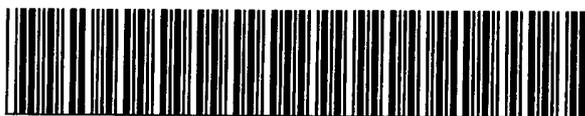




(19) MINISTERE DE L
SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ



LU 88516A

(11) Numéro du brevet d'invention: **88 516**

(12)

BREVET D'INVENTION

(45) Date de délivrance du brevet d'invention: **01.02.1996**

(51) Int. Cl.: **C25B11/04**

(22) Date de dépôt: **20.07.1994**

(54) **Sauerstoff erzeugende Elektrode und Verfahren dieselbe herzustellen.**

(30) Priorité: **21.07.1993 JP 5-179654**
04.04.1994 JP 6-65889

(73) Titulaire: **THE FURUKAWA ELECTRIC CO.,LTD.**
6-1 Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo (JP)

(72) Inventeur: **Koichi Ashizawa**
3-53-308 Nakajima-cho, Minami-ku
Yokohama-shi, Kanagawa (JP)

Toshio Horie
3-34-7 Nakajujo, Kita-ku
Tokyo (JP)

Hitoshi Kato
37-36 Tsuruta-machi, Utsunomiya-shi
Tochigi (JP)

(74) Mandataire: **Freylinger, Ernest T., Armand Schmitt et/ou Pierre Kihn**
c/o Office de Brevets Ernest T. Freylinger
321, route d'Arlon
Boîte Postale 48
L-8001 Strassen (LU)

REVENDICATION DE LA PRIORITE

BL-4653

de la demande de brevet /XXXXXXXXXXXXXXXXXX

En JAPON

Du 21.07.1993 et 04.04.1994

Nos 5-179654 et 6-65889

Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de : THE FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.
6-1 Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku, TOKYO/ Japon

pour : SAUERSTOFF ERZEUGENDE ELEKTRODE UND VERFAHREN
DIESELBE HERZUSTELLEN.



SAUERSTOFF ERZEUGENDE ELEKTRODE UND VERFAHREN DIESELBE5 HERZUSTELLEN

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Sauerstoff erzeugende Elektrode für die Verwendung im Bereich der elektrochemischen Industrie und ein Verfahren für die Herstellung derselben und besonders eine unlösliche Elektrode für die Erzeugung von Sauerstoff und ein Verfahren für die Herstellung derselben, wobei besagte Elektrode bei der
10 Verwendung als Anode für elektrolytische Prozesse wie Galvanisieren, elektrolytische Raffination, elektrolytische Synthese von organischen Materialien und den Schutz von Kathoden gegen Korrosion eine hervorragende Lebensdauer hat.

Beschreibung der verwandten Technik

15 Bei der Beschichtung mit Zink, Kupfer oder Chrom mittels eines elektrolytischen Prozesses von einem aus zum Beispiel Eisen, Kupfer, Titan oder rostfreiem Stahl hergestellten Grundmaterial wird das Grundmaterial in ein Beschichtungsbad eingetaucht, welches neben Zinksulfat, Kupfersulfat oder Chromsulfat als hauptsächliche Komponente auch noch zusätzlich Zugaben an Schwefelsäure enthält. Neben dem als Kathode dienenden
20 Grundwerkstoff wird eine als Anode dienende, Sauerstoff erzeugende Elektrode in das Beschichtungsbad getaucht, so daß eine elektrolytische Reaktion stattfindet wenn ein elektrischer Strom zwischen den Elektroden fließt.

Als Sauerstoff erzeugende Elektrode wird gewöhnlich eine Bleielektrode verwendet.

25 Bleielektroden können mit geringem Kostenaufwand hergestellt werden, und ihre Löslichkeit in Schwefelsäure ist gering, auch wenn das Blei sich in dem Beschichtungsbad auflöst. Dementsprechend kann die Konzentration an Blei in dem Beschichtungsbad gering gehalten werden, und die beschichtete Oberfläche des Grundmaterials wird weniger durch Bleiionen beeinflusst.

30 Die Bleielektrode bringt jedoch ein Problem mit sich, wenn sie als Sauerstoff erzeugende Elektrode benutzt wird. Die Überspannung wird nämlich während der

Erzeugung von Sauerstoff hoch, und die Entfernung zwischen den Elektroden nimmt zu, weil das Blei sich im Zuge fortschreitender Elektrolyse auflöst, wodurch die elektrolytische Spannung des Bades als Ganzes ansteigt. Somit ist es schwierig, den Verbrauch an Energie während der Elektrolyse zu senken, und die Einstellung der Entfernung zwischen den Elektroden und das Austauschen der Elektroden werden häufig benötigt, da die Dicke der Elektrode mit der Benutzung abnimmt.

An Stelle der Bleielektrode und wegen des mit ihr verbundenen oben genannten Problems wird als Sauerstoff erzeugende Elektrode oft eine unlösliche Elektrode verwendet, die mit einem Metall der Platin-Gruppe allein oder mit einem Oxid eines Metalls der Platin-Gruppe beschichtet ist.

Diese unlösliche Elektrode hat gewöhnlich eine Struktur, in welcher ein Grundmaterial, welches aus einem Ventilmaterial wie Titan oder einer Legierung, die ein solches Ventilmaterial als Hauptkomponente enthält, besteht und beschichtet ist mit einer Schicht aus einem oxidischen Katalysator, der als Hauptkomponente ein Oxid eines Metalls der Platin-Gruppe wie Iridiumoxid oder eine Mischung aus Iridiumoxid und Tantal enthält. Dieser Typ von unlöslichen Elektroden wird kaum während der Elektrolyse verbraucht, und die Überspannung durch die Sauerstoffbildung ist im Vergleich zu den Bleielektroden extrem niedrig.

Zum Beispiel, wo eine unlösliche Elektrode dieses Typs mit einem aus Titan oder einer Legierung, die Titan als Hauptkomponente enthält, gefertigten Grundmaterial und beschichtet mit einer Schicht aus Iridiumoxid bei der Herstellung elektrolytischer Kupferfolien als Anode benutzt wird, kann die Spannung der Beschichtungszelle, im Vergleich zu dem Fall, in dem die herkömmliche Bleielektrode verwendet wird, um ungefähr 1 V gesenkt werden, wodurch ermöglicht wird, den Verbrauch an Energie während der Elektrolyse beträchtlich zu senken. Weiterhin, da die Elektrode durch den elektrolytischen Prozeß nur sehr wenig verbraucht wird, bleibt die Entfernung zwischen den Elektroden im wesentlichen die gleiche. Dementsprechend dient dieser Typ von Elektroden dazu, die Bedingungen des Prozesses und gleichzeitig die Qualität der Produkte zu stabilisieren.

Auch wenn die Sauerstoff erzeugende Elektrode mit der Schicht aus einem Katalysator aus Iridiumoxid als Hauptkomponente die oben beschriebenen Vorteile hat, so ist sie trotzdem noch immer mit dem Problem verknüpft, daß die elektrolytische Spannung

plötzlich ansteigt, nachdem der elektrolytische Prozeß während einer gewisse Zeitdauer fortgeführt wird. Dieses Phänomen ist vor allem in solchen Fällen verdächtig, in denen die Elektrolyse mit hohen Stromdichten durchgeführt wird. Wenn ein derartiges Phänomen auftritt, geht man im allgemeinen davon aus, daß die Lebensdauer der Sauerstoff erzeugenden Elektrode zu Ende ist.

Das oben genannte Phänomen wird vermutlich bedingt durch die Oxidation der Oberfläche des Grundmaterials, hervorgerufen durch das Eindringen während der Elektrolyse an der Oberfläche der Elektrode (an der Oberfläche der katalytischen Schicht) entstandener oxidierender Substanzen, oder durch Schwefelsäure des Beschichtungsbades, die durch die Oberfläche des innerhalb der katalytischen Schicht liegenden Grundmaterials dringt. Falls die Oberfläche des Grundmaterials oxidiert ist, sinkt die Haftfestigkeit zwischen der katalytischen Schicht und dem Grundmaterial oder es bildet sich ein elektrisch isolierender Oxidfilm auf der Oberfläche des Grundmaterials, wodurch die elektrische Leitfähigkeit der Sauerstoff erzeugenden Elektrode insgesamt verringert wird und schließlich die elektrolytische Spannung erhöht wird.

Folglich, auch wenn die unlösliche Elektrode für die Erzeugung von Sauerstoff in einem anfänglichen Stadium hervorragende Eigenschaften zeigt, so kann dennoch in Abhängigkeit zu den Bedingungen der Elektrolyse das vorangehend genannte Phänomen auftreten und die Lebensdauer der Elektrode verkürzen.

Um dieses Problem zu beheben sind Elektroden vorgeschlagen worden, bei denen eine erste Beschichtung, die aus einem Material mit ausgezeichnetem Widerstand gegen Korrosion besteht, vor der Bildung der katalytischen Schicht auf der Oberfläche des Grundmaterials gebildet wird.

So legt zum Beispiel die geprüfte japanische Patentveröffentlichung (KOKOKU) Nr. 49-48072 ein Verfahren offen, bei der ein elektrolytischer oder chemisch oxidierender Prozeß auf einem Grundwerkstoff in einer wässrigen Lösung, in der ein Ventilmaterial wie Ti, Ta, Nb oder Zr gelöst ist, betrieben wird, um zu erwirken, daß sich ein Oxid des Ventilmaterials auf der Oberfläche des Grundwerkstoffes abscheidet, wobei die entstehende dünne Oxidschicht als primäre Beschichtung dient. Dann wird eine katalytische Schicht, bestehend aus einem Metall der Platin-Gruppe, auf der Oberfläche der primären Beschichtung gebildet.



Die nach diesem Verfahren hergestellte Elektrode hat jedoch eine nur geringe Haftung in der Grenzfläche zwischen der primären Beschichtung und der katalytischen Schicht. Demnach, wenn die Elektrode als Sauerstoff erzeugende Elektrode verwendet wird, werden die primäre Beschichtung und die katalytische Schicht schrittweise im Bereich ihrer
5 Grenzfläche durch die Wirkung von oxidierenden Substanzen, die an der Oberfläche der Elektrode hergestellt werden, voneinander abgetrennt und die Elektrode verliert schließlich ihren Vorteil der hervorragenden Beständigkeit.

Die ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung (KOKAI) Nr. 57-116786 legt ein Verfahren offen, bei dem ein Grundmaterial in eine wässrige Lösung eingetaucht wird,
10 in der ein Metall wie Ti, Ta, Zr, Hf oder Nb gelöst ist, und bei der eine Schicht, die aus dem Oxid des Metalls besteht galvanisch auf der Oberfläche des Grundmaterials, wie bei der in der geprüften japanischen Patentveröffentlichung Nr. 49-48072 offengelegt, gebildet wird und ein Teil der Oxidschicht in einer nicht oxidierenden Atmosphäre einer Wärmebehandlung unterzogen wird.

15 Diese Verfahren ermöglicht die Bildung einer primären Beschichtung mit einer relativ großen Dicke zwischen dem Grundmaterial und der katalytischen Schicht. Trotzdem haben das durch diese Verfahren hergestellte Grundmaterial und die primäre Beschichtung eine geringe Haftfestigkeit.

Die geprüfte japanische Patentveröffentlichung Nr. 60-21232 legt ein Verfahren
20 offen, bei dem eine Ta-Verbindung oder/und eine Nb-Verbindung auf der Oberfläche eines Grundmaterials, das aus Ti oder einer Ti-Legierung besteht, thermisch zersetzt werden, so daß sich ein auf der Oberfläche des Grundmaterials in der Form eines dünnen Films vorhandenes Ti-Oxid mit dem Ta- oder/und Nb-Oxid vermischt, wodurch eine primäre Beschichtung, die aus gemischten Oxiden besteht, gebildet wird.

25 Jedoch besitzt die primäre Beschichtung aus gemischten Oxiden eine geringe Haftfestigkeit mit dem Grundmaterial und hat auch nur eine geringe Korrosionsbeständigkeit. Somit versagt die durch diese Verfahren hergestellte Elektrode, einen langen Gebrauch auszuhalten.

In der geprüften japanischen Patentveröffentlichung Nr. 60-22074 wird eine
30 Elektrode vorgeschlagen, bei der eine dünne primäre Beschichtung, die aus einer Mischung



aus Ti und/oder Sn-Oxid und Ta und/oder Nb-Oxid besteht, mittels einer Verfahren der thermischen Zersetzung auf der Oberfläche eines Grundmaterials gebildet wird.

Bei dieser Elektrode ist jedoch, obwohl die primäre Beschichtung ein gewisses Maß an elektrischer Leitfähigkeit besitzt, der Korrosionswiderstand gering, weil die primäre
5 Beschichtung aus gemischten Oxiden besteht. Dementsprechend wird die Oberfläche des Grundmaterials im Einsatz passiv, und es kann keine lange Lebensdauer erwartet werden.

In der geprüften japanischen Patentveröffentlichung Nr. 3-27635 und der ungeprüften japanischen Patentveröffentlichung Nr. 2-61083 werden Elektroden offengelegt, bei welchen eine primäre Beschichtung, bestehend aus einer Mischung von Iridiumoxid und
10 einem Oxid von mindestens einer aus der Gruppe Ta, Ti, Nb, Sn und Zr ausgewählten Substanz, zwischen einem Grundmaterial und einer katalytischen Schicht gebildet wird.

Die in diesen Veröffentlichungen offengelegten primären Beschichtungen haben gute elektrische Leitfähigkeit; da sie jedoch aus gemischten Oxiden hergestellt sind, ist der Korrosionswiderstand, wie im Falle der vorangehend erwähnten Elektroden, gering. Somit
15 haben diese Elektroden keine hohe Lebensdauer.

Die europäische Patentveröffentlichung Nr. 0538955 (A1) legt eine Elektrode offen, die aus einem aus Ti, Ta, Nb, Zr oder Hf hergestellten Grundmaterial, einer durch thermische Zersetzung auf der Oberfläche des Grundmaterials gebildeten primären Beschichtung und einer auf der Oberfläche der primären Beschichtung gebildeten katalytischen Schicht, welche
20 ein Iridiumoxid enthält besteht. Die primäre Beschichtung wird durch die auf der Oberfläche des Grundmaterials aufeinanderfolgende Bildung einer Schicht aus einem Ti- oder Sn-Oxid und einer Schicht aus einer Mischung eines Ta-Oxids und eines Ir-, Co- oder Pb-Oxids, oder durch die auf der Oberfläche des Grundmaterials aufeinanderfolgende Bildung einer Schicht aus einer Mischung aus einem Ta-Oxid und einem Ir-, Co- oder Bleioxid und einer Schicht
25 aus einem Ti- oder Sn-Oxid gebildet.

Auch diese Elektrode besitzt nicht die ausreichende Haftfestigkeit zwischen dem Grundmaterial und der Schicht aus Ti- oder Sn-Oxid und ist nicht in der Lage, eine hohe Lebensdauer zu gewährleisten.



Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist, eine Sauerstoff erzeugende Elektrode und ein Verfahren dieselbe herzustellen zur Verfügung zu stellen, wobei diese Elektrode eine primäre Beschichtung mit hervorragendem Korrosionswiderstand hat, die zwischen einem Grundmaterial und einer katalytischen Schicht gebildet wird und die gute
5 Haftung an der Grenzfläche zwischen dem Grundmaterial und der katalytischen Schicht gewährleistet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist, eine Sauerstoff erzeugende Elektrode und eine Verfahren, dieselbe herzustellen, zur Verfügung zu stellen, wobei diese Elektrode eine lange andauernde Benutzung erträgt, während sie zur gleichen
10 Zeit eine niedrige Sauerstoffüberspannung, sogar unter Bedingungen mit hoher Stromdichte, aufrechterhält.

Um diese Gegenstände entsprechend einem ersten Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung zu verwirklichen, wird eine Sauerstoff erzeugende Elektrode (auf die hier im Folgenden als die erste Elektrode Bezug genommen wird) verfügbar gemacht, die beinhaltet:

15 ein Grundmaterial, welches mindestens eine Oberfläche hat, die aus Titan oder einer Titanlegierung hergestellt ist, und

eine primäre Beschichtung, die zwischen dem Grundmaterial und einer katalytischen Schicht angebracht ist, die ein Oxid eines Elementes der Platin-Gruppe als Hauptkomponente enthält,

20 wobei die primäre Beschichtung sich aus einer Beschichtung aus einem Titanoxid und einer Schicht aus Oxidmischung zusammensetzt, wobei die Beschichtung aus Titanoxid nur aus einem Titanoxid besteht und eine erste Schicht aus Titanoxid enthält, die durch elektrolytische Oxidation der Oberfläche des Grundmaterials gebildet wird, und eine zweite Schicht aus Titanoxid, die auf der ersten Schicht mittels einer Verfahren der thermischen
25 Zersetzung hergestellt wird, wobei die aus der Mischung von Oxiden bestehende Schicht mindestens eine auf der Beschichtung aus Titanoxid gebildeten Schicht enthält, welche aus einer Mischung besteht, die ein Oxid eines Elements als Hauptkomponente enthält, das zu einer anderen Gruppe als der Platin-Gruppe gehört und einem Oxid eines Elementes der Platin-Gruppe.

Entsprechend einem anderen Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung, wird eine Sauerstoff erzeugende Elektrode (auf die hier im Folgenden als die zweite Elektrode Bezug genommen wird) verfügbar gemacht, die beinhaltet:

5 ein Grundmaterial, welches mindestens eine Oberfläche hat, die aus Titan oder einer Titanlegierung hergestellt ist, und

eine primäre Beschichtung, die zwischen dem Grundmaterial und einer katalytischen Schicht angebracht ist, die ein Oxid eines Elementes der Platin-Gruppe als Hauptkomponente enthält,

wobei die primäre Beschichtung sich aus einer Beschichtung aus einem Titanoxid
10 und einer Schicht aus Oxidmischung zusammensetzt, wobei die Beschichtung aus Titanoxid nur aus einem Titanoxid besteht und eine erste Schicht aus Titanoxid enthält, die durch elektrolytische Oxidation der Oberfläche des Grundmaterials gebildet wird, und eine zweite Schicht aus Titanoxid, die auf der ersten Schicht mittels einer Verfahren der thermischen Zersetzung gebildet wird, wobei diese Schicht aus Oxid auf der Beschichtung aus Titanoxid
15 gebildet wird und aus einem Oxid eines Elementes besteht, das zu einer von der Platin-Gruppe verschiedenen Gruppe gehört.

Entsprechend einem dritten Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung wird eine Sauerstoff erzeugende Elektrode (auf die hier im Folgenden als die dritte Elektrode Bezug genommen wird) verfügbar gemacht, die beinhaltet:

20 ein Grundmaterial, welches mindestens eine Oberfläche hat, die aus Titan oder einer Titanlegierung hergestellt ist, und

eine primäre Beschichtung, die zwischen dem Grundmaterial und einer katalytischen Schicht angebracht ist, die ein Oxid eines Elementes der Platin-Gruppe als Hauptkomponente enthält,

wobei die primäre Beschichtung sich aus einer Beschichtung aus einem Titanoxid
25 und einer Schicht aus Oxidmischung zusammensetzt, wobei die Beschichtung aus Titanoxid nur aus einem Titanoxid besteht und eine erste Schicht aus Titanoxid enthält, die durch elektrolytische Oxidation der Oberfläche des Grundmaterials gebildet wird, und eine zweite Schicht aus Titanoxid, die auf der ersten Schicht mittels einer Verfahren der thermischen
30 Zersetzung gebildet wird, wobei diese Schicht aus Oxid auf der Beschichtung aus Titanoxid gebildet wird und aus einem Oxid eines Elementes besteht, das zu einer von der

Platin-Gruppe verschiedenen Gruppe gehört, und die aus Oxidmischung bestehende Schicht als Hauptkomponente ein Oxid eines Elementes, das zu einer anderen Gruppe als der Platin-Gruppe gehört, und ein Oxid eines Elementes der Platin-Gruppe enthält.

Bei der Herstellung der ersten, zweiten und dritten Elektrode nach der Verfahren
5 der vorliegenden Erfindung wird das Grundmaterial, dessen Oberfläche gereinigt worden ist, in einen Elektrolyten eingetaucht und anschließend ein Prozeß der elektrolytischen Oxidation durchgeführt, bei dem eine Strommenge von 3 mAh/cm^2 oder weniger bei einem Potential von 0,5 bis 15 V gegenüber dem Potential einer Normal-Wasserstoffelektrode benützt wird, wodurch eine Schicht aus Titanoxid (die erste Schicht aus Titanoxid) mit einer Dicke von 1
10 bis 20 nm auf der Oberfläche des Grundmaterials gebildet wird. Hinterher wird eine Titanverbindung auf die Schicht aus Titanoxid aufgebracht und in einer Sauerstoff beinhaltenen Atmosphäre bei einer Temperatur von 400 bis 600 °C thermisch zersetzt, um hierdurch eine zusätzliche Schicht aus Titanoxid (die zweite Schicht aus Titanoxid) zu bilden.

15 Die Erfindung wird anhand der folgenden Figuren näher erläutert.

Abbildung 1 ist eine Schnittansicht, die die Schichtstruktur der ersten Elektrode veranschaulicht;

20 Abbildung 2 ist eine Schnittansicht, die die Schichtstruktur der zweiten Elektrode veranschaulicht;

Abbildung 3 ist eine Schnittansicht, die die Schichtstruktur der dritten Elektrode veranschaulicht.

25 Die ersten, zweiten und dritten Elektroden der vorliegenden Erfindung entsprechenden Elektroden haben jeweils eine Struktur, in der eine später beschriebene primäre Beschichtung zwischen einem Grundmaterial und einer katalytischen Schicht eingefügt wird.

Das in den ersten, zweiten und dritten Elektroden benutzte Grundmaterial hat
30 mindestens eine aus diesem gefertigte Oberfläche aus Ti oder einer Ti-Legierung. Das Grundmaterial 1 kann nämlich in seiner Gesamtheit aus Ti oder einer Ti-Legierung bestehen

oder kann zum Beispiel einen Kern aus rostfreiem Stahl enthalten, dessen Oberfläche mit Ti oder einer Ti-Legierung mittels einem Verfahren der Beschichtung, wie einem Verfahren der Laminierung, Verfahren der PVD oder Verfahren der CVD, beschichtet wird.

Das verwendete Titan kann Ti entweder von der ersten oder der zweiten Art sein,
5 wie es durch JIS H 4600 bereitgestellt ist. Die verwendete Ti-Legierung kann eine 6% Al-4% V-Ti-Legierung oder eine 15% Mo-5% Zr-3% Al-Ti-Legierung sein.

Die Form des Grundmaterials ist nicht besonders eingeschränkt; das Grundmaterial 1 kann eine Form besitzen, die für die Verwendung als Elektrode geeignet ist, und zum Beispiel die Form einer Platte, Stange oder Latte haben. Gewöhnlich ist das Grundmaterial 1
10 plattenförmig.

Bei den ersten, zweiten und dritten Elektroden wird eine Beschichtung 2, die nur aus Titanoxid besteht, unmittelbar auf der Oberfläche des Grundmaterials 1 gebildet, wobei diese Oberfläche nur aus Ti oder aus der Ti-Legierung besteht. Die Beschichtung 2 aus Titanoxid setzt sich aus einer Schicht 2a aus durch elektrolytische Oxidation gebildetem
15 Titanoxid und einer Schicht 2b aus durch thermische Zersetzung einer Titanverbindung gebildetem Titanoxid zusammen, wobei die beiden Schichten aus Titanoxid 2a und 2b in der genannten Folge aufeinanderfolgend auf dem Grundmaterial 1 gebildet werden.

Vor der Bildung der Beschichtung aus Titanoxid 2 ist es notwendig, daß ein Film aus Titanoxid entfernt wird, der sich auf der Oberfläche des Grundmaterials 1, während das
20 Grundmaterial 1 hergestellt wurde oder an der Luft verweilt hat gebildet hat. Falls die Beschichtung aus Titanoxid 2 gebildet wird ohne daß der Film aus Titanoxid entfernt worden ist, nimmt die Haftfestigkeit zwischen der Beschichtung aus Titanoxid 2 und dem Grundmaterial ab.

Vorzugsweise wird die gereinigte Oberfläche des Grundmaterials von dem der
25 Film aus Titanoxid entfernt worden ist einer Aufrauung der Oberfläche derart unterzogen, daß eine Oberflächenrauigkeit Rz wie durch JIS B0601 erhältlich von 5 bis 100 µm, vorzugsweise von 10 bis 40 µm, entsteht, wodurch die Haftfestigkeit zwischen dem Grundmaterial und der Beschichtung aus Titanoxid 2, die Haftfestigkeit zwischen der Beschichtung aus Titanoxid 2 und einer Schicht aus einer Oxidmischung oder aus Oxid, die
30 später erwähnt wird, und die Haftfestigkeit zwischen einer katalytischen Schicht und der Schicht aus einer Oxidmischung oder aus Oxid, vorteilhaft erhöht werden kann.

Das Entfernen des Filmes aus Titanoxid von der Oberfläche des Grundmaterials und die Aufrauung der gereinigten Oberfläche des Grundmaterials kann folgendermaßen ausgeführt werden: Zum Beispiel wird das Grundmaterial in eine wässrige Lösung von Oxalsäure mit einer Konzentration an Oxalsäure von 5 bis 40 Gewichtsprozent und einer
5 Temperatur der Flüssigkeit von 50 bis 100 °C, vorzugsweise 90 bis 100 °C, für ungefähr eine bis acht Stunden eingetaucht. Alternativ wird das Grundmaterial in eine wässrige Lösung von Schwefelsäure mit einer Konzentration an Schwefelsäure von 5 bis 50 % eingetaucht und dasselbe Grundmaterial als Anode verwendet, wobei das Grundmaterial bei einer Stromdichte von 5 bis 30 A/dm² während ungefähr 10 Minuten geätzt wird.

10 Nachdem der Film aus Titanoxid von der Oberfläche des Grundmaterials entfernt und der Prozeß der Aufrauung wie oben erwähnt durchgeführt worden sind, wird eine sehr dünne Schicht aus Titanoxid, der eine hervorragende Haftfestigkeit mit dem Grundmaterial hat, durch elektrolytische Oxidation der Oberfläche des Grundmaterials gebildet, und danach wird durch Auftragen einer Lösung bestehend aus einer Titanverbindung und thermischer
15 Zersetzung der Mischung in einer Sauerstoff beinhaltenden Atmosphäre eine weitere Schicht aus Titanoxid 2 gebildet.

Die Schicht aus Titanoxid 2a wird durch elektrolytische Oxidation der Oberfläche des Grundmaterials bis in eine Tiefe von 1 bis 20 nm gebildet. Durch elektrolytische Oxidation der oberflächennahen Region des Grundmaterials bis in die erwähnte Tiefe wird
20 das Titan an der Oberfläche unter Beibehaltung der Struktur des Titans zu Titanoxid umgewandelt, das heißt zu einer Oxidstruktur, welche die epitaktische Struktur beinhaltet, wodurch die Haftfestigkeit zwischen der Schicht aus Titanoxid 2a und dem Grundmaterial extrem hoch ist.

Falls die Dicke der Schicht aus Titanoxid 2a größer als 20 nm ist, nehmen die
25 Haftfestigkeit mit dem Grundmaterial und die Verdichtung der Schicht 2a ab, und somit wird die hergestellte Elektrode bezüglich des Korrosionswiderstands verschlechtert. Andererseits, falls die Dicke der Schicht 2a geringer als 1 nm ist, hat die Schicht 2a selbst keinen ausreichenden Korrosionswiderstand. Dementsprechend liegt die bevorzugte Dicke der Schicht aus Titanoxid 2a zwischen 2 und 5 nm.

30 Die Schicht aus Titanoxid 2a wird dadurch gebildet, daß das Grundmaterial in (a) eine wässrige Lösung einer anorganischen Säure wie Schwefelsäure, Salpetersäure oder

Phosphorsäure oder in (b) eine wässrige Lösung eines anorganischen Salzes wie Natriumsulfat oder Kaliumsulfat oder in (c) eine wässrige Lösung eines anorganischen Alkali wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid eingetaucht wird; und dann, unter Benutzung des Grundmaterials als Anode und zum Beispiel Platin als Kathode, wird die
5 elektrolytische Oxidation mit einer Menge an Strom von 3 mAh/cm² oder weniger, die zwischen zwei Elektroden mit einem Potential gegenüber einer Normal-Wasserstoffelektrode von 0,5 bis 15 V, vorzugsweise 1,5 bis 3 V fließt, durchgeführt.

Die durch die elektrolytische Oxidation hergestellte Schicht aus Titanoxid 2a hat eine hervorragende Haftfestigkeit mit dem Grundmaterial; da jedoch ihre Dicke sehr gering
10 ist, zeigt die Schicht 2a als solche keinen ausreichenden Korrosionswiderstand. Dementsprechend wird eine dicke Schicht aus Titanoxid 2b mittels der Verfahren der thermischen Zersetzung auf der Schicht 2a gebildet.

Diese Schicht aus Titanoxid 2b wird auf der ersten, vorangehend genannten Schicht aus Titanoxid 2a mit einer Lösung gebildet, die hergestellt wird, indem man eine
15 Titanverbindung auflöst, zum Beispiel in einem spezifischen Lösungsmittel, und die anschließend in einer Sauerstoff beinhaltenen Atmosphäre bei einer Temperatur von 400 bis 650 °C thermisch zersetzt wird.

Die durch die Verfahren der thermischen Zersetzung gebildete Schicht aus Titanoxid hat gewöhnlich eine durch TiO_{2-x} (0 < x < 0,5) angegebene nicht stöchiometrische
20 Zusammensetzung, obschon sich die Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Heiztemperatur und der Sauerstoffkonzentration der Atmosphäre verändert, und besitzt elektrische Leitfähigkeit.

Die Schicht aus Titanoxid 2b mit der oben genannten nicht stöchiometrischen Zusammensetzung kann erhalten werden dadurch, daß zum Beispiel Titan-Tetra-n-Butoxid
25 in n-Butylalkohol aufgelöst wird, diese so bereitete Lösung mit einer Bürste oder Spray direkt auf die Oberfläche der Schicht aus Titanoxid 2a aufgetragen wird, die entstandene Beschichtung bei einer Temperatur von ungefähr 120 °C trocknet und die gesamte Struktur an der Luft bei einer Temperatur von 400 bis 650 °C, vorzugsweise 440 bis 500 °C, für eine Dauer von 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise 10 bis 20 Minuten, erwärmt wird, um hierdurch
30 die Beschichtung thermisch zu zersetzen. Die unter diesen Bedingungen hergestellte Schicht

aus Titanoxid 2b besitzt eine elektrische Leitfähigkeit von 0,1 bis 10 mS/cm, was für die Verwendung als Elektrode ausreichend ist.

Die Lebensdauer der Elektrode kann genügend verlängert werden, falls die Bearbeitung von dem Schritt des Auftragens der Lösung bis zum Schritt der thermischen
5 Zersetzung nur einmal während der Bildung der Schicht aus Titanoxid 2b ausgeführt wird; jedoch kann die Bearbeitung mehrfach wiederholt werden. Die Dicke der Schicht aus Titanoxid 2b beträgt vorzugsweise 0,1 bis 5 μm , vorzugsweise 0,5 bis 2 μm . Falls die Dicke der Schicht 2b geringer als 0,1 μm ist, so ist der Korrosionswiderstand für den tatsächlichen Einsatz ungenügend, und falls die Dicke größer als 5 μm beträgt, so kann die geforderte
10 elektrische Leitfähigkeit nicht erreicht werden.

In den ersten, zweiten und dritten Elektroden wird die aus den Schichten aus Titanoxid 2a und 2b zusammengesetzte Schicht aus Titanoxid 2 auf der Oberfläche des Grundmaterials 1 gebildet.

Da beide Schichten 2a und 2b jeweils nur aus Titanoxid hergestellt sind, sind die
15 Affinität und die Haftfestigkeit zwischen diesen beiden Schichten hoch. Weiterhin wird die Schicht aus Titanoxid 2a durch Umwandlung mittels elektrolytischer Oxidation eines Teiles der Oberfläche des Grundmaterials hergestellt, und dementsprechend ist die Haftfestigkeit zwischen der Schicht 2a und dem Grundmaterial auch hoch. Demzufolge hat die Beschichtung aus Titanoxid als Ganzes eine bemerkenswerte Haftfestigkeit mit dem
20 Grundmaterial.

Die Beschichtung aus Titanoxid 2 besteht allein aus Titanoxid und nicht aus gemischten Oxiden und hat somit einen hervorragenden Korrosionswiderstand.

Bei der ersten Elektrode wird eine Schicht aus einer Mischung von Oxiden 3 auf der Schicht aus Titanoxid 2b, wie in Abbildung 1 gezeigt, gebildet. Die Schicht aus einer
25 Mischung von Oxiden 3 besteht aus einer Mischung, die als Hauptkomponente (A) ein Oxid eines Elementes welches nicht zur Platin-Gruppe gehört, wie Ta, Nb, Sn oder W, und (B) ein Oxid eines Metalls der Platin-Gruppe wie Ru, Rh, Pd, Os, Ir oder Pt enthält.

Die primäre Beschichtung setzt sich aus der Beschichtung aus Titanoxid 2 und der hierauf gebildeten Schicht aus einer Mischung von Oxiden 3 zusammen.

30 Von den vermischten Oxiden dient das Oxid (A) um die Verdichtung der Schicht aus einer Mischung von Oxiden 3 zu steigern, und dienen auch als Zwischenschicht dazu, die

Haftfestigkeit zwischen der Beschichtung aus Titanoxid und der später beschriebenen katalytischen Schicht zu erhöhen. Das letzte Oxid (B) dient dazu, der gesamten Schicht elektrische Leitfähigkeit unter Wahrung der Verdichtung der Schicht aus einer Mischung von Oxiden 3 zu verleihen.

5 Es ist wichtig, daß die Schicht aus einer Mischung von Oxiden 3 das Oxid (A) als Hauptkomponente enthalten sollte. Bestimmtermaßen sollte das Verhältnis von dem Oxid (A) zu dem Oxid (B) vorzugsweise 50 bis 95 Mol-%, vorzugsweise 70 bis 85 Mol-% im Sinne eines Metall-reduzierten Äquivalents betragen.

 Falls das Mischungsverhältnis von dem Oxid (A) zu dem Oxid (B) im Sinne eines
10 auf das Metall-reduzierten Äquivalents geringer als 50 Mol-% ist, so nimmt die Verdichtung der Schicht aus einer Mischung von Oxiden 3 und auch die Haftfestigkeit mit der Beschichtung aus Titanoxid 2 ab. Im tatsächlichen Gebrauch wird es somit Elektrolyten oder oxidierenden Substanzen ermöglicht, in die Oberfläche des Grundmaterials einzudringen, wodurch die Lebensdauer erniedrigt wird. Falls das Mischungsverhältnis von dem Oxid (A)
15 zu dem Oxid (B) im Sinne eines Metall-reduzierten Äquivalents größer als 95 Mol-% ist, so sinkt die elektrische Leitfähigkeit der Schicht aus einer Mischung von Oxiden 3, wodurch die Elektrode versagt, wie eine ordnungsgemäß funktionierende Sauerstoff erzeugende Elektrode zu arbeiten.

 Als Oxid (A) wird ein Oxid von Ta bevorzugt weil es einen hervorragenden
20 Korrosionswiderstand und gute Affinität zu einem Titanoxid hat und es die Verdichtung der Schicht aus einer Mischung von Oxiden 3 erhöhen kann. Für das Oxid (B) wird Ir bevorzugt, nicht nur weil es der Schicht aus einer Mischung von Oxiden elektrische Leitfähigkeit verleiht, sondern auch weil es dazu dient, die Haftfestigkeit mit der später erwähnten katalytischen Schicht zu erhöhen.

25 Vorzugsweise beträgt die Dicke der Schicht aus einer Mischung von Oxiden 3 zwischen 0,1 und 10 μm , vorzugsweise 1 bis 5 μm . Falls die Dicke der Schicht 3 geringer als 0,1 μm ist, ist es schwierig, wenn die Elektrode im tatsächlichen Gebrauch ist, das Eindringen eines Elektrolyten oder der oxidierenden Substanzen in die Oberfläche des Grundmaterials wirkungsvoll zu verhindern. Falls die Dicke der Schicht 3 größer als 10 μm
30 ist, erfahren die Effekte eine Sättigung, wodurch das Material für die Herstellung der Schicht sinnlos verschwendet würde.



Die Schicht aus einer Mischung von Oxiden 3 kann durch die vorangehend erwähnte Verfahren der thermischen Zersetzung hergestellt werden. Bestimmtermaßen wird eine Verbindung aus einem Element, das zu einer anderen Gruppe als der Platin-Gruppe gehört, und einer Verbindung eines zur Platin-Gruppe gehörenden Elementes in einem
5 passenden Verhältnis in einem Lösungsmittel aufgelöst, die so hergestellte Lösung auf der Schicht aus Titanoxid 2b aufgebracht und diese Beschichtung in einer Sauerstoff beinhaltenen Atmosphäre thermisch zersetzt. Die Anteile der benutzten Komponenten werden durch das Verhältnis der Oxide in der herzustellenden Schicht aus einer Mischung von Oxiden 3 bestimmt.

10 Im Falle wo man zum Beispiel eine Schicht aus einer Mischung von Oxiden 3 herstellt, die aus einem Ta-Oxid und einem Ir-Oxid besteht, so werden Tantalchlorid oder Tantal-Penta-n-Butoxid und Iridiumchlorwasserstoffsäure Hexahydrat in n-Butylalkohol gelöst, die so hergestellte Lösung auf der Oberfläche der Schicht aus Titanoxid 2b aufgebracht und anschließend bei einer Temperatur von ungefähr 120 °C getrocknet und die
15 gesamte Struktur an Luft auf eine Temperatur von 400 bis 650 °C, vorzugsweise 440 bis 550 °C, für die Dauer von 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise 10 bis 20 Minuten, erhitzt, um somit die Beschichtung thermisch zu zersetzen.

Die Schicht aus einer Mischung von Oxiden 3 kann die Struktur einer Einzelschicht haben, oder es kann durch mehrfaches Wiederholen der Operation vom Schritt
20 des Auftragens der Lösung bis zum Schritt der thermischen Zersetzung eine Mehrschichtstruktur erhalten werden.

Bei der zweiten Elektrode nach der vorliegenden Erfindung wird eine Schicht 4, bestehend aus einem Oxid eines nicht zu der Platin-Gruppe gehörenden Elements, auf der Schicht aus Titanoxid 2b, wie in Abbildung 2 gezeigt, gebildet. Die primäre Beschichtung
25 setzt sich nämlich aus der Beschichtung aus Titanoxid 2 und der darauf gebildeten Schicht aus Oxid 4 zusammen.

Das diese Schicht 4 darstellende Oxid kann irgendein Oxid einer einzelnen Substanz sein, solange es ausgezeichnete Haltbarkeit besitzt und einer Gruppe mit Ausnahme der Platin-Gruppe angehört, wie zum Beispiel Ta-Oxid, Nb-Oxid, W-Oxid oder Sn-Oxid.
30 Unter diesen Oxiden wird ein Ta-Oxid bevorzugt.

Die Oxidschicht 4 selbst besitzt eine hohe Verdichtung und hohe Festigkeit und hat einen hervorragenden Korrosionswiderstand; deshalb dient sie zum Schutze gegen das Eindringen von Elektrolyt oder oxidierenden Substanzen in die Oberfläche des Grundmaterials, wenn die Elektrode tatsächlich im Gebrauch ist. Zusätzlich zu der oben
5 genannten Funktion hat die Oxidschicht 4, besonders wenn sie aus Ta-Oxid besteht, den Vorteil, die Haftfestigkeit mit der Beschichtung aus Titanoxid 2 und ebenso die Haftfestigkeit mit der später erwähnten katalytischen Schicht zu erhöhen.

Die Dicke der Oxidschicht beträgt vorzugsweise 0,01 bis 10 μm . Falls die Dicke der Schicht 4 geringer als 0,01 μm ist, werden die vorangehend genannten Vorzüge nicht
10 vollständig erreicht, und falls die Dicke der Schicht 4 größer als 10 μm ist, nimmt die Haftfestigkeit zwischen der Schicht 4 und der Beschichtung aus Titanoxid 2 ab. Die bevorzugte Dicke der Schicht 4 beträgt 0,02 bis 1,0 μm .

Die Oxidschicht 4 kann mittels der oben beschriebenen Verfahren der thermischen Zersetzung erzeugt werden.

15 Zum Beispiel, im Falle der Bildung einer Schicht aus Ta-Oxid, wird eine Lösung durch Auflösen von Tantalchlorid in n-Butylalkohol oder durch Auflösen von Tantal-Penta-n-Butoxid in n-Butylalkohol hergestellt, und die so hergestellte Lösung auf die Oberfläche der Schicht aus Titanoxid 2b aufgetragen und die Beschichtung bei ungefähr 120 °C dann getrocknet. Danach wird die gesamte Struktur an Luft auf eine Temperatur von
20 400 bis 650 °C, vorzugsweise 440 bis 550 °C, für die Dauer von 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise 10 bis 20 Minuten, erhitzt, um somit die Beschichtung thermisch zu zersetzen. Als Ergebnis wird ein Film aus Tantaloxid wie die Oxidschicht 4 auf der Schicht aus Titanoxid gebildet.

Die Lebensdauer der Elektrode kann genügend verlängert werden, falls die
25 Bearbeitung von dem Schritt des Auftragens der Lösung bis zum Schritt der thermischen Zersetzung nur einmal während der Bildung der Oxidschicht 4 ausgeführt wird, jedoch kann die Bearbeitung auch mehrfach wiederholt werden.

Bei der dritten Elektrode wird eine Oxidschicht 4 und die Schicht aus einer Mischung von Oxiden 3 auf der Schicht aus Titanoxid 2b in der erwähnten Reihenfolge, wie
30 in Abbildung 3 gezeigt, gebildet. Die primäre Beschichtung setzt sich nämlich aus der

Beschichtung aus Titanoxid 2, der Oxidschicht 4 und der Schicht aus einer Mischung von Oxiden 3 zusammen.

Bei dieser dritten Elektrode werden die Eigenschaften der jeweiligen individuellen, die primären Beschichtungen der ersten und zweiten Elektroden darstellenden Schichten
5 wirksam miteinander verbunden und ergeben somit eine Elektrode mit extrem hohem Korrosionswiderstand.

Bei den ersten, zweiten und dritten Elektroden wird, wie in den Abbildungen 1 bis 3 gezeigt, die katalytische Schicht 5 auf den primären Beschichtungen gebildet.

Die katalytische Schicht 5 enthält als Hauptkomponente ein Oxid eines Metalls der
10 Platin-Gruppe wie Ru, Rh, Pd, Os, Ir oder Pt.

Als ein Oxid eines anderen Elementes als eines der Platin-Gruppe kann ein Ta-Oxid, Nb-Oxid W-Oxid oder Sn-Oxid verwendet werden.

Vorzugsweise besteht die katalytische Schicht 5 aus einer Mischung eines Ir-Oxids als Hauptkomponente und einem Ta-Oxid.

15 In diesem Falle beträgt der Gehalt an Ir-Oxid vorzugsweise 50 bis 95 Mol-%, vorzugsweise 55 bis 65 Mol-% im Sinne eines Ir (Metall)-reduzierten Äquivalents.

Falls das Mischungsverhältnis des Ir-Oxids geringer als 50 Mol-% im Sinne eines Ir (Metall)-reduzierten Äquivalents beträgt, nimmt die katalytische Aktivität der katalytischen Schicht ab. Falls andererseits das Mischungsverhältnis des Ir-Oxids mehr als 95
20 Mol-% beträgt, nimmt die Verdichtung der katalytischen Schicht 5 ab, unter Verschlechterung des Korrosionswiderstandes der Elektrode als Ganzes.

Die Dicke der katalytischen Schicht 5 ist nicht besonders eingeschränkt. Ist jedoch die Schicht 5 zu dünn, so wird die geforderte Funktion nicht vollständig erfüllt; ist die Schicht 5 zu dick, so erfährt ihr Effekt eine Sättigung und die Herstellungskosten werden
25 unsinnigerweise erhöht. Gewöhnlich beträgt die Dicke der katalytischen Schicht 5 ungefähr 3 bis 30 μm .

Im Falle wo man eine katalytische Schicht 5, bestehend aus einer Mischung von einem Ir-Oxid als Hauptkomponente und einem Ta-Oxid, herstellt, werden Iridiumchlorwasserstoffsäure Hexahydrat und Tantal-Penta-n-Butoxid in dem gewünschten
30 Verhältnis in n-Butylalkohol aufgelöst, und die so hergestellte Lösung auf die Oberfläche der primären Beschichtung aufgetragen und anschließend bei ungefähr 120 °C getrocknet.

Darauffolgend wird die gesamte Struktur an Luft auf eine Temperatur von 400 bis 550 °C, vorzugsweise 440 bis 520 °C, während einer Dauer von 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 20 Minuten, erhitzt, um hierbei die getrocknete Schicht thermisch zu zersetzen.

Die Bearbeitung von dem Schritt des Auftragens der Lösung bis zu dem Schritt
5 der thermischen Zersetzung wird mehrere Mal oder mehrere 10mal wiederholt, um hiermit eine Schicht aus einer Mischung von Oxiden oder eine katalytische Schicht 5 der gewünschten Dicke auf der primären Beschichtung zu erhalten.

Das Folgende ist eine Beschreibung der Funktionen der einzelnen Schichten, unter
den ersten bis dritten Elektroden, der ersten Elektrode (Abbildung 1), worin die Schicht aus
10 einer Mischung von Oxiden 3 aus einer Mischung eines Ta-Oxids und eines Ir-Oxids besteht und die katalytische Schicht 5 aus einer Mischung von einem Ir-Oxid und einem Ta-Oxid besteht.

Zuerst, da die Beschichtung aus Titanoxid 2 nur aus der mittels elektrolytischer
Oxidation hergestellten Schicht aus Ti-Oxid 2a und der Schicht aus Ti-Oxid nicht
15 stöchiometrischer Zusammensetzung 2b besteht, besitzt sie eine für die Verwendung als Elektrode ausreichende elektrische Leitfähigkeit und hat auch einen guten Korrosionswiderstand. Dementsprechend wird, sogar falls der Elektrolyt oder oxidierende Substanzen im tatsächlichen Gebrauch der Elektrode von der Oberfläche der Elektrode her eindringen, die Beschichtung aus Titanoxid 2 kaum durch den Elektrolyten oder die
20 oxidierenden Substanzen angegriffen.

Die Schicht aus Titanoxid 2a wird durch Umwandlung der Oberfläche des
Grundmaterials in ein Oxid hergestellt, was demnach bedingt, daß die Haftfestigkeit
zwischen der Schicht 2a und dem Grundmaterial hoch ist. Weiterhin, da die auf der Schicht
2a hergestellte Schicht 2b auch aus Titanoxid besteht, sind die Affinität und die
25 Haftfestigkeit zwischen den Schichten 2a und 2b hervorragend. Dementsprechend hat die Beschichtung aus Titanoxid 2 als Ganzes eine gute Haftung auf dem Grundmaterial.

Die Schicht aus einer Mischung aus Oxiden 3 besteht aus einem Metalloxid
welches eine gute Haftfestigkeit mit der Beschichtung aus Titanoxid 2 hat, und einem Oxid
eines katalytischen Metalls welches, die katalytische Schicht darstellt und welches die
30 Haftfestigkeit mit der katalytischen Schicht 5 erhöht. Wo die Schicht aus einer Mischung aus Oxiden 3 aus einem Ta-Oxid und einem Ir-Oxid besteht, besitzt die Schicht 3 selbst einen

hervorragenden Korrosionswiderstand und hohe Verdichtung, und falls sie zwischen die Beschichtung aus Titanoxid 2 und die ein Ir-Oxid als Hauptkomponente enthaltende katalytische Schicht 5 eingefügt wird, liefert die Schicht 3 eine starke Haftung dieser beiden Schichten.

5 Entsprechend verhindert die Schicht aus einer Mischung von Oxiden 3 das Eindringen von dem Elektrolyten oder von oxidierenden Substanzen von der Oberfläche der Elektrode, wenn die Elektrode im tatsächlichen Gebrauch ist, wodurch Zustände vermieden werden, in denen die Oberfläche des Grundmaterials durch den Elektrolyten oder oxidierende Substanzen passiviert wird und der Durchfluß des Stromes unmöglich wird. Die
10 Lebensdauer der Elektrode wird nämlich dadurch verlängert.

Bei der ersten Elektrode werden somit die Beschichtung aus Titanoxid 2 und die Schicht aus einer Mischung von Oxiden 3, welche die oben beschriebenen Funktionen haben, zwischen das Grundmaterial 1 und die katalytische Schicht 5 eingefügt; wenn die Elektrode im tatsächlichen Gebrauch ist, können deswegen die Trennung der Schichten an ihren
15 Grenzflächen und der Zustand, in dem die Oberfläche des Grundmaterials durch von der Oberfläche der Elektrode stammende oxidierende Substanzen passiviert wird, wirkungsvoll vermieden werden. Dementsprechend hat die Elektrode eine hohe Lebensdauer, wenn sie als Sauerstoff erzeugende Elektrode verwendet wird.

Beispiele 1 und 2 und Kontrollprüflinge 1 bis 10:

20 Die ersten Elektroden wurden in der folgenden Weise hergestellt:

Platten aus Ti der zweiten Sorte und entsprechend JIS H 4600, die jeweils eine Länge von 200 mm, eine Breite von 20 mm und eine Dicke von 2 mm haben wurden in Azeton entfettet und gereinigt und dann getrocknet. Anschließend wurden die Ti-Platten in eine Lösung von Oxalsäure (Temperatur der Lösung : 90 °C) mit einer Konzentration an
25 Oxalsäure von 10 Gewichts-% für Zeiträume eingetaucht, die beziehungsweise in Tabelle 1-1 und Tabelle 1-2 für die Aufrauung der Oberfläche gezeigt werden, dann in Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ti-Platten hatten die in Tabelle 1-1 und Tabelle 1-2 gezeigten, TIS B0601 entsprechend, Oberflächenrauigkeiten Rz.

Bei dem Schritt der Aufrauung der Oberfläche wurden die Ti-Platten der
30 Kontrollprüflinge 2 und 3 physisch unter Verwendung von Schleifmittel aus Aluminiumoxid mit einer mittleren Partikelgröße von 300 µm sandgestrahlt.

Danach wurde, indem man jede Ti-Platte als Anode und Platinplatten als Kathode verwendete, die elektrolytische Oxidation in einer Lösung aus Schwefelsäure (Temperatur der Lösung: 30 °C) als Elektrolyt mit einer Konzentration an Schwefelsäure von 1 Mol-% unter den in Tabelle 1-1 und Tabelle 1-2 gezeigten Bedingungen durchgeführt, 5 wodurch die Schichten aus Titanoxid mit den in Tabelle 1-1 und Tabelle 1-2 aufgeführten Schichtdicken hergestellt wurden.

Durch Auflösen von 34,0 g Titan-Tetra-n-Butoxid in n-Butylalkohol wurden einhundert ml Lösung hergestellt.

Mit einer Bürste wurde die Lösung auf die auf der Oberfläche jeder Ti-Platte 10 gebildeten Schicht aus Titanoxid 2a aufgetragen, und die aufgetragene Lösung bei einer Temperatur von 120 °C drei Minuten lang getrocknet und dann an Luft für weitere 10 Minuten bei 450 °C erwärmt, wodurch eine Schicht aus Titanoxid 2b mit einer Schichtdicke von ungefähr 1 µm entstanden ist.

Danach wurden durch Auflösen von 17,4 g Tantal-Penta-n-Butoxid und 4,1 g 15 Iridiumchlorwasserstoffsäure Hexahydrat in n-Butylalkohol 100 ml Lösung vorbereitet. Mit einer Bürste wurde die Lösung auf die Oberfläche jeder Schicht aus Titanoxid 2b aufgetragen und die aufgetragene Lösung bei einer Temperatur von 120 °C drei Minuten lang getrocknet und dann an Luft für weitere 10 Minuten bei 450 °C erwärmt, wodurch Schichten entstanden sind aus einer Mischung von Oxiden 3 mit den in Tabelle 1-1 und 20 Tabelle 1-2 gezeigten Schichtdicken und jede aus einer Mischung aus Ta-Oxid und Ir-Oxid besteht.

Für Kontrollprüfling 8 wurden durch Auflösen von 2,2 g Tantal-Penta-n-Butoxid und 18,4 g Iridiumchlorwasserstoffsäure Hexahydrat in n-Butylalkohol 100 ml Lösung 25 vorbereitet, um die Schicht aus einer Mischung von Oxiden 3 herzustellen. Im Falle von Kontrollprüfling 9 wurden durch Auflösen von 6,5 g Tantal-Penta-n-Butoxid und 14,4 g Iridiumchlorwasserstoffsäure Hexahydrat in n-Butylalkohol 100 ml Lösung vorbereitet, um die Schicht aus einer Mischung von Oxiden 3 herzustellen. Weiterhin, im Falle von Kontrollprüfling 10 wurden durch Auflösen von 21,3 g Tantal-Penta-n-Butoxid und 0,4 g 30 Iridiumchlorwasserstoffsäure Hexahydrat in n-Butylalkohol 100 ml Lösung vorbereitet, um die Schicht aus einer Mischung von Oxiden 3 herzustellen.

Das Verhältnis, in dem das Ta-Oxid in jeder der Schichten aus einer Mischung von Oxiden 3 beinhaltet war, im Sinne des Ta (Metall)-reduzierten Äquivalents, wird in Tabelle 1-1 und Tabelle 1-2 gezeigt.

Dann wurden durch Auflösen von 12,2 g Iridiumchlorwasserstoffsäure Hexahydrat und 8,7 g Tantal-Penta-n-Butoxid in n-Butylalkohol 100 ml Lösung vorbereitet.

Mit einer Bürste wurde die Lösung auf die Oberfläche jeder Schicht aus einer Mischung von Oxiden 3 aufgetragen und die aufgetragene Lösung bei einer Temperatur von 120 °C drei Minuten lang getrocknet und dann an Luft für weitere 10 Minuten bei 450 °C erwärmt, wodurch die Substanzen der Lösung thermisch zersetzt werden um die Schicht aus einer Mischung von Oxiden zu erhalten. Dann wurde die Bearbeitung, bestehend aus dem Schritt des Auftragens der Lösung, dem Schritt der Trocknung und dem Schritt der thermischen Zersetzung, viermal wiederholt, wodurch eine katalytische Schicht mit einer Dicke von ungefähr 4 µm erhalten wurde. Die Heizzeit für die letzte Bearbeitung betrug eine Stunde.

Für Kontrollprüfling 11 wurden durch Auflösen von 18,2 g Tantal-Penta-n-Butoxid und 2,1 g Iridiumchlorwasserstoffsäure Hexahydrat in n-Butylalkohol 100 ml Lösung vorbereitet um die katalytische Schicht 5 herzustellen. Im Falle von Kontrollprüfling 12 wurden durch Auflösen von 14,1 g Tantal-Penta-n-Butoxid und 6,5 g Iridiumchlorwasserstoffsäure Hexahydrat in n-Butylalkohol 100 ml Lösung vorbereitet, um die katalytische Schicht 5 herzustellen. Weiterhin, im Falle von Kontrollprüfling 13 wurden durch Auflösen von 0,4 g Tantal-Penta-n-Butoxid und 21,0 g Iridiumchlorwasserstoffsäure Hexahydrat in n-Butylalkohol 100 ml Lösung vorbereitet, um die katalytische Schicht 5 herzustellen.

Das Verhältnis, in dem das Ir-Oxid in jeder der katalytischen Schichten 5 beinhaltet war, im Sinne des auf Ir (Metall) zurückbezogenen chemischen Äquivalent, wird in Tabelle 1-1 und Tabelle 1-2 gezeigt.

Jede so erhaltene Elektrode und eine Platinplatte wurden in eine Lösung aus Schwefelsäure (Temperatur der Lösung: 100 °C) mit einer Konzentration an Schwefelsäure von 1 Mol/l eingetaucht, und, die Elektrode als Anode und die Platinplatte als Kathode verwendend, zwischen den Elektroden eine Gleichstrom-Spannung bei einer Stromdichte von 100 A/dm² angelegt.

Falls die Elektrode normal arbeitet, liegt eine Klemmenspannung von 3 bis 5 V an. Falls die Elektrode jedoch beschädigt ist, steigt das Elektrodenpotential plötzlich an und auch die Klemmenspannung steigt auf 10 V und mehr an.

Für jedes Beispiel und Kontrollprüfling wurde die Zeitdauer vom Beginn der Stromzufuhr bis zum Zeitpunkt, bei dem die Klemmenspannung 10 V übersteigt, gemessen. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1-1 und in Tabelle 1-2 gezeigt.

10

15

20

25

30

Tabelle I-1

	Oberflächenaufrauung		Beschichtung aus Titanoxid 2				Schicht aus Oxidmischung 3		Katalytische Schicht		Zieldauer bis die Spannung auf 10 V angestiegen ist (Stunden)
	Eintauchdauer (Stunden)	Oberflächenrauigkeit (Rz: μm)	Potential (V)	Strommenge (mAh/cm ²)	Dicke Schicht aus Titanoxid 2a (nm)	Dicke der Schicht aus Titanoxid 2b (μm)	Dicke (μm)	Ta-Oxid-Gehalt (Ta-reduziertes chemische Äquivalent Mol-%)	Dicke (μm)	Ir-Oxid-Gehalt (Ir-reduziertes chemische Äquivalent Mol-%)	
Beispiel 1	5	15~20	2	0,03	3	1	1	81	4	60	2830
Beispiel 2	5	15~20	10	3	15	1	1	81	4	60	2680
Kontrolle 1	0,5	2~3	2	0,03	3	1	1	81	4	60	850
Kontr. 2*	-	150~200	2	0,03	3	1	1	81	4	60	1060
Kontr. 3*	-	500~600	2	0,03	3	1	1	81	4	60	880
Kontrolle 4	5	15~20	0,2	0,01	0,3	1	1	81	4	60	1380
Kontrolle 5	5	15~20	25	3	38	1	1	81	4	60	1710
Kontrolle 6	5	15~20	50	4	75	1	1	81	4	60	1620
Kontrolle 7	5	15~20	80	6,4	120	1	1	81	4	60	1140

* : Physikalischer Oberflächenaufrauung unterzogen

Tabelle 1-2

	Oberflächenaufrauung			Beschichtung aus Titanoxid 2			Schicht aus Oxidmischung 3		Katalytische Schicht		Zieldauer bis die Spannung auf 10 V angeschlossen ist (Stunden)
	Eintauchdauer (Stunden)	Oberflächenrauigkeit (Rz: µm)	Schicht aus Titanoxid 2a		Dicke der Schicht aus Titanoxid 2b (µm)	Dicke (µm)	Ta-Oxid-Gehalt (Ta-reduziertes chemische Äquivalent Mol-%)	Dicke (µm)	Ir-Oxid-Gehalt (Ir-reduziertes chemische Äquivalent Mol-%)		
			Potential (V)	Strommenge (mAh/cm ²)						Dicke (nm)	
Kontrolle 8	5	15-20	2	0,03	3	1	1	10	4	60	830
Kontrolle 9	5	15-20	2	0,03	3	1	1	30	4	60	850
Kontrolle 10	5	15-20	2	0,03	3	1	1	98	4	60	1410
Kontrolle 11	5	15-20	2	0,03	3	1	1	81	4	10	1170
Kontrolle 12	5	15-20	2	0,03	3	1	1	81	4	30	1290
Kontrolle 13	5	15-20	2	0,03	3	1	1	81	4	98	680
Kontrolle 14	5	15-20	2	0,03	3	1	(50 nm)	81	4	60	1670
Kontrolle 15	5	15-20	2	0,03	3	1	20	81	4	60	920
Kontrolle 16	5	15-20	2	0,03	3	1	50	81	4	60	850

Beispiele 3 und 4 und Kontrollprüflinge 17 bis 26:

Die zweiten Elektroden wurden in der folgenden Weise hergestellt:

Durch Auflösen von 1 g Tantal-Penta-n-Butoxid in n-Butylalkohol wurden einhundert ml Lösung hergestellt.

- 5 Eine Schicht aus Titanoxid 2a wurde identisch zu der in Beispiel 1 verwendeten auf der Oberfläche jeder Ti-Platte unter den in Tabelle 2 gezeigten Bedingungen hergestellt, und eine Schicht aus Titanoxid 2b wurde unter den selben Bedingungen wie den in Beispiel 1 verwendeten auf der Schicht 2 a hergestellt, wodurch eine Beschichtung aus Titanoxid 2 gebildet wurde. Mit einer Bürste wurde die oben genannte Lösung auf die Oberfläche jeder
- 10 Schicht aus Titanoxid 2b aufgetragen und die aufgetragene Lösung bei einer Temperatur von 120 °C drei Minuten lang getrocknet und dann an Luft für weitere 10 Minuten bei 450 °C erwärmt, wodurch die Schicht aus Tantaloxid 4 hergestellt wurde.

Danach wurde eine katalytische Schicht 5 in der gleichen Art wie in Beispiel 1 auf den Schichten aus Oxid 4 gebildet.

- 15 Bei den Kontrollprüflingen 24, 25 und 26 wurden jeweils zu den Kontrollprüflingen 11, 12 und 13 identische Lösungen für die Bildung der katalytischen Schicht verwendet.

Für jede der derart erhaltenen Elektroden wurde ein dem in Beispiel 1 verwendeten Spannungstest identischen Test vollzogen, um die Zeitdauer vor dem Anstieg der

20 Klemmenspannung auf 10 V zu messen. Die Ergebnisse werden in Tabelle 2 gezeigt.



25

30

Tabelle 2

	Oberflächenaufrauhung		Beschichtung aus Titanoxid 2				Dicke der Oxidschicht 4 (μm)	Katalytische Schicht		Zeitdauer bis die Spannung auf 10 V angestiegen ist (Stunden)
	Eintauchdauer (Stunden)	Oberflächenrauigkeit (Rz: μm)	Schicht aus Titanoxid 2a Potential (V)	Strommenge (mAh/cm ²)	Dicke (nm)	Dicke der Schicht aus Titanoxid 2b (μm)		Dicke (μm)	Ir-Oxid-Gehalt (Ir-reduziertes chemische Äquivalent Mol-%)	
Beispiel 3	5	15~20	2	0,03	3	1	0,02	4	60	2520
Beispiel 4	5	15~20	10	3	15	1	0,02	4	60	2400
Kontrolle 17	0,5	2~3	2	0,03	3	1	0,02	4	60	570
Kontrolle 18*	-	150~200*	2	0,03	3	1	0,02	4	60	800
Kontrolle 19*	-	500~600*	2	0,03	3	1	0,02	4	60	670
Kontrolle 20	5	15~20	0,2	0,01	0,3	1	0,02	4	60	1250
Kontrolle 21	5	15~20	25	3	38	1	0,02	4	60	1570
Kontrolle 22	5	15~20	50	4	75	1	0,02	4	60	1410
Kontrolle 23	5	15~20	80	6,4	120	1	0,02	4	60	1010
Kontrolle 24	5	15~20	2	0,03	3	1	0,02	4	10	870
Kontrolle 25	5	15~20	2	0,03	3	1	0,02	4	30	980
Kontrolle 26	5	15~20	2	0,03	3	1	0,02	4	98	500

*: Der gleichen physikalischen Oberflächenaufrauhung wie Kontrolle 2 unterzogen

Beispiele 5 und 6 und Kontrollprüflinge 27 bis 42:

Die dritten Elektroden wurden in der folgenden Weise hergestellt:

Eine Schicht aus Titanoxid 2a wurde auf jeder der zu denen in Beispiel 1 benutzten Ti-Platten durch Aufrauen der Oberfläche und elektrolytische Oxidation unter den in
5 Tabelle 3-1 und Tabelle 3-2 gezeigten Bedingungen gebildet, und dann eine Schicht aus Titanoxid 2b durch eine Verfahren der thermischen Zersetzung unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 verwendet gebildet.

Darauffolgend wurde eine Schicht aus Ta-Oxid 4 auf jeder der Schichten aus Titanoxid 2b unter den gleichen wie in Beispiel 3 verwendeten Bedingungen hergestellt, und
10 eine Schicht aus einer Mischung von Oxiden 3 unter den gleichen wie in Beispiel 1 benutzten Bedingungen auf der Schicht 4 hergestellt.

Schließlich wurde auf jeder der Schichten aus einer Mischung von Oxiden 3 in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 eine katalytische Schicht gebildet.

Für jede der derart erhaltenen Elektroden wurde ein Test mit angelegter Spannung
15 identisch dem in Beispiel 1 durchgeführt um die Zeitdauer zu messen, die abgelaufen ist bevor die Klemmenspannung 10 V überstieg. Die Ergebnisse werden in Tabelle 3-1 und in Tabellt 3-2 gezeigt.

20

25

30

Tabelle 3-1

5
10
15
20
25
30

	Oberflächenaufrauhung		Beschichtung aus Titanoxid 2			Dicke der Oxidschicht 4 (µm)	Schicht aus Oxidmischung 3		Katalytische Schicht		Zeldauer bis die Spannung auf 10 V angestiegen ist (Stunden)	
	Eintauchdauer (Stunden)	Oberflächenrauhigkeit (Rz: µm)	Potential (V)	Strommenge (mAh/cm ²)	Schicht aus Titanoxid 2a		Dicke der Schicht aus Titanoxid 2b (µm)	Dicke (µm)	Ta-Oxid-Gehalt (Ta-reduziertes chemische Äquivalent Mol-%)	Dicke (µm)		Ir-Oxid-Gehalt (Ir-reduziertes chemische Äquivalent Mol-%)
Beispiel 5	5	15-20	2	0,03	3	1	0,02	1	81	4	60	2940
Beispiel 6	5	15-20	10	3	15	1	0,02	1	81	4	60	2790
Kontrolle 27	0,5	2-3	2	0,03	3	1	0,02	1	81	4	60	940
Kontrolle 28*	-	150-200	2	0,03	3	1	0,02	1	81	4	60	1130
Kontrolle 29*	-	500-600	2	0,03	3	1	0,02	1	81	4	60	960
Kontrolle 30	5	15-20	0,2	0,01	0,3	1	0,02	1	81	4	60	1500
Kontrolle 31	5	15-20	25	3	38	1	0,02	1	81	4	60	1830
Kontrolle 32	5	15-20	50	4	75	1	0,02	1	81	4	60	1720
Kontrolle 33	5	15-20	80	6,4	120	1	0,02	1	81	4	60	1240

*: Der gleichen physikalischen Oberflächenaufrauhung unterzogen wie in Kontrolle 2

Tabelle 3-2

30	Oberflächenrauhung		Beschichtung aus Titanoxid 2			15	Schicht aus Oxidmischung 3		Katalytische Schicht		5
	Eintauchdauer (Stunden)	Oberflächenrauhigkeit (Rz: μm)	Potential (V)	Strommenge (mAh/cm ²)	Dicke (nm)		Dicke der Schicht aus Titanoxid 2b (μm)	Dicke (μm)	Ta-Oxid-Gehalt (Ta-reduziertes chemische Äquivalent Mol-%)	Dicke (μm)	
Kontrolle 34	5	15~20	2	0,03	3	1	1	1	4	60	910
Kontrolle 35	5	15~20	2	0,03	3	1	1	1	4	60	980
Kontrolle 36	5	15~20	2	0,03	3	1	1	1	4	60	1520
Kontrolle 37	5	15~20	2	0,03	3	1	1	1	4	10	1200
Kontrolle 38	5	15~20	2	0,03	3	1	1	1	4	30	1310
Kontrolle 39	5	15~20	2	0,03	3	1	1	1	4	98	720
Kontrolle 40	5	15~20	2	0,03	3	1	1	1	4	60	1780
Kontrolle 41	5	15~20	2	0,03	3	1	1	20 (50 nm)	4	60	1000
Kontrolle 42	5	15~20	2	0,03	3	1	1	50	4	60	960

Kontrollprüflinge 43 bis 45:

Eine Lösung für die katalytische Schicht identisch zu der in Beispiel 1 verwendeten wurde unmittelbar auf die Oberfläche eine Ti-Platte aufgetragen, die dem gleichen Aufrauhen der Oberfläche wie in Beispiel 1 unterzogen worden war. Die aufgetragene
5 Lösung wurde bei einer Temperatur von 120 °C drei Minuten lang getrocknet und dann an Luft für weitere 10 Minuten bei 450 °C erwärmt, wodurch die Substanzen der Lösung thermisch zersetzt werden um die Schicht aus einer Mischung von Oxiden zu erhalten. Die Bearbeitung, bestehend aus dem Schritt des Auftragens der Lösung, dem Schritt der Trocknung und dem Schritt der thermischen Zersetzung, wurde viermal wiederholt,
10 wodurch eine katalytische Schicht mit einer Dicke von ungefähr 4 µm erhalten wurde (Kontrolle 43).

Eine Schicht aus Titanoxid 2b wurde unmittelbar auf der Oberfläche einer Ti-Platte, die dem gleichen Aufrauhen der Oberfläche wie in Beispiel 1 verwendet unterzogen worden war mittels der Verfahren der thermischen Zersetzung unter den
15 gleichen wie in Beispiel 1 verwendeten Bedingungen gebildet. Dann wurde eine katalytische Schicht auf der Schicht 2b unter den gleichen wie in Beispiel 1 verwendeten Bedingungen gebildet (Kontrolle 44).

Durch Auflösen von 17,0 g Titan-n-Butoxid und 23,3 g Tantal-Penta-n-Butoxid in n-Butylalkohol wurden 100 ml Lösung vorbereitet und auf der Oberfläche einer Ti-Platte,
20 die dem gleichen Aufrauhen der Oberfläche wie in Beispiel 1 verwendet unterzogen worden war aufgetragen. Die aufgetragene Lösung wurde bei einer Temperatur von 120 °C drei Minuten lang getrocknet und dann an Luft für weitere 10 Minuten bei 450 °C zum Zwecke der thermisch Zersetzung erwärmt. Die Bearbeitung, bestehend aus dem Schritt des Auftragens der Lösung, dem Schritt der Trocknung und dem Schritt der thermischen
25 Zersetzung, wurde zweimal wiederholt, wodurch eine aus Ti-Oxid und Ta-Oxid bestehende Schicht aus einer Mischung von Oxiden mit einer Dicke von ungefähr 1 µm erhalten wurde. Der Anteil in dem das Ti-Oxid in der Schicht aus einer Mischung von Oxiden vorhanden war, gemessen im Sinne eines Ti (Metall)-reduzierten Äquivalents, betrug ungefähr 50 Mol-%.

30 Darauffolgend wurde eine katalytische Schicht identisch mit der in Beispiel 1 auf der Schicht aus einer Mischung von Oxiden hergestellt (Kontrolle 45).

Für jede der drei oben genannten Elektroden wurde ein Test mit angelegter Spannung identisch dem in Beispiel I durchgeführt um die Zeitdauer zu messen, die abgelaufen ist bevor die Klemmenspannung 10 V überstieg. In Kontrolle 43, 44 und 45 betragen die gemessenen Zeitdauern jeweils 180 Stunden, 890 Stunden und 720 Stunden.

5



10

15

20

25

30

Patentansprüche

1. Sauerstoff erzeugende Elektrode, die beinhaltet:

ein Grundmaterial von dem mindestens eine Oberfläche aus Titan oder einer Titanlegierung gefertigt ist; und

5 eine primäre Beschichtung, die zwischen besagtem Grundmaterial und einer katalytischen Schicht, welche ein Oxid eines Elementes der Platingruppe als Hauptkomponente, liegt,

wobei besagte primäre Beschichtung aus einer Schicht aus Titanoxid und einer Schicht aus einer Mischung von Oxiden zusammengestellt ist, wobei die Beschichtung aus
10 Titanoxid nur aus Titanoxid gefertigt ist und eine erste, durch elektrolytisches Oxidieren der Oberfläche des besagten Grundmaterials hergestellte Schicht aus Titanoxid und eine zweite, auf der ersten Schicht aus Titanoxid durch thermische Zersetzung hergestellte Schicht aus Titanoxid beinhaltet, wobei die Schicht aus einer Mischung von Oxiden mindestens eine auf der Schicht aus Titanoxid hergestellte Schicht enthält und aus einer Mischung eines Oxides
15 eines zu einer anderen als der Platin-Gruppe gehörenden Elementes als Hauptkomponente und einem Oxides eines Elementes der Platin-Gruppe besteht.

2. Sauerstoff erzeugende Elektrode, die beinhaltet:

ein Grundmaterial von dem mindestens eine Oberfläche aus Titan oder einer Titanlegierung gefertigt ist; und

20 eine primäre Beschichtung, die zwischen besagtem Grundmaterial und einer katalytischen Schicht, welche ein Oxid eines Elementes der Platingruppe als Hauptkomponente, liegt,

wobei besagte primäre Beschichtung aus einer Schicht aus Titanoxid und einer Oxidschicht zusammengestellt ist, wobei die Beschichtung aus Titanoxid nur aus Titanoxid
25 gefertigt ist und eine erste, durch elektrolytisches Oxidieren der Oberfläche des besagten Grundmaterials hergestellte Schicht aus Titanoxid und eine zweite, auf der ersten Schicht aus Titanoxid durch thermische Zersetzung hergestellte Schicht aus Titanoxid beinhaltet, wobei die Oxidschicht auf der Schicht aus Titanoxid hergestellt wird und aus einem Oxid eines zu einer anderen als der Platin-Gruppe gehörenden Elementes besteht.

30 3. Sauerstoff erzeugende Elektrode, die beinhaltet:



ein Grundmaterial von dem mindestens eine Oberfläche aus Titan oder einer Titanlegierung gefertigt ist; und

eine primäre Beschichtung, die zwischen besagtem Grundmaterial und einer katalytischen Schicht, welche ein Oxid eines Elementes der Platingruppe als
5 Hauptkomponente, liegt,

wobei besagte primäre Beschichtung aus einer Schicht aus Titanoxid, einer Oxidschicht und einer Schicht aus einer Mischung von Oxiden zusammengestellt ist, wobei die Beschichtung aus Titanoxid nur aus Titanoxid gefertigt ist und eine erste, durch elektrolytisches Oxidieren der Oberfläche des besagten Grundmaterials hergestellte Schicht
10 aus Titanoxid und eine zweite, auf der ersten Schicht aus Titanoxid durch thermische Zersetzung hergestellte Schicht aus Titanoxid beinhaltet, wobei die Oxidschicht auf der Schicht aus Titanoxid hergestellt wird und aus einem zu einem anderen als der Platin-Gruppe angehörendem Oxid besteht und wobei die Schicht aus einer Mischung von Oxiden
15 mindestens eine auf der Oxidschicht hergestellte Schicht enthält und aus einer Mischung eines Oxides eines zu einer anderen als der Platin-Gruppe gehörenden Elementes als Hauptkomponente und einem Oxides eines Elementes der Platin-Gruppe besteht.

4. Sauerstoff erzeugende Elektrode gemäß irgendeinem der Ansprüche 1,2 und 3, wobei die Oberfläche des besagten Grundmaterials eine Rauigkeit von 5 bis 100 μm gemäß der von JIS B0601 gelieferten Oberflächenrauigkeit Rz.

20 5. Sauerstoff erzeugende Elektrode gemäß Anspruch 1 oder 3, wobei die besagte Schicht aus einer Mischung von Oxiden aus einer Mischung eines Tantaloxids und eines Iridiumoxids besteht und eine Dicke von 0,1 bis 10 μm besitzt.

6. Sauerstoff erzeugende Elektrode gemäß Anspruch 5, wobei die besagte Schicht aus einer Mischung von Oxiden eine Dicke von 1 bis 5 μm besitzt.

25 7. Sauerstoff erzeugende Elektrode gemäß Anspruch 5, wobei der Anteil an dem Tantaloxid in besagter Schicht aus einer Mischung von Oxiden 50 bis 95 Mol-% im Sinne eines Ta Metall-reduzierten Äquivalents beträgt.

8. Sauerstoff erzeugende Elektrode gemäß Ansprüchen 2 oder 3, wobei die besagte Oxidschicht nur aus Tantaloxid besteht.

9. Sauerstoff erzeugende Elektrode gemäß irgendeinem der Ansprüche 1, 2 oder 3, wobei die besagte katalytische Schicht aus einer Mischung eines Iridiumoxid und eines Tantaloxids besteht.

10. Sauerstoff erzeugende Elektrode gemäß Anspruch 9, wobei der Anteil an dem Iridiumoxid in besagter katalytischen Schicht 50 bis 95 Mol-% im Sinne eines Ir Metall-reduzierten Äquivalents beträgt.

11. Verfahren zur Herstellung einer Sauerstoff erzeugenden Elektrode, die die Schritte enthält:

der Vorbereitung eines Grundmaterials mit mindestens einer Oberfläche aus Titan allein oder einer Titanlegierung;

der Herstellung einer primären Beschichtung auf der Oberfläche des Grundmaterials; und

die Herstellung einer katalytischen Schicht auf der primären Beschichtung, wobei die katalytische Schicht als Hauptkomponente ein Oxid eines Elementes der Platin-Gruppe enthält,

wobei besagte primäre Beschichtung zusammengestellt ist aus

(1) einer Schicht aus Titanoxid und einer Schicht aus einer Mischung von Oxiden, wobei die Beschichtung aus Titanoxid nur aus Titanoxid gefertigt ist und eine erste, durch elektrolytisches Oxidieren der Oberfläche des Grundmaterials hergestellte Schicht aus Titanoxid und eine zweite, auf der ersten Schicht aus Titanoxid durch thermische Zersetzung hergestellte Schicht aus Titanoxid beinhaltet, wobei die Schicht aus einer Mischung von Oxiden mindestens eine auf der Schicht aus Titanoxid hergestellte Schicht enthält und aus einer Mischung eines Oxides eines zu einer anderen als der Platin-Gruppe gehörenden Elementes als Hauptkomponente und einem Oxides eines Elementes der Platin-Gruppe besteht, oder

(2) einer Schicht aus Titanoxid und einer Oxidschicht, wobei die Beschichtung aus Titanoxid nur aus Titanoxid gefertigt ist und eine erste, durch elektrolytisches Oxidieren der Oberfläche des Grundmaterials hergestellte Schicht aus Titanoxid und eine zweite, auf der ersten Schicht aus Titanoxid durch thermische Zersetzung hergestellte Schicht aus Titanoxid beinhaltet, wobei die Oxidschicht auf der Schicht aus Titanoxid hergestellt wird und aus

einem Oxid eines zu einer anderen als der Platin-Gruppe gehörenden Elementes besteht, oder

(3) einer Schicht aus Titanoxid, einer Oxidschicht und einer Schicht aus einer Mischung von Oxiden, wobei die Beschichtung aus Titanoxid nur aus Titanoxid gefertigt ist und eine erste, durch elektrolytisches Oxidieren der Oberfläche des Grundmaterials hergestellte Schicht aus Titanoxid und eine zweite, auf der ersten Schicht aus Titanoxid durch thermische Zersetzung hergestellte Schicht aus Titanoxid beinhaltet, wobei die Oxidschicht auf der Schicht aus Titanoxid hergestellt wird und aus einem zu einem anderen als der Platin-Gruppe angehörendem Oxid besteht und wobei die Schicht aus einer Mischung von Oxiden mindestens eine auf der Oxidschicht hergestellte Schicht enthält und aus einer Mischung eines Oxides eines zu einer anderen als der Platin-Gruppe gehörenden Elementes als Hauptkomponente und einem Oxides eines Elementes der Platin-Gruppe besteht,

wobei die besagte erste Schicht aus Titanoxid durch Eintauchen des Grundmaterials in einen Elektrolyten erfolgt und dann das Ausführen eines elektrolytischen Oxidationsprozesses unter Verwendung einer Strommenge von 3 mAH/cm^2 oder weniger bei einem Potential von 0,5 bis 15 V gegenüber dem Potential einer Normal-Wasserstoffelektrode benützt wird, wodurch eine Schicht aus Titanoxid (die erste Schicht aus Titanoxid) mit einer Dicke von 1 bis 20 nm auf der Oberfläche des Grundmaterials gebildet wird.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, wobei der elektrolytische Oxidationsprozeß bei einem Potential von 1,5 bis 3 V gegenüber dem Potential einer Normal-Wasserstoffelektrode ausgeführt wird.

13. Verfahren gemäß Anspruch 11, wobei die erste durch elektrolytische Oxidation gebildete Schicht aus Titanoxid eine Dicke von 2 bis 5 nm besitzt.

14. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 11, 12 und 13, wobei eine Entfernung eines Hautfilmes aus Titanoxid von der Oberfläche des Grundmaterials und eine Aufrauung der Oberfläche des Grundmaterials vor dem Eintauchen des Grundmaterials in den Elektrolyten durchgeführt werden.

15. Verfahren gemäß Anspruch 14, wobei das Entfernen des Hautfilms aus Titanoxid und das Aufrauen der Oberfläche mittels eines elektrolytischen Ätzverfahrens unter Verwendung einer Oxalsäurelösung durchgeführt wird.

FIG. 1

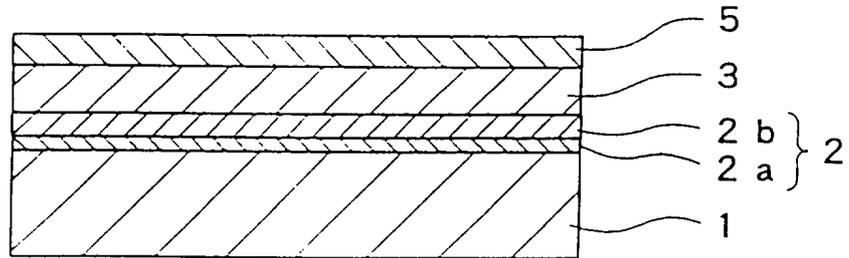


FIG. 2

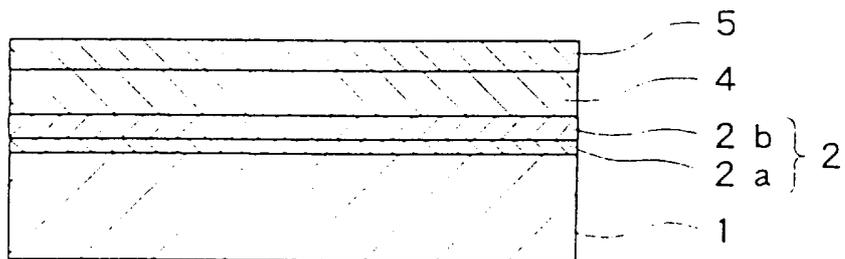
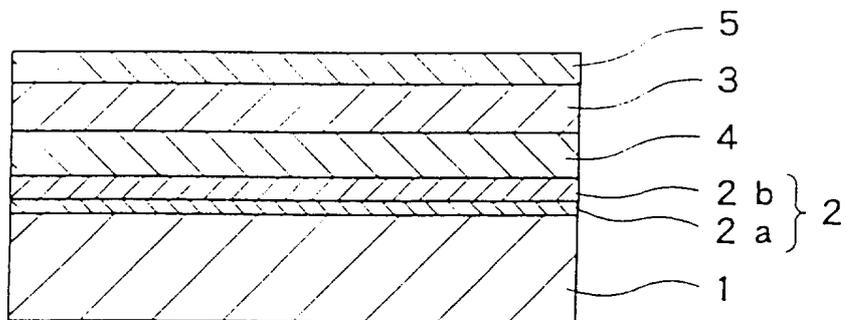


FIG. 3



Handwritten signature