



**NORGE**

(19) [NO]

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr: 160725

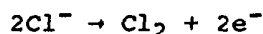
STYRET FOR DET  
INDUSTRIELLE RETTSVERN

(51) Int. cl.<sup>4</sup> C 25 B 11/06, 11/08, 11/12

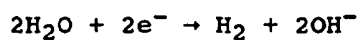
- (21) Patentsøknad nr. **824337**
- (22) Inngivelsesdag **22.12.82**
- (24) Løpedag **22.12.82**
- (62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.
- (71)(73) Søker/Patenthaver **THE DOW CHEMICAL COMPANY,  
2030 Dow Center, Abbott Road,  
Midland, MI 48640, USA.**
- (86) Internasjonal søknad nr. -
- (86) Internasjonal inngivelsesdag -
- (85) Videreføringsdag -
- (41) Alment tilgjengelig fra **24.06.83**
- (44) Utlegningsdag **13.02.89**
- (72) Oppfinner **JAMES ARTHUR MCINTYRE, Midland, MI,  
ROBERT FLOYD PHILLIPS, Midland, MI,  
USA.**
- (74) Fullmektig **Cand.mag. Johan H. Gørbitz,  
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.**
- (30) Prioritet begjært **23.12.81, US, nr 333592, 333593.**
- (54) Oppfinnelsens benevnelse **PARTIKLER EGNET TIL BRUK SOM ELEKTRODEMATERIALE,  
FREMGANGSMÅTE TIL FREMSTILLING AV SLIKE PARTIKLER,  
OG ANVENDELSE AV PARTIKLENE SOM ELEKTRODEMATERIALE  
VED ELEKTROLYSE AV EN VANDIG ELEKTROLYTT.**
- (57) Sammendrag **Partikkel egnet til bruk som et elektrodemateriale  
omfattende et substrat som i det minste delvis er be-  
lagt med en blanding av et hydrofobt materiale og en  
elektrokjemisk aktiv, elektrisk ledende katalysator.  
Oppfinnelsen innbefatter en fremgangsmåte til  
fremstilling av de belagte partikler.**
- (56) Anførte publikasjoner **Britisk (GB) patent nr. 2074190 (C 25 B 11/08),  
USA (US) patent nr. 4043933 (258-182), 4054687 (427-115), 4299682 (204-265).**

Denne oppfinnelse angår partikler egnet til bruk som elektrodemateriale, fremgangsmåte til fremstilling av slike partikler, og anvendelse av partiklene som elektrodemateriale ved elektrolyse av en vandig elektrolytt.

Klor og alkalimetallhydroksyd, eksempelvis natriumhydroksyd og kaliumhydroksyd, fremstilles industrielt ved elektrolyse av de tilsvarende alkalimetallkloridopløsninger i en elektrolyse-celle. I en celletype, hvor anoden er skilt fra katoden ved en ionegjennomtrengelig barriere, utvikles klor ved anoden i henhold til reaksjonen:



mens hydroksylioner dannes ved katoden i henhold til



som egentlig er en flertrinnsreaksjon ved hvilken hydrogen absorberes på katodens overflate og hydrogenmolekylet desorberes fra denne.

Den samlede hydrogenreaksjon, som en rekke postulerte adsorpsjons- og desorpsjonstrinn, forbruker ca. 0,8 volt i en alkalisk oppløsning, slik at hvis katoden i en klorcelle depolariseres med oksygen istedenfor å tillates å utvikle hydrogen, er det mulig å "spare" ca. 1,2 volt, da oksygen-reduksjonsreaksjonen teoretisk kan generere 0,4 volt. De tidligere utviklede katoder for anvendelse av oksygen som et depolareringsmiddel hadde typisk en tynn sandwich-struktur bestående av et mikroporøst skilleorgan av plast kombinert med et katalysert lag som var gjort vannbestandig med eksempelvis polytetrafluoretylen og presset på en strømsamler av trådduk. Ved de kjente depolariserte katoder blir katalysatorsonen tilført oksygen gjennom det mikroporøse materiale. Slike katoder virker. De viser imidlertid forskjellige ulemper, herunder adskillelse eller delaminering av de forskjellige lag og oversvømmelse av det mikroporøse lag.

160725

2

Oppfinnelsen angår partikler egnet til bruk som elektrode-materiale, karakterisert ved at de omfatter et sfærisk substrat valgt fra et sintret materiale, et massivt materiale og et sammenbundet agglomerat av små partikler, idet substratet fortrinnsvis er valgt fra stål, jern, nikkel, platina, kobber, sølv og grafitt og er i det minste delvis belagt med en blanding av et bindemiddel og en elektrokjemisk aktiv, elektrisk ledende katalysator valgt fra kjørørk, aktivert karbon, platina og sølv og blandinger derav, og hvor partiklene har en gjennomsnittlig diameter mellom 0,3 mm og 2,5 cm.

Oppfinnelsen angår også en fremgangsmåte til fremstilling av partikler egnet til bruk som et elektrodemateriale ifølge krav 1-4, karakterisert ved at det dannes en fluid blanding av en elektrokjemisk aktiv, elektrisk ledende katalysator valgt fra kjørørk, aktivert karbon, platina, sølv og blandinger derav, og et hydrofobt polymert bindemiddel, et sfærisk substrat valgt fra stål, jern, nikkel, platina, kobber, sølv og grafitt belegges med nevnte blanding, og denne bringes til å størkne, slik at partikler med en gjennomsnittlig diameter mellom 0,3 mm og 2,5 cm dannes.

Oppfinnelsen angår også anvendelse av partikler ifølge krav 1 som elektrodemateriale ved elektrolyse av en vandig elektrolytt. Eksempler på elektrolyseceller som er egnet ved anvendelsen av partiklene ifølge oppfinnelsen som elektrode-materiale, er beskrevet nedenfor. Partiklene kan anvendes som anodemateriale og/eller som katodemateriale.

Et skikt av partikler ifølge oppfinnelsen er blitt funnet å være godt egnet som en gasselektrode. Elektroden kan anvendes som en katode eller som en anode.

Det substrat på hvilket et belegg er påført, bør være et materiale som vil beholde sin form. For oppnåelse av et godt resultat ved fremstillingen av de her beskrevne partikler er substratet fortrinnsvis et materiale som ikke i vesentlig grad deformeres ved oppvarming til en temperatur på 350-375°C i et tidsrom på 1 time.

Substratet kan være et sintret materiale, et massivt materiale eller et sammenbundet agglomerat av små partikler. Foretrukne materialer innbefatter stål, jern, grafitt, nikkel, platina, kobber og sølv. Grafitt foretrekkes spesielt pga. sin tilgjengelighet og lave pris. Substratet kan være av det samme materiale eller av et annet materiale enn belegget.

Substratet kan være elektrisk ledende eller elektrisk ikke-ledende. Elektrisk ledende substrater foretrekkes, da de viser mindre motstand mot strømmen av elektrisk energi gjennom partiklene. Ikke-ledende substrater kan anvendes, da de er i det minste delvis belagt med et elektrisk ledende belegg, hvorved det tilveiebringes en strømningsvei for den elektriske strøm. Ikke-ledende substrater viser imidlertid større motstand, da den elektriske ladning må strømme rundt partikkelen gjennom dennes belegg istedenfor å strømme gjennom partikkelen.

Partiklenes gjennomsnittlige diameter er større enn 0,3 mm og opptil så meget som 2,5 cm. Som elektrodemateriale anvendes fortrinnsvis partikler som er klart mindre enn 2,5 cm, idet avtagende partikkelstørrelse gir økende overflateareal og en høy porøsitet i skiktet av partikler. Partikler som har en størrelse på fra 0,7 mm til 4 mm foretrekkes spesielt når partiklene anvendes som et elektrodemateriale. Partikler mindre enn 0,3 mm har tendens til å pakke seg og oppviser en høy motstand mot fluidstrømning gjennom skiktet av partikler. Partikler større enn 2,5 cm medfører et mindre overflateareal enn det som ønskes for elektrokjemiske reaksjoner.

Partiklenes sfæriske (dvs. kule- eller kulelignende) form er blitt funnet særlig fordelaktig. Sfæriske partikler danner et skikt med optimal porøsitet og overflateareal. Uregelmessig formede partikler har tendens til å pakke seg slik at porøsiteten av skiktet blir mindre.

Substratet behøver ikke være kjemisk inert overfor elektrolytten eller elektrolyseproduktene fra den prosess i hvilken

partikkelen anvendes. Substratet er imidlertid fortrinnsvis kjemisk inert, slik at belegget ikke behøver å dekke substratet fullstendig. Hvis substratet ikke er kjemisk inert, bør det påførte belegg være et fullstendig overtrekk, slik at det hindrer reaksjon mellom substratet og elektrolytten eller elektrolyseproduktene.

Belegget på substratet er en blanding av et bindemiddel og en elektrokjemisk aktiv, elektrisk ledende katalysator. Bindemiddelet bør være et materiale som kan bringes i fluidform ved smelting, dispergering eller oppløsning. Bindemiddelet bør være kjemisk stabilt overfor hvilken som helst elektrolytt eller produkter som det vil komme i kontakt med under anvendelsen i en elektrolysecelle. Bindemiddelet bør ha god stabilitet ved driftstemperaturen i den elektrokjemiske celle i hvilken det skal anvendes. Bindemiddelet behøver ikke i seg selv være elektrisk ledende, da den katalysator som blandes med det, er elektrisk ledende. Belegget kan være et porøst belegg eller et ikke-porøst belegg avhengig av de materialer som substratet dannes av. Hvis substratet er kjemisk inert overfor elektrolytten, kan belegget være et porøst belegg. Hvis imidlertid substratet ikke er kjemisk inert overfor elektrolytten, bør belegget være ikke-porøst for å hindre reaksjoner mellom substratet og elektrolytten eller elektrolyseproduktene.

Bindemiddelet er fortrinnsvis et hydrofobt materiale. Når det anvendes som et elektrodemateriale, vil det hydrofobe bindemiddel forårsake dannelse av bobler på partiklens overflate og tilveiebringer maksimal kontakt mellom gassen og væsken. Hvis bindemiddelet ikke er hydrofobt, vil partiklens overflate fuktes og ingen bobler vil dannes.

Forskjellige typer av hydrofobe materialer kan anvendes som bindemiddel. Det hydrofobe materiale kan være et polyfluorkarbon, eksempelvis polytetrafluoretylen, polyklortrifluoretylen, polytrifluoretylen, polyvinylfluorid, polyvinylidenfluorid og kopolymerer, herunder interpolymerer og terpolymerer som har tetrafluoretylen, trifluoretylen, klortrifluoretylen, vinylidenfluorid og vinylfluorid. Spesielt foretrukket er polytetrafluoretylen.

Partiklene inneholder i belegget også en elektrokjemisk aktiv, elektrisk ledende katalysator. Utvelgelsen av katalysa-

toren vil avhenge av den prosessstype som elektrodematerialet skal anvendes i. Eksempler på slike prosesser innbefatter reduksjon av oksygen og oksydasjon av hydrogen. For reduksjonen av oksygen innbefatter de foretrukne katalysatorer slike materialer som kjønrrøk, platina, sølv og aktivert karbon. Kjønrrøk er spesielt foretrukket pga. sine gode fysiske egenskaper og sin tilgjengelighet. Man foretrekker kjønrrøkkatalysatorer med overflateareal fra 100 til 1 000 m<sup>2</sup> pr. gram katalysator. Spesielt foretrekkes de som har et overflateareal fra 150 til 500 m<sup>2</sup> pr. gram katalysator.

Substratet kan være helt eller delvis belagt med bindemiddel/katalysator-blandingen. Fortrinnsvis dekker belegget i det vesentlige hele partikkelens overflate. Belegget kan være av hvilken som helst hensiktsmessig tykkelse. Tykkelser på ca. 25 µm foretrekkes spesielt. Herved tilveiebringes et tilstrekkelig belegg til å dekke hovedsakelig hele partikkeloverflaten, samtidig som belegget er tilstrekkelig tynt til at det ikke medgår for meget katalysator/bindemiddel-blanding for belegning av partiklene. Tykkelser større enn 125 - 155 µm innebærer sløsing for såvidt som en vesentlig del av katalysatoren er utilgjengelig for reaksjonen da den dekkes av ytterligere katalysator og bindemiddel.

Eventuelt kan belegget innbefatte en peroksyd-spaltning-katalysator. Denne katalysator kan være tilstede både på partikkelens ytre overflate såvel som i den indre overflate av partikkelen. Foretrukket er en partikkel i hvilken peroksydspaltningskatalysatoren er på substratets ytre overflate, fordi man da ikke sløser med katalysator siden ueksponert katalysator er uvirksom.

Peroksydspaltningskatalysatoren er kjent på området og er typisk et overgangsmetall med hydrogenadsorpsjonsegenskaper. Foretrukne peroksydspaltningskatalysatorer innbefatter kobber, sølv, platina, gull og blandinger eller forbindelser derav. Sølv og platina og blandinger eller forbindelser derav blandes med kjønrrøk og er spesielt foretrukket.

En annen spesielt foretrukket klasse av kjente peroksydspaltningskatalysatorer er forbindelser av (1) alkalimetaller, jordalkalimetaller og metaller fra gruppe IIIB i elementenes periodiske system med (2) overgangsmetaller, hvilke forbindel-

ser ennvidere er kjennetegnet ved elektrokatalytiske eller overflatekatalytiske egenskaper. Spesielt foretrukket er perovskitter.

Oppfinnelsen omfatter også en fremgangsmåte til fremstilling av belagte partikler egnet til bruk som et elektrodemateriale. De belagte partikler fremstilles ved at man danner en fluid blanding av et partikkelformet substrat, en elektrokjemisk aktiv, elektrisk ledende katalysator og et bindemiddel. Katalysatoren bindes til substratet ved at man bringer den fluide blanding til å størkne. Herved dannes en partikkel med et substrat som i det minste delvis er belagt med et bindemiddel og en katalysator. Den fluide blanding blir først dannet ved at man blander et partikkelformet substrat med en katalysator og et bindemiddel. Blandingen kan gjøres fluid på én av flere måter. Selve bindemiddelet kan oppvarmes til en temperatur ved hvilken det mykner eller smelter. Det kan myknes eller smeltes før det blandes med katalysatoren og substratet eller in situ med katalysatoren og substratet. Mykningspunktet eller smeltepunktet for forskjellige materialer som er egnet som bindemidler, er velkjent for en fagmann på området. De kan finnes i en rekke kjemiske oppslagsverker.

En alternativ fremgangsmåte til å danne den fluide blanding, er å dispergere bindemiddelet, katalysatoren og substratet i et væskeformig medium. Forskjellige væskeformige medier som er ikke-reaktive med de tre bestanddeler i blandingen kan anvendes. Spesielt foretrukket er vann eller andre væskeformige materialer som ikke er løsningsmidler for noen av bestanddelene i blandingen. Dispersjonen kan fremstilles etter at bestanddelene er blandet, eller hvilken som helst av bestanddelene kan dispergeres i en væske før den blandes med de øvrige bestanddeler. Det er viktig at bestanddelene dispergeres godt i det væskeformige medium.

En tredje måte til å danne den væskeformige blanding er å oppløse bindemiddelet i et løsningsmiddel. Det oppløste bindemiddel kan deretter blandes med katalysatoren og substratet. Løsningsmiddelet bør ikke ha evne til å oppløse hverken substratet eller katalysatoren. Bindemiddelet kan oppløses etter eller før bestanddelene er blitt blandet.

Etter at den fluide blanding er fremstilt, bringes den til

å størkne, hvorved katalysatoren bindes til substratet. Blandingen kan bringes til å størkne på én av flere forskjellige måter. Størkningsmetoden er noe avhengig av den fremgangsmåte som til å begynne med anvendes for fremstilling av den fluide blanding. Hvis den fluide blanding ble fremstilt ved smelting eller mykning av bindemiddelet, vil kjøling av blandingen være tilstrekkelig til å bringe bindemiddelet til å størkne. Hvis den fluide blanding ble fremstilt ved at én eller flere av bestanddelene ble dispergert i et væskeformig medium, kan størkningen bevirkes ved at man fjerner det væskeformige medium fra blandingen. Det væskeformige medium kan fjernes ved oppvarming av blandingen slik at det væskeformige medium fordampes, eller ved at blandingen settes under et undertrykk for fordampning av det væskeformige medium. Hvis den fremgangsmåte som anvendes for fremstilling av den væskeformige blanding, var oppløsning av bindemiddelet i et løsningsmiddel, kan størkningen oppnås ved fjerning av løsningsmiddelet. Løsningsmiddelet kan fjernes ved oppvarming og fordampning av løsningsmiddelet, ved anvendelse av undertrykk for fjerning av løsningsmiddelet eller ved omsetning av løsningsmiddelet med en annen komponent.

Eventuelt kan blandingen under størkningen behandles på en slik måte at de belagte partikler hindres i å klebe sammen under dannelsen av en enkelt masse. Agitering er en hensiktsmessig måte til å hindre partiklene i å klebe til hverandre under størkningsprosessen. Agiteringsgraden og -intensiteten som anvendes er minimal og kan oppnås ved at man bare omrører eller ruller materialet under størkningen. Agitering under størkningen hjelper også til å forbedre ensartetheten av belegget på substratet.

Eventuelt kan de belagte partikler etter størkningen oppvarmes til en temperatur nær eller over bindemiddelets mykningspunkt, hvorved materialets binding til substratet forsterkes. Oppvarming til denne temperatur bevirker at bindemiddelet mykner og blir bedre blandet med katalysatoren og bedre bundet til substratet.

Eventuelt kan de trinn som angår belegningen av partikkelen, gjentas flere ganger. På denne måte kan mengden og tykkelsen av belegget reguleres i avhengighet av det antall ganger prosessen gjentas. Tykkelsen av belegget er ikke kritisk eller

avgjørende for oppfinnelsen.

Eventuelt kan det tilsettes et overflateaktivt stoff til den fluide blanding, hvorved substratet og katalysatoren fuktes bedre av bindemiddelet. Herved sikres bedre kontakt og en mer jevn fordeling av blandingen. Man foretrekker å anvende en type overflateaktivt stoff som kan fjernes fra partikkelen etter at bindingen har funnet sted. Dette foretrekkes fordi den belagte partikkel under anvendelsen som et elektrodemateriale fortrinnsvis ikke skal fuktes av elektrolytten. Som diskutert ovenfor er dannelsen av gassbobler på overflaten av partikkelen ønsket. Tilstedeværelse av et overflateaktivt stoff på dette stadium ville minimere dannelsen av gassbobler, da partiklene i høyere grad ville fuktes av en elektrolytt. De foretrukne overflateaktive stoffer er av denne grunn de ikke-ioniske overflateaktive stoffer som kan spaltes termisk og etterlater bare et karbonresiduum. Slike overflateaktive stoffer er velkjente på området, slik at ytterligere redegjørelse anses overflødig.

Eventuelt kan partiklene vaskes etter bindingen for fjerning av katalysator som ikke måtte være bundet til substratet. Vann og andre væsker som ikke er løsningsmidler for noen av bestanddelene i belegget, er egnet. Vann foretrekkes spesielt som et bekvemt middel.

Mengden av katalysator og bindemiddel i forhold til substratet, på vekt- eller volum-basis, avhenger av graden av belegning som ønskes på substratet. Hvis en liten mengde belegg ønskes, bør åpenbart bare en liten mengde katalysator og bindemiddel blandes med substratet for dannelsen av en fluid blanding. Omvendt, hvis et tykt belegg ønskes, så anvendes en større mengde katalysator og bindemiddel.

Forholdet mellom mengden av katalysator og mengden av bindemiddel kan varieres over et bredt område. Hvis eksempelvis kjørørk anvendes som katalysator og polytetrafluoretylen anvendes som bindemiddel foretrekkes vektforhold fra 4 : 1 til 1 : 4, spesielt forhold mellom kjørørk og PTFE på fra 1 : 1,5 til 1,5 : 1 på vektbasis. Andre katalysatorer og bindemidler bør også anvendes innenfor dette samme generelle forhold.

Hvis et metallpulver anvendes som katalysator, såsom sølv, platina eller blanding derav, er det hensiktsmessig å uttrykke

andelen på volumbasis heller enn på vektbasis. Forholdet mellom metallpulver og bindemiddel kan være i området fra 4 : 1 til 1 : 4 på volumbasis. Fortrinnsvis bør forholdet være fra 1 : 1,5 til 1,5 : 1 på volumbasis.

Eventuelt kan forskjellige typer av ytterligere katalysatorer tilsettes til den fluide blanding. En av de foretrukne utførelsesformer av den foreliggende beskrivelse innbefatter tilsetning av en peroksydspaltningskatalysator i forbindelse med en kjønrrøkkatalysator. Ved anvendelse av begge disse katalysatorer bør fra 1 til 35 vektprosent av den samlede katalysator som anvendes være en peroksydspaltningskatalysator, og fra 65 til 99% av den samlede mengde av katalysator bør være kjønrrøkkatalysatoren. Fortrinnsvis bør 3 - 10% av katalysatoren være peroksydspaltningskatalysatoren, og fra 90 til 97% av katalysatoren bør være kjønrrøkkatalysatoren. Denne katalysatorblanding bør anvendes i de forhold som er diskutert ovenfor vedrørende katalysator/bindemiddel-forholdet.

Vanligvis er den peroksydspaltningskatalysator som anvendes for dannelselse av den fluide blanding, en forløper-katalysator. Det materiale som anvendes i den fluide blanding, er med andre ord en forbindelse av katalysatoren som må spaltes termisk eller kjemisk for å danne selve katalysatoren. Denne termiske eller kjemiske spaltningsreaksjon kan utføres på hvilket som helst stadium i den prosess ved hvilken man danner de belagte partikler. Fortrinnsvis blir materialet spaltet termisk eller kjemisk før det blandes med bindemiddelet og substratet. Dette muliggjør bedre kontroll med den termiske eller kjemiske spaltningsreaksjon av katalysatorforløperen. Videre gir det maksimal kontakt mellom kjønrrøken og peroksydspaltningskatalysatoren. Hvis disse to blandes og spaltes før de blandes med substratet og bindemiddelet, oppnås maksimal kontakt mellom kjønrrøken og peroksydspaltningskatalysatoren.

De i det foreliggende beskrevne belagte partikler er egnet til bruk som et elektrodemateriale, da de er elektrisk ledende og katalytisk aktive. Hensiktsmessig kan de anvendes som en fyllskiktselektrode. De blir da dannet til et skikt og understøttet på en hensiktsmessig måte i cellen. De forbindes elektrisk med en strømkilde for cellen. Eventuelt kan en strømsamler anvendes. Strømsamleren kan være en trådnett-sekk,

trådnett-beholder eller lignende, som omgir de katalyserte partikler og inneholder dem.

Hvis de belagte partikler innbefatter en peroksydspaltningskatalysator, kan partiklene anvendes i en celle for fremstilling av et hydroksyd. Hvis de belagte partikler ikke inneholder en peroksydspaltningskatalysator, kan partiklene anvendes i en celle for fremstilling av et peroksyd.

I henhold til en foretrukken utførelsesform av fremgangsmåten for anvendelse av de i det foreliggende beskrevne partikler blir en vandig oppløsning av alkalimetallhalogenid tilført en elektrolysecelle som har et anolyttkammer med en anode og et katolyttkammer med katodeanordninger, samt eventuelt en ionegjennomtrengelig barriere mellom disse. Typisk er anoden et ventilmetall, eksempelvis titan, tantal, wolfram, niob eller lignende, med en egnet elektrokatalytisk overflate. Egnede anodiske elektrokatalytiske overflater er velkjente fra teknikkens stand og innbefatter overgangsmetaller, oksyder av overgangsmetaller, forbindelser av overgangsmetaller, spesielt platinagruppermetaller, oksyder av platinagruppermetaller og forbindelser av platinagruppermetaller. Spesielt foretrukket er forbindelser av oksyder av platinagruppermetaller med oksyder av ventilmetaller, dvs. titan, tantal, wolfram, niob og lignende.

Den ionegjennomtrengelige barriere kan være et elektrolyttgjennomtrengelig diafragma, f.eks. et avsatt asbest-diafragma, et forhåndsdannet asbest-diafragma eller et mikroporøst syntetisk diafragma. Alternativt kan den ionegjennomtrengelige barriere være ionegjennomtrengelig, men elektrolytt-ugjennomtrengelig som en kation-selektiv permionisk membran. Slike membraner er typisk laget av fluorkarbon-polymerer som har vedhengende syregrupper. Typiske vedhengende syregrupper innbefatter sulfonsyregrupper, karboksylsyregrupper, fosfonsyregrupper, fosforsyregrupper, forløpere for disse og reaksjonsprodukter derav.

Anolyttvæsken er typisk en vandig saltoppløsning inneholdende 120 - 250 g/l natriumklorid eller 180 - 370 g/l kaliumklorid og har typisk en pH fra 1,5 til 5,5. Den saltoppløsning som innmates, er typisk en mettet eller i det vesentlige mettet saltoppløsning inneholdende 300 - 325 g/l natriumklorid eller 450 - 500 g/l kaliumklorid. Katolyttvæsken som utvinnes fra

elektrolysecellen, kan være en katolyttvæske inneholdende 10 - 12 vektprosent natriumhydroksyd og 15 - 25 vektprosent natriumklorid, eller 15 - 20 vektprosent kaliumhydroksyd og 20 - 30 vektprosent kaliumklorid, som når en elektrolyttgjennomtrengelig barriere anvendes. Alternativt kan katolyttproduktet inneholde fra 10 til 45 vektprosent natriumhydroksyd eller fra 15 til 65 vektprosent kaliumhydroksyd, som når den ionegjennomtrengelige barriere er en kationselektiv permionisk membran plassert mellom anoden og katoden.

Et oksydasjonsmiddel, f.eks. oksygen, luft eller oksygenanriket luft, blir fortrinnsvis tilført katolyttkammeret, likesom en elektrisk strøm føres fra katodekammeret til anodekammeret, hvorved det oppnåes et anodeprodukt av klor og et katodeprodukt av alkalimetallhydroksyd, kjennetegnet ved at gassformig hydrogenprodukt praktisk talt er fraværende. Oppfinnelsen er spesielt fordelaktig ved bruk av en fyllskiktskatode med belagte partikler som beskrevet i det foreliggende.

I henhold til en ytterligere eksemplifisering av oppfinnelsen anvendes en elektrolysecelle med et anolyttkammer bygget opp av et materiale som er motstandsdyktig mot konsentrerte, klorholdige alkalimetallklorid-oppløsninger, en anode i anolyttkammeret, et katolyttkammer som er bygget opp av et materiale som er motstandsdyktig mot konsentrerte alkalimetallhydroksyd-oppløsninger, en katodeanordning i nevnte katodekammer, samt en ionegjennomtrengelig barriere plassert mellom anoden og katodeanordningen. Elektrolysecellens utstyr innbefatter anordninger for tilførsel av et oksydasjonsmiddel til elektrolytten innenfor katolyttkammeret og en katodeanordning som omfatter individuelle partikler.

Ved en annen foretrukken utførelsesform av fremgangsmåten til anvendelse av de i det foreliggende beskrevne partikler for fremstilling av et peroksyd blir en vandig hydroksydoppløsning innmatet i den allerede beskrevne elektrolysecelle med unntagelse av at ingen ionebyttermembran anvendes. Den anolytt som innmates, er typisk en vandig oppløsning inneholdende fra 15 til 100 g/l natriumhydroksyd. Katolyttvæsken som utvinnes fra elektrolysecellen, kan være en katolyttvæske inneholdende

160725

12

0,5 - 3 vektprosent hydrogenperoksyd og 15 - 100 g/l natriumhydroksyd.

I henhold til en ytterligere eksemplifisering av oppfinnelsen anvendes en elektrolysecelle som har et anolyttkammer bygget opp av et materiale som er motstandsdyktig mot konsentrerte alkalimetallhydroksyd-oppløsninger, en anode i anolyttkammeret, et katolyttkammer som er bygget opp av et materiale som er motstandsdyktig mot konsentrerte alkalimetallhydroksyd-oppløsninger, en katodeanordning i nevnte katodekammer, og en ionegjennomtrengelig barriere plassert mellom anoden og katodeanordningen. Elektrolysecellens utstyr innbefatter anordninger for tilførsel av et oksydasjonsmiddel til elektrolytten innenfor katodekammeret og en katodeanordning som omfatter individuelle porøse partikler.

#### EKSEMPEL 1

For fremstilling av et katolyttisk aktivt belegg ble 0,7 g kjønørk blandet med 20 ml av en vandig sølvacetatoppløsning med en konsentrasjon på 10 g sølvacetat pr. liter oppløsning. En dråpe overflateaktivt stoff ("Triton"<sup>®</sup> X-100, et produkt som leveres av Rohm and Haas Co.) ble tilsatt for å forbedre fuktningen av kjønørken. Blandingen ble så ovnstørket ved ca. 100°C. Deretter ble blandingen oppvarmet i 1 time ved 350°C i en nitrogenatmosfære, hvorved sølvacetatet ble spaltet termisk. Dette materiale ble så blandet med 3,5 g av en 1 : 10 vandig emulsjon (1 del "Teflon"<sup>®</sup> 30B, et produkt som leveres av E.I. duPont de Nemours & Co., en fluorpolymer, til 10 deler vann). En oppslemming ble dannet herav. Til oppslemmingen ble det tilsatt 10 g grafittpartikler av størrelse -10 +20 US Mesh. Etter blanding ble materialet tørket ved ca. 100°C. Deretter ble materialet oppvarmet ved 350°C i 1 time i en nitrogenatmosfære. De beholdte partikler var grafittpartikler som hadde et

karbon-fluorkarbon-sølv-belegg på sine overflater.

#### EKSEMPEL 2

En elektrolysecelle ble bygget opp som beskrevet i det foreliggende. Cellen hadde en anode og en katode adskilt ved et porøst asbestdiafragma. Katoden var et pakket skikt av de i eksempel 1 fremstilte partikler. Anoden var ruteniumoksyd-belagt titan.

En natriumklorid-oppløsning med en konsentrasjon på ca. 300 g NaCl pr. liter ble tilført et kammer inneholdende anoden. Oksyngengass ble tilført gjennom åpningene mellom de partikler som utgjorde katoden. En elektrisk strøm ble ved en spenning på ca. 2 volt og en strømtetthet på ca. 0,155 ampere pr. cm<sup>2</sup> ledet mellom anoden og katoden, hvilket bevirket elektrolyse av saltoppløsningen. Klorgass ble fremstilt ved anoden, og natriumhydroksyd ble fremstilt ved katoden.

160725

14

P a t e n t k r a v :

1. Partikler egnet til bruk som elektrodemateriale, karakterisert ved at de omfatter et sfærisk substrat valgt fra et sintret materiale, et massivt materiale og et sammenbundet agglomerat av små partikler, idet substratet fortrinnsvis er valgt fra stål, jern, nikkel, platina, kobber, sølv og grafitt og er i det minste delvis belagt med en blanding av et bindemiddel og en elektrokjemisk aktiv, elektrisk ledende katalysator valgt fra kjønørk, aktivert karbon, platina og sølv og blandinger derav, og hvor partiklene har en gjennomsnittlig diameter mellom 0,3 mm og 2,5 cm.

2. Partikler ifølge krav 1, karakterisert ved at bindemidlet er en hydrofob fluorkarbon-polymer, og katalysatoren har et overflateareal på 100-1000 m<sup>2</sup>/g.

3. Partikler ifølge krav 1, karakterisert ved at katalysatoren er kjønørk og har et overflateareal på 150-500 m<sup>2</sup>/g, bindemidlet er polytetrafluoretylen, og hvor vektforholdet mellom kjønørk og bindemiddel er fra 4:1 til 1:4.

4. Partikler ifølge krav 1, 2 eller 3, karakterisert ved at den belagte partikkel har en gjennomsnittlig diameter på 0,7-4 mm.

5. Fremgangsmåte til fremstilling av partikler egnet til bruk som et elektrodemateriale ifølge krav 1-4, karakterisert ved at det dannes en fluid blanding av en elektrokjemisk aktiv, elektrisk ledende katalysator valgt fra kjønørk, aktivert karbon, platina, sølv og blandinger derav, og et hydrofobt polymert bindemiddel, et sfærisk substrat valgt fra stål, jern, nikkel, platina, kobber, sølv og grafitt belegges med nevnte blanding, og denne bringes til å størkne, slik at partikler med en gjennomsnittlig diameter mellom 0,3 mm og 2,5 cm dannes.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 5,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den fluide blanding dannes ved oppvarming av det polymere bindemiddel til en temperatur som er minst så høy som dets mykningstemperatur, og kjøling av blandingen til en temperatur under mykningstemperaturen, hvorved belegget bindes til substratet.
7. Fremgangsmåte ifølge krav 5,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den fluide blanding dannes ved dispergering av katalysatoren, bindemidlet og substratet i en væske, og oppvarming av blandingen, hvorved væsken fordampes og belegget bindes til substratet.
8. Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 5-7,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den fluide blanding dannes ved oppløsning av bindemidlet i et løsningsmiddel og oppvarming av blandingen, hvorved løsningsmidlet fordampes og belegget bindes til substratet.
9. Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 5-8,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som katalysator anvendes kjønrrøk og at det som bindemiddel anvendes polytetrafluoretylen, hvor vektforholdet mellom kjønrrøk og bindemiddel er fra 4:1 til 1:4, fortrinnsvis fra 1:1,5 til 1,5:1.
10. Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 5-8,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at hvis det som katalysator anvendes et metallpulver, anvendes et forhold mellom katalysator og bindemiddel i området fra 4:1 til 1:4 på volumbasis, fortrinnsvis i området fra 1:1,5 til 1,5:1 på volumbasis.
11. Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 5-10,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det tilsettes et overflateaktivt stoff til blandingen, fortrinnsvis et ikke-ionisk overflateaktivt stoff.

160725

16

12. Fremgangsmåte ifølge ett eller flere av kravene 5-11, karakterisert ved at det tilsettes en andre katalysator som er en peroksyd-spaltningkatalysator.

13. Fremgangsmåte ifølge krav 12, karakterisert ved at det anvendes, basert på den samlede mengde katalysator i blandingen, 1-35 vekt% peroksyd-spaltningkatalysator og 65-99 vekt% kjønørk, fortrinnsvis 3-10 vekt% og 90-97 vekt%.

14. Anvendelse av partikler ifølge krav 1 som elektrode-materiale ved elektrolyse av en vandig elektrolytt.