

①②

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: 78101310.7

⑤① Int. Cl.²: **C 25 B 11/04**

②② Anmeldetag: 04.11.78

③① Priorität: 10.11.77 DE 2750305

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 30.05.79
Patentblatt 79/11

⑥④ Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB

⑦① Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft, Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)**
⑥④ Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB

⑦① Anmelder: **Messerschmitt-Bölkow-Blohm Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Postfach 801109, D-8000 München 80 (DE)**
⑥④ Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB

⑦② Erfinder: **Thoma, Peter, Dr., Heidelberger Ring 16, D-6710 Frankenthal (DE)**
Erfinder: **Habermann, Wolfgang, Gonsenheimer Spiess 8, D-6500 Mainz 1 (DE)**
Erfinder: **Wintermantel, Klaus, Dr., Schlüsselweg 38, D-6901 Dossenheim (DE)**
Erfinder: **Koeniger, Max, Dr., Wolfratshausener Strasse 88, D-8023 Pullach (DE)**

⑤④ **Anoden für Elektrolysezwecke.**

⑤⑦ Anoden für Elektrolysezwecke bestehen aus einem elektrisch leitenden Trägerkörper und einer darauf aufgebracht Schicht aus metallischem Silicium und/oder Germanium. Die Schicht ist mit einem oder mehreren Metallen der III. Hauptgruppe des Periodischen Systems sowie einem oder mehreren Metallen der VIII. Nebengruppe des Periodischen Systems dotiert.

Die Anoden eignen sich insbesondere als Chlorabscheide-Anoden.

EP 0 002 017 A1

BASF Aktiengesellschaft und
Messerschmitt-Bölkow-Blohm GmbH

O.Z. 0050/032882

Anoden für Elektrolysezwecke

Die Erfindung bezieht sich auf Anoden für Elektrolysezwecke.

5

Für Elektrolysen werden hauptsächlich Anoden aus Graphit, Magnetit, Bleidioxid sowie aus Edelmetallen, vorzugsweise aus Platinmetallen, eingesetzt. Da diese Elektroden entweder hohe Überspannungen aufweisen oder nicht ausreichend korrosionsbeständig bzw. teilweise zu teuer sind, wurden
10 in letzter Zeit Anoden auf Titanbasis mit dünnen Platinmetallüberzügen entwickelt. Die Einsatzmöglichkeiten solcher Anoden sind bei hohen anodischen Stromdichten allerdings beschränkt, da es insbesondere in halogenidhaltigen Elektrolyten zu einer stetigen Erhöhung der Überspannung
15 kommt. Außerdem wird bei einer Reihe von Elektrolyseprozessen das Platinmetall langsam abgelöst, so daß die Elektroden oft schon nach kurzer Betriebszeit ersetzt werden müssen.

20

Weiterhin sind aus der DE-OS 1 617 422 Anoden bekannt geworden, die auf einem leitenden Kern einen Überzug aus einer Kombination mindestens eines Oxides eines oder mehrerer elektrolytisch filmbildender Metalle mit einem elektrolytisch nicht filmbildenden Leiter aufweisen.
25

- Bevorzugte Kombinationen sind Mischoxide, beispielsweise Titan-Ruthenium-Mischoxide. Im Dauerbetrieb bei hohen Belastungen erwiesen sich solche Anoden wesentlich günstiger als Titananoden, die mit Platinmetallen beschichtet sind.
- 5 Es wurde aber auch bei diesen Elektroden festgestellt, daß im Laufe der Zeit ein langsamer Anstieg der Überspannung erfolgt, wodurch die Lebensdauer begrenzt wird.
- Ausschlaggebend für die Inaktivierung solcher Titananoden ist, daß es insbesondere bei hohen Stromdichten neben der Herauslösung des Edelmetalls zur Bildung einer nichtleitenden Oxidschicht zwischen dem Titanträgermaterial und dem Überzug kommt, welche langsam durch eine stetige Oxidation des Titanuntergrundes anwächst.
- 10
- 15 In der deutschen Auslegeschrift 2 346 055 werden Elektroden für Elektrolysezwecke beschrieben, die neben einer Legierung von Wolfram mit Metallen der Eisengruppe Tantal, Tantalborid, Tantalcarbid oder Legierungen von Tantal mit
- 20 Metallen der Eisengruppe einzeln oder im Gemisch enthalten und auf der Oberfläche mit Metallen der Platingruppe dotiert sind. Bei Verwendung dieser Anoden in Amalgamzellen können bei Kurzschlüssen mit der Amalgamkathode geringe Mengen Wolfram auf die Kathode gelangen, die die Wasserstoffüberspannung herabsetzen.
- 25
- Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Anoden für Elektrolysezwecke bereitzustellen, deren Überspannung in halogenhaltigen Elektrolyten auch im Dauerbetrieb
- 30 bei hohen Strombelastungen nicht ansteigt.
- Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann mit Anoden für Elektrolysezwecke, die aus einem elektrisch leitenden Träger bestehen, auf dem sich eine Schicht
- 35 aus metallischem Silicium und/oder Germanium befindet,

die mit ein oder mehreren Elementen der III. Hauptgruppe des Periodischen Systems und ein oder mehreren Metallen der VIII. Nebengruppe des Periodischen Systems dotiert ist.

5

Als Elemente der III. Hauptgruppe des Periodischen Systems können neben insbesondere Bor und Indium auch die Metalle Aluminium, Gallium und Thallium einzeln oder in Kombination verwendet werden. Der Anteil dieser Metalle in der Silicium- und/oder Germaniumschicht sollte bevorzugt zwischen $5 \cdot 10^{-2}$ und 0,3 Gewichtsprozent liegen. Als Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodischen Systems kommen z.B. Ruthenium, Palladium, Platin, Osmium, Cobalt und Nickel, vorzugsweise aber Rhodium, Iridium und Eisen, in Betracht. Je nach dem Verwendungszweck der Elektroden werden diese Metalle nur auf der Oberfläche der Silicium-Germanium-Schicht aufgebracht, oder es wird die Schicht durchgehend dotiert, wobei die Metallkonzentration von der Oberfläche in die Tiefe der Schicht abnehmen kann und die Dotiermenge in den unteren Schichten 1/10 bis 1/100 der an der Oberfläche enthaltenen Menge betragen kann. Nur oberflächlich dotierte Schichten können als Elektroden bei Diaphragmenzellen für die Elektrolyse wässriger Lösungen von Alkalimetallchloriden eingesetzt werden, während es bei Amalgamzellen sinnvoller ist, durchgehend dotierte Schichten zu verwenden.

Eine bevorzugte Schichtkombination auf dem elektrisch leitenden Träger, die universell in Elektrolyten einsetzbar ist, besteht aus mit Bor bzw. Indium dotiertem Silicium, welches mit Rhodium und/oder Iridium zusätzlich dotiert ist.

35

Als elektrisch leitende Trägerkörper können die Metalle oder Legierungen von Metallen der IV. bis VI. Nebengruppe des Periodischen Systems (Titan, Zirkon, Hafnium bzw. Vanadin, Niob, Tantal bzw. Chrom, Molybdän und Wolfram) sowie Aluminium oder Graphit verwendet werden. Besonders günstig sind Titan, Titan-Tantallegierungen, Titan-Niob-Legierungen und Tantal.

Die Fertigung der Elektroden kann z.B. in der Weise erfolgen, daß zunächst der elektrisch leitende metallische Trägerkörper, wenn keine Graphitträger verwendet werden, entfettet und durch eine chemische Ätzung mit Fluß- oder Oxalsäure bzw. eine Ionenätzung mit Edelgasen bei niedrigen Drucken, von Oxiden befreit wird. Auf den oxidfremen elektrisch leitenden Träger wird anschließend mit Hilfe von Aufdampfverfahren im Hochvakuum bzw. durch eine Beschichtung mit dem Plasmabrenner unter Inergasatmosphäre die mit Metallen der III. Hauptgruppe des Periodischen Systems angereicherte Schicht aus Silicium und/oder Germanium aufgetragen. In die Oberfläche dieser Schicht werden durch Ionenplattierung im Hochvakuum die Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodischen Systems dotiert. Es ist aber auch möglich, die Dotierung so vorzunehmen, daß man auf die Oberfläche der Elektroden eine wäßrige Lösung einer Verbindung eines Elements der VIII. Nebengruppe des Periodischen Systems aufbringt und anschließend bei Temperaturen von 600 bis 1 200°C, vorzugsweise 800 bis 900°C, tempert.

Schließlich kann die Silicium- und/oder Germaniumschicht mittels Aufdampfen oder dem Plasmaspritzverfahren gleichzeitig zusammen mit Metallen der III. Hauptgruppe und VIII. Nebengruppe des Periodischen Systems auf den elektrisch leitenden Trägerkörper aufgetragen werden.

Die Dicke der Silicium- und/oder Germanium-Schichten kann in weiten Grenzen variieren und beträgt von 0,025 bis 500 μm je nach Auftragsart der aktiven Schichten. Sie enthält 0,001 bis 3 Gewichtsprozent an Elementen der III. Nebengruppe und 0,005 bis 5 Gewichtsprozent an Elementen der VIII. Nebengruppe des Periodischen Systems.

Die erfindungsgemäßen Anoden lassen sich insbesondere für die Elektrolyse von neutralen und sauren Alkalichloridlösungen, sowohl in Diaphragmen - als auch in Amalgamzellen einsetzen. Sie zeigen auch im Dauerbetrieb keinen nennenswerten Anstieg der Chlorüberspannung, und im Falle von Amalgamzellen tritt bei Kurzschlüssen keine Absenkung der Wasserstoffüberspannung an den Kathoden auf.

Beispiel 1

Ein Titanstreckmetallnetz mit den Abmessungen von 240 x 240 mm wird entfettet und durch eine Ionenätzung mit Argon im Vakuum von Oxiden befreit. Auf die oxidfreie Oberfläche wird anschließend eine $\sim 4\,000\text{ \AA}$ dicke Schicht aus mit Bor dotiertem Silicium (B-Gehalt $\sim 0,5$ Gewichtsprozent, bezogen auf die Bor-Silicium-Legierung) aufgetragen. Anschließend wird die Oberfläche mit Rhodium durch Ionenplattierung dotiert. Der Rhodiumgehalt der Elektrode in der Schicht beträgt 1,8 Gewichtsprozent (bzw. 0,17 g Rhodium/ m^2 Elektrodenoberfläche). Die Elektrode kann zur Elektrolyse von neutralen und sauren Alkalichloridlösungen in Diaphragmen- und Amalgamzellen sowie zur Chlorabscheidung aus Salzsäure verwendet werden. Nach einer Betriebsdauer von $>100\text{ d}$ bei 10 KA/m^2 in 15 %iger Salzsäure ist kein Anstieg der Überspannung festzustellen. Bei Kurzschlüssen mit der Quecksilberkathode tritt keine Absenkung der Wasserstoffüberspannung auf.

Beispiel 2

Ein Titanstreckmetallnetz mit den Abmessungen wie in Beispiel 1 wird auf der oxidfreien Titanoberfläche mit Hilfe
5 des Plasmabrenners unter Argon mit einer Legierung aus 99,5 Gewichtsprozent Silicium und 0,5 Gewichtsprozent Indium ca. 60 μ m dick beschichtet. Anschließend wird die Oberfläche mit einer 1,5-prozentigen wäßrigen, salzsauren Rhodium-III-Chloridlösung imprägniert. Nach dem Trocknen er-
10 hitzt man die Schicht ca. 5 Sekunden lang mit einem Argon-Plasma auf etwa 700°C und kühlt unter Argon wieder auf Raumtemperatur ab. Die Elektrode eignet sich ausgezeichnet zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen. Bei Kurzschlüssen mit der Quecksilberkathode wird die Wasserstoffüber-
15 spannung der Kathode nicht vermindert.

Beispiel 3

Auf ein oxidfreies Streckmetallnetz aus Titan mit den Ab-
20 messungen von 100 x 100 mm wird mit Hilfe des Plasmabrenners eine Legierung aus 94 Gewichtsprozent Silicium, 4 Gewichtsprozent Eisen und 2 Gewichtsprozent Bor $\sim$ 100 μ m dick aufgetragen. Die Elektrode eignet sich als Anode zur Elektrolyse schwefelsaurer Abwässer.

25

Beispiel 4

Ein oxidfreier Trägerkörper aus 80 Gewichtsprozent Titan und 20 Gewichtsprozent Tantal mit den Abmessungen von
30 100 mm Länge, 80 mm Breite und 1 mm Dicke wird mit Hilfe des Plasmabrenners auf der Oberfläche mit einer Legierung, bestehend aus 98,5 Gewichtsprozent Silicium, 1 Gewichtsprozent Bor und 0,5 Gewichtsprozent Iridium $\sim$ 60 μ m dick beschichtet. Diese Elektrode eignet sich bevorzugt als
35 Anode in schwefelsauren und salzsauren Elektrolyten.

Beispiel 5

Ein Streckmetallnetz aus Titan mit den Abmessungen von
45 x 45 mm wird nach einer Oberflächenreinigung, wie in
5 Beispiel 1, mit einem mit Bor dotiertem Silicium ($\sim 1,0$ Ge-
wichtsprozent Bor) bedampft. Anschließend wird die Ober-
fläche, wie in Beispiel 1, mit einer salzsauren, wäßrigen
Lösung, die 0,5 Gewichtsprozent Iridium-IV-chlorid und
1 Gewichtsprozent Rhodium-III-chlorid enthält, oberfläch-
10 lich imprägniert. Nach dem Trocknen wird ~ 2 Sekunden lang
mit einem Argon-Plasma auf etwa 850°C angeheizt und unter
Argon wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Elektrode
eignet sich ausgezeichnet als Anode zur Elektrolyse von
Farbwässern.

15

Beispiel 6

Eine Graphitplatte mit den Abmessungen von 80 x 120 x 5 mm
wird auf der Oberfläche mit Hilfe des Plasmabrenners ca.
20 60 μm dick mit einer Legierung aus 50 Gewichtsprozent Sili-
cium, 46 Gewichtsprozent Germanium, 3,0 Gewichtsprozent
Aluminium, 0,5 Gewichtsprozent Eisen und 0,5 Gewichtspro-
zent Palladium beschichtet. Die Anode kann zur Elektrolyse
von sulfathaltigen Lösungen verwendet werden.

25

30

35

Patentansprüche

1. Anoden für Elektrolysezwecke, dadurch gekennzeichnet,
daß auf einem elektrisch leitenden Trägerkörper eine
Schicht aus metallischem Silicium und/oder Germanium
aufgebracht ist, die mit mindestens einem Metall der
III. Hauptgruppe des Periodischen Systems und minde-
stens einem Metall der VIII. Nebengruppe des Periodi-
schen Systems dotiert ist.
2. Anoden nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
als Elemente der III. Hauptgruppe Bor und Indium ver-
wendet werden.
3. Anoden nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,
daß als Dotierungsmetalle der VIII. Nebengruppe des
Periodischen Systems die Elemente Eisen, Rhodium und
Iridium verwendet werden.
4. Anoden nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
daß als Elemente der VIII. Nebengruppe des Periodischen
Systems bevorzugt Rhodium und/oder Iridium und als
Elemente der III. Hauptgruppe des Periodischen Systems
vorzugsweise Bor und/oder Indium verwendet werden.
5. Anoden nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
daß als elektrisch leitende Trägerkörper Metalle bzw.
Metall-Legierungen der IV. bis VI. Nebengruppe des Pe-
riodischen Systems sowie Aluminium oder Graphit ver-
wendet werden.
6. Anoden nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
daß die Silicium- und/oder Germaniumschicht eine Dicke
von 0,025 μ m bis 500 μ m aufweist.

7. Anoden nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,
daß die Silicium-Germanium-Schichten von 0,001 bis 3 Ge-
wichtsprozent an Elementen der III. Hauptgruppe des
Periodischen Systems und von 0,001 bis 5 Gewichtspro-
zent an Metallen der VIII. Nebengruppe des Periodischen
Systems aufweisen.

10

15

20

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0002017
Nummer der Anmeldung
EP 78 10 1310

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>US - A - 3 852 175 (HOEKJE)</u> * Spalte 4, Zeilen 7,21; Spalte 12, Zeilen 40-68 *	1-7	C 25 B 11/04

A	<u>US - A - 3 854 940 (HOEKJE)</u> -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 25 B 11/04
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 13-02-1979	Prüfer NGUYEN THE NGHIEP