

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034359**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.01.30

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

(21) Номер заявки
201890115

(22) Дата подачи заявки
2016.06.22

(54) **ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

(31) **102015000026567**

(32) **2015.06.23**

(33) **IT**

(43) **2018.08.31**

(86) **PCT/EP2016/064404**

(87) **WO 2016/207209 2016.12.29**

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

(72) Изобретатель:
**Кальдерара Аличе, Тимпано Фабио
(IT), Фурусави Такаси (JP)**

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

(56) US-A1-2008116064
US-A-3875043
EP-A1-0004387
JP-A-2006322056

(57) В изобретении предложен электрод, подходящий для выделения кислорода в электролитических процессах, с подложкой из вентильного металла, снабженной покрытием, включающим каталитический слой, который содержит металлы платиновой группы, и внешний и внутренний защитные слои, причем упомянутый каталитический слой расположен между внешним и внутренним защитными слоями, при этом упомянутые защитные слои состоят из смеси оксидов с массовым составом в расчете на металлы, содержащим 89-97% олова, 2-10% по меньшей мере одного легирующего элемента, выбранного из группы, состоящей из висмута, сурьмы и тантала, и 1-9% рутения. Электрод подходит для процессов электролитического извлечения цветных металлов.

B1**034359****034359****B1**

Область изобретения

Изобретение относится к электроду для электрохимических применений, в частности к электроду для выделения кислорода в процессах электролитического извлечения металлов.

Предпосылки изобретения

Изобретение относится к электроду для электролитических процессов, в частности к аноду для выделения кислорода в промышленном процессе электролиза. Аноды для выделения кислорода широко применяются по различным электролитическим назначениям, многие из которых относятся к области катодного электроосаждения металлов (электрометаллургии), работая в широком диапазоне плотностей тока, от очень низких (несколько сотен А/м², как в процессах электролитического извлечения металлов) до чрезвычайно высоких (как в некоторых областях нанесения гальванических покрытий, где можно работать при плотностях тока выше 10 кА/м² в расчете на поверхность анода); другой областью применения анодов для выделения кислорода является катодная защита подаваемым током. В электрометаллургии, в частности при электролитическом извлечении металлов, традиционно применялись аноды на основе свинца, и это до сих пор справедливо для некоторых приложений, хотя эти аноды имеют довольно высокое перенапряжение выделения кислорода, а также влекут за собой хорошо известные риски для окружающей среды и здоровья человека. Недавно на рынке появились электроды для анодного выделения кислорода, полученные из подложек из вентильных металлов, например титана и его сплавов, покрытых каталитическими композициями на основе металлов или их оксидов, особенно хорошо подходящие для приложений с высокими плотностями тока, которые больше всего выигрывают от экономии энергии, связанной с уменьшением потенциала выделения кислорода. Типичная композиция, подходящая для катализа реакции анодного выделения кислорода, состоит, например, из смеси оксидов иридия и тантала, причем иридий является каталитически активным веществом, а тантал облегчает образование плотного покрытия, способного защитить подложку из вентильного металла от коррозии, в частности, при работе в агрессивных электролитах. Другая очень эффективная композиция для катализирования реакции анодного выделения кислорода состоит из смеси оксидов иридия и олова с небольшими количествами легирующих элементов, таких как висмут, сурьма, тантал или ниобий, полезных для придания фазе оксида олова большей электропроводности.

Электрод с вышеуказанным составом способен удовлетворить потребности многих промышленных приложений как при низкой, так и при высокой плотности тока, при достаточно сниженных рабочих напряжениях и разумных долговечностях. Однако для экономической рентабельности некоторых производственных процессов, особенно в области металлургии (например, при электролитическом извлечении меди или олова), требуются, тем не менее, электроды с еще более высокой долговечностью, чем обеспечивают вышеуказанные композиции. Для достижения этой цели известны промежуточные защитные слои на основе оксидов вентильных металлов, например смесей оксидов тантала и титана, способные еще больше предотвращать коррозию подложки из вентильного металла. Однако промежуточные слои такого состава характеризуются довольно низкой электрической проводимостью и могут использоваться лишь при очень малой толщине, не превышающей 0,5 мкм, чтобы вызванное ими повышение рабочего напряжения находилось в допустимых пределах. Другими словами, необходимо найти компромисс между подходящим сроком службы, чему благоприятствует увеличение толщины, и сниженным перенапряжением, чему благоприятствует уменьшение толщины.

Другой проблемой, наблюдаемой с вышеописанными каталитическими композициями, является склонность иридий-содержащих каталитических покрытий к выщелачиванию ощутимого количества иридия в электролит в ходе фазы пуска и первых часов работы. Это позволяет предположить, что некоторая доля оксида иридия в покрытии, хотя и является электрохимически активной, находится в фазе, менее стойкой к коррозии под действием электролита. Это явление, в некоторой степени имеющее место также с другими катализаторами на основе благородных металлов, таких как рутений, можно ослабить, нанося пористые защитные слои на каталитическое покрытие, например, на основе тантала или оксида олова. Однако такие внешние защитные слои имеют ограниченную эффективность и приводят к повышению рабочего напряжения электрода.

Таким образом, была показана необходимость создания анодов для выделения кислорода, характеризующихся повышенным сроком службы и пониженным высвобождением благородных металлов в первые часы работы и при этом обладающих очень высокой каталитической активностью в отношении реакции выделения кислорода.

Сущность изобретения

Различные аспекты изобретения представлены в приложенной формуле изобретения.

Согласно одному аспекту изобретение относится к электроду для выделения кислорода в электролитических процессах, содержащему подложку из вентильного металла, например, выполненную из титана или титанового сплава, снабженную покрытием, содержащим внешний и внутренний защитные слои, состоящие из смеси оксидов с составом по массе в расчете на металлы, содержащим 89-97% олова, 2-10% в общей сложности одного или более легирующих элементов, выбранных из висмута, сурьмы и тантала, и 1-9% рутения. Проведенные авторами изобретения эксперименты показали, что висмут дает лучшие результаты по сравнению с другими легирующими элементами, но изобретение может также

быть с успехом реализовано на практике с сурьмой и танталом. Описанные защитные слои не обладают заметной каталитической активностью, но зато они подходят для использования в сочетании с каталитическим слоем, содержащим оксиды благородных металлов, который является активным компонентом, предназначенным для снижения перенапряжения реакции выделения кислорода. В варианте осуществления присутствует внутренний защитный слой, расположенный между подложкой и каталитическим слоем, и внешний защитный слой, внешний по отношению к каталитическому слою, то есть каталитический слой расположен между внешним и внутренним защитными слоями. В одном варианте осуществления каждый из защитных слоев покрытия имеет толщину от 1 до 5 мкм. Действительно, экспериментально удалось установить, каким образом такие характеристики, как электрическая проводимость и пористость, типичные для вышеописанных защитных слоев, позволяют работать со столь высокими толщинами без отрицательного влияния на потенциал электрода и с существенным выигрышем с точки зрения срока службы.

В одном варианте осуществления каталитический слой покрытия имеет массовый состав в расчете на металлы, содержащий 40-46% металла платиновой группы, 7-13% одного или более легирующих элементов, выбранных из висмута, тантала, ниобия или сурьмы, и 47-53% олова, при толщине от 2,5 до 5 мкм. Было обнаружено, что этот состав каталитического слоя позволяет в большей степени использовать преимущества вышеописанных защитных слоев, в частности, когда металл платиновой группы выбран среди иридия и смеси иридия и рутения, а выбранным легирующим элементом является висмут. В одном варианте осуществления в качестве металла платиновой группы выбрана смесь иридия и рутения в массовом отношении Ir:Ru от 60:40 до 40:60.

Согласно одному аспекту изобретение относится к способу катодного электроосаждения металлов из водного раствора, например способу электролитического извлечения меди, причем соответствующей анодной реакцией является выделение кислорода, протекающее на поверхности вышеописанного электрода.

Следующие примеры приводятся для иллюстрации частных вариантов осуществления изобретения, практическая осуществимость которых была в значительной степени подтверждена в заявленном диапазоне значений. Специалисты в данной области должны понимать, что составы и методы, описанные в следующих примерах, представляют собой такие составы и методы, обнаруженные авторами изобретения, которые хорошо функционируют при реализации изобретения на практике; однако специалисты должны понимать в свете настоящего описания, что в описываемые конкретные варианты осуществления можно внести много изменений и все еще получить аналогичный или похожий результат, не выходя за рамки объема изобретения.

Все указанные в следующих примерах образцы изготовили исходя из титановой сетки сорта 1 размером 200×200×1 мм, которую обезжиривали ацетоном в ультразвуковой ванне в течение 10 мин и подвергали сначала дробеструйной обработке корундом до получения значения шероховатости поверхности Rz 25-35 мкм, затем отжигу в течение 2 ч при 570°C и, наконец, травлению в 22%-ной по массе HCl при температуре кипения в течение 30 мин, проверяя, чтобы полученная потеря массы составляла от 180 до 250 г/м².

Все слои покрытия наносили кистью.

Пример 1.

Раствор 1,65 М комплекса гидроксиацетохлорида Sn (SnHAC) приготовили согласно процедуре, описанной в WO 2005/014885.

Два разных раствора 0,9 М гидроксиацетохлоридных комплексов Ir и Ru (IrHAC и RuHAC) приготовили согласно процедуре, описанной в WO2010055065. Раствор, содержащий 50 г/л висмута, приготовили, растворив 7,54 г BiCl₃ при комнатной температуре при перемешивании в химическом стакане, содержащем 60 мл 10%-ной по массе HCl, затем доводили объем до 100 мл 10%-ной по массе HCl после обнаружения того, что получен прозрачный раствор, что указывает на то, что растворение завершилось.

5,11 мл 1,65 М раствора SnHAC, 0,23 мл 0,9 М раствора RuHAC и 0,85 мл раствора с 50 г/л Bi добавляли в химический стакан при перемешивании. Перемешивание продолжали еще 5 мин. Затем добавляли 18,57 мл 10%-ной по массе уксусной кислоты.

Раствор наносили на образец предварительно обработанной титановой сетки кистью в 6 слоев с этапом сушки при 60°C в течение 10 мин после нанесения каждого слоя и с последующим этапом термического разложения при 520°C в течение 10 мин.

Таким образом был получен внутренний защитный слой с массовым соотношением Sn:Bi:Ru=94:4:2, толщиной 4 мкм и удельным содержанием Sn примерно 9 г/м².

10,15 мл 1,65 М раствора SnHAC, 10 мл 0,9 М раствора IrHAC и 7,44 мл раствора с 50 г/л Bi добавляли во второй химический стакан при перемешивании. Перемешивание продолжали еще 5 мин. Затем добавляли 20 мл 10%-ной по массе уксусной кислоты.

Раствор наносили поверх ранее полученного внутреннего защитного слоя кистью в 13 слоев с этапом сушки при 60°C в течение 10 мин после нанесения каждого слоя и с последующим этапом термического разложения при 520°C в течение 10 мин.

Таким образом получили каталитический слой с массовым соотношением Ir:Sn:Bi=42:49:9, толщиной

4,5 мкм и удельным содержанием Ir примерно 10 г/м².

Этот электрод был обозначен "EX1".

Контрпример 1.

Защитный слой на основе оксидов титана и тантала в мольном отношении 80:20 с суммарным удельным содержанием 1,3-1,6 г/м² в расчете на металлы (соответствующим 1,88-2,32 г/м² в расчете на оксиды) наносили на образец титановой сетки. Нанесение защитного слоя осуществляли окрашиванием в четыре слоя раствором предшественника, полученным добавлением водного раствора TaCl₅, подкисленного HCl, в водный раствор TiCl₄ с последующим термическим разложением при 515°C.

10,15 мл 1,65 М раствора SnHAC, 10 мл 0,9 М раствора IrHAC и 7,44 мл раствора с 50 г/л Bi добавляли в химический стакан при перемешивании. Перемешивание продолжали еще 5 мин. Затем добавляли 20 мл 10%-ной по массе уксусной кислоты.

Раствор наносили поверх ранее полученного защитного слоя кистью в 14 слоев с этапом сушки при 60°C в течение 10 мин после нанесения каждого слоя и с последующим этапом термического разложения при 520°C в течение 10 мин.

Таким образом получили каталитический слой с массовым отношением Ir:Sn:Bi=42:49:9, толщиной 4,5 мкм и удельным содержанием Ir примерно 10 г/м².

Этот электрод был обозначен "CE1".

Контрпример 2.

Защитный слой на основе оксидов титана и тантала в мольном отношении 80:20 с полной плотностью 7 г/м², рассчитанной на металлы (10,15 г/м² в расчете на оксиды), наносили на образец титановой сетки. Нанесение защитного слоя осуществляли окрашиванием в четыре слоя раствором предшественника, полученным добавлением водного раствора TaCl₅, подкисленного HCl, в водный раствор TiCl₄ с последующим термическим разложением при 515°C.

10,15 мл 1,65 М раствора SnHAC, 10 мл 0,9 М раствора IrHAC и 7,44 мл раствора с 50 г/л Bi добавляли в химический стакан при перемешивании. Перемешивание продолжали еще 5 мин. Затем добавляли 20 мл 10%-ной по массе уксусной кислоты.

Раствор наносили кистью на ранее полученный защитный слой в 14 слоев с этапом сушки при 60°C в течение 10 мин после нанесения каждого слоя и с последующим этапом термического разложения при 520°C в течение 10 мин.

Таким образом получили каталитический слой с массовым отношением Ir:Sn:Bi=42:49:9, толщиной 4,5 мкм и удельным содержанием Ir примерно 10 г/м².

Этот электрод был обозначен "CE2".

Пример 2.

Несколько образцов для испытаний площадью 20×50 мм вырезали из электродов, полученных в вышеописанных примере и контрпримерах, чтобы подвергнуть регистрации их анодного потенциала при выделении кислорода - измеряемого с капилляром Луггина и платиновым зондом, как известно в данной области - в водном растворе 150 г/л H₂SO₄ при 50°C. Данные, приведенные в табл. 1 (CISEP), показывают значения потенциала, зарегистрированные при плотности тока 500 А/м². В табл. 1 приведен также срок службы, продемонстрированный в ускоренном испытании на ресурс (accelerated life test, ALT) в водном растворе 150 г/л H₂SO₄ при плотности тока 30 кА/м² и температуре 60°C.

Результаты этих испытаний показывают, как наличие внутреннего защитного слоя согласно изобретения позволяет получить значительное повышение срока службы в сочетании с улучшением потенциала выделения кислорода по сравнению с внутренними защитными слоями согласно предшествующему уровню техники, состоящими из смеси оксидов титана и тантала.

Похожие результаты получены при варьировании природы легирующего элемента и концентраций компонентов защитного слоя, как указано в приложенной формуле.

Таблица 1

Образец №	CISEP / В	ALT / ч
	(500 А/м ² в H ₂ SO ₄ 150 г/л, 50°C)	(30 кА/м ² в H ₂ SO ₄ 150 г/л, 60°C)
EX1	1,522	1385
CE1	1,534	900
CE2	1,583	960

Пример 3.

5,11 мл 1,65 М раствора SnHAC, 0,23 мл 0,9 М раствора RuHAC и 0,85 мл раствора с 50 г/л Bi добавляли в химический стакан при перемешивании. Перемешивание продолжали еще 5 мин. Затем добавляли 18,57 мл 10%-ной по массе уксусной кислоты. Раствор наносили на образец предварительно обработанной титановой сетки кистью в 6 слоев с этапом сушки при 60°C в течение 10 мин после нанесения каждого слоя и с последующим этапом термического разложения при 520°C в течение 10 мин.

Таким образом получили внутренний защитный слой с массовым отношением Sn:Bi:Ru=94:4:2, толщиной 4 мкм и удельным содержанием Sn примерно 9 г/м².

10,15 мл 1,65 М раствора SnHAC, 10 мл 0,9 М раствора IrHAC и 7,44 мл раствора с 50 г/л Bi добавляли во второй химический стакан при перемешивании. Перемешивание продолжали еще 5 мин. Затем добавляли 20 мл 10%-ной по массе уксусной кислоты.

Раствор наносили поверх ранее полученного внутреннего защитного слоя кистью в 13 слоев с этапом сушки при 60°C в течение 10 мин после нанесения каждого слоя и с последующим этапом термического разложения при 520°C в течение 10 мин.

Таким образом получили каталитический слой с массовым отношением Ir:Sn:Bi=42:49:9, толщиной 4,5 мкм и удельным содержанием Ir примерно 10 г/м².

5,11 мл 1,65 М раствора SnHAC, 0,23 мл 0,9 М раствора RuHAC и 0,85 мл раствора с 50 г/л Bi добавляли в третий химический стакан при перемешивании. Перемешивание продолжали еще 5 мин. Затем добавляли 18,57 мл 10%-ной по массе уксусной кислоты.

Раствор наносили поверх ранее полученных слоев кистью в 4 слоя с этапом сушки при 60°C в течение 10 мин после нанесения каждого слоя и с последующим этапом термического разложения при 520°C в течение 10 мин.

Таким образом получили внешний защитный слой с массовым отношением Sn:Bi:Ru=94:4:2, толщиной 3 мкм и удельным содержанием Sn примерно 6 г/м².

Этот электрод был обозначен "EX3".

Пример 4.

5,11 мл 1,65 М раствора SnHAC, 0,23 мл 0,9 М раствора RuHAC и 0,85 мл раствора с 50 г/л Bi добавляли в химический стакан при перемешивании. Перемешивание продолжали еще 5 мин. Затем добавляли 18,57 мл 10%-ной по массе уксусной кислоты.

Раствор наносили на образец предварительно обработанной титановой сетки кистью в 6 слоев с этапом сушки при 60°C в течение 10 мин после нанесения каждого слоя и с последующим этапом термического разложения при 520°C в течение 10 мин.

Таким образом получили внутренний защитный слой с массовым отношением Sn:Bi:Ru=94:4:2, толщиной 4 мкм и удельным содержанием Sn примерно 9 г/м².

10,15 мл 1,65 М раствора SnHAC, 10 мл 0,9 М раствора IrHAC и 7,44 мл раствора с 50 г/л Bi добавляли во второй химический стакан при перемешивании. Перемешивание продолжали еще 5 мин. Затем добавляли 20 мл 10%-ной по массе уксусной кислоты.

Раствор наносили поверх ранее полученного внутреннего защитного слоя кистью в 13 слоев с этапом сушки при 60°C в течение 10 мин после нанесения каждого слоя и с последующим этапом термического разложения при 520°C в течение 10 мин.

Таким образом получили каталитический слой с массовым отношением Ir:Sn:Bi=42:49:9 и удельным содержанием Ir примерно 10 г/м².

Затем 5 мл 1,65 М раствора SnHAC и 15 мл 10%-ной по массе уксусной кислоты добавляли в третий химический стакан при перемешивании.

Раствор наносили поверх ранее полученных слоев кистью в 6 слоев с этапом сушки при 60°C в течение 10 мин после нанесения каждого слоя и с последующим этапом термического разложения при 520°C в течение 10 мин.

Таким образом получили внешний защитный слой с удельным содержанием Sn примерно 9 г/м².

Этот электрод был обозначен "EX4".

Пример 5.

Защитный слой на основе оксидов титана и тантала в мольном отношении 80:20 с суммарным удельным содержанием 1,3-1,6 г/м² в расчете на металлы (соответствующим 1,88-2,32 г/м² в расчете на оксиды) наносили на образец титановой сетки. Нанесение защитного слоя осуществляли окрашиванием в четыре слоя раствором предшественника, полученным добавлением водного раствора TaCl₅, подкисленного HCl, в водный раствор TiCl₄ с последующим термическим разложением при 515°C.

10,15 мл 1,65 М раствора SnHAC, 10 мл 0,9 М раствора IrHAC и 7,44 мл раствора с 50 г/л Bi добавляли в химический стакан при перемешивании. Перемешивание продолжали еще 5 мин. Затем добавляли 20 мл 10%-ной по массе уксусной кислоты.

Раствор наносили поверх полученного ранее защитного слоя кистью в 14 слоев с этапом сушки при 60°C в течение 10 мин после нанесения каждого слоя и с последующим этапом термического разложения при 520°C в течение 10 мин.

Таким образом получили каталитический слой с массовым отношением Ir:Sn:Bi=42:49:9 и удельным содержанием Ir примерно 10 г/м².

5,11 мл 1,65 М раствора SnHAC, 0,23 мл 0,9 М раствора RuHAC и 0,85 мл раствора с 50 г/л Bi добавляли во второй химический стакан при перемешивании. Перемешивание продолжали еще 5 мин. Затем добавляли 18,57 мл 10%-ной по массе уксусной кислоты.

Раствор наносили поверх ранее полученного каталитического слоя кистью в 6 слоев с этапом сушки при 60°C в течение 10 мин после нанесения каждого слоя и с последующим этапом термического разложения при 520°C в течение 10 мин.

Таким образом получили внешний защитный слой с массовым отношением Sn:Bi:Ru=94:4:2, тол-

щиной 4 мкм и удельным содержанием Sn примерно 9 г/м².

Этот электрод был обозначен "EX5".

Пример 6.

5,11 мл 1,65 М раствора SnHAC, 0,23 мл 0,9 М раствора RuHAC и 0,85 мл раствора с 50 г/л Bi добавляли в химический стакан при перемешивании. Перемешивание продолжали еще 5 мин. Затем добавляли 18,57 мл 10%-ной по массе уксусной кислоты.

Раствор наносили на образец предварительно обработанной титановой сетки кистью в 6 слоев с этапом сушки при 60°C в течение 10 мин после нанесения каждого слоя и с последующим этапом термического разложения при 520°C в течение 10 мин.

Таким образом получили внутренний защитный слой с массовым отношением Sn:Bi:Ru=94:4:2, толщиной 4 мкм и удельным содержанием Sn примерно 9 г/м².

5,15 мл 1,65 М раствора SnHAC, 2,5 мл 0,9 М раствора IrHAC, 4,75 мл 0,9 М раствора RuHAC и 3,71 мл раствора с 50 г/л Bi добавляли во второй химический стакан при перемешивании. Перемешивание продолжали еще 5 мин. Затем добавляли 21,7 мл 10%-ной по массе уксусной кислоты.

Раствор наносили поверх полученного ранее внутреннего защитного слоя кистью в 9 слоев с этапом сушки при 60°C в течение 10 мин после нанесения каждого слоя и с последующим этапом термического разложения при 520°C в течение 10 мин.

Таким образом получили каталитический слой с массовым отношением Ir:Ru:Sn:Bi=21:21:49:9, толщиной 3,5 мкм и удельным содержанием Ir+Ru примерно 7 г/м².

5,11 мл 1,65 М раствора SnHAC, 0,23 мл 0,9 М раствора RuHAC и 0,85 мл раствора с 50 г/л Bi добавляли в третий химический стакан при перемешивании. Перемешивание продолжали еще 5 мин. Затем добавляли 18,57 мл 10%-ной по массе уксусной кислоты.

Раствор наносили кистью на ранее полученные слои в 4 слоя с этапом сушки при 60°C в течение 10 мин после нанесения каждого слоя и с последующим этапом термического разложения при 520°C в течение 10 мин.

Таким образом получили внешний слой с массовым отношением Sn:Bi:Ru=94:4:2, толщиной 3 мкм и удельным содержанием Sn примерно 6 г/м².

Этот электрод был обозначен "EX6".

Пример 7.

Несколько образцов для испытаний площадью 20×50 мм вырезали из электродов, полученных в вышеописанных примерах, чтобы подвергнуть регистрации их анодного потенциала при выделении кислорода - измеряемого с капилляром Лугина и платиновым зондом, как известно в данной области - в водном растворе 150 г/л H₂SO₄ при 50°C. Данные, приведенные в табл. 2 (CISEP), показывают значения потенциала, зарегистрированные при плотности тока 500 А/м². В табл. 2 приведен также срок службы, продемонстрированный в ускоренном испытании на ресурс (ALT) в водном растворе 150 г/л H₂SO₄ при плотности тока 30 кА/м² и температуре 60°C.

Таблица 2

Образец №	CISEP / В	ALT / ч
	(500 А/м ² в H ₂ SO ₄ 150 г/л, 50°C)	(30 кА/м ² в H ₂ SO ₄ 150 г/л, 60°C)
EX3	1,518	1421
EX4	1,526	1394
EX5	1,549	996
EX6	1,506	1424

Результаты показывают, как внешний защитный слой, содержащий оксиды олова, позволяет повысить срок службы электродов за счет повышения их анодного перенапряжения. Однако, если в дополнение к внешнему защитному слою, содержащему оксиды олова, имеется внутренний защитный слой, оба из которых являются защитными слоями согласно изобретению, срок службы электродов еще больше повышается, вероятно, из-за стабилизации иридия при пуске и в первые часы работы, пока анодный потенциал остается низким.

Похожие результаты получены при варьировании природы легирующего элемента и концентраций компонентов защитных слоев, как указано в приложенной формуле.

Предшествующее описание не следует истолковывать как ограничивающее изобретение, которое можно применять в соответствии с различными вариантами осуществления, не выходя за его рамки, и объем которого определяется только прилагаемой формулой изобретения.

Во всем описании и формуле изобретения настоящей заявки термин "содержать" и его варианты, такие как "содержащий" и "содержит", не должны интерпретироваться как исключающие присутствие других элементов, компонентов или дополнительных технологических этапов.

Осуждение документов, актов, материалов, устройств, изделий и т.п. включено в данное описание исключительно в целях обеспечить контекст для настоящего изобретения. Не предполагается и не предствлено, что какой-либо или все эти объекты составляли часть известного уровня техники или были

общеизвестными в области, относящейся к настоящему изобретению, до даты приоритета каждого пункта формулы этой заявки.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Электрод для выделения кислорода в электролитических процессах, содержащий подложку из вентильного металла, снабженную покрытием, содержащим каталитический слой и внешний и внутренний защитные слои, причем упомянутый каталитический слой расположен между внешним и внутренним защитными слоями, при этом упомянутые защитные слои состоят из смеси оксидов с массовым составом в расчете на металлы, содержащим 89-97% олова, 2-10% по меньшей мере одного легирующего элемента, выбранного из группы, состоящей из висмута, сурьмы и тантала, и 1-9% рутения.

2. Электрод по п.1, причем упомянутые защитные слои состоят из смеси оксидов с массовым составом в расчете на металлы, содержащим 89-97% олова, 2-10% висмута и 1-9% рутения.

3. Электрод по любому из предыдущих пунктов, причем упомянутые защитные слои имеют толщину от 1 до 5 мкм.

4. Электрод по любому из предыдущих пунктов, причем упомянутый каталитический слой находится в контакте с упомянутыми защитными слоями и содержит смесь оксидов с массовым составом в расчете на металлы, содержащим 40-46% металлов платиновой группы, 7-13% по меньшей мере одного элемента, выбранного из группы, состоящей из висмута, сурьмы, ниобия и тантала, и 47-53% олова, причем упомянутый каталитический слой имеет толщину от 2,5 до 5 мкм.

5. Электрод по п.4, причем упомянутый каталитический слой содержит смесь оксидов с массовым составом в расчете на металлы, содержащим 40-46% иридия, 7-13% висмута и 47-53% олова, причем упомянутый каталитический слой имеет толщину от 2,5 до 5 мкм.

6. Электрод по п.4, причем упомянутый каталитический слой состоит из смеси оксидов с массовым составом в расчете на металлы, содержащим 47-53% олова, 7-13% висмута, 40-46% в сумме рутения и иридия, причем упомянутый каталитический слой имеет толщину от 2,5 до 5 мкм.

7. Электрод по п.6, причем массовое отношение в расчете на металлы иридия к рутению в упомянутой сумме иридия и рутения составляет в интервале от 60:40 до 40:60.

8. Способ катодного электроосаждения металлов из водного раствора, включающий анодное выделение кислорода на поверхности электрода по любому из пп.1-7.

