentowym nr 1 463 553 ma podłoże całkowicie lub tylko na powierzchni ze stopu metalu zdolnego do pasywacji i metalu aktywującego, np. metalu grupy platyny, którego powierzchnia utlenia się w trakcie stosowania, lub jest wstępnie zaktywowana przez utlenianie, w celu wytworzenia w zewnętrznej części stopu warstwy powierzchniowych tlenków o grubości 1–30 mikrometrów. Takie stopy są obiecujące dla przemysłu elektrolitycznego otrzymywania metali, ale są trudne do wytworzenia przez spiekanie lub w inny sposób, oraz kosztowne ze względu na ilość metalu z grupy platyny w stopie. Również sposoby wstępnej aktywacji są trudne do kontrolowania.

Znane są sposoby pokrywania wydzielających tlen anod tlenkami metali nieszlachetnych, takich jak dwutlenek manganu, zazwyczaj w znacznych ilościach, z możliwymi pewnymi dodatkami, znanych np. z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 4 072 586. Warstwę MnO₂ czasami nakłada się na pośrednią warstwę przewodzącą np. z tlenków cyny i antymonu (opis patentowy St. Zjedn. Ameryki nr 4 028 215), lub na powierzchnię tytanu zaktwowaną wcześniej niewielką ilością RuO₄ (patrz japońskie opublikowane zgłoszenie patentowe nr 11753/80, zgłoszenie nr 156740/76 i Elektrochimica Acta, 1978, tom 23, strony 331–335). Pewne elektrody z pokryciem MnO₂ są obiecujące dla procesów elektrolitycznego otrzymywania metali, lecz jeszcze nie spotkały się z handlowym sukcesem.

Literatura naukowa opisuje pasywne war-

stewki powierzchniowe na zdolnym do pasywacji metalach, oraz takie warstewki domieszkowane małymi ilościami metalicznej platyny lub jej tlenku, przez katodowe osadzenie na oczyszczonym podłożu tytanowym po uprzedniej anodyzacji (patrz referaty „Electronic properties of deposited passive layers on titanium electrodes” U. Stimming i J. W. Schultze oraz „Investigations of deposited passive layers on titanium electrodes by electron spectroscopy” D. Hofman i U. Stimming przedstawione na ISE Budapest Meeting 28 sierpień do 2 września 1978 r.). Jednakże wyniki wskazują, że takie warstewki domieszkowane PtO₂ są prawie izolujące i mają przewodność zbliżoną do platyny metalicznej jedynie przy nadmiarze platyny.

Również z opisu patentowego RFN nr 2 652 152 znana jest propozycja wytwarzania elektrody poprzez anodowe wytwarzanie warstewki tlenku tytanu na taśmie tytanowej w elektrolicie zawierającym roztwór platyny metalicznej, co powoduje okładowanie cząsteczek platyny w warstwie tlenków tytanu. Jednakże ten sposób nie prowadzi do wytworzenia użytecznych elektrod.

Sytuację, w której znane elektrody są szczególnie podatne na zniszczenie i/lub osłabienie działania, jest elektroliza elektrolitów zanieczyszczonych manganem, w trakcie której na elektrodzie osadza się mangan, lub tlenek manganu, co prowadzi do „zatrucia” katalizatora i wzrostu potencjału w naczyniu elektrolitycznym. Inną krytyczną sytuacją jest wówczas, gdy w naczyniu elektrolitycznym zostanie wyłączony prąd, lub podłączony prąd przeciwny, co może prowadzić do dramatycznego zniszczenia pokrycia na elektrodzie, które z innych względów całkiem dobrze spełnia swoje zadanie.

Celem wynalazku jest otrzymanie elektrody z pasywującego się metalu o powierzchni elektrokatalitycznej, której wytwarzanie nie jest drogie, oznaczającej się niskim nad napięciem tlenu, odpornej na wyłączenie prądu w naczyniu elektrolitycznym oraz nie podłączenie przeciwnego prądu i dodatkowo mającej znakomitą odporność na wpływ osadzenia manganu, dwutlenku manganu. Natomiast przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania takiej elektrody.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania elektrod przeznaczonych do stosowania w procesach elektrolitycznych mających podłoże ze zdolnego do pasywacji metalu z czynną elektrokatalityczną powierzchnią zewnętrzną wytworzoną jako integralna warstewka powierzchniowa na podłożu ze zdolnego do pasywacji metalu zawierająca jako katalizator metal z grupy platyny lub jego związek. Zgodnie z wynalazkiem na powierzchnię podłoża z metalu zdolnego do pasywacji nakłada się co najmniej jedną warstwę roztworu zawierającego co najmniej jeden podlegający rozkładowi w podwyższonej temperaturze związek metalu z grupy platyny, suszy się i wygrzewa każdą nałożoną warstwę, aby rozłożyć związek lub związki. Roztwór ten zawiera czynnik oddziaływujący na podłoże ze zdolnego do pasywacji metalu, korzystnie HCl, HBr, HJ lub HF lub in-

ne związki, przekształcające metal podłoża w formę jonową. Przy tym stężenie wymienionego czynnika i związku lub związków metalu z grupy platyny w roztworze oraz liczba nałożonych warstw są takie, że w trakcie wygrzewania każdej warstwy zawierającej co najmniej jeden elektrokatalizator powstaje przez rozłożenie związku, ten elektrokatalizator zostaje całkowicie wchłonięty przez powierzchniową warstwę związku metalu zdolnego do pasywacji utworzoną na podłożu.

Na podłożu elektrody w kształcie blachy nakłada się warstwy roztworu, z których każda zawiera do 0,2 g/m², w przeliczeniu na metal, irydu, rodru i/lub związku rutenu, na projektowane pole powierzchni podłoża elektrody.

Korzystnym jest, gdy stosuje się roztwór zawierający związki (a) irydu i/lub rodru oraz (b) rutenu w stosunku wagowym w przeliczeniu na metal (a) : (b) od 4 : 1 do 1 : 4.

Nakłada się przy tym od 2 do 5 warstw roztworu i po każdym nałożeniu warstwy elektrodę wygrzewa się w temperaturze od około 400°C do około 600°C przez około 5 do 15 minut, przy czym ostatnią warstwę można wygrzewać przez dłuższy czas.

Korzystnym jest również, gdy stosuje się ostatnią warstwę powierzchniową zawierającą do 0,5 g/m² elektrokatalizatora w przeliczeniu na metal, na projektowane pole powierzchni podłoża elektrody. Korzystnym jest poza tym, gdy stosuje się roztwór zawierający wymieniony czynnik i wymieniony związek metalu z grupy platyny w stosunku molowym od 1 : 1 do 100 : 1. Zachowuje się przy tym stosunek molowy ograniczony w zakresie 3 : 1 do 30 : 1.

Korzystnym jest, gdy używa się podłoża elektrody z materiału ziarnistego. Etap suszenia przeprowadza się w przynajmniej dwóch oddzielnych stadiach. Korzystnym jest oprócz tego, gdy wprowadza się dalszy etap nakładania na przewodzący nośnik powierzchniowo aktywowanych cząstek metalu zdolnego do pasywacji.

Korzystnym jest, gdy wygrzewanie przeprowadza się w powietrzu. Korzystnym jest również, gdy wygrzewanie przeprowadza się w atmosferze nieutleniającej, zawierającej węgiel, azot, wodór lub bor.

W przeciwieństwie do znanych pokryć elektrodowych otrzymanych przez termiczny rozkład kolejno nakładanych warstw odpowiedniej farby, elektrokatalizator metalu grupy platyny jest całkowicie zawarty w powierzchni warstwy podłoża, podczas gdy w znanych elektrodach pokrycie składa się z kilku oddzielnych warstw substancji i elektrokatalizacyjnej nałożonych jedna na drugą i na wierzchu podłoża metalu zdolnego do pasywacji jest bardzo cienka warstewka powierzchniowych tlenków.

Właściwości związku metalu zdolnego do pasywacji w integralnej warstwie powierzchniowej zależą oczywiście od atmosfery stosowanej w etapie wygrzewania. Korzystnie jest przeprowadzać wygrzewanie w powietrzu i w tym przypadku warstewka składa się z tlenków metalu zdolnego

do pasywacji zawierających metal z grupy platyny i/lub jego tlenki możliwie w postaci tlenków mieszanych. W podobny sposób wygrzewanie w atmosferze wodoru w temperaturze około 250°C do 500°C, a najczęściej około 400°C, prowadzi do tworzenia warstewki wodoru metalu zdolnego do pasywacji, bez powodowania kruchości wodorowej podłoża. Warstewkę z borów, azotków i węglików metalu zdolnego do pasywacji można wytworzyć przez wygrzewanie w atmosferach zawierających bor, azot i węgiel, np. azotki można wytworzyć przez wygrzewanie w suchej atmosferze chlorku amonowego w temperaturach od 350°C do 450°C, lub w suchym amoniaku w temperaturach od około 400°C do 600°C, N amoniaku, wytwarzanie azotków w niższych temperaturach w zakresie około 400—600°C jest szczególnie korzystne w przypadku podłoża ze stopów, takich jak tytan, zawierający około 0,5 procenta molibdenu lub około 6 procent chromu lub wanadu. Węgliki można wytworzyć przez wygrzewanie w niektórych atmosferach organicznych lub w tlenku węgla, w temperaturze około 700—1000°C, lub w atmosferze zawierającej bardzo drobno sproszkowany węgiel. Jest również możliwe wytworzenie mieszanych lub kompleksowych związków metalu zdolnego do pasywacji, np. tlenochlorku tytanu. W przypadku stosowania atmosfer nieutleniających związek metalu grupy platyny przekształca się w metal zawarty w związku metalu zdolnego do pasywacji możliwie w postaci związku międzymetalicznego pomiędzy metalem grupy platyny, a metalem zdolnym do pasywacji.

W elektrodach według wynalazku powierzchnia warstwa wytworzona z metalu podłoża zdolnego do pasywacji zawiera jeden lub więcej elektrokatalizatorów z grupy platyny, korzystnie irydu, rodru, palladu i/lub rutenu w postaci metalicznej, lub w postaci związku, zarzyczej tlenku lub częściowo utlenionego związku, który może być zawarty w powierzchniowej warstwie w postaci mieszaniny, metalu zdolnego do pasywacji — tlenki metali z grupy platyny, w przypadku przeprowadzania wygrzewania w powietrzu lub w atmosferze utleniającej, możliwie w ilościach jedynie do około 0,5 g/m² w przeliczeniu na metal na projektowane pole powierzchni podłoża elektrody, chociaż mogą być również stosowane większe ilości.

Sposób wytwarzania obejmuje zastosowanie bardzo rozcieńczonych farb kwasowych, to jest takich, które zawierają niewielkie ilości związku metalu z grupy platyny zdolnego do rozkładu termicznego, który w trakcie rozkładu i równoczesnego powstawania warstewki powierzchniowej związku metalu zdolnego do pasywacji jest całkowicie absorbowany przez tę warstwę powierzchniową. Ta rozcieńczona farba zawiera zwykle około 1—15 g/litr irydu, rodru, palladu i/lub rutenu (w postaci metalicznej).

Stosowana farba zawiera zazwyczaj rozpuszczalnik, taki jak alkohol izopropylowy lub ewentualnie wodny rozpuszczalnik, kwas (korzystnie HCl, HBr, HI lub HF) lub inny czynnik (np. NaF), któ-

ry atakuje metal zdolny do pasywacji i przeprowadza metal podłoża w jony przekształcające się w związek metalu zdolnego do pasywacji w trakcie późniejszego etapu wygrzewania, oraz jedną lub więcej zdolnych do termicznego rozkładu soli irydu, rodu, palladu i/lub rutenu. Zazwyczaj ten roztwór jest przynajmniej pięciokrotnie bardziej rozcieńczony, a korzystnie około dziesięciokrotnie lub więcej, bardziej rozcieńczony, (w stosunku do zawartości metalu szlachetnego) od odpowiednich roztworów farb dotychczas stosowanych przy „tradycyjnym” wytwarzaniu pokryć tlenkami elektrokatalitycznymi. Znaczy to, że ilość metalu z grupy platyny, takiego jak rod i/lub ruten jest zmniejszona do 1/5 lub 1/10 lub nawet 1/100 dla takich samych ilości rozpuszczalnika i kwasu.

Działanie kwasu lub innego czynnika atakującego lub powodującego rozpuszczanie metalu zdolnego do pasywacji, oraz wywołującego powstawanie powierzchniowej warstewki w trakcie późniejszego etapu wygrzewania, jest bardzo istotne. Bez dostatecznej ilości czynnika wywołującego ten efekt wytwarzanie powierzchniowej warstewki tlenków metalu zdolnego do pasywacji jest zasadniczo utrudnione lub zahamowane.

Stwierdzono, że określoną ilość tlenku metalu zdolnego do pasywacji powstaje w wyniku nałożenia jednego pokrycia danej mieszaniny rozpuszczalnik/kwas na podłoże metalu zdolnego do pasywacji, po uprzednim oczyszczeniu i wytrawieniu, a następnie wysuszeniu w celu odparowania rozpuszczalnika i wygrzaniu w powietrzu. Takie postępowanie można kilkakrotnie powtarzać (zazwyczaj cztery do dziesięciu razy przy nakładaniu na podłoże tytanowe 4 ml HCl w 60 ml alkoholu izopropylowego i wygrzewaniu przez 10 minut w temperaturze 500°C w powietrzu), dopóki wzrost tlenku metalu zdolnego do pasywacji w trakcie kolejnego powtarzania tych czynności nie zostanie zahamowany. Pierwsza warstwa integralnej warstewki powierzchniowej tlenków jest względnie porowata. Pozwala to na przenikanie przez pory warstwy powstałej po pierwszej operacji farby kwasowej w trakcie etapu suszenia, tak, że kwas atakuje niżej leżący metal zdolny do pasywacji. Tak wytworzone jony zdolnego do pasywacji metalu podłoża w trakcie następnego etapu wygrzewania przekształcają się w tlenki częściowo pozostające w porach pierwszej warstwy. Porowatość otrzymanej warstwy tlenków zmniejsza się po każdym cyklu pokrywania do chwili, gdy metal zdolny do pasywacji z podłoża nie może być już więcej przekształcony w tlenek. W ten sposób przez nałożenie określonej liczby pokryć kwasowej farby oraz suszenie i wygrzewanie powstaje maksymalnie stabilna, względnie gęsto upakowana i nieprzepuszczalna warstewka tlenku metalu zdolnego do pasywacji. Podobne rozważania można przeprowadzić przy wytwarzaniu węglików, azotków, borków i wodorków w odpowiednich atmosferach.

Przy wytwarzaniu elektrod sposobem według wynalazku, każde pokrycie farbą zawiera tak ma-

łe ilości związku metalu z grupy platyny, że powstający w trakcie termicznego rozkładu elektrokatalizator jest całkowicie zawarty w powstającej każdorazowo integralnej warstewce powierzchniowej. Każde nałożone pokrycie farbą zawiera około 0,2 g/m² irydu, rodu, palladu i/lub rutenu na projektowane pole powierzchni podłoża, a zazwyczaj znacznie mniej. Nakładanie kolejnych warstw rozcieńczonej farby przerywa się po nałożeniu takiej ilości pokryć, po której dalszy wzrost warstewki powierzchniowej na zdolnym do pasywacji metalu jest zahamowany. Dla danego podłoża, rozpuszczalnika/kwasu i substancji elektrokatalitycznej można łatwo określić najkorzystniejszą ilość czynnika elektrokatalitycznego w farbie, oraz najkorzystniejszą ilość pokryć. Zazwyczaj czynnikiem atakującym podłoże metalu zdolnego do pasywacji jest kwas solny, a molowy stosunek ilości czynnika do związku irydu, rodu, palladu i/lub rutenu w roztworze farby wynosi od 1:1 do 100:1, korzystnie pomiędzy 3:1 a 30:1. W wielu przypadkach stosuje się dwie do dziesięciu warstw bardzo rozcieńczonej farby, susząc i wygrzewając przez 5 do 15 minut, z wyjątkiem ostatniej warstwy, którą można wygrzewać przez dłuższy czas, kilka godzin lub dni w temperaturze 450–600°C w powietrzu lub w atmosferze redukującej (np. amoniak/wodór).

Oglądane gołym okiem, lub pod mikroskopem, elektrody wytworzone w ten sposób na trawionym lub nietrawionym podłożu tytanowym i wygrzewane w powietrzu, mają zazwyczaj taki sam charakterystyczny wygląd, jak warstewki tlenku tytanu wytworzone w ten sam sposób, a nie zawierające metalu z grupy platyny jako katalizatora. Mają one „interferencyjne” barwy, jasno niebieską, żółtą i/lub fioletową. Tak więc zamiast nakładania konwencjonalnego pokrycia tlenków metalu z grupy platyny, lub mieszanych kryształów wspólnie osadzonych tlenków na podłożu i na bardzo cienką warstewkę tlenków na jego powierzchni, w celu wytworzenia pokrycia o charakterystycznym wyglądzie „spekanego błota”, sposób według wynalazku można bardziej trafnie opisać, jako taką obróbkę powierzchniową podłoża z metalu zdolnego do pasywacji, w wyniku której elektrokatalityczna substancja zawiera się w integralnej warstewce tlenków wytworzonej na podłożu, a nie tworzy oddzielnego pokrycia. Stwierdzono, że w przypadku, gdy podłoże tytanowe wygrzewa się w powietrzu, warstewka powierzchniowych tlenków składa się głównie z dwutlenku tytanu w postaci rutylu. Prawdopodobnie tworzenie rutylu w temperaturze około 400–500° jest katalizowane przez metal grupy platyny zawarty w rozcieńczonych farbách.

Elektrody wytworzone sposobem według wynalazku różnią się od wymienionych wcześniej elektrod stopowych znanych z brytyjskiego opisu patentowego nr 1 463 553 nie tylko obróbką powierzchni zawierającej zazwyczaj wielokrotnie mniej metalu z grupy platyny (tj. irydu, rodu, palladu i/lub rutenu), niż odpowiednie pokrycie wstępnie aktywowanych powierzchni, lecz rów-

niez tym, że elektrokatalizator, tj. metal szlachetny, zwiarty jest jedynie w warstwie powierzchniowej wytworzonej na metalu zdolnym do pasywacji. Tak więc, elektrody są mniej kosztowne, a sposób wytwarzania jest prostszy i bardziej odtwarzalny. Jednakże trzeba zaznaczyć, że elektrody ze stopów takich jak Ti-Ni, Ti-Co, Ti-Cu i Ti-Fe podane w tym opisie można, dla większej wygody, aktywować powierzchniowo sposobem według niniejszego wynalazku.

Podczas gdy stwierdzono, że w konwencjonalnych pokryciach korzystne jest wspólne osadzanie tlenku metalu grupy platyny, oraz tlenku metalu zdolnego do pasywacji z roztworem farby zawierającej odpowiednie związki zdolne do termicznego rozkładu, rozcieńczony roztwór kwasowej farby stosowanej do wytwarzania elektrod sposobem według wynalazku korzystnie zawiera jedynie zdolny do termicznego rozkładu związek metalu z grupy platyny (tj. irydu, rod, rutenu, platyny, palladu i/lub osmu), ponieważ składnik tlenku metalu zdolnego do pasywacji powstaje w trakcie wzrostu warstwy powierzchniowej z podłoża w czasie wygrzewania w powietrzu. Często związki rutenu, platyny, palladu i osmu stosuje się jedynie w połączeniu ze związkami irydu i/lub rod, lecz również można stosować je samodzielnie. Rozcieńczone farby mogą również zawierać małe ilości innych związków, takich jak związki złota, srebra, cyny, chromu, kobaltu, antymonu, molibdenu, żelaza, niklu, manganu, wolframu, wanadu, tytanu, tantal, cyrkonu, niobu, bizmutu, lantanu, telluru, fosforu, boru, berylu, sodu, litu, wapnia, strontu, ołowiu i miedzi, oraz ich mieszaniny.

Jeżeli stosuje się małe ilości związku metalu zdolnego do pasywacji, korzystne jest, aby był to inny metal niż metal zdolny do pasywacji z podłoża, co powoduje domieszkowanie warstwy powierzchniowej. Gdy takie dodatki są zawarte w zestawie rozcieńczonej farby, są to ilości oczywiście porównywalne z małą ilością elektrokatalizatora metalu z grupy platyny, tak że zarówno cała ilość głównego elektrokatalizatora jak i dodatków jest zawarta w warstewce powierzchniowej związku metalu zdolnego do pasywacji. Na wszelki wypadek, całkowita ilość irydu, rod, palladu i/lub rutenu i innych metali jest zazwyczaj mniejsza niż 2 g/m² (w przeliczeniu na projektowane pole powierzchni podłoża elektrody w przypadku, gdy ma ono kształt płyty lub podobny), a równie dobrze może być poniżej 1 g/m², a możliwe również poniżej 0,5 g/m². Te związki metalu grupy platyny, lub związki innego metalu, mogą być zdolne do rozkładu termicznego, ale w żadnym wypadku nie jest konieczne przeprowadzanie całkowitego rozkładu. Na przykład, pokrycie wytworzone z częściowo rozłożonego chlorku irydu zawierające do około 5 procent wagowych pierwotnego chloru wykazują znakomite właściwości.

Podłoże elektrody może być z blachy, z dowolnego metalu zdolnego do pasywacji, ze względu na koszt, korzystne jest stosowanie tytanu. Po-

wierzchniami obrabianymi sposobem według wynalazku mogą być pręty, rury i rozciągnięte siatki z tytanu, lub innego metalu zdolnego do pasywacji, oraz druty i elastycznie sprężyste maty wykonane ze spiralnie zwiniętych, lub plecionych drutów z metalu zdolnego do pasywacji. Można również stosować tytan lub inny metal zdolny do pasywacji nałożony na przewodzący rdzeń. W ten sam sposób można pokrywać roztworem rozcieńczonej farby porowaty spiek tytanowy. Jak to będzie dalej podane, podłoże elektrody może być również w innej, konkretnej postaci, np. jako fragment bryły o dowolnym kształcie, w postaci proszku, granulek, tabletek, włókien i łusek o dowolnym rozmiarze, pokrytych porowatą powłoką galwaniczną z tytanu.

W większości zastosowań, przed obróbką powierzchni podłoże powinno być wytrawione, lecz w pewnych przypadkach podłoże może być po prostu oczyszczone, co daje bardzo gładką, powierzchnię elektrody.

Elektrody wykonane sposobem według wynalazku, zawierające iryd, pallad i/lub rod jako elektrokatalizator na podłożu, posiadają niski potencjał wydzielania tlenu i bardzo dobrze nadają się na anody, na których wydziela się tlen, np. przy elektrolitycznym otrzymywaniu metali ciężkich, takich, jak kobalt w elektrolitach zawierających mangan. Również znakomicie nadają się na anody przy elektrolitycznym wytwarzaniu dwutlenku manganu. Elektrody te można również stosować w procesach, w których występuje odwrotna polaryzacja elektrody. Po katodowej polaryzacji przez 1/2 godziny, niektóre elektrody o pierwotnej barwie jasno niebieskiej zmieniają barwę na szarą, lecz mogą dobrze pracować dalej, zarówno jako anoda jak i jako katoda. Ta zmiana zabarwienia może być powodowana redukcją metalu szlachetnego lub zmianą struktury krystalicznej zestawu warstwy powierzchniowej.

Badane elektrody typu blach, zawierające tak małe ilości jak 0,05 do 0,3 g/m² irydu i/lub tlenku/chlorku rod (w przeliczeniu na metal) nie wykazywały śladów zniszczenia przez wydzielany tlen, w testach trwałości, w czasie kilku miesięcy. Ze względu na minimalną zawartość metalu szlachetnego, zachowanie to jest bardzo korzystne. Znakomite rezultaty otrzymano również ze związkami (a) irydu i/lub rod i (b) rutenu w stosunku wagowych (a):(b) w przeliczeniu na metal od 4:1 do 1:4, a korzystnie około 2:1.

Ogólnie mówiąc, elektrody będące przedmiotem wynalazku są użyteczne w elektrolizie elektrolitów zawierających substancje osadzające się lub dążące do osadzenia na powierzchni przynajmniej jednej elektrody i są usuwane lub zabezpieczane przed osadzaniem na tej powierzchni. Obejmuje to procesy, w których anodowo/katodowo osadzoną substancję usuwa się jako użyteczny produkt. Procesy elektrolityczne w zanieczyszczonych elektrolitach, w których osadzanie prowadzi do zmniejszenia wydajności procesów, a więc się mu zapobiega lub usuwa pokrycie, oraz procesów, w których substancja organiczna lub inna osadzająca się na zanurzonej tytanowej, lub podobnej kon-

strukcji metalicznej, jest elektrolitycznie usuwana z powierzchni lub zabezpieczana przed osadzeniem przez podłączenie tej konstrukcji jako elektrody w ciągły lub przerywany przepływ prądu.

Elektrody będące przedmiotem wynalazku, są więc szczególnie korzystne w elektrolizie elektrolitów zawierających mangan, w której osadzony mangan jest osadzony i usunięty z powierzchni anody, wytworzonej przez warstwę powierzchniową. Konkretnym przykładem tego procesu jest wytwarzanie elektrolitycznego dwutlenku manganu (EMD), gdzie na powierzchniowej warstwie anody powstaje przylegająca warstwa EMD, która jest później usuwana z tej warstwy powierzchniowej. Korzystnie, osadzony EMD usuwa się z warstwy powierzchniowej przez polaryzację katodową, stosując równocześnie uderzenie lub wibrację zgodnie z opisem patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 4 170 527. Korzystnie zestaw elektrod używanych jako katody i anody składa się z katod i anod zdolnych do pasywacji, przy czym kierunek prądu zmienia się okresowo, w celu usunięcia osadzonego EMD, tak że każda warstwa powierzchniowa pracuje raz jako katoda i raz jako anoda. Osadzony EMD można również usuwać mechanicznie, np. przez popularniejszą technikę stosowania uderzeń, rozumie się, że stosowanie tej techniki jest mniej żmudne w przypadku bardzo gładkiej aktywowanej warstwy powierzchniowej anody. Korzystnie osad EMD można osadzać na cienkich, kiętkich blachach tytanowych o powierzchni wytworzonej sposobem według wynalazku, a osad usuwać przez zginanie blach.

Innym przykładem zastosowania elektrod jest elektroliza elektrolitów zawierających śladowe zanieczyszczenia manganem, gdzie osadzony mangan okresowo usuwa się z warstwy powierzchniowej anody. Na przykład, przy wytwarzaniu podchlorynów przez elektrolizę zanieczyszczonej manganem solanki, osadzony mangan można okresowo usuwać z aktywowanej warstwy powierzchniowej, stosując odwrotny kierunek prądu. Korzyścią stosowania aktywowanej warstwy powierzchniowej zamiast stosowania „grubych” elektrokatalitycznych pokryw według opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 4 087 337, jest możliwość stosowania względnie wysokich gęstości odwrotnego prądu, rzędu 500 A/m², lecz zniszczenia aktywowanej warstwy powierzchniowej, a gładka, aktywna warstwa powierzchniowa zapewnia mniejszą przylegalność osadu niż konwencjonalna, „grube” i porowate pokrycie. Tak więc, usuwanie osadu jest ułatwione i warstwa nie zatrzuwa się przez zaskorupianie się osadem.

Jeszcze innym przykładem stosowania elektrod, jest elektrolityczne otrzymywanie metali, np. kobaltu, z elektrolitów zawierających np. kobalt (lub inny metal, taki jak cynk, miedź i ołów) osadza się na katodzie, a z aktywowanej warstwy powierzchniowej anody usuwa się osadzany dwutlenek manganu. Stwierdza się, że ze wzrostem gęstości prądu anodowego, faradajowska wydajność osadzania MnO₂ spada, a osad staje się mniej przylegający. A więc korzystnie jest przeprowa-

dząć ten proces, przy gęstości prądu anodowego 500 do 1000 A/m², tak, aby zasadniczą część osadzanego dwutlenku manganu nie przylegała do warstwy powierzchniowej anody. Korzystnie gęstość prądu anodowego nie powinna być utrzymywana znacznie powyżej 1000 A/m², jako że aktywowane warstwy powierzchniowe z bardzo niską zawartością katalizatora, przy bardzo wysokich gęstościach prądu, npm 2000 A/m² lub więcej, nie pozostają aktywne przez długi okres. W tych procesach większość osadu manganowego nie przylega i odpada od warstwy powierzchniowej anody, a przylegający osad dwutlenku manganu usuwa się od czasu do czasu przez podłączenie odwrotnego prądu lub mechanicznie np. przez szczotkowanie wyjętej z elektrolitu i wysuszonej elektrody.

Innym zastosowaniem elektrod będących przedmiotem wynalazku, jest elektroliza elektrolitów zawierających twarde zanieczyszczenia, która osadzają się i są usuwane z powierzchni katody wytworzonej przez omawianą warstwę powierzchniową. Typowymi twardymi zanieczyszczeniami występującymi w różnych elektrolitach jak wapń i magnez. Takie osady katodowe można usuwać przez polaryzację anodową, możliwie przez odwrócenie prądu pomiędzy anodą i katodą, szczególnie w przypadku, gdy anoda posiada również aktywowaną warstwę powierzchniową wytworzoną sposobem według wynalazku, co powoduje, że jest odporna na odwrotny prąd. Jakkolwiek dla tytanowych anod ze standardowymi, „grubymi” pokryciami nałożonymi w konwencjonalny sposób na podłoże tytanowe z cienką warstwą pasywnych tlenków, możliwe jest stosowanie sposobu podanego w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 4 088 550, w którym naprzeciw anody znajduje się kilka katod, i niektóre są stopniowo podłączane jako anody, w celu usunięcia osadu, podczas gdy inne katody oraz główna anoda pracują normalnie. Korzyścią stosowania elektrod będących przedmiotem wynalazku, jako katody w wymienionym sposobie jest możliwość przyłączenia znacznie wyższej gęstości prądu anodowego w trakcie usuwania osadu, bez obawy wywołania pasywności warstwy lub rozpuszczenia elektrody. Typowymi przykładami takiego zastosowania są chlorowanie basenów kąpielowych, jednostronne generatory podchlorynów, oczyszczalnie ścieków, urządzenia do elektroflotacji, elektrodializy i elektroklęczkowania.

Elektrody będące przedmiotem wynalazku można również stosować przy odzyskiwaniu nałożonych anodowo tlenków metali innych niż dwutlenek manganu, np. otrzymywanie dwutlenku uranu (UO₂) z rozcieńczonych elektrolitów zawierających śladowe ilości uranu, np. wody morskiej. Ponieważ woda morska zawiera również mangan, UO₂ i MnO₂ osadzają się razem i razem można je otrzymać. Osadzanie UO₂ może korzystnie przebiegać w warunkach wydzielania tlenu, w celu uniknięcia rozpuszczania UO₂ przez chlor znakomite w tym celu są anody o warstwie powierzchniowej aktywowanej niewielkimi ilościami rodzaju i/lub irydu, a najkorzystniej rutenu lub

platyny w postaci metalicznej, lub w postaci związków.

Innym zastosowaniem elektrod będących przedmiotem wynalazku, jest zabezpieczenie zanurzonej konstrukcji z metalu zdolnego do pasywacji, przed powierzchniowym osadzaniem się organicznych, lub innych substancji, przez nadanie tej konstrukcji przewodnictwa elektrycznego oraz powierzchniowej warstewki elektrokatalitycznej oraz podłączenie jej, jako elektrody i przepuszczanie prądu w sposób ciągły lub przerywany.

Taką konstrukcją może być, na przykład tytanowy wymiennik ciepła zanurzony w słonej wodzie, gdzie zanieczyszczenia biologiczne stanowią poważny problem, lub wyparka tytanowa zanurzona w słonej, lub niesłonej wodzie, gdzie twardość wody stanowi poważny problem. Na konstrukcjach tych, na początku, wytwarza się aktywowaną warstewkę powierzchniową przez nałożenie rozcieńczonej farby i wygrzewanie, np. w powietrzu w sposób poprzednio opisany, a następnie podłącza jako anodę i przepuszcza się prąd powodując wydzielenie chloru i/lub tlenu na warstewce powierzchniowej. Zazwyczaj do osiągnięcia odpowiedniego efektu zabezpieczającego wystarczająca jest bardzo niska gęstość prądu 10 A/m^2 . Prąd ten można przepuszczać w sposób ciągły, lub przerywany. W celu uniknięcia osadzania się kamienia na stosowanych powierzchniach katodowych, od czasu do czasu zmienia się kierunek polaryzacji konstrukcji i jej warstewki powierzchniowej.

Dla pewnych układów konstrukcji takich jak współosiowe rury tytanowe, korzystne jest stosowanie jako katody i anody różnych części konstrukcji posiadających aktywowane warstewki powierzchniowe i okresowe odwracanie kierunku prądu. W innych przypadkach korzystne jest stosowanie pomocniczych katod z metalu zdolnego do pasywacji z aktywowaną warstewką powierzchniową.

Jeszcze innym zastosowaniem elektrod będących przedmiotem wynalazku jest zabezpieczenie wymuszonym prądem katodowym w układzie zabezpieczania kadłubów, mostów, platform wiertniczych przy wydobywaniu ropy naftowej z morza, pirsów itp. przed korozją, przez przepuszczanie prądu między nimi a anodą o podłożu z metalu zdolnego do pasywacji i aktywowaną warstewką powierzchniową. Korzyścią nad tytanowymi elektrodami pokrytymi platyną, stosowanymi dotychczas w tym celu, jest wytworzenie aktywowanej warstewki powierzchniowej na dużych powierzchniach, przy bardzo umiarkowanym koszcie, co pozwala na zabezpieczenie konstrukcji o dużych wymiarach i skomplikowanym kształcie. Co więcej, zaktywowana warstewka powierzchniowa jest bardzo odporna na zniszczenia mechaniczne, ponieważ w odróżnieniu od pokryć platynowych, warstewka powierzchniowa nie odpada w postaci włókien lub łusek przy bardzo silnym zdzieraniu i rozrywaniu.

Ponadto dobrze wiadomo, że tytan nie jest odpowiednim materiałem dla wszystkich przypadków ochrony katodowej i czasami musi być zastę-

powany przez droższy tantal, posiadający wyższy potencjał przebicia; stosowanie aktywowanej warstewki powierzchniowej na dużych powierzchniach tytanowych, powoduje osiągnięcie wyższego potencjału przebicia, co pozwala na stosowanie tytanu jako anody przy ochronie katodowej tam gdzie uprzednio było to niebezpieczne.

Oprócz różnych zastosowań opisanych powyżej, opisane elektrody są użyteczne w różnych procesach, szczególnie przy „niskich” gęstościach prądu, nie przekraczających około 1 kA/m^2 , gdzie korzystne są tanie elektrody (w porównaniu do konwencjonalnych pokrytych elektrod, zawierających kilka gramów metalu szlachetnego na m^2) i gdzie korzystne są specjalne właściwości gładkiej lub trawionej warstwy powierzchniowej. Na przykład, elektrody te są bardzo odpowiednie do pracy z prądem zmiennym, np. przy emulsyjnym rozdrabnianiu w trakcie wiercenia. Można je również stosować jako odwracalne elektrody przy elektroflotacji, np. przy rozdzielaniu oleju i wody. W niektórych procesach, elektrody te można również używać jako katody, ponieważ aktywowane warstwy powierzchniowe zabezpieczają zdolne do pasywacji podłoże przed kruchością wodorową, można je również stosować jako elektrody bipolarne. Ponadto elektrody te można wielokrotnie zginać bez zniszczenia warstewki powierzchniowej, w przeciwieństwie do konwencjonalnych elektrod z oddzielnym pokryciem zewnętrznym, gdzie naprężenia pomiędzy pokryciem i podłożem powodują zniszczenie pokrycia w trakcie zginania elektrody.

Inny aspekt wynalazku obejmuje elektrody znajdujące zastosowanie w procesach elektrodowych, w których biorą udział cząsteczki zdolnego do pasywacji metalu, z których każda posiada integralną elektrokatalityczną i przewodzącą elektrycznie warstewkę powierzchniową związaną z metalu zdolnego do pasywacji, zazwyczaj tlenku, zawierającą metal grupy platyny jako elektrokatalizator. Taką integralną warstewkę powierzchniową otrzymuje się przez nałożenie na cząsteczki metalu zdolnego do pasywacji przynajmniej jednej warstwy roztworu, zawierającego przynajmniej jeden, zdolny do termicznego rozkładu związek metalu z grupy platyny, wysuszenie i wygrzanie każdej nałożonej warstwy, w celu rozłożenia związku(ów), przy czym nakładany roztwór zawiera czynnik atakujący powierzchnię cząsteczek metalu zdolnego do pasywacji i przeprowadza metal z powierzchni w formę jonową, która przekształca się w tlenek (lub inny związek) metalu zdolnego do pasywacji w trakcie etapu wygrzewania, a stężenie wymienionego czynnika i związku(ów) metalu grupy platyny i ilość nałożonych warstw jest taka, że w trakcie wygrzewania każdej warstwy, zawartej w niej przynajmniej jeden rozłożony elektrokatalizator jest całkowicie zawarty w warstewce powierzchniowej, wytworzonej na cząsteczce.

Innymi słowami, cząsteczki metalu zdolnego do pasywacji aktywuje się powierzchniowo tak, jak to opisano w stosunku do elektrod, o podłożu w kształcie blachy, lub innej, nierozdrobnionej formy. Korzystnie jest nakładać roztwór nie przez malowanie, lecz przez zanurzanie cząsteczek w roztwo-

rze. Skład roztworu i warunki wygrzewania są podobne do opisanych poprzednio dla elektrod o podłożu w kształcie blachy. Jednakże w etapie suszenia cząsteczek, korzystne jest stosowanie dwuetapowego suszenia, na przykład 15 minut w temperaturze 50–70°C, oraz w temperaturze 140–180°C w celu zapewnienia całkowitego odparowania rozpuszczalnika. W przypadku przygotowywania dużej ilości proszku, etap suszenia należy ogólnie wydłużyć.

Stwierdzono również, że jednokrotnie nałożenie roztworu farby, w przypadku rozdrobnionego metalu zdolnego do pasywacji, daje doskonałe wyniki i nie jest korzystne dalsze rozbudowywanie warstewki, przez nakładanie dalszych warstw.

Cząsteczki powierzchniowo aktywowanego metalu zdolnego do pasywacji mogą zawierać się w różnych typach elektrod, takich jak elektrody, w których cząsteczki związane są z zasilaczem prądu, takim jak cząsteczkowe elektrody złoża fluidalnego, elektrody cyrkulującej zawiesiny i elektrody zawierające przewodzący nośnik, taki jak blachy, rury, pręty lub siatki, do których zamocowane są cząsteczki o aktywowanej powierzchni. Aktywowany powierzchniowo proszek moż-

przewodzący nośnik, elektrochemicznie nieaktywny przy zredukowanym potencjale anody. Podłożu ołowiu, lub stopu ołowiu jest więc efektywnie zabezpieczane przez aktywowane cząsteczki, tak że zanieczyszczanie elektrolitu i pokrycia katodowego jest w znacznym stopniu zmniejszone. Tak więc, jeśli powstanie dendrytów na katodzie powoduje krótkie spięcia z anodą, powodując usuwanie obszarów aktywowanego proszku i wypalając otwory w podłożu, nie ma to poważniejszych konsekwencji, ponieważ nie zniszczona część pokrycia anody dalej pracuje przy zmniejszonym potencjale półogniwa i zniszczona, niepokryta część podłoża nie przewodzi prądu do elektrolitu i nie powoduje znacznej korozji.

Różne metale zdolne do pasywacji w postaci cząsteczek korzystnie o rozmiarach odpowiadających 20–200 mesh ASTM, można aktywować powierzchniowo w sposób opisany przy włączaniu w elektrody. Sproszkowane metale zdolne do pasywacji, a w szczególności gąbczasty proszek tytanowy i proszek cyrkonowy, są znacznie mniej kosztowne od litych metali, a więc otrzymane elektrody są względnie tańsze, szczególnie, że w specjalnym procesie aktywacji powierzchniowej są

Tabela 1

Substancja pokrywająca	RhCl ₃		IrCl ₃		RhCl ₃ —IrCl ₃	
	czyszczenie	trawienie	czyszczenie	trawienie	czyszczenie	trawienie
Początkowe napięcie naczyń elektrolitycznego (V)	2,19	2,10	2,14	2,37	2,14	2,25
Czas życia (godziny)	250	200	50	720	niemierzono	815

na nanosić na przewodzący nośnik mechanicznie, np. przez wbijanie młotkiem, bądź też nakładanie ciśnieniowo na walcarkach (możliwie z ogrzewaniem, w zależności od substancji nośnika), przez rozpylanie plazmowe lub z zastosowaniem spoiwa, takiego jak PTEE lub TiO₂. Aktywowane cząsteczki można również współosadzać na przewodzącym nośniku, w postaci okluzji w metalu lub warstwie pokrywającej tlenku metalu, stosując na przykład bezprądowe lub prądowe metody pokrywania, opisane w opisie patentowym RFN nr 2 652 152.

Powierzchniowo aktywowane cząsteczki można na przykład osadzać na powierzchni ołowiu, lub stopów ołowiu, takich jak Pb-Ag, Pb-Ca lub Pb-Sb, na przykład przez młotkowanie, gorące lub zimne prasowanie lub rozpylanie plazmowe, w celu utrzymania anody odpowiedniej elektrolitycznego otrzymywania metali z kwaśnych roztworów, i która może korzystnie zastąpić anody z ołowiu lub stopu ołowiu, konwencjonalnie stosowane w elektrolitycznym otrzymywaniu metali. Stwierdzono, że aktywowane cząsteczki zmniejszają nadnapięcie wydzielania tlenu na anodach do tego stopnia, że znajdujące się pod spodem podłożu z ołowiu, lub stopu ołowiu, zachowuje się jak

zużywane bardzo małe ilości elektrokatalizatorów metali grupy platyny.

Wynalazek ten jest dalej zilustrowany następującymi przykładami.

Przykład I. Próbkę o wymiarach 7,5 × 2 cm tytanu dostępnego w handlu pod nazwą „Contimet 30” odtłuszczone i wytrawiono przez 1/2 godziny w 10 procentowym, wodnym roztworze kwasu szczawowego w temperaturze 85–95°C. Następnie przy pomocy pędzla, na obie strony próbek, nałożono cienkie pokrycia roztworu farby składającego się z 6 ml p-propanolu, 0,4 ml HCl (stężonego) i 0,1 g irydu i/lub chlorku rod. Następnie próbki wysuszono i wygrzano w powietrzu w temperaturze 500°C przez 10 minut, po każdym z trzech pierwszych pokryć, i przez 30 minut, po ostatnim pokryciu.

Kilka innych próbek poddano takiej samej obróbce powierzchniowej z tą różnicą, że obróbkę trawieniem zastąpiono obróbką oczyszczającą, obejmującą elektrochemiczne odtłuszczenie w roztworze szkła wodnego, następujące po czyszczeniu ultradźwiękami w mieszaninie 1:1 wagowo acetonu i CCl₄. Pary tych czyszczonych i trawionych próbek testowano jako elektrody w 5 procentowym kwasie siarkowym w temperaturze po-

kojowej. Elektrody były oddalone o około 2 cm. Przyłożony prąd wynosił 500 A/m², a polaryzację elektrod zmieniano co 1/2 godziny. Zmierzone napięcie naczynia elektrodowego i czas potrzebny do osiągnięcia napięcia w naczyniu elektrodowym 3 V w tablicy 1 podano jako czas życia.

Jedna trawiona próbka o powierzchni przygotowanej farbą zawierającą IrCl₃, działała w sposób ciągły przy odwrotnym kierunku prądu przez 2 miesiące. Bez odwrotnego prądu anody pracowały przez wiele miesięcy bez zniszczenia. W trakcie tych testów odwrotnego prądu stwierdzono, że początkowo jasno niebieska barwa elektrod, po podłączeniu jako katody przez 1/2 godziny, staje się matowo metalicznie szara. Elektrody zachowały tą szarą barwę również po silnej obróbce termicznej.

Przykład II. „Oczyszczane” elektrody z przykładu I testowano na wytwarzanie MnO₂ w 2 molowym roztworze siarczanu manganu, zawierającym 1/4 molowy H₂SO₄ w temperaturze 90–95°C przy gęstości prądu 250 A/m². Elektrody posiadały bardzo gładko obróbką powierzchnię, na której osadzał się MnO₂, gdy elektrody podłączone były jako anody. Osad MnO₂ łatwo usuwano przez odwrócenie polaryzacji po 30 minutach lub 1 godzinie. Przy wytwarzaniu MnO₂ najlepsze wyniki otrzymano na „czyszczonych” elektrodach z nałożonym roztworem farby według przykładu I zawierającym 0,05 g IrCl₃ · H₂O i 0,05 g RuCl₃ · H₂O i wygrzanym jak w przykładzie I, lecz w atmosferze redukującej (mieszanina NH₃ i propanu) z końcową obróbką termiczną przez 72 godziny w temperaturze 500°C w powietrzu. Znakomite wyniki otrzymano również, gdy farba zawierała 0,1 g palladu, rodru, irydu lub chlorku rutenu samych, lub w różnych mieszaninach.

Przykład III. Próbkę tytanową (a) odtłuszczono, przemyto wodą i wysuszono oraz (b) wytrawiono, następnie, analogicznie jak w przykładzie I obróbką powierzchnię roztworem farby zawierającym 0,1 g chlorku rodru (a) i (b) chlorku irydu. Zważono ilość farby nałożonej na każdą próbkę i przeleżono na ilość katalizatora nałożonego na powierzchnię obrabianych elektrod. Po nałożeniu czterech pokryć, wynosiła ona (a) 0,2 g/m² Rh, jako metal i (b) 0,33 g/m² Ir jako metal. Elektrody te badano jako anody, przy elektrolitycznym otrzymywaniu kobaltu z elektrolitu zawierającego 31,2 g/litr Co i 1,2 g/litr Mn w temperaturze 60°C, stosując katody ze stali nierdzewnej.

Dla anody (a) początkowy potencjał naczynia elektrolitycznego przy przepływie prądu o gęstości 200 A/m² wynosił 2,5 V, dla porównania standardowe anody „Luilu” w tych samych warunkach wykazują początkowy potencjał naczynia elektrolitycznego 5,4 V. Przy utrzymywaniu wartości pH około 1,5, wydajność osadzania kobaltu na katodzie była zbliżona do 100 procent. Wydajność osadzania MnO₂ na anodzie zależała od gęstości prądu anodowego i była najwyższa przy gęstościach prądu poniżej 300 A/m². Osad MnO₂ przylegał luźno i był łatwy do usunięcia przez odwrot-

ną polaryzację, lub przez zeszkrobanie, po wyjęciu anody z roztworu i jej wysuszeniu.

Anoda (b) posiadała niższy niż 3 V potencjał początkowy przy przepływie prądu o gęstości 300 A/m² (dla odpowiedniego pokrycia nałożonego na czyszczoną, lecz nie trawioną próbkę, początkowe napięcie naczynia elektrodowego było o 50 mV wyższe). Przeprowadzono elektrolizę w czasie 8 godzin, następnie anodę usunięto z elektrolitu, wysuszono w powietrzu w temperaturze pokojowej i zeszkotkowano osad MnO₂, pozostałe ślady usunięto w gorącym, 10 procentowym kwasie siarkowym/szczawowym. Proces elektrolizy powtarzano dziesięciokrotnie i nie zaobserwowano zmiany nadnapięcia wydzielania tlenu. Katodowa wydajność była zbliżona do 100 procent kobaltu przy wartości pH utrzymywanej powyżej 1,5 przez dodatek węgla sodowego.

Przy próbkach czyszczonych i nie trawionych, obrabiane powierzchnie są tak gładkie, że osad MnO₂ bardzo słabo przyeja i może częściowo odpadać w trakcie elektrolizy. Przy względnie wysokiej częstotliwości prądu (np. około 1000 A/m²) osadza się mniej MnO₂ i praktycznie cały ten osad odpada automatycznie, co praktycznie pozwala na prowadzenie procesu w sposób ciągły, tak że częste przerywanie procesu i usuwanie osadu z anody nie jest konieczne. W rzeczywistości obserwowano spadek faradajowskiej wydajności osadzania Mn na anodzie do 10 i do 5 procent, a następnie do 2–3 procent przy wzroście gęstości prądu od 300 A/m² do 600 A/m² i 1000 A/m².

Przykład IV. Powtórzono przykład I z farbami zawierającymi IrCl₃ i RhCl₃, lecz zmieniając temperaturę wygrzewania od 400°C do 600°C. Następnie badano czas życia elektrod przy przepływie odwrotnego prądu, tak jak w przykładzie II. Dla elektrod o powierzchni obrabianej IrCl₃, najkorzystniejszy czas życia w warunkach odwrotnego prądu (1 miesiąc) występował przy wygrzewaniu w temperaturze 500°C; dla elektrod obrabianych RhCl₃, najkorzystniejszy czas życia (10 dni) występował przy wygrzewaniu w temperaturze 550°C. Ten czas życia można znacznie wydłużyć przez wydłużenie czasu wygrzewania po ostatniej obróbce. Oczywiście czas życia elektrody stosowanej jedynie jako anoda lub jako katoda, bez odwrotnego prądu, jest znacznie dłuższy. Elektrody zawierające 0,3 g/m² Ir i/lub Rh (jako metal) działały jako anody w 150 g/litr kwasu siarkowego przez 11 miesięcy bez śladu zużycia.

Przykład V. Powtórzono przykład I z farbą zawierającą IrCl₃, zmieniając ilość nałożonych pokryć od 1 do 8. Wygrzewanie po każdym pokryciu, również pierwszym, prowadzone przez 10 minut w temperaturze 500°C. Następnie badano czas życia elektrod w warunkach odwrotnego prądu, tak jak w przykładzie I i najkorzystniejszy czas życia, 1 miesiąc, osiągnięto dla elektrody z czterokrotnym pokryciem. Również w tym przypadku czas życia można przedłużyć przez wydłużenie czasu ostatniego wygrzewania.

Przykład VI. Próbkę tytanową odtłuszczono, przemyto wodą, wysuszono, wytrawiono, a następ-

nie obrobiono powierzchnię tak, jak w przykładzie I, roztworem farby zawierającej chlorki irydu i rutenu w wagowym stosunku 2:1 (jako metal). Obróbkę powtórzono czterokrotnie aż wytworzona warstwa tytanu zawierała 0,2 g/m² Ir i 0,1 g/m² Ru, oba w przeliczeniu na metal. Obróbkę termiczną przeprowadzono w temperaturze 400°C przez 10 minut, po każdym nałożonym pokryciu i przez 72 godziny po ostatnim pokryciu.

Elektrody badano jako anody wydzielające tlen w 1,5 molowym kwasie siarkowym. Potencjał półogniwa wydzielania tlenu wynosił 1,6 V przy gęstości prądu 500 A/m² i 1,8 V przy 2 kA/m², dla porównania, standardowe dostępne w handlu elektrody o pokryciu dwutlenku ołowiu na tytanie mają odpowiednio 2,15 V i 2,36 V.

Przykład VII. Elektrody wytworzone tak jak w przykładzie VI, lecz których powierzchnię obrabiano w temperaturze 480°C farbą z chlorku irydu do otrzymania 0,3 g/m² irydu (jako metalu), badano jako anody wydzielające tlen w procesie elektrolitycznego otrzymywania miedzi z elektrolitu zawierającego 150 g/litr H₂SO₄ i 200 g/litr CuSO₄ · 5 H₂O w temperaturze 35°C. Stosowano katodę miedzianą. Zarówno katoda, jak i anoda miały powierzchnię 20 cm² i były oddalone o 3 cm. Napięcie naczynia elektrolitycznego zmieniano od 1,5 V przy gęstości prądu 100 A/m² do 2,15 V przy gęstości prądu 1000 A/m². Otrzymano osad czystej, katodowej miedzi. Anoda nie wykazywała śladów zniszczenia po działaniu przy 500 A/m² przez 6 miesięcy. W tym okresie katodę kilkakrotnie wyjmowano w celu usunięcia osadzonej miedzi pozostawiając anodę w elektrolicie. Nie stwierdzono, aby to okresowe przerywanie prądu miało niekorzystny wpływ na anodę.

Przykład VIII. Wytworzono elektrody w podobny sposób, jak w przykładzie I, lecz stosując rozcieńczone farby zawierające chlorki różnych metali grupy platyny, takich jak pallad, platyna i ruten, oraz poprzednio opisane chlorki rodru i irydu. Elektrody zawierające Rh i/lub Ir zachowywały się znakomicie przy badaniu czasu życia jako anody wydzielające tlen. Inne elektrody były korzystne w innych zastosowaniach, szczególnie elektrody zawierające Ru przy elektrolizie chlorków w warunkach niewydzielania się tlenu.

Przykład IX. Serię elektrod tytanowych o wymiarach około 175 × 50 × 0,5 mm odtłuszczono, przemyto wodą, wysuszono, wytrawiono, a następnie obustronnie obrobiono powierzchnię sposobem opisanym w przykładzie I do osiągnięcia powierzchniowych warstewek tlenku zawierających około 0,2 g/m² Ru i 0,1 g/m² Ir. Elektrody te zamontowano w układzie równoległym z odstępami 2 mm w prostokątnej, rurowej obudowie naczynia elektrolitycznego, a wyjścia elektrod połączono w celu wytworzenia bipolarnego ogniwa. Badano to ogniwo stosując rozcieńczoną solankę NaCl (1 g/litr) zawierającą wywołujące twardość wapń/magnez oraz kilka ppm manganu. Stwierdzono, że niepożądane anodowe/katodowe osady, nie przylegają dobrze do powierzchniowych warstw elektrod i można je łatwo usunąć

przez krótkotrwały przepływ odwrotnego prądu w odpowiednich odstępach czasu. Takie typowe naczynie elektrolityczne działa przy gęstości prądu 500 A/m², przy wytwarzaniu podchlorynów i 200 A/m² przy usuwaniu osadu. Ogniwo badano również w warunkach przerywanego działania bez niekorzystnego wpływu na elektrody.

Przykład X. Elektrody takie jak w przykładzie IX zanurzono w wodzie morskiej zanieczyszczonej, zawierającej morskie żyjątka i podłączono jako anodę przy gęstości prądu 10 A/m² przez kilka godzin dziennie. Stwierdzono, że elektrody te są wolne od zanieczyszczeń powierzchniowych, podczas gdy niepolaryzowany tytan w takich samych warunkach, został pokryty całkowicie powierzchnią, która zmniejszała jego wydajność jako powierzchni wymiany ciepła.

Przykład XI. Odtłuszczone i oczyszczone druty tytanowe o średnicy 2,5 mm przepuszczano pomiędzy rolkami nasiąkniętymi roztworem otrzymanym z 10 ml n-propanolu, 0,5 ml HCl (stężonego) i 0,1 g chlorków platyny i irydu, wysuszono w temperaturze 50–70°C, a następnie w 120°C i przepuszczono przez piec, w którym pozostawały przez 10 minut w temperaturze 500°C w powietrzu. Procedurę tą powtórzono jeszcze trzykrotnie w celu otrzymania powierzchniowej warstewki tlenku zawierającej około 0,2 g/m² platyny i irydu. Odpowiada to mniej niż 2 mg metalu szlachetnego na metr drutu. Obrobione druty zostały następnie luźno zamknięte w perforowanej, giętkiej rurze z obojętnego tworzywa sztucznego o średnicy około 5 mm. Te zamknięte druty umieszczono obok zabezpieczanej konstrukcji metalicznej, zanurzając tą konstrukcję np. w wodzie morskiej zanieczyszczonej kilkoma ppm manganu. Następnie podłączano te druty jako anodę, a konstrukcję jako katodę. W ten sposób bardzo duże konstrukcje o złożonym kształcie mogły być skutecznie zabezpieczane przed korozją. Osad manganowy na powierzchni drutu można było usuwać przez bardzo krótki okres odwrotnego prądu, np. kilka minut na tydzień. W razie potrzeby, jako zabezpieczanie pomiaru, część obrabianych powierzchniowo drutów można pokryć metaliczną platyną w regularnych odstępach (np. 1 cm na metr) lub w wybranych miejscach strategicznych.

Przykład XII. Proszek tytanowy (o rozmiarach 50–100 mesh ASTM) odtłuszczono w 1:1 aceton/CCl₄ przez 30 minut, wysuszono, a następnie zwilżono 6 ml etanolu, 0,4 ml (HCl (stężony) 12 n), 0,2 g IrCl₃ i 0,1 g RuCl₃ · 5 g odtłuszczonego proszku zmieszano z 5 ml roztworu. Odsączono nadmiar roztworu, a wilgotny proszek powoli wysuszono w powietrzu w dwóch etapach suszenia, pierwszy w temperaturze 50–70°C przez 15 minut, a następnie w temperaturze 120°C przez 30 minut. Wysuszony proszek wygrzano następnie w temperaturze 500°C w zamkniętym piecu przez 30 minut w celu wytworzenia aktywowanej warstewki powierzchniowej tlenku tytanu zawierającej iryd/ruten jako elektrokatalizator.

Aktwowany proszek tytanowy wbito następ-

nie w powierzchnię blachy ołowianej ($20 \times 15 \times 1,5$ mm) odtłuszczonej uprzednio w 1:1 acetonie/ CCl_4 i wytrawionej w rozcieńczonym kwasie azotowym. Wbijanie przeprowadzono stosując ciśnienie około 343.102 kPa, w celu częściowego wbicia i silnego osadzenia aktywowanego proszku tytanowego w powierzchni ołowiu. Zasadniczo cała powierzchnia blachy ołowianej została w ten sposób pokryta aktywowanym proszkiem w ilości około 120 g proszku/ m^2 powierzchni, odpowiada to zawartości metalu szlachetnego 1,7 g Ir i 0,75 g Ru/ m^2 . Ogólnie mówiąc, pokrycie powierzchni aktywowanym proszkiem jest zawarte pomiędzy 30 a 200 g/ m^2 blachy.

Otrzymaną pokrytą elektrodę i odpowiednią nie pokrytą blachę ołowianą badano jako anody w naczyniu elektrolitycznym z ołowianą katodą w elektrolicie 5 procentowym H_2SO_4 w temperaturze 20–25°C. Zmierzone nadnapiecie wydzielania tlenu na anodzie pokrytej sposobem według wynalazku było znacznie niższe, niż na niepokrytej anodzie ołowianej: 1480 mV (względem normalnej elektrody wodorowej NHE) w porównaniu do 1680 mV, przy gęstości prądu 500 A/ m^2 i 1510 mV w porównaniu do 1830 mV przy 1000 A/ m^2 . Co więcej, po miesiącu pracy przy gęstości prądu 1000 A/ m^2 , pokryte elektrody pracowały miesiąc przy gęstości 2500 A/ m^2 , nie wykazując żadnego znaczącego wzrostu nadnapiecia wydzielania tlenu, podczas gdy niepokryte elektrody niszczyły się (dezintegrowały) już po 4 dniach przy gęstości prądu 2500 A/ m^2 .

Przykład XIII A (porównawczy). Próbkę tytanową odtłuszczone, przemyto wodą, wysuszono i wytrawiono przez 1/2 godziny w 10 procentowym wodnym roztworze kwasu szczawowego. Następnie na obie strony próbki nałożono pędzlem roztwór farby zawierającej 0,5 g $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,3 ml alkoholu izopropylowego (IPA) i 0,2 ml stężonego HCl. Następnie próbkę wysuszono i wygrzano w powietrzu w temperaturze 480°C przez dziesięć minut. Procedurę pokrywania powtórzono dwukrotnie, a otrzymane pokrycie zawierało około 2,1 g/ m^2 irydu. Taki skład roztworu pokrywającego, oraz taki sposób pokrywania uważa się za konwencjonalny. Otrzymaną elektrodę poddano przyspieszonym badaniom na czas życia w 150 g/litr kwasu siarkowego przy gęstości prądu 4,5 kA/ m^2 ; jej czas życia wynosił 100 godzin.

Przykład XIII B (porównawczy). Powtórzono procedurę opisaną w porównawczym przykładzie XIII A, stosując roztwór farby zawierający 0,5 g $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 3 ml IPA i 1 ml stężonego HCl. Otrzymana elektroda była również pokryta 2,1 g/ m^2 irydu. Poddana takim samym badaniom na czas życia, wykazała czas życia 75 godzin.

Przykład XIII C (porównawczy). Powtórzono procedurę opisaną w porównawczym przykładzie XIII A stosując roztwór farby zawierający 0,5 $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 30 ml IPA i 0,2 ml stężonego HCl, tj. taki sam roztwór jak w XIII A, lecz dziesięciokrotnie bardziej rozcieńczony, nałożono dwanaście warstw, ogrzewając w temperaturze 480°C przez siedem minut. Otrzymana elektroda była pokryta 2,4 g/ m^2 irydu. Poddana takim samym

badaniom na czas życia, wykazała czas życia 71 godzin.

Przykład XIII. Powtórzono procedurę opisaną w porównawczym przykładzie XIII A stosując roztwór rozcieńczonej farby według sposobu będącego przedmiotem wynalazku, zawierający 0,5 g $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 30 ml IPA i 2 ml HCl, tj. dziesięciokrotnie więcej rozpuszczalnika i dziesięciokrotnie więcej kwasu, przy takiej samej zawartości metalu szlachetnego. Nałożono szesnaście warstw, wygrzewając w temperaturze 480°C przez siedem minut, w celu otrzymania pokrycia katalizatora w ilości 2,0 g/ m^2 irydu. Czas życia takiej elektrody w identycznych warunkach wynosił 185 godzin. Tak wielki wzrost czasu życia jest szczególnie zaskakujący, jeżeli weźmie się pod uwagę, że zarówno rozcieńczenie samym kwasem (jak w porównawczym przykładzie XIII B) jak i rozcieńczenie samym rozpuszczalnikiem (jak w porównawczym przykładzie XIII C) prowadzi do zmniejszenia czasu życia.

Taki zaskakujący wzrost czasu życia można wytłumaczyć tym, że nie powstaje oddzielne pokrycie. Analiza powierzchni wykazuje, że składa się ona z wytworzonej z podłoża próbki warstewki dwutlenku tytanu, zawierającej tlenek irydu w postaci mieszanego tlenku tytanowo-irydowego, z niewielką zawartością procentową irydu metalicznego. Cały ten katalizator jest całkowicie zawarty w warstewce powierzchniowego tlenku, bez tworzenia oddzielnego pokrycia.

Analiza przykładów porównawczych dowodzi, że tlenek irydu, jak to było do przewidzenia, jest obecny na powierzchni w postaci oddzielnego, zewnętrznego pokrycia. Jednakże wyniki badań wykazują, że to oddzielne, zewnętrzne pokrycie jest znacznie mniej trwałe niż odpowiednia ilość katalizatora całkowicie zawarta w powierzchniowej warstewce tlenków.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania elektrody z powierzchnią elektrokatalityczną dla procesów elektrolitycznych, mającej podłoże ze zdolnego do pasywacji metalu z czynną elektrokatalityczną powierzchnią zewnętrzną wytworzoną jako integralna warstewka powierzchniowa na podłożu ze zdolnego do pasywacji metalu zawierająca jako katalizator metal z grupy platyny lub jego związek, znamienny tym, że na powierzchnię podłoża z metalu zdolnego do pasywacji nakłada się co najmniej jedną warstwę roztworu zawierającego co najmniej jeden podlegający rozkładowi w podwyższonej temperaturze związek metalu z grupy — platyny, suszy się i wygrzewa każdą nałożoną warstwę, aby rozłożyć związek lub związki, przy czym roztwór zawiera czynnik oddziaływujący na podłoże ze zdolnego do pasywacji metalu, korzystnie HCl, HBr, HJ lub HF, lub inne związki przekształcające metal podłoża w formę jonową, stężenie czynnika oddziaływującego i związku lub związków metalu z grupy platyny w roztworze oraz liczba nałożonych warstw są takie, że w trakcie wygrzewania każdej war-

stwy zawierającej co najmniej jeden elektrokatalizator powstały przez rozłożenie związku, elektrokatalizator zostaje całkowicie wchłonięty przez powierzchniową warstwę związku metalu zdolnego do pasywacji utworzoną na podłożu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na podłoże elektrody w kształcie blachy nakłada się warstwy roztworu, z których każda zawiera do 0,2 g/m², w przeliczeniu na metal, irydu, rodu i/lub związku rutenu, na projektowane pole powierzchni podłoża elektrody.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór zawierający związki (a) irydu i/lub rodu oraz (b) rutenu w stosunku wagowym w przeliczeniu na metal (a):(b) od 4:1 do 1:4.

4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że nakłada się od 2 do 5 warstw roztworu i po każdym nałożeniu warstwy elektrodę wygrzewa się w temperaturze od około 400°C do około 600°C przez około 5 do 15 minut, przy czym ostatnią warstwę można wygrzewać przez dłuższy czas.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się ostateczną warstwę powierzchniową zawierającą do 0,5 g/m² elektrokatalizatora w

przeliczeniu na metal, na projektowane pole powierzchni podłoża elektrody.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór zawierający czynnik oddziaływujący i związek metalu z grupy platyny w stosunku molowym od 1:1 do 100:1.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że zachowuje się stosunek molowy ograniczony w zakresie 3:1 do 30:1.

8. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że używa się podłoża elektrody z materiału ziarnistego.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że etap suszenia przeprowadza się w przynajmniej dwóch oddzielnych stadiach.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że wprowadza się dalszy etap nakładania na przewodzący nośnik powierzchniowo aktywowanych cząstek metalu zdolnego do pasywacji.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wygrzewanie przeprowadza się w powietrzu.

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wygrzewanie przeprowadza się w atmosferze nieutleniającej, zawierającej węgiel, azot, wodor lub bor.