

تأثیر پارامترهای عملیات حرارتی بر میزان پایداری پوشش اکسیدهای مخلوط بر روی تیتانیم در محیط کلر-قلیا

معصومه سیف‌اللهی* و کوروش جعفرزاده

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مهندسی مواد و شیمی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۷/۴/۱۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۷/۱۰/۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۸۸/۳/۵

چکیده امروزه آندهای اکسیدی با ابعاد پایدار به‌طور گسترده‌ای در محیط‌های کلر-قلیا استفاده می‌شوند. از آنجایی که این آندها قیمت بالایی دارند، پایداری و عمر کاری بالا از خواص ضروری آنها محسوب می‌شود. در روش تجزیه حرارتی به‌منزله یکی از روش‌های ساخت این آندها، مهم‌ترین مرحله، کلسیناسیون است. در این مقاله اثر محیط سرمایش، نرخ گرمایش و اثر اکسیژن بر روی مورفولوژی و پایداری آنها بررسی شده است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که هوا، محیط سرمایش مناسب و استفاده نکردن از نرخ گرمایش مناسب‌ترین پارامترها در عملیات کلسیناسیون برای رسیدن به بیشترین پایداری و مناسب‌ترین مورفولوژی است.

کلمات کلیدی پوشش اکسیدی مختلط، آند، عملیات حرارتی، مورفولوژی، پایداری الکتروشیمیایی.

The Effect of Calcinations Parameters on the Stability of (10Ti-20Ru-70Sn)O₂ Coating on Ti in Chloralkali Medium

M. Seifollahi* and K. Jafarzadeh

Faculty of Materials and Chemistry Engineering, Maleke Ashtar University of Technology

Abstract Today's mixed metal oxide anodes are widely used in the chloralkali media. Stability is one of the main properties of these anodes because of their high cost. In this article, the effect of heating rate, environment and oxygen on the morphology and electrochemical stability of Ti/ (10Ti-20Ru-70Sn) O₂ anode has been investigated. The anodes were prepared by brushing and thermal decomposition method. Mud cracked morphology appeared on the sample by this process. Air is the best environment and putting samples in the furnace without heating rate are the best result for obtaining the highest stability and the best morphology.

Keywords Mixed Metal Oxide Coating, Anode, Heat Treatment, Morphology, Electrochemical Stability.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، گروه مهندسی مواد و شیمی.

تلفن: ۰۲۱-۲۲۹۳۶۴۹۴، پیام‌نگار: m_seifollahi@iust.ac.ir

۱- مقدمه

میزان پایداری و عمر آند، زمانی است که یک آند در حین کاربرد، بدون فرسایش، خوردگی و غیرفعال شدن الکتروشیمیایی کارایی داشته باشد. پایان عمر آند به علت کاهش اکتیویته کاتالیتیک و در نتیجه انحلال الکتروشیمیایی اجزای پوشش، فرسایش مکانیکی یا نفوذ اکسیژن از درون پوشش به سطح زیرلایه و تشکیل لایه TiO_2 غیرهادی بین پوشش و زیرلایه است [۱۰]. از عوامل مؤثر بر پایداری پوشش، مورفولوژی پوشش است. مورفولوژی این پوشش‌ها مانند گل رس ترک‌های فراوانی دارد.

اختلاف ضریب انبساط حرارتی زیرلایه و هر کدام از اکسیدها، ضخامت کم اکسیدها بر روی سطح و ماهیت روش استفاده برای ایجاد پوشش که عمدتاً تجزیه حرارتی است، از عوامل تشکیل این میکروتراک‌هاست [۱۱].

ترک‌ها سه نقش عمده در این پوشش‌ها دارند که عبارت‌اند از: مکانی برای آزاد شدن گاز کلر، افزایش سطح فعال و کانالی برای ورود اکسیژن و پسیوشدن تیتانیم زیرلایه.

دو نقش اول باعث افزایش کارایی و بازدهی آند می‌شود؛ ولی عامل سوم کارایی الکتروشیمیایی آن‌ها را کاهش می‌دهد.

از آنجایی که نقش عامل سوم بیش از دو عامل دیگر است، کاهش ترک‌ها و افزایش فشردگی و یکنواختی در پوشش بسیار اهمیت دارد. البته میزان ترک‌ها باید در حد بهینه باشد که هم سطح فعال زیاد باشد و هم پایداری آن حفظ شود [۱۲].

بررسی‌های انجام شده نشان داده است که اثر عملیات حرارتی صرفاً برای ایجاد اکسیدها مطالعه شده و اثر این فرآیند بر عمر آن‌ها بررسی نشده است. لذا در این مقاله اثر برخی از پارامترهای عملیات حرارتی بر مورفولوژی و میزان پایداری آند ارزیابی و تحلیل می‌شود.

آندهای MMO^1 بخشی از آندهای DSA^2 با پوشش اکسیدی‌اند و عموماً از یک فاز هادی الکتروسیسته درنقش زیرلایه و یک فلز نجیب یا اکسید آن، درنقش پوشش تشکیل شده‌اند که این پوشش نیز هادی الکتروسیسته است [۱].

مزایای این آندها نسبت به سایر آندها عبارت‌اند از: پایداری ابعادی، وزن کم به ازای واحد سطح، دانسیته جریان آندی بالا تا 105 kA/m^2 ، ولتاژ سل پایین (که در زمان طولانی ثابت است) بازده جریان بالا، تولید کلر بالا در واحد سطح آند، عدم آلودگی گاز تولیدی به CO_2 ، حداقل هیدروژن تولیدی و کاهش هزینه‌های نگهداری سل [۲]. زیرلایه‌های مورد استفاده برای این آندها می‌تواند از جنس تیتانیم، تانتالوم، نایوبیم، زیرکونیم، تنگستن و آلیاژهای آنها، مس یا فولاد و ... باشد [۳]. تیتانیم در بین آندها به سبب قیمت مناسب ارجحیت دارد [۴]. تیتانیم به علت پایداری مکانیکی و شیمیایی و همچنین اکتیویته الکتروکاتالیتیک خوب برای واکنش تصاعد کلر به منزله آند در صنایع کلر-قلیا استفاده می‌شود [۵].

زیرلایه نباید بدون پوشش باشد؛ زیرا به سرعت اکسید می‌شود و تیتانیم نخواهد توانست نقش آند خود را ایفا کند. لذا استفاده از پوشش الکتروکاتالیتیکی بر روی این آندها ضروری است [۶]. اجزای پوشش عبارت‌اند از: عامل الکتروکاتالیتی و ترغیب‌کننده یک واکنش خاص، عامل افزایش دهنده پایداری، عامل متوقف‌کننده تصاعد اکسیژن و پیونددهنده و هادی جریان الکتروسیسته [۷، ۸]. استفاده از اکسیدها به جای عناصر مزایایی دارد؛ از قبیل مقاومت شیمیایی و الکترونیکی بالاتر، چسبندگی بهتر با زیرلایه، اثر عمق بالاتر و ایجاد لایه‌های نازک‌تر [۹]. از جمله اکسیدهای مورد استفاده در آندهایی که برای تصاعد کلر استفاده می‌شود، می‌توان به RuO_2 ، TiO_2 ، SnO_2 و IrO_2 اشاره کرد [۹].

1. Mixed Metal Oxide.
2. Dimensionally Stable Anode.

۲- نحوه انجام آزمایش

ساخت یک آند MMO شامل مراحل تهیه محلول، آماده‌سازی زیرلایه، اعمال پوشش و عملیات حرارتی پوشش است. مناسب‌ترین روش اعمال پوشش از لحاظ کیفیت و چسبندگی پوشش، جنس زیرلایه قابل استفاده، نحوه اجرای فرآیند و هزینه تولید، روش تجزیه حرارتی و اعمال با قلم‌مو یا غوطه‌وری است [۱۳]. برای اینکه یک آند در کاربردهای عملی مناسب باشد، باید سطح ویژه بالا، مورفولوژی مناسب، هدایت الکتریکی بالا، خواص الکتروکاتالیتیک خوب و پایداری و عمر بالایی داشته باشد [۸].

برای آماده‌سازی زیرلایه، ورق تیتانیم با خلوص ۹۹/۹۹٪ با ابعاد $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 0.5\text{mm}$ برش داده شد. سپس تحت عملیات ماسه‌پاشی با فشار ۲-۳ bar قرار گرفت. در مراحل بعدی شستشوی آلتراسونیک با استن، چربی‌گیری در محلول ۲۰٪ NaOH با دمای 50°C به مدت ۲۰ دقیقه، اچ کردن در محلول اسید اگزالیک ۱۰٪ در دمای 85°C به مدت ۷ ساعت انجام شد. پس از هر مرحله، زیرلایه با آب مقطر گرم و سرد شستشو شد. برای ایجاد پوشش اکسید مخلوط $(10\text{Ti}-20\text{Ru}-70\text{Sn})\text{O}_2$ محلولی شامل ۰/۲۱ گرم کلرید روتنیوم (Acros)، ۰/۲۱ گرم تتران‌بوتیل‌تیتانات (Merck)، ۰/۵۲ گرم کلرید قلع (Merck) و ۸cc اسید کلریدریک (Merck)؛ تهیه و سپس به روش غوطه‌وری پوشش اعمال شد [۱۴].

پوشش در دمای 90°C به مدت ۱۰ دقیقه خشک شد. در مرحله بعد، عملیات کلسیناسیون در دمای 450°C به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد. این مراحل برای رسیدن به ضخامت مطلوب، ۵ مرتبه تکرار شد و در نهایت عملیات کلسیناسیون در همان دما و به مدت ۱ ساعت صورت پذیرفت. در این مقاله اثر پارامترهای نرخ گرمایش، محیط سرمایش و گاز اکسیژن بر مورفولوژی و پایداری بررسی شد.

خواص آند و پوشش با آنالیز SEM، XPS ارزیابی شد. پایداری و عمر آند با تست پایداری تشدید یافته در محلول $(\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{NaClO}_3/\text{NaCl}=1/500/20\text{g/lit})$ با $\text{pH}=6-5/5$ ، دمای 75°C و دانسیته جریان $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ انجام گرفت. زمان پایان عمر آند زمانی است که در جریان ثابت، ولتاژ ناگهان افزایش یابد؛ یا در ولتاژ ثابت، جریان ناگهان کاهش یابد [۱۵].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- محیط سرمایش

دو نمونه از آند با ۵ مرحله پوشش‌دهی در دمای کلسیناسیون 500°C آماده شدند. یکی از آنها در تمامی مراحل پس از کلسیناسیون در هوا و دیگری در کوره خنک شد. تصاویر SEM این دو پوشش در شکل ۱ آمده است. مورفولوژی پوشش مانند گل رس خشک شده و ترک‌خورده است. حذف حلال و اختلاف ضریب انبساط حرارتی اکسیدهای تشکیل شده و زیرلایه از دلایل تشکیل این ترک‌هاست. همچنین با پیشرفت اکسیداسیون، تنش‌هایی در داخل پوسته ایجاد می‌شود که تنش‌های حاصل از رشد نام دارد. این تنش‌ها در سیستم‌هایی ایجاد می‌شود که کاتیون‌ها در آن متحرک هستند. با نفوذ کاتیون‌ها به طرف بیرون، برای حفظ اتصال با فلز، پوشش باید تغییر مکان دهد. بنابراین ترک‌هایی در پوشش ایجاد می‌گردد.

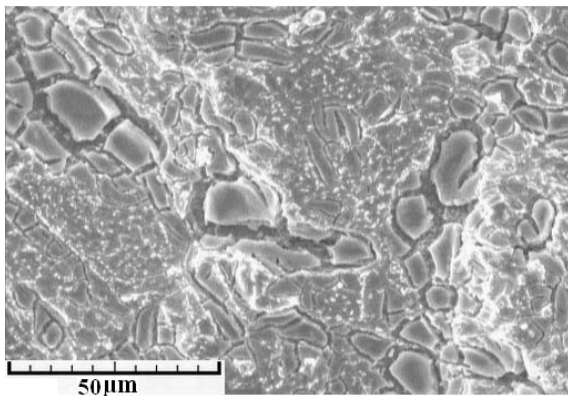
باتوجه به نقش ترک‌ها در ایجاد شرایط مساعد برای پسیوشدن زیرلایه و تشکیل لایه عایق TiO_2 ، هرچه مورفولوژی پوشش یکنواخت‌تر و با ترک‌های باریک‌تر و کمتر باشد، مناسب‌تر است. باتوجه به شکل ۱، نمونه سردشده در هوا مورفولوژی یکنواخت‌تر با ترک‌های کمتری دارد. علت متفاوت بودن مورفولوژی پوشش‌ها در این مرحله با پوشش‌های کلسینه

احتمالی، یک مرحله اضافی خشک کردن مجدد را در پی خواهد داشت.

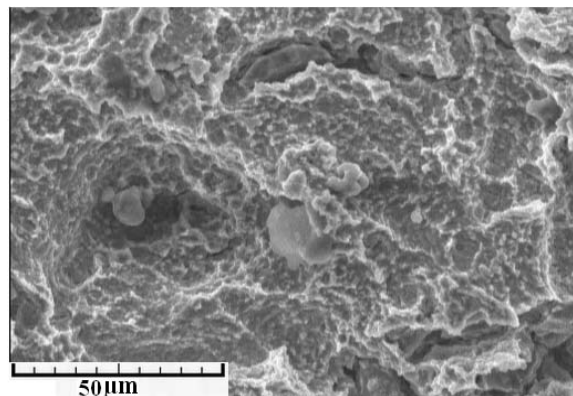
۲-۳- نرخ گرمایش

۴ نمونه از آند در نرخ گرمایش های ۱، ۵، $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و یکی که بدون نرخ گرمایش کلسینه شده است، آماده شدند. منحنی تغییرات ولتاژ برحسب زمان در شکل ۲ آمده است. نمونه‌ای که به طور ناگهانی تحت عملیات کلسیناسیون قرار

شده در مراحل بعد آن است که ترکیب پوشش در این مرحله فقط حاوی اکسیدهای Ti و Sn است. از آنجایی که اگر این پوشش‌ها آمورف باشند، مقاومت به خوردگی بالاتری خواهند داشت، در نتیجه هرچه سرعت سرد کردن بیشتر باشد و پوشش در مدت زمان کمتری در دماهای بالا قرار داشته باشد، احتمال کریستالی شدن آن نیز کمتر است. محیطی با شدت سردکنندگی بیشتر مانند آب نمی‌تواند محیط سرمایش مناسبی باشد؛ زیرا به دلیل شوک حرارتی بالا، ترک‌های بیشتری در پوشش پدید می‌آید و جذب رطوبت نیز در این مرحله علاوه بر مشکلات

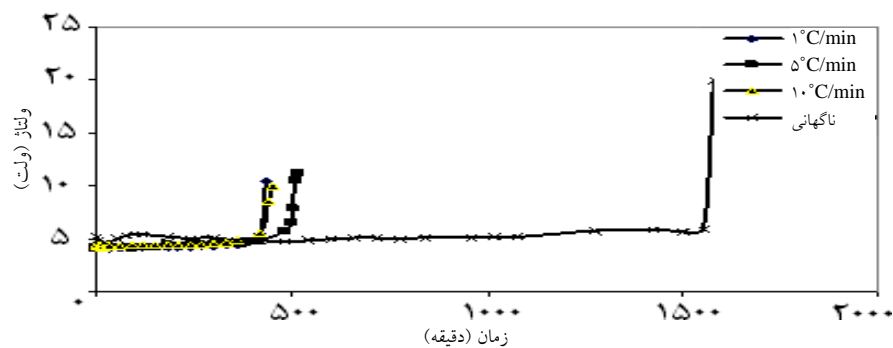


(ب)



(الف)

شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح پوشش کلسینه شده در 500°C در (الف) هوا و (ب) کوره.



شکل ۲. تغییرات ولتاژ برحسب زمان آند با نرخ‌های گرمایش متفاوت برحسب درجه سانتیگراد بر دقیقه.

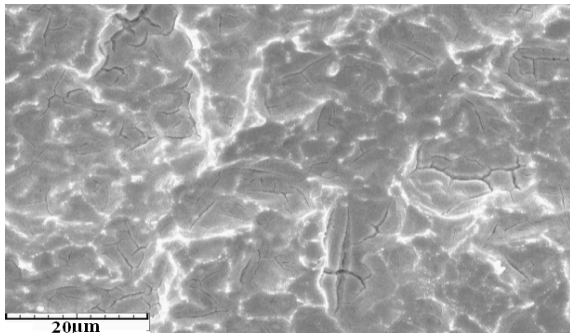
قرار می‌گیرند، فرصت کریستالیزاسیون بیشتر است و به دلیل کم‌تر بودن مقاومت به خوردگی فازهای کریستالی نسبت به آمورف، پایداری آند کاهش یافته است.

۳-۳. اثر اکسیژن

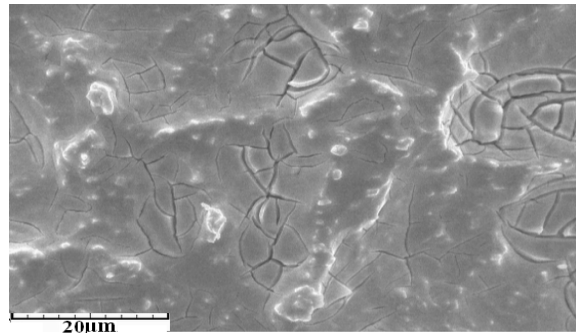
در نهایت اثر اکسیژن در حین عملیات حرارتی بررسی شد. منحنی تغییرات ولتاژ بر حسب زمان برای ۲ نمونه از آند که در دمای 450°C ، زمان ابتدایی ۱۰ دقیقه و زمان نهایی ۱ ساعت کلسینه شده‌اند، در شکل ۵ آمده است. یکی از آنها در مرحله نهایی در هوا و دیگری در اتمسفر حاوی اکسیژن با دبی حجمی 5L/min کلسینه شده است. عمر و پایداری هر دو نمونه تقریباً یکسان به دست آمده است.

می‌گیرد، پایداری و عمر بیشتری نسبت به بقیه دارد. بقیه نمونه‌ها عمر تقریباً یکسانی دارند. تصاویر SEM از سطح و مقطع این پوشش‌ها در شکل‌های ۳ و ۴ آمده است.

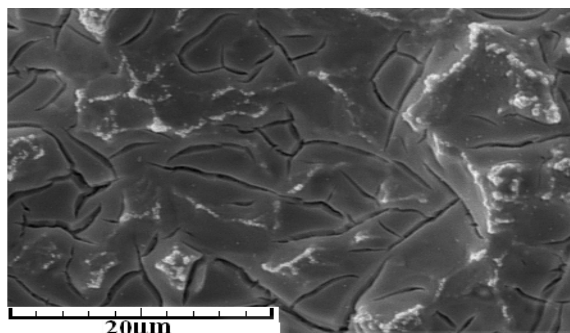
بیشتر بودن پایداری نمونه‌ای که بدون نرخ گرمایش در کوره قرار گرفته، به دلیل فشرده‌تر بودن سطح پوشش است. پس از آن نمونه‌ای که با نرخ گرمایش 5°C/min کلسینه شده، بیشترین پایداری را دارد، زیرا پهنا و میزان ترک‌ها در آن کمترین مقدار است. در مورد آندهایی که در نرخ گرمایش ۱ و کمترین مقدار است. در مورد آندهایی که در نرخ گرمایش ۱ و 10°C/min کلسینه شده‌اند، علی‌رغم چگال بودن نسبی سطح مقطع، بالابودن پهنای ترک‌ها پایداری پوشش را کاهش می‌دهد. البته هر سه آند کلسینه شده در نرخ گرمایش ۱، ۵ و 10°C/min عمر تقریباً یکسانی دارند. علت این موضوع احتمالاً آن است که وقتی نمونه‌ها زمان زیادی در دماهای بالا



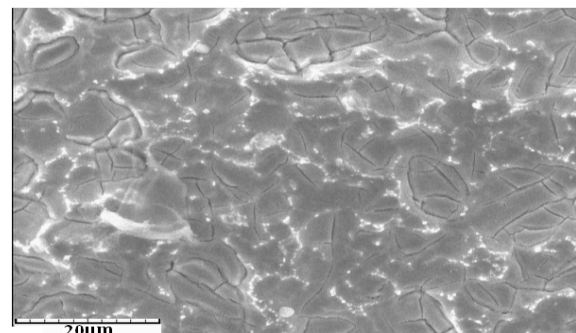
(ب)



(الف)

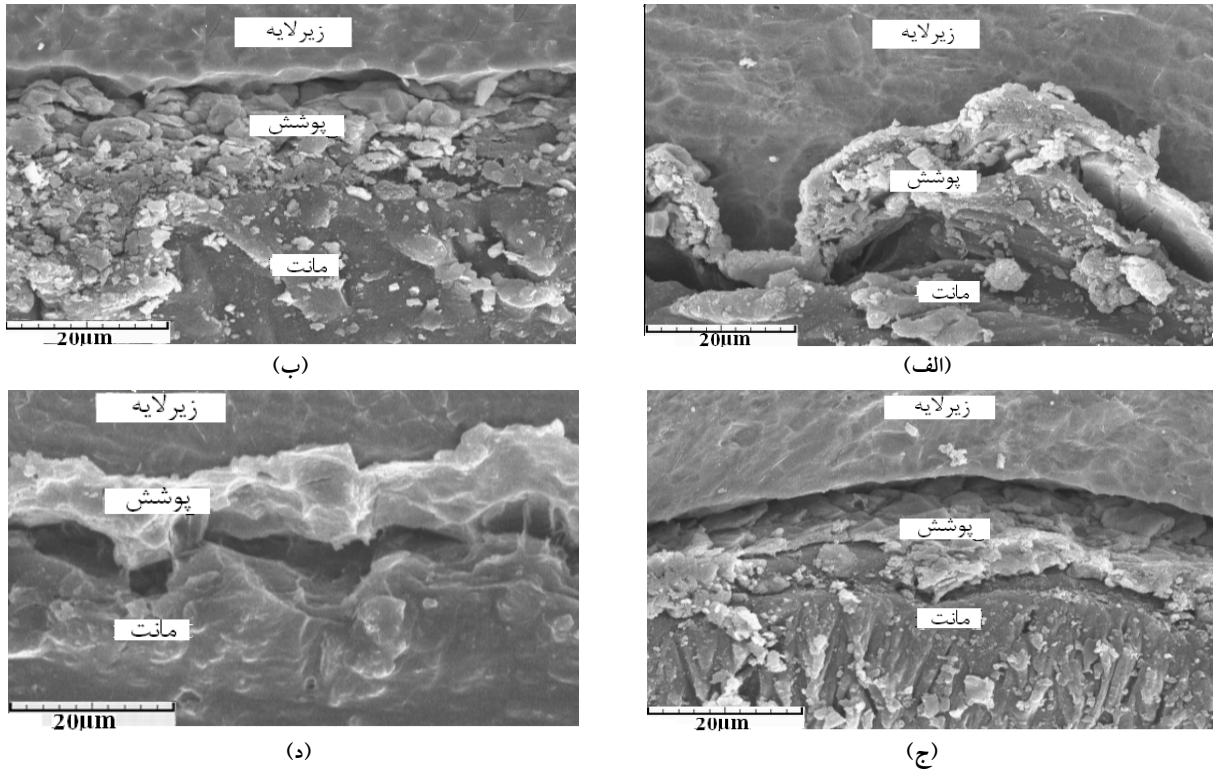


(د)

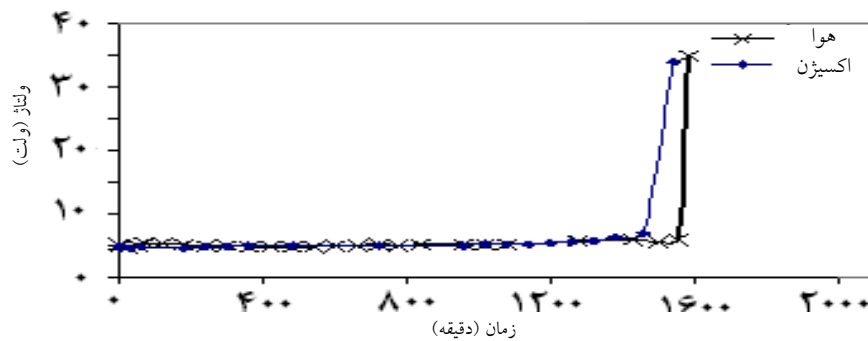


(ج)

شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح پوشش کلسینه شده با نرخ گرمایش، (الف) ۱، (ب) ۵، (ج) 10°C/min و (د) بدون نرخ گرمایش.



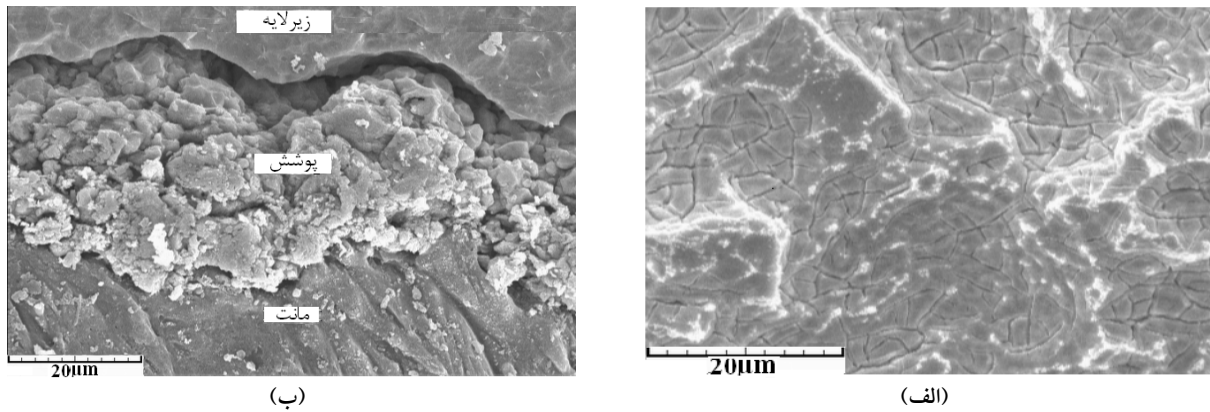
شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی مقطع پوشش کلسینه شده با نرخ های گرمایش، (الف) ۱، (ب) ۵، (ج) ۱۰°C/min و (د) بدون نرخ گرمایش.



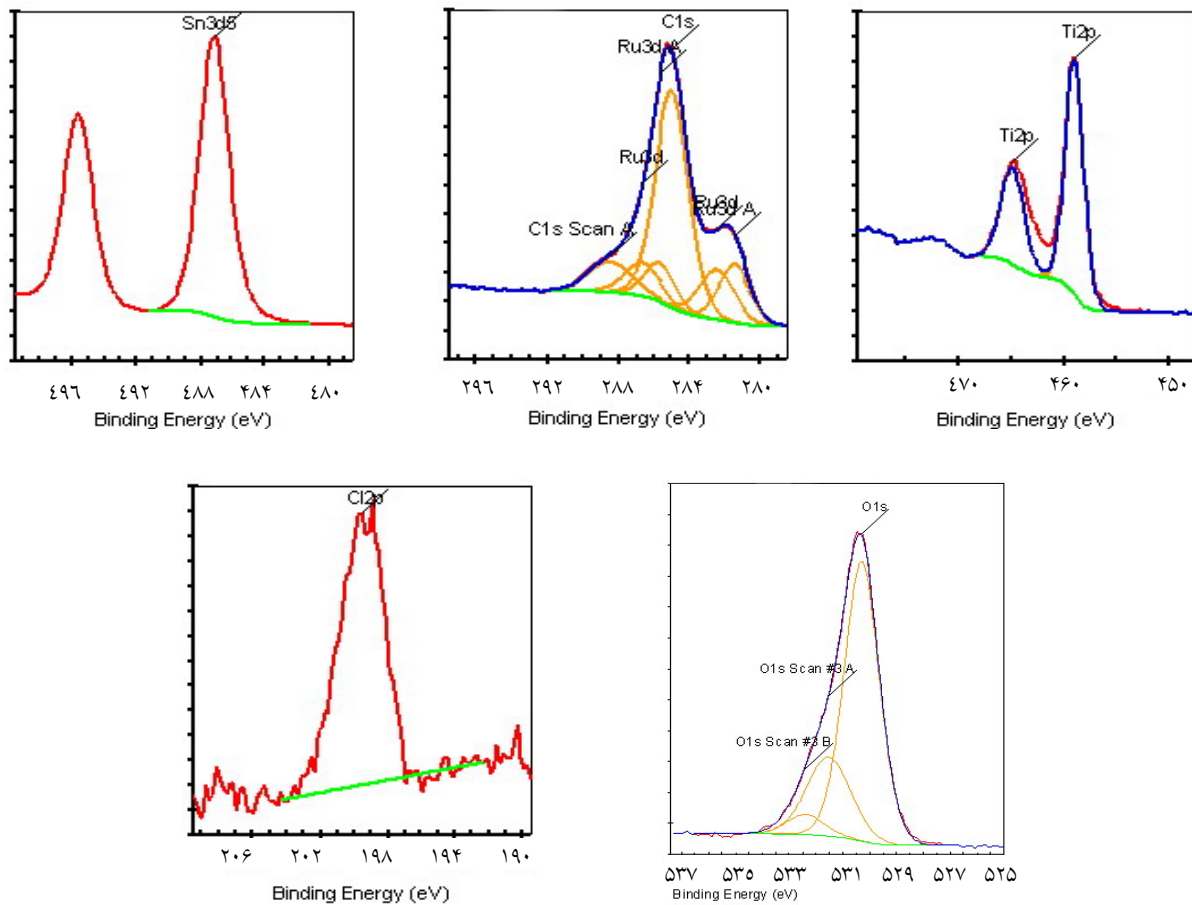
شکل ۵. تغییرات وزن از دست رفته برحسب زمان آند در محیط های متفاوت عملیات حرارتی.

کلسینه شده تحت گاز اکسیژن ترک های باریک تری با تعداد جزایر بیشتر را نشان می دهد. همچنین مورفولوژی مقطع پوشش نیز از حالت متراکم و فشرده خارج شده است و در کاهش ۱ ساعته عمر آند بی تأثیر نبوده است. آنالیز XPS این نمونه در شکل ۷ و جزئیات آن در جدول ۱

تصویر SEM ریزساختار سطح و مقطع پوشش کلسینه شده در محیط حاوی اکسیژن نیز در شکل ۶ ارائه شده است. استفاده از اکسیژن در حین عملیات حرارتی، تأثیر چندانی بر پایداری پوشش نداشته و حتی آن را حدود ۱ ساعت نسبت به نمونه کلسینه شده در هوا کاهش داده است. مورفولوژی آند



شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی پوشش کلسینه شده در محیط حاوی اکسیژن با فلاکس ۵L/min، (الف) سطح و (ب) مقطع.



شکل ۷. طیف XPS از آند $Ti/(10Ti-20Ru-70Sn)O_2$ کلسینه شده در محیط حاوی اکسیژن.

جدول ۱. ترکیبات تشکیل شده در پوشش $Ti/(10Ti-20Ru-70Sn)O_2$ کلسینه شده در محیط حاوی اکسیژن.

سطوح الکترونی	انرژی پیوند (eV)	ترکیبات	درصد اتمی
Ti2p	۴۵۸/۹۸	TiO ₂	۲/۲۴
Sn3d5	۴۸۷/۱۰	SnO ₂	۱۵/۳۸
Ru3d	۲۸۲/۴۴	RuO ₃	۰/۸۵
Ru3dA	۲۸۱/۴۵	RuO ₂	۰/۸۸
O1s	۵۳۰/۲۹	TiO ₂ - RuO ₂ - SnO ₂	۳۴/۷۸
O1sA	۵۳۱/۵۲	Al ₂ O ₃	۱۲/۲۰
O1sB	۵۳۲/۴۰	ترکیبات آلی	۲/۶۲
Cl2p	۱۹۹/۵	ترکیبات کلریدی Sn	۱/۱۱
C1s	۲۸۴/۵۵	c- RuO ₂	۲۶/۳۱

واکنش به سمت راست پیش می‌رود؛ یعنی نرخ تولید اکسیدها افزایش می‌یابد. در نتیجه احتمالاً با استفاده کردن از گاز اکسیژن در حین عملیات حرارتی می‌توان واکنش‌های اکسیداسیون را تسریع کرد و لذا زمان کلسیناسیون را کاهش داد. کاهش زمان کلسیناسیون رشد نواقص را کاهش و در نتیجه پایداری پوشش را افزایش می‌دهد.

مراجع

1. Makgae, M.E., Theron, C.C., Przybylowicz, W.J. and Crouch, A.M., "Preparation and Surface Characterization of Ti/SnO₂-RuO₂-Iro₂ Thin Films as Electrode Material for the Oxidation of Phenol", *J. of Materials Chemistry and Physics*, Vol 92 (2005) 559-564.
2. میرصانع م؛ تحول فازی و ریزساختاری در پوشش‌های RuO₂/TiO₂ بر روی پایه‌ی تیتانیوم با تأکید بر کاربرد به عنوان آند آب ژاول سازی، پایان‌نامه کارشناسی ارشد در رشته سرامیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، (۱۳۷۶).
3. Cairns, J.F., "Electrode Comprising a Coated Valve Metal Substrate", USA Patent No. 5,334,293, Aug (1994).

آمده است. در این نمونه، حدود ۰.۴٪ از پوشش، مربوط به پیک O1s است. انرژی پیوند ۵۳۰/۲۹ eV مربوط به این پیک متناسب با انرژی پیوند هر سه اکسید TiO₂، SnO₂ و RuO₂ می‌باشد. FWHM در مورد این پیک ۱/۶۱ eV است و نشان می‌دهد که بیش از یک ترکیب در این مجموعه شناسایی شده است. این موضوع احتمالاً به این علت است که این سه اکسید با یکدیگر محلول جامد تشکیل می‌دهند. اکسیدهای TiO₂، SnO₂، RuO₂ و RuO₃ به صورت تکی نیز شناسایی شده‌اند. ترکیب کلریدی قلع ناشی از مواد اولیه و ترکیبات آلی و کربن که از مواد اولیه و آلودگی‌های محیطی ناشی شده است در این آنالیز مشخص شده‌اند. Al₂O₃ ناشی از ماسه پاشی اولیه زیرلایه مشاهده می‌شود. از ماده اولیه کلرید روتنیوم اثری وجود ندارد؛ ولی RuO₃ در بین ترکیبات مشاهده می‌شود. این اکسید نسبت به RuO₂ انحلال بیشتری دارد و پایداری پوشش را کاهش می‌دهد. با توجه به واکنش‌های اکسیداسیون ترکیبات اولیه، هرچه میزان اکسیژن در داخل محفظه کلسیناسیون بیشتر باشد،

10. Jovanovic, V.M., Dekanski, A., Despotov, P., Nikoli, B. and Atanasoski, R.T., "The Roles of the Ruthenium Concentration Profile, the Stabilizing Component and the Substrate on the Stability of Oxide Coatings", *J. of Electroanal. Chem.*, Vol. 339 (1992) 147-165.
11. Pushpavanam, S. and Narasimham, K.C., "Morphology of (Ru-Ti-Sn) Mixed-Oxide Coatings", *J. of Materials Science*, Vol. 29 (1994) 939-942.
12. Panic, V., Dekanski, A., Stankovic, V.B., Milonjic, S. and Nikolic, B., "On the Deactivation Mechanism of RuO₂-TiO₂/Ti Anodes Prepared by the Sol-Gel Procedure", *J. of Electro Analytical Chemistry*, Vol. 579 (2005) 67-76.
13. Lin, Y., Li, Z. and Li, J., "IrO₂/SnO₂ Electrodes: Prepared by Sol-Gel Process and Their Electro Catalytic for Pyrocatechol", *J. of Acta Materialia*, Vol. 52 (2004) 721-727.
14. Ohe, K. and Yukio, K., "Electrode for electrolysis", USA Patent, No. 4,626,334, Dec (1986).
15. Pilla, A.S., Cobo, E.O., Duarted, M.M.E. and Salinas, D.R., "Evaluation of anode deactivation in chlor-alkali cells", *J. of Applied Electrochemistry*, Vol. 27 (1997) 1283-1289.
4. Murray, R.W. and et al, Superficially Mixed Metal Oxide Electrodes, USA Patent No. 4,223,049 Sep (1980).
5. Panic, V.V., Dekanski, A., Milonjic, S.K., Atanasoski, R.T. and Nikolic, B.Z., "RuO₂-TiO₂ Coated Titanium Anodes Obtained by the Sol-Gel Procedure and Their Electrochemical Behavior in the Chlorine Evolution Reaction", *J. of Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 157 (1999) 269-274.
6. Zeng, Y.I., Kangning, C., Wei, W., Wang, J. and Lee, S., "Effect of IrO₂ Loading on RuO₂-IrO₂-TiO₂ Anodes, A Study of Microstructure and Working Life for the Chlorine Evolution Reaction", *J. of Ceramics International*, Vol. 33 (2007) 1087-1091.
7. Zolotarsky, V. and et al, Electrode Coating and Method of Use and Preparation There of, USA Patent, No. 6,572,758 B2, Jun (2003) 572-758.
8. Trasatti, S., "Electro Catalysis in the Anodic Evolution of Oxygen and Chlorine", *J. of Electrochemical Acta*, Vol. 29 (1984) 1503-1512.
9. Beer, H.B. and et al, Electrode Having Platinum Metal Oxide Coating Thereon, and Methods of Use thereof, USA Patent No. 3,711,385, Jan (1973).