



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C25B 11/04 (2021.05); C23C 28/04 (2021.05)

(21)(22) Заявка: 2021104773, 25.02.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.02.2021

Дата регистрации:
19.10.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.02.2021

(45) Опубликовано: 19.10.2021 Бюл. № 29

Адрес для переписки:

119071, Москва, Ленинский пр-кт, 31, корп. 4,
ИФХЭ РАН

(72) Автор(ы):

Герасимов Михаил Владимирович (RU),
Жуликов Владимир Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт физической
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН)
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете

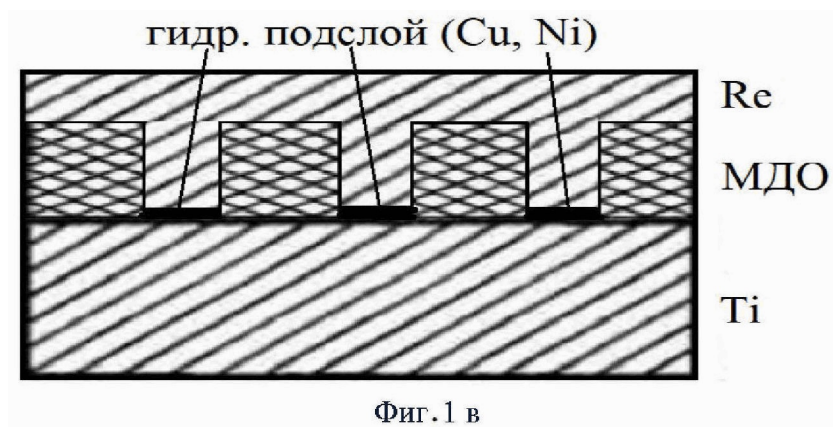
о поиске: RU 2288973 C1, 10.12.2006. RU
2409705 C1, 20.01.2011. RU 2241785 C1,
10.12.2004. RU 2425176 C2, 27.07.2011. WO
2009063031 A3, 22.05.2009.

(54) Электрод многофункционального назначения на титане с надежным электрическим контактом и способ его получения

(57) Реферат:

Изобретения могут быть использованы при получении электродов для электрохимических производств, в частности, малорастворимых анодов для катодной защиты трубопроводов, катодов для производства водорода и галогеноводородов в кислотах и их растворах, при производстве хлора, в гальванике. Композиционный электрод содержит титановую основу с пористым оксидным покрытием, полученным микродуговым оксидированием титана. На поверхности и в сквозных порах упомянутого оксидного покрытия расположен подслой из гидрида титана, нанесенный путём катодной обработки. На подслое нанесен слой

рения, расположенный на всей оксидированной поверхности титановой основы с заполнением сквозных пор оксидного покрытия. Упомянутый подслой может дополнительно содержать нанесенный на него путем электрохимического или химического осаждения слой электропроводящего металла. Техническим результатом является получение беспористого тонкого электрокаталитического покрытия, имеющего надежный электрический контакт с титановой основой электрода, при этом обеспечена возможность точного контроля толщины слоя дорогого рения. 2 н. и 2 з.п. ф-лы, 3 ил.



R U 2 7 5 7 6 3 8 C 1

R U 2 7 5 7 6 3 8 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C25B 11/04 (2021.05); C23C 28/04 (2021.05)(21)(22) Application: **2021104773, 25.02.2021**(24) Effective date for property rights:
25.02.2021Registration date:
19.10.2021

Priority:

(22) Date of filing: **25.02.2021**(45) Date of publication: **19.10.2021 Bull. № 29**

Mail address:

**119071, Moskva, Leninskij pr-kt, 31, korp. 4,
IFKHE RAN**

(72) Inventor(s):

**Gerasimov Mikhail Vladimirovich (RU),
Zhulikov Vladimir Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut fizicheskoy khimii
i elektrokhimii im. A.N. Frumkina Rossijskoj
akademii nauk (IFKHE RAN) (RU)**(54) **MULTIFUNCTIONAL TITANIUM ELECTRODE WITH A RELIABLE ELECTRICAL CONTACT AND A METHOD FOR ITS PREPARATION**

(57) Abstract:

FIELD: electrodes production.

SUBSTANCE: inventions can be used to obtain electrodes for electrochemical industries, in particular, poorly soluble anodes for cathodic protection of pipelines, cathodes for the production of hydrogen and halogen-hydrogens in acids and their solutions, in the production of chlorine, in electroplating. The composite electrode contains a titanium base with a porous oxide coating obtained by microarc oxidation of titanium. On the surface and in the through pores of the said oxide coating there is a titanium hydride sublayer deposited by cathodic treatment. A layer of rhenium is deposited

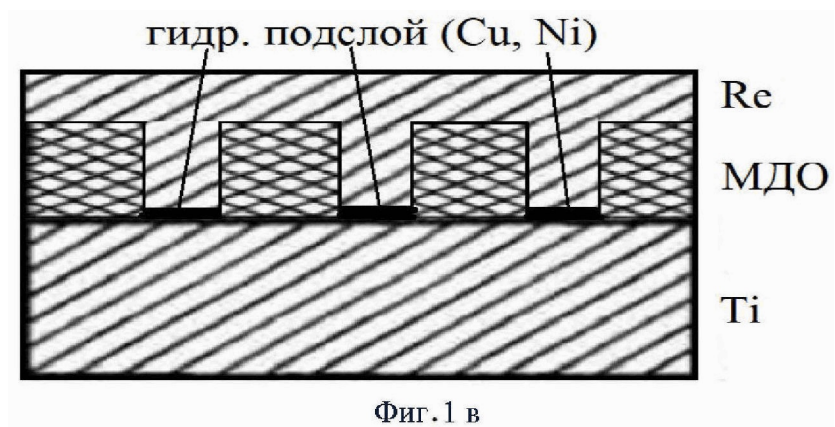
on the sublayer, located on the entire oxidized surface of the titanium base with filling of the through pores of the oxide coating. Said sublayer may further comprise a layer of electrically conductive metal applied thereto by electrochemical or chemical deposition.

EFFECT: obtaining a non-porous thin electrocatalytic coating having reliable electrical contact with the titanium base of the electrode, while providing the ability to accurately control the thickness of the layer of expensive rhenium.

4 cl, 3 dwg

RU 2 757 638 C1

RU 2 757 638 C1



RU 2757638 C1

RU 2757638 C1

Заявка может быть полезна для создания малорастворимых конкурентно способных электродов, например, малорастворимых анодов для катодной защиты трубопроводов, катодов для производства водорода и галоген водородов в кислотах и их растворах, при производстве хлора, гальванике, а также других электродов в условиях электрохимических производств.

Суть изобретения состоит в нанесении рения из водных растворов электролитов в сквозные поры оксидного непроводящего электроизоляционного покрытия, полученного методом микродугового оксидирования (МДО) на титане.

Рений является драгоценным металлом, его цена на бирже составляет около 5×10 руб/тн, в то время как порядок цен таких цветных металлов как никель и олово не более $1-1.4 \times 10$ руб/тн, то есть разница в цене составляет более трех порядков. Данная заявка позволяет сэкономить редкий дорогостоящий металл-рений.

Данное изобретение позволяет создать оригинальное покрытие, обладающее высокой коррозионной стойкостью в огромном диапазоне сред из-за отсутствия сквозной пористости. Предлагаемая технология позволяет получить надежный во времени электрический контакт между основой, титаном, и покрытием, а также предполагает возможность восстановить покрытие в случае его расходования.

Известны ОРТА, ОИРТа электроды, которые представляют из себя покрытия платины, иридия, палладия, рутения на титане. Из них наиболее известны ОРТА электроды, состоящие из смеси двуокиси рутения и титана, нанесенных на металлическую основу, титан. Электроды получают термохимическим способом. Часто их используют для получения гипохлорита натрия.

К недостаткам данных электродов следует отнести высокую стоимость, возможность отслоения покрытия, верхний предел рабочей температуры в 60°C , а также нарушения электрического контакта между покрытием и основой в процессе эксплуатации. Еще одним существенным недостатком является активное растворение покрытия при концентрации ниже 50 г/л NaCl [1].

Известен способ нанесения смешанного рениево-молибденового покрытия на титан из щелочной суспензии под воздействием постоянного тока. По данным авторов выход по току рения составляет 95% [2].

Известен способ осаждения рения из водных растворов перрената калия, позволяющий получать сплошные покрытия [3,4]. Электроосаждение проводят из растворов следующего состава KReO_4 10-15 г/л, H_2SO_4 3-6 мл/л, $i_k = 100-150 \text{ mA/cm}^2$.

Данные покрытия получены на меди, что исключает возможность их практического применения в целом ряде химических производств. Они могут иметь сквозные поры и трещины, что может привести к отслаиванию и разрушению покрытия.

Известен способ получения рениевого покрытия путем электролитического (гальванического) осаждения рения из водных растворов перренатов, на металлической подложке, не имеющей на поверхности высококачественных защитных оксидных слоев, например меди, никеля, железа, стали. Предлагается использовать способ получения покрытия для изготовления анодов для рентгеновских трубок [5].

Наиболее близким к изобретению способ получения рутениевого электрода на титановой основе [6]. В патенте предложен электрод и способ его получения. Суть заявки состоит в нанесении электрокаталитического покрытия из оксидов рутения и титана в соотношении 25-30, 70-75% через плазменно-электролитическое (ПЭО) покрытие на титане. При температуре $400-450^\circ\text{C}$ проводят термическое разложение гидроксохлорида рутения и хлорида титана на подложке из титана, предварительно обработанного методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО).

К недостаткам данного метода следует отнести низкие значения напряжения формовки (до 300 В), которые не соответствуют параметрам процесса ПЭО. При данных значениях и условиях среды, приведенных авторами [6], даже не наступает режим свечения, не говоря уже о полноценном процессе ПЭО. Для титана данные минимальные значения соответствуют 400 В, а режим свечения начинается при 360 В. То есть в лучшем случае в заявке было проведено обычное анодирование титана, которое обладает меньшей сквозной пористостью, чем покрытия ПЭО.

Особенностью ПЭО процесса и покрытий, получаемых данным способом, являются значения высокой сквозной пористости, что важно для получения хорошего электрического контакта с титаном. Тонкие МДО покрытия имеют большую сквозную пористость по сравнению с толстыми покрытиями, что приводит к увеличению общей площади сквозных пор, имеющих контакт с основой, титаном. Это важно для получения надежного и стабильного во времени контакта. Как известно титан сильно окисляется, что препятствует образованию надежного электрического контакта в сквозных порах МДО покрытия, как в текущий момент, так и во времени, с верхней частью покрытия, то есть оксидом рутения. Известно, что контакт покрытия с основой может нарушаться с течением времени, например, даже через год. Не понятно, каким образом авторы обеспечили хороший текущий, не говоря о надежном во времени, электрический контакт через обмазку, которая должна проникнуть сквозь сквозные поры ПЭО покрытия до основания, титана. Как известно титан еще сильнее окисляется (растет изолирующий слой оксида титана) при 400-450 °С при термическом разложении компонентов покрытия, как предложено авторами. Отжиг в вакууме при 400 °С нашего покрытия показал значительное увеличение электрического сопротивления основа- металл покрытия.

Также стоит вопрос о проводимости смеси оксидов рутения и титана, так как оксид титана должен нарушать проводимость. С другой стороны, не понятно, как авторам удалось получить хороший и надежный электрический контакт покрытия с основой (титаном) даже не проводя обработки ПЭО покрытия с титаном перед нанесением основного слоя. Так после ПЭО обработки поверхность титана в сквозных порах, только через которую может осуществляться электрический контакт, являются сильно окисленной, а авторы еще и нагревали поверхность до высокой температуры для разложения компонентов покрытия для его окончательного получения. Как отмечено выше, проведенный нами нагрев нашего покрытия в вакууме показал значительное повышение переходного сопротивления титан-рений.

Представляется также трудным точно контролировать толщину смеси оксидов рутения и титана, главным образом рутения, что увеличивает стоимость покрытия.

Предлагаемые в заявке электроды лишены многих недостатков вышеописанных электродов.

В нашем изобретении предложен рениевый электрод, представляющий из себя слой рения на оксидном покрытии на титане и способ его получения. Предлагаемый нами электрод практически лишен недостатков и обладает рядом существенных преимуществ.

Покрывающий всю поверхность слой из рения позволяет повысить термостойкость электродов, при этом рений, как известно, является жаростойким металлом (температура плавления 3186°С). Предлагаемые электроды обладают высокой коррозионной стойкостью на уровне чистого рения, так как поры МДО (ПЭО) покрытия заняты рением, а рост покрытия возможен только на металлической поверхности. Наличие предлагаемой системы предполагает исключение сквозной пористости и трещин, которые возможны при росте металлического рениевого покрытия на титане.

Данные покрытия дешевле, так как можно точно контролировать толщину покрытия рения, а также часть объема покрытия занята МДО покрытием, что позволяет сэкономить дорогой металл-рений.

Предлагаемые покрытия обладают повышенной адгезией к основному металлу, титану и хорошей надежной электрической проводимостью, так как рений связан с подложкой через слой гидрида или металлического подслоя толщиной не более 1 мкм, состоящего из меди, никеля, золота или серебра или другого проводящего металла с низким электрическим сопротивлением.

Слой микродугового покрытия является надежным прочным каркасом для металлического покрытия, что исключает возможность отслаивания или механического разрушения всего покрытия.

Важной особенностью предлагаемых электродов также является повышенная шероховатость, так как они повторяют поверхность МДО покрытий, отличительной особенностью которых является повышенная шероховатость. Шероховатость или развитая поверхность важна при использовании данных материалов в качестве электродов, так как в этом случае повышается эффективная рабочая поверхность.

Отличительной особенностью МДО покрытий является сильная окисленность поверхности основного металла в сквозных порах покрытия. А для титана, имеющего на своей поверхности качественную оксидную пленку, эта проблема встает вдвойне.

Поэтому в заявке предложены способы и материалы для получения надежного, текущего и во времени, электрического контакта титана с внешними слоями покрытия, рением. Это достигается за счет формирования гидридного подслоя в сквозных порах МДО покрытия на титане, а также нанесение на него металлов, обладающих низким электрическим сопротивлением, например, меди, никеля, золота, серебра гальваническим или электрохимическим способами.

Отличительной особенностью предлагаемых электродов является:

1) Обеспечение надежного электрического контакта между основой электрода, титаном, и наружным слоем покрытия, рением, за счет формирования гидридного подслоя в сквозных порах МДО покрытия на титане, а также нанесении на него тонкого слоя не более 1 мкм цветного металла высокой электрической проводимости, меди, никеля, золота, серебра.

2) Получение слоя рения в сквозных порах МДО покрытия на титане, так как поверхность титана всегда сильно окислена, а после МДО особенно, и рост каких-либо металлических покрытий на нем не очевиден (Фиг. 1 б)

3) Получение сплошного равномерного слоя рения на наружной поверхности МДО покрытия на титане (Фиг. 1 в). Такое распределение слоя рения также является неочевидным, так как дальнейший рост металлической части покрытия после заполнения сквозных пор мог бы пойти над сквозными порами "горой".

Техническим результатом является получение беспористого тонкого электрокаталитического покрытия с надежным электрическим контактом (во времени) с основным металлом, титаном, а также экономия средств за счет занятия части объема МДО покрытием и возможности точно контролировать толщину слоя дорогого рения над слоем МДО покрытия, что позволяет получать минимальную толщину рениевого слоя над МДО покрытием на титане.

Технический результат достигается тем, что предложен композиционный малорастворимый рениевый электрод многофункционального назначения, представляющий из себя тонкое пористое оксидное непроводящее микродуговое покрытие на титане, отличающееся тем, что сквозные поры микродугового покрытия

заполнены рением, а также вся поверхность микродугового покрытия закрыта слоем рения, который имеет надежный электрический контакт с титаном через гидридный подслоя на титане.

При этом гидридный подслоя между рением и титаном в сквозных порах покрытия может представлять из себя гидридный подслоя на поверхности титана и электропроводящий металл на поверхности гидридного подслоя, обеспечивающий надежный электрический контакт основы, титана, с рением

Способ получения композиционных малорастворимых рениевых электродов многофункционального назначения, включающий в себя нанесение тонкого пористого оксидного непроводящего микродугового покрытия на титане, отличающийся тем, что в сквозных порах микродугового покрытия наносят гидридный подслоя путем катодной обработки, а далее сквозные поры заполняют рением, а также всю поверхность микродугового покрытия покрывают слоем рения. Также возможен второй вариант получения покрытий, при котором путем катодной обработки поверхности титана в сквозных порах МДО покрытия наносят гидридный подслоя на его поверхность и затем методом электрохимического или химического осаждения наносят тонкий слой электропроводящего металла на поверхность гидридного подслоя. Далее на полученные слои наносят рений, который имеет надежный во времени электрический контакт с основой, титаном.

Сущность изобретения и последовательность операций поясняется дальнейшим описанием и Фиг. 1, на которой показано:

Фиг. 1а - титановый электрод с пористым МДО покрытием.

Фиг. 1б - титановый электрод с МДО покрытием, в сквозные поры которого нанесен гидридный подслоя, либо гидридный подслоя с тонким металлическим слоем на гидридном подслое.

Фиг. 1в - Композиционный малорастворимый рениевый электрод, включающий в себя тонкое пористое оксидное непроводящее микродуговое покрытие на титане, сквозные поры которого заполнены рением, а также вся поверхность микродугового покрытия закрыта слоем рения, имеющим надежный электрический контакт с титаном либо через гидридный подслоя на титане либо через гидридный подслоя с тонким металлическим слоем на его поверхности.

Предварительная подготовка поверхности титана под МДО не обязательна, если нет сильных загрязнений. Желательно обработать поверхность титана наждачной бумагой Р1000 и обезжирить спиртом или ацетоном.

Первым этапом формирования композиционного покрытия является нанесение МДО покрытия на титан (Фиг. 1 а).

Далее проводят катодную обработку титана с МДО покрытием в кислоте или щелочи с целью получения гидридного подслоя в сквозных порах покрытия. При такой обработке происходит бурное выделение водорода, что приводит к удалению оксидного слоя на поверхности титана и формировании на нем гидридного подслоя, то есть гидроксида титана. Данная операция является очень важной и необходима для удаления оксидного покрытия с поверхности титана и формирования на нем гидридного подслоя с целью получения надежного электрического контакта титана с рением.

Гидридного подслоя достаточно для обеспечения хорошего контакта. Для улучшения надежности электрического контакта предложено формирование тонких, не более 1 мкм, подслоев из высоко проводящего металла, например меди, никеля, золота или серебра химическим осаждением или гальваническим нанесением на гидридном подслое на титане.

Через сквозные поры МДО покрытия необходимо вырастить слой металлического рения таким образом, чтобы он закрывал всю поверхность, занятую МДО покрытием. Последовательно происходит рост рениевого слоя через заполнение сквозных пор (Фиг. 1 б) и затем покрытие всей поверхности МДО покрытия (Фиг. 1 в).

МДО покрытия отличаются достаточно высокой пористостью, в том числе сквозной. Это позволяет через сквозные поры нанести металлическое покрытие, которое образует единое целое с керамическим(оксидным) (Фиг. 1 в).

Нами были получены металлокерамические покрытия следующим образом:

1) Обработка наждачной бумагой и обезжиривание поверхности в спирте или ацетоне (не обязательно)

2) Формирование с помощью МДО тонкого слоя, не более 10 мкм, оксидного непроводящего покрытия на титане. МДО проведено в растворе щелочи КОН 2 г/л и жидкого стекла 6 г/л в течение 5-15 минут на переменном токе 50 ГЦ при напряжении 450 В. (Фиг. 1 а)

3) Промывка в дистиллированной воде

4) Катодная обработка сквозных пор МДО покрытия на титане в 1 Н растворе серной кислоты в течение 40-60 минут при плотности тока 5 А/дм^2 для удаления оксидов из пор и создания гидридного подслоя для последующего нанесения рения (Фиг. 1 б). Титан имеет на своей поверхности оксидный слой типа р-п перехода, который “изолирует” его поверхность и не дает возможности нанести на него металлическое покрытие. Гидрид титана является проводящим и позволяет провести гальванический процесс нанесения рениевого металлического покрытия и обеспечить его электрический контакт с основой, титаном.

Электрохимическим и химическим способами были нанесены никель и медь на поверхность гидридного подслоя в сквозных порах МДО покрытия.

5) Промывка в дистиллированной воде

6) Гальваническое катодное нанесение рения из раствора, содержащего KReO_4 - 15 г/л, H_2SO_4 5 мл/л в гальваностатическом режиме при плотности тока 10 А/дм^2 в течение 180 минут. (Фиг. 1 б, в). Слой гальванического рения покрывает полностью слой покрытия, полученный МДО обработкой на титане (Фиг. 1 в). Это позволяет исключить остаточную сквозную пористость. Факт нанесения рения через оксидный подслоя, полученный МДО, исключает пористость и трещинообразование до основного металла.

Поверхность МДО покрытий обладает высокой поверхностной пористостью, что обусловлено особенностью процесса. Металлическая часть покрытия повторяет рельеф оксидной части покрытия, что приводит к увеличению шероховатости поверхностного слоя, состоящего из рения. Увеличение общей площади поверхности приводит к увеличению эффективности предлагаемых электродов.

Предлагаемый способ позволяет получать тонкие покрытия, точно контролировать их толщину и экономить дорогой металл, рений. Общая толщина покрытия составляет от 12 до 22 мкм.

7)Промывка покрытия в дистиллированной воде

Покрытия обладают хорошим электрическим контактом с основой, что было подтверждено физическими замерами и электрохимическими кривыми.

Пример 1.

Рениевое покрытие было нанесено на титановую основу с МДО покрытием 8 мкм из раствора следующего состава

KReO₄

15 г/л

H₂SO₄

5 мл/л

Электроосаждение проводили при температуре 22 °С и плотности тока 10 А/дм².
 5 Время осаждения - 180 мин. Перед нанесением рения основа с МДО покрытием была катодно обработана в 1Н растворе H₂SO₄ в течение 60 мин при плотности тока 5 А/дм². Покрытие сплошное, с выраженным металлическим блеском и низким переходным сопротивлением (0,5 Ом).

Пример 2

10 Рениевое покрытие было нанесено на титановую основу с МДО покрытием толщиной 10 мкм из раствора следующего состава

KReO₄

15 г/л

H₂SO₄

5 мл/л

15 Электроосаждение проводили при температуре 22 °С и плотности тока 10 А/дм².
 Время осаждения - 180 мин. Перед нанесением рения основа с МДО покрытием была катодно обработана в 1Н растворе H₂SO₄ в течение 60 мин при плотности тока 5 А/дм². После получения гидридного подслоя гальваническим способом была нанесена
 20 медь из раствора состава:

CuSO₄•5H₂O

100 г/л

H₂SO₄

110 мл/л

25 Время нанесения покрытия 2 мин при плотности тока 2,5 А/дм²
 Переходное сопротивление покрытия - 0,2 Ом.
 Литература.

1. Фесенко Л.Н. Особенности работы оксиднорутениево-титановых анодов в условиях хлорида натрия различной концентрации. / Фесенко Л.Н., Эбериль В.И., Липкин М.С.
 30 и др. // Инженерный вестник дона. - 2016. - №2.

2. Jian Z., Laiping L., Xian W. Method for leaching molybdenum and rhenium from molybdenum concentrate by mineral slurry electrolysis method // Chinese patent No 101353803, 2009.

3. Fink C.J., Deren P. Rhenium plating. // Trans. Amer. Electrochem. Soc., 1934, V.66, P.472-478.

4. Электроосаждение благородных и редких металлов: Справочник / Под ред. Л.И. Канадера. - Киев: Техника, 1974 - 162С.

5. Penato J.-M., Mohamed A., Jacque B. Rhenium deposition process. // French patent No 2661692, 1991.

40 6. Кондриков Н.Б., Щитовская Е.В., Васильева М.С. Электрод и способ его получения. // Патент России №2288973, 2006. Бюл. № 34.

(57) Формула изобретения

1. Композиционный электрод для электрохимических производств, содержащий титановую основу с пористым оксидным покрытием, полученным микродуговым оксидированием титана, отличающийся тем, что он снабжен подслоем из гидрида титана, расположенным на поверхности и в сквозных порах упомянутого оксидного покрытия, и содержит слой рения, нанесенный на упомянутый подслой, при этом слой рения расположен на всей оксидированной поверхности титановой основы с

заполнением сквозных пор оксидного покрытия.

2. Композиционный электрод по п.1, отличающийся тем, что упомянутый подслоя дополнительно содержит слой электропроводящего металла, нанесенный на поверхность гидрида титана.

5 3. Способ получения композиционного электрода для электрохимических производств, включающий нанесение на основу из титана методом микродугового оксидирования пористого оксидного покрытия, отличающийся тем, что на поверхности титана и в сквозных порах оксидного покрытия путём катодной обработки формируют подслоя из гидрида титана, после чего поверхность полученного подслоя покрывают
10 рением с заполнением сквозных пор оксидного покрытия и формированием слоя рения на всей оксидированной поверхности титановой основы.

4. Способ получения композиционного электрода по п.3, отличающийся тем, что на поверхность упомянутого подслоя из гидрида титана дополнительно наносят слой электропроводящего металла путем его электрохимического или химического
15 осаждения.

20

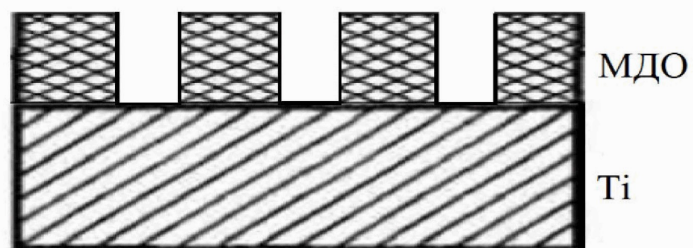
25

30

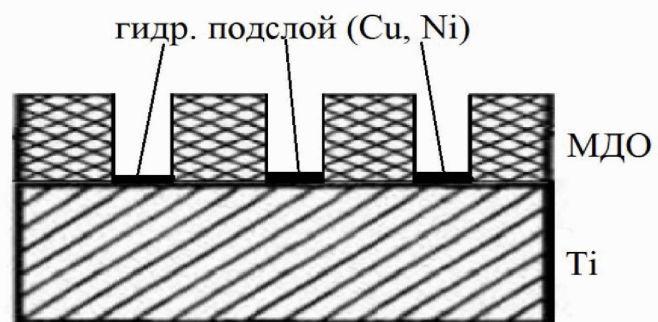
35

40

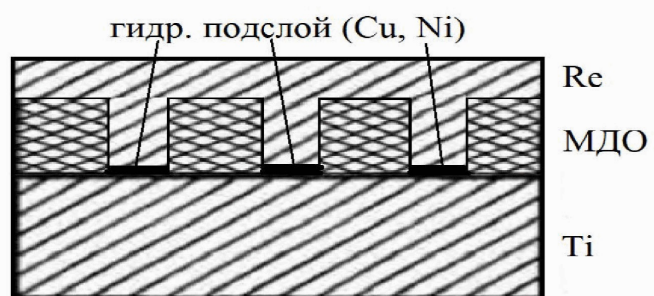
45



Фиг. 1 а



Фиг. 1 б



Фиг. 1 в