



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

84496

C (10) Patenti ja Sen Oikeus
Patent och dess rätt
(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 25B 11/06

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	871851
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	28.04.87
(24) Alkuperäisyys - Löpdrag	28.04.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	06.11.87
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.08.91
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
05.05.86 US 859523 P	

(71) Hakija - Sökande

1. The Dow Chemical Company, 2030 Dow Center, Abbott Road, Midland, Mich., USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Mathur, Indresh, 939 Cathcart Boulevard, Sarnia, Ontario, Canada, (CA)
2. Gopal, Ram, 1487 Murphy Road, Sarnia, Ontario, Canada, (CA)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Alkalisen vetyperoksidiliuoksen valmistuksessa käytettävä anodi ja menetelmä sen valmistamiseksi
Anod för användning för framställning av väteperoxidlösning och förfarande för framställning av anoden

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 4142005 (C 25D 17/10), US A 4358475 (B 05D 5/12)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tämä keksintö koskee uudella sähkökatalyyttipäällysteellä varustettua elektrodia ja menetelmää sellaisen elektrodin valmistamiseksi, jota käytetään sähkökemiallisissa kennoissa, erityisesti kennoissa, joiden anolyttikammiossa käytetään alkalista elektrolyyttiä. Keksinnön mukainen elektrodi koostuu sähköä johtavasta substraatista, joka on päällystetty koboltti- ja volframioksideilla. Elektrodi sopii erityisen hyvin anodiksi, koska sähkökatalyyttipäällysteet kestävät hapen tuhoavaa vaikutusta.

Denna uppfinning avser en elektrod med en ny elektrokatalysatorbeläggning och ett förfarande för framställning av en dylik elektrod för användning i elektrokemiska celler, speciellt i sådana som utnyttjar alkaliska elektrolyter i anolytavdelningen av cellen. Elektroden enligt uppfinningen omfattar ett elektriskt ledande underlag, vilket överdrags med oxider av kobolt och volfram. Elektroden lämpar sig speciellt som anod till följd av att elektrokatalysatorbeläggningen motstår förstörelse genom syre.

Alkalisen vetyperoksidiliuoksen valmistuksessa käytettävä anodi ja menetelmä sen valmistamiseksi

5 Keksintö koskee anodia, jota käytetään elektrolyysikennossa alkalisen vesipitoisen vetyperoksidiliuoksen valmistamiseksi elektrolysoimalla alkalimetallihydroksidin vesipitoista liuosta sisältävä seos. Keksintö koskee myös menetelmää tällaisen anodin valmistamiseksi.

10 Sähkökemiallisessa kennossa, jossa pääkomponentteina on vähintään yksi anodi ja yksi katodi ja elektrolyytti, tapahtuu kemiallisen yhdisteen hapettuminen tai pelkistyminen, kun kenno toimii elektrolyysikennona tai polttoaineen sisältämä kemiallinen energia muuttuu pienijännitteiseksi tasavirraksi, kun kenno toimii polttokennona. Kun tällaisen kennon elektrodit ovat suhteellisen halpaa materiaalia, kuten rautaa tai nikkeliä, elektrodien aktiivisuus on yleensä pieni. Ongelma on erityisen akuutti käytettäessä sähkökemiallisia kennoja, joissa
15 esim. vesi elektrolysoidaan vedyksi ja hapeksi alkalielektrolyytin avulla (jona on esim. kaliumhydroksidin 25-%:inen vesiliuos).

 Nikkeli ei ole tyydyttävä anodimateriaali kaupallisissa veden elektrolysoimislaitteissa, koska suuri ylijännite nikkelin pinnalla haittaa hapen kehittymistä ja
25 tämä ylijännite kasvaa käyttöiän myötä. Rutenium-titaanioksidiseoksista muodostuvat elektrodipäälysteet ovat käyttökelpoisia hapen tuottamiseksi happamissa liuoksissa, mutta tällaisten anodien kemiallinen pysyvyys ei ole tyydyttävä voimakkaasti alkalisessa ympäristössä, joka
30 vallitsee vedenelektrolysoimislaitteissa. Jos grafiittia, joka on käyttökelpoinen anodi kloorin valmistuksessa, käytetään veden elektrolyysissä, se hajoaa nopeasti hapen vaikutuksesta.

 US-patentissa nro 4 342 792 on kuvattu sähkökatalyyttejä, joita voidaan käyttää metallielektrodisubstraa-
35

tin päällysteenä ja saadaan elektrodi, joka omaa hyvän aktiivisuuden ja stabiilisuuden käytettäessä sitä anodina voimakkaasti alkalisisessa elektrolyytissä. Nämä anodit valmistetaan päällystämällä mainittu elektrodi-substraatti homogeenilla liuoksella, jossa seoksena on (1) vähintään yksi yhdiste ryhmästä rauta, koboltti, nikkeli ja mangaani, (2) vähintään yksi yhdiste ryhmästä molybdeenin, volframi ja vanadiini ja (3) vähintään yksi harvinainen maametalli ryhmästä lantanidit, joiden järjestysluku on 57 - 71. Kun elektrodisubstraatti päällystetään tällaisilla yhdisteillä ja yhdisteet eivät ole oksideja, yhdisteen on pystyttävä hajoamaan lämmössä vastaavaksi metallioksidiksi. Oksidipäällysteistä substraattia lämpökäsitellään lopuksi pelkistävässä kaasukehässä.

US-patentissa nro 4 428 805 on kuvattu elektrodeja hapenvalmistusta varten. Elektrodit valmistetaan päällystämällä sähköä johtava substraatti ensimmäisellä, yhdestä tai useammasta metallioksidista muodostuvalla päällysteellä, jonka metallit on valittu ryhmästä tina, lyijy, antimoni, alumiini ja indium ja sitten toisella monometalli- tai polymetallioksidipäällysteellä, jolla on spinellirakenne.

US-patentissa nro 4 464 239 käytetään litioituja koboltti(II)koboltti(III)oksideja elektrodisubstraattien päällysteenä pienentämään elektrodin ylijännitettä veden elektrolysoimiskennossa, jonka elektrolyytti on alkalinen.

EP-patenttijulkaisussa nro 0 009 406 on kuvattu elektrodeja, joiden sähkökatalyyttiset päällysteet ovat nikkeli-molybdeenityyppejä mukaan lukien koboltti ja volframi. Nämä elektrodit saostetaan elektrodisubstraateille, kuten nikkelille, raudalle, kuparille ja titaanille ja näiden lejeeringeille yhdisteidensä liuoksesta. Käytettyjen yhdisteiden on pystyttävä hajoamaan lämmössä oksideikseen. Oksidipäällysteistä substraattia lämpökäsitellään sitten kaasukehässä.

Esillä oleva keksintö koskee anodia, jota käytetään elektrolyysikennossa alkalisen, vesipitoisen vetyperoksidiliuoksen valmistamiseksi elektrolysoimalla alkalimetallihydroksidin vesipitoista liuosta sisältävä seos. Andoille on tunnusomaista, että se käsittää nikkeli- tai nikkeli-päälysteisen sähköä johtavan metallisubstraatin ja substraatille saostetun sähkökatalyyttipäälysteen, joka sisältää koboltin ja volframin oksideja.

Keksintö koskee myös menetelmää anodin valmistamiseksi, jota käytetään elektrolyttisessä prosessissa alkalisen vetyperoksidiliuoksen valmistamiseksi elektrolysoimalla alkalimetallihydroksidia ja alkalimetallihalogenidia sisältävä vesipitoinen seos, jolloin anodi käsittää substraatille saostetun sähkökatalyytin. Menetelmälle on tunnusomaista, että nikkeli- tai nikkeli-päälysteiselle sähköä johtavalle substraatille saostetaan yhdessä koboltti- ja volframiyhdisteiden homogeeninen liuos, jolloin yhdisteet, mikäli ne eivät ole oksideja, ovat termisesti hajotettavissa, ja koboltti- ja volframiyhdisteet hajotetaan termisesti korotetussa lämpötilassa yhdisteiden muuttamiseksi vastaaviksi oksideiksi.

Keksinnön mukainen anodi ei liukene voimakkaasti alkalisiin anolyttiliuoksiin ja sen ylijännite on pieni sekä alussa että pitkien käyttöjaksojen jälkeen.

Nikkeli tunnetaan kaupallisten veden elektrolysoimislaitteiden vakioanodimateriaalina, koska sen kemiallinen kestävyys on hyvä normaalisti käytetyssä 20 - 30-paino-%:isessa alkalielektrolyytissä. Mutta nikkeli-elektrodin käyttöiän kasvaessa hapen kehittymiseen liittyvä ylijännite kasvaa. Tämän seurauksena teho pienenee, mikä ilmenee pienentyneenä käyttövirran tiheytenä. Tämä johtaa kennon suuriin käyttökustannuksiin. Pienet elektrolyttikonsentraatiot, esim. 3 - 5 paino-% alkalia, jota käytetään alkalisen vetyperoksidin valmistuksessa, korrodoivat enemmän nikkeli-elektrodia.

Sähkökemiallisen kennon, kuten elektrolyysikennon käytön vaatima kokonaisjännite eli -potentiaali muodostuu osajännitteistä, jotka ovat (1) elektrolysoitavan yhdisteen hajotusjännite, (2) jännite, joka tarvitaan elektrolyyttivastuksen voittamiseksi, ja (3) jännite, joka tarvitaan kennon sisäisten sähkökytkentöjen vastuksen voittamiseksi. Kennon käyttö edellyttää myös potentiaalin, joka tunnetaan "ylijännitteenä" tai "ylipotentiaalina". Anodin ylijännite on happea kehittävän anodin termodynaamisen potentiaalin (esim. käytettäessä voimakkaasti alkalista anolyyttiä veden elektrolysoimiseksi), kun anodi on tasapainossa ja anodin potentiaalin ero, jolla kehittyy happea kytketyn virran vaikutuksesta. Anodin ylijännite riippuu sellaisista tekijöistä kuin hapenkehityksen ja -desorption mekanismista, virran tiheydestä, elektrolyytin lämpötilasta ja koostumuksesta, anodimateriaalista ja anodin pinta-alasta.

Viime vuosina on yhä enenevässä määrin kiinnitetty huomiota elektrolyysikennonanodien happiylijännitteen ominaisuuksiin, erityisesti anodien, joita käytetään veden elektrolyysissä ja vetyperoksidin valmistuksessa, joissa käytetään voimakkaasti alkalista anolyyttiä, esim. seosta, joka sisältää alkalimetallihalogenidia ja 3 - 5 paino-% alkalimetallihydroksidia. Elektrolyysikennoissa alkalisen vetyperoksidin valmistamiseksi on edullisesti vähintään kaksi elektrodia eli anodi ja katodi, joiden välissä on nestettä läpäisevä erotin. Katodi on edullisesti fysikaalisessa kosketuksessa erottimen kanssa ja se on huokoinen ja itsetyhjentyvä. Pienen happiylijännitteen lisäksi tällaisiin tarkoituksiin käytettävältä anodilta vaaditaan, että se on valmistettavissa materiaalista, jotka ovat halpoja, helppo valmistaa, mekaanisesti lujia ja jotka kestävät elektrolyysikennossa vallitsevia olosuhteita ja jotka erityisesti ovat liukenemattomia alkaliseen anolyyttiin.

Ongelmia, jotka liittyvät nikkelianodien lisääntyvään ylipotentiaaliin käyttöiän kasvun myötä happamissa olosuhteissa, on viime aikoina pystytty ratkaisemaan päällystämällä sähköä johtavat substraattit alkuaineiden jaksollisen järjestelmän VIII ryhmän jalometalleilla. 5 Mutta valmistettaessa happea kehittäviä anodeja päällystämällä ne kalliilla metalli-, esim. ruteniumoksidipäällysteellä, ongelmana on se, että elektrodipäällyste liukenee alkaliseen elektrolyyttiin. Metallit, jotka sähköä johtavien substraattien päällysteenä eivät liukene voimakkaasti alkalisiin anolyytteihin hapen kehittymisen aikana, peittyvät yleensä oksidikalvolla ja niiden aktiivisuus pienenee käyttöiän myötä. EP-patenttihakemuksen 10 0 009 406 elektrodeissa, jotka on päällystetty esim. nikkeli-molybdeenisekatyyppisellä katalyytillä, joka elektrodille saostamisen jälkeen hajotetaan kuumentamalla oksideikseen ja pidetään sitten pelkistävässä kaasukehässä kohotetussa lämpötilassa, ilmenee ylijännitteen selvä parantuminen verrattuna aikaisemmin julkistettuihin elektrodihin. 20 Tällaisten elektrodin katalyyttipäällysteiden yhteydessä käyttökelpoisia sähköä johtavia substraatteja on julkistettu tekniikan tasolla suhteellisen halpoina materiaaleina, joista esimerkkeinä nikkeli, rauta, kupari, titaani ja niiden tai muiden metalliainesten lejeeringit, jotka on päällystetty millä tahansa mainituista materiaaleista. 25

Käsiteltävänä olevan keksinnön elektrodien on todettu olevan tehokkaampia veden elektrolyysissä ja erityisen tehokkaita ne ovat alkalisen vetyperoksidin tuotannossa, jossa alkalien konsentraatio on 3 - 5 paino-%. 30 Tällaiset elektrodit valmistetaan päällystämällä sähköä johtava substraatti koboltti- ja volframiyhdisteillä. Koboltti- ja volframiyhdisteet saostetaan edullisesti seoksina sähköä johtavalle substraatille, joka muodostuu nikkeli tai nikkeli-päällysteisestä, sähköä johtavasta subs- 35

traatista, esim. nikkeli-päälysteisestä teräksestä. Seokset saostetaan koboltti- ja volframiyhdisteiden homogeenista liuoksesta, jotka yhdisteet pystyvät lämpöhajoamaan oksideikseen. Keksinnön elektrodien valmistuksessa käytettävät yhdisteet voivat olla koboltti- ja volframinitraatteja, joiden suhde on vastaavasti 1:1 - 5:1.

Koboltti- ja metalliyhdisteiden homogeeni liuos, jota käytetään sähköä johtavien substraattien päälystämässä keksinnön anodien valmistuksen yhteydessä, määritellään ko. hienojakoisten metalliyhdisteiden tasalaatuisiksi seokseksi tai metalliyhdisteestä muodostuvaksi kiinteäksi liuokseksi tai yhdisteiden liuokseksi liuottimessa. Kiinteistä metalliyhdisteistä muodostuva tasalaatuinen seos voidaan valmistaa ennalta tai yhdisteet voidaan sekoittaa välittömästi ennen joutumista kosketukseen päälystettävän, sähköä johtavan substraatin kanssa. Koboltti- ja volframiyhdisteet voidaan esim. levittää sähköä johtavalle substraatille joko erikseen tai yhdessä. Koboltti- ja volframiyhdisteet voidaan suihkuttaa suoraan sähköä johtavalle substraatille. Koboltti- ja volframiyhdisteet voivat vaihtoehtoisesti olla homogeenina liuoksena tai veden ja orgaanisen liuottimen seoksessa tai yhdisteet voivat olla liuoksen orgaanisessa liuottimessa. Orgaanisen liuottimen esimerkkejä ovat alempi-alkyyliyhdiste, kuten metanoli, etanoli, propanoli, isopropanoli tai dimetyyliformamidi. Määrätyn liuottimen valinta riippuu haluttujen koboltti- ja volframiyhdisteiden liukoisuudesta.

Jos homogeenina liuoksena on neste, se voidaan levittää päälystettävälle, sähköä johtavalle substraatille kastamalla, telalla, suihkuttamalla tai sivelemällä. Sitteen päälystettyä, sähköä johtavaa substraattia kuumentaan ilmassa kohotetussa lämpötilassa metalliyhdisteiden hajottamiseksi vastaaviksi oksideiksi, jolleivät ne jo ole oksidimuodossa. Hajotus tapahtuu sopivasti lämpöti-

lassa 250 - 1 200°C, edullisesti 350 - 800°C, edullisim-
min n. 350 - 550°C. Operaatio, jossa päällyste levitetään
homogeenista liuoksesta sähköä johtavalle substraatille
ja lämpöhajotetaan sitten oksideiksi, voidaan toistaa pe-
5 räkkäin substraatin peittämiseksi metallioksidoilla riit-
tävästi siten, että päällysteen paksuudeksi tulee 2 - 200
mikronia. Edullinen päällystepaksuus on 10 - 50 mikronia.
Päällyste, jonka paksuus on alle 10 mikronia, ei taval-
lisesti ole riittävän kestävä ja päällysteillä yli 200
10 mikronia ei tavallisesti saavuteta käytön aikana mitään
lisäetuja.

Homogeenissa liuoksessa käytettyjen koboltti- ja
volframiyhdisteiden konsentraatiot ja suhteelliset osuu-
det ovat yleensä vastaavasti alueella 1:1 - 5:1, mutta
15 voidaan käyttää myös suurempia tai pienempiä suhteita.
Koboltti- ja volframiyhdisteiden konsentraatio päällys-
tuskylvyssä ei ole kriittinen. Päällysteet ovat erityi-
sen hyviä, kun koboltti-ionien konsentraatio kylvyssä on
alueella 0,5 - 5 paino-% ja volframi-ionien ja koboltti-
20 ionien suhteellinen suhde kylvyssä pidetään arvossa n.
0,5:1.

Koboltti- ja volframiyhdisteiden tai niiden oksi-
dien homogeenista liuoksesta muodostuva saostuma voidaan
aikaansaada pinnoittamalla peräkkäisiä kertoja seoksel-
25 la, lejeeringillä tai metalliyhdisteellä päällysteen muo-
dostamisessa kulloinkin käytetyistä olosuhteista riip-
puen. Koska kaikki nämä valikoidut metalliyhdistelmät
kuuluvat keksinnön piiriin, tässä käytetyllä sanonnalla
"kerasaostuma" tai sen tapaisella sanonnalla tarkoitetaan
30 koboltti- ja volframiyhdisteiden tai mainittujen yhdis-
teiden oksidien kaikkia erilaisia lejeerinkejä, yhdistei-
tä ja metallien muodostamia faaseja tarkoittamatta mitään
erityistä käyttömenetelmää tai formulointiprosessia käy-
tettäessä näitä metalliyhdisteitä sähkökatalyytteinä.
35 Joskin päällystettävät, sähköä johtavat substraatit ovat

edullisimmin nikkeliä tai nikkelillä päällystettyä terästä, voidaan käyttää muitakin sähköä johtavia metallisubstraatteja, kuten ruostumatonta terästä tai titaania tai mitä tahansa muuta sähköä johtavaa metallisubstraattia, mikäli tämä on päällystetty nikkelillä.

Kobolttiyhdisteenä, jota käytetään volframiyhdisteiden kera homogeeninen liuoksen valmistuksessa, voi olla mikä tahansa lämmössä hajoava, hapettuva yhdiste, josta yllä kuvatulla lämpötila-alueella kuumennettaessa muodostuu kobolttioksidi. Yhdiste voi olla orgaaninen, esim. kobolttioktoaatti (koboltti(II)etyyliheksanoaatti), mutta edullisesti se on epäorgaaninen yhdiste, kuten kobolttinitraatti, kobolttikloridi, kobolttihydroksidi, kobolttikarbonaatti jne. Kobolttinitraatti ja kobolttikloridi ovat erityisen edullisia.

Käsiteltävänä olevan keksinnön elektrodien valmistuksessa käytettävänä volframiyhdisteenä voi olla mikä tahansa lämmössä hajoava, hapettuva yhdiste, josta yllä kuvatulla lämpötila-alueella kuumennettaessa muodostuu volframioksidi. Yhdiste voi olla orgaaninen, kuten volframioktoaatti ja vastaava, mutta edullisesti se on epäorgaaninen yhdiste, kuten volframinitraatti, volframikloridi, volframihydroksidi, volframikarbonaatti, natriumvolframaatti jne. Volframinitraatti tai volframikloridi on erityisen edullinen.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksinnön erilaisia аспекteja keksinnön piiriä rajoittamatta. Jollei tässä selityksessä ja patenttivaatimuksissa toisin ilmoiteta, lämpötilat ovat Celsius-asteina ja osat, prosenttiarvot ja suhteet ovat painon mukaan.

Esimerkki 1

Elektrodit valmistettiin keksinnön mukaisesti siten, että valmistettiin homogeeni liuos, jossa oli 5 paino-% kobolttikloridia ja 1 paino-% volframikloridia isopropanolissa. Koboltin mitattu paino oli 1 % ja volfra-

min mitattu paino oli 0,5 % liuoksesta. Molemmat komponentit olivat samassa homogeenissa liuoksessa, mutta on mahdollista valmistaa erillisliuokset, jotka sitten sekoitetaan lopulliseksi liuokseksi. Yhdisteiden liuos on
5 kirkas ja homogeeni.

Käytettiin nikkelillä päällystettyä teräsverkko-näytettä, jolle suoritettiin rasvanpoisto trikloorietaanissa ja joka syövytettiin kastamalla muutamaksi sekunniksi kloorivetyhappoon (konsentraatio n. 20 paino-%) ja
10 huuhdeltiin perusteellisesti tislatusella vedellä. Ennen päällystämistä vesi poistettiin kuivaamalla ilmassa ja sitten näyte kuivattiin lämpökaapissa lämpötilassa 60 - 90°C. Yllä kuvatusa koboltti- ja volframiyhdisteen seoksesta valmistettiin kerakatalyyttipäällyste siten, että
15 nikkelillä päällystetty teräsverkko kastettiin homogeeniin liuokseen ja päällystetty metalli kuivattiin sitten kuumentamalla ilmassa lämpökaapissa lämpötilassa 480°C 10 - 12 minuuttia. Menettely toistettiin niin monta kertaa, että nikkelillä päällystetylle metalliverkolle oli
20 muodostunut näkyvä, tyydyttävä metallioksidikalvo. Viimeisen kaston jälkeen päällystetty metalliverkko kuumentettiin tunti lämpötilassa 480°C päällysteen metalliyhdisteiden muuttamiseksi oksideikseen.

Esimerkki 2

25 Esimerkin 1 menetelmän mukaan valmistettu elektrodi testattiin anodina veden elektrolysoimiskennossa, jossa anolyttinä oli natriumhydroksidin 4-paino-%:inen vesiliuos. Anodin lähtöpotentiaaliksi mitattiin 0,56 V (vertailuelektrodina kyllästetty kalomelielektrodi) virran tiheyden ollessa 0,07 A/cm². Kun anodia oli käytetty
30 104 vuorokautta, anodipotentiaali oli 0,645 V. Anodipotentiaali oli hyvin vertailukelpoinen nikkelillä päällystettyyn, sähköä johtavaan terässubstraattiin, jota käytettiin anodina ilman kerakatalyyttipäällystettä. Käytet-
35 tynä samanlaisessa elektrolyysikennossa nikkelillä pääl-

lystetyn teräsanodin lähtöpotentiaali oli 0,661 V virrantiheyden ollessa 0,07 A/cm² ja kun anodia oli käytetty 86 vuorokautta, anodipotentiaali oli 0,730 V.

Esimerkki 3

5 Esimerkin 1 menetelmän mukaan valmistettu elektrodi testattiin myös elektrolyysikennossa, jota käytettiin alkalisen vetyperoksidin valmistamiseksi ja jossa alkalisena elektrolyyttinä käytettiin vesiliuosta, jossa oli 4 paino-% natriumhydroksidia ja 0,6 paino-% natriumkloridia. Anodin, joka oli valmistettu esimerkin 1 selityksen
10 mukaan, lähtökennojännite oli 1,68 V. (Tämä arvo on vertailukelpoinen nikkelillä päällystetystä teräksestä valmistetun anodin lähtökennojännitteeseen 2,21 V.) Anodin, jolla on esimerkin 1 menetelmän mukaan valmistettu kera-
15 katalyyttipäällyste, vetyperoksidin tuotantoteho oli 95 % kennon 100 vuorokauden käytön jälkeen. (Tämä arvo on vertailukelpoinen nikkelillä päällystetyn teräsanodin vetyperoksidin tuotantotehoon, joka oli vain 77 % elektrolyysikennon 82 vuorokauden käytön jälkeen.)

20 Vetyperoksidin tuotantoteholla tarkoitetaan arvoa, joka saadaan jakamalla todellinen vetyperoksidimäärä, joka muodostuu virran kulkiessa kennon läpi, vetyperoksidin teoreettisella määrällä, joka on laskettavissa Coulombin lain avulla. Jos esim. 40 minuutissa muodostuu 1,21 g
25 vetyperoksidia virralla 3 A, saadaan Coulombin lain mukaan vetyperoksidin määräksi

$$\frac{17,9 \times 3,0 \times 40 \times 60}{96\,500} = 1,2706 \text{ g}$$

30

Esimerkki 4

Toistettiin esimerkki 1 siten, että nikkeliverkosta valmistettiin päällystetty anodi. Anodia käytettiin elektrolyysikennossa alkalisen vetyperoksidin valmistamiseksi. Elektrolyyttisyöte kennoon oli natriumhydroksidin
35

4 paino-%:inen vesiliuos, jossa oli 0,5 paino-% natriumkloridia. Virran tiheys oli $0,0775 \text{ A/cm}^2$. Anodissa ei voitu havaita minkäänlaista korroosiota kennon 60 vuorokauden käytön jälkeen.

5 Esimerkki 5 (kontrolli - ei keksinnön mukainen)

Elektrolyysikennossa käytettiin päällystämätöntä nikkelianodia esimerkissä 4 kuvatuissa olosuhteissa. Kennon kahden vuorokauden käytön jälkeen päällystämättömässä anodissa ilmeni korroosiota.

10 Esimerkki 6

Toistettiin esimerkki 1 siten, että nikkelillä päällystetystä kupariverkosta valmistettiin päällystetty anodi. Anodi testattiin veden elektrolysoimiskennossa, jossa oli natriumhydroksidin 4 paino-%:ista vesiliuosta. Anodin alkupotentiaali oli 0,745 V (vertailuelektrodina kyllästetty kalomelielektrodi).

15

Esimerkki 7 (vertailuesimerkki)

Valmistettiin anodi siten, että nikkelisubstraatti päällystettiin koboltti-molybdeenillä EP-patenttihakemuksessa 0 009 406 kuvatun menetelmän mukaan sillä erolla, että oksidipäällysteistä substraattia ei paistettu pelkistävässä kaasukehässä kohotetussa lämpötilassa. Päällystetty anodi testattiin veden elektrolysoimiskennossa esimerkissä 2 kuvatuissa olosuhteissa. Anodin alkupotentiaali (vertailuelektrodina kyllästetty kalomelielektrodi) oli 0,65 V virran tiheyden ollessa $0,07 \text{ A/cm}^2$. Tämä arvo on vertailukelpoinen nikkelöidyn ja koboltilla ja volframilla päällystetyn teräsanodin lähtö(käynnistys) potentiaaliin 0,56 V, kuten esimerkissä 2 kuvataan.

25

30 Esimerkki 8 (vertailuesimerkki)

Valmistettiin anodi päällystämällä nikkelisubstraatti molybdeeni-ceriumilla US-patentissa nro 4 342 792 kuvatun menetelmän mukaan sillä erolla, että oksidipäällysteistä substraattia ei paistettu pelkistävässä kaasukehässä kohotetussa lämpötilassa. Testattaessa veden

35

elektrolysoimiskennossa anodin alkupotentiaali oli 0,88 V (vertailuelektrodina kyllästetty kalomelielektrodi). Tämä arvo on vertailukelpoinen anodin alkupotentiaaliin 0,56 V, joka saavutettiin esimerkissä 2 kuvatulla tavalla anodilla, joka muodostui nikkelöidystä, koboltti-volframilla
5 päällystetystä terässubstraatista.

Joskin keksintöä on kuvattu viittaamalla määrättyihin valikoituihin toteuttamismuotoihin, ammattimiehelle on selvää, että monet variaatiot ovat mahdollisia
10 poikkeamatta patentin piiristä ja on selvää, että keksintö kattaa keksinnön kaikki muutokset ja muunnokset, jotka on esitetty keksinnön valaisemiseksi keksinnön piiriä rajoittamatta.

Patenttivaatimukset

1. Anodi, jota käytetään elektrolyysikennossa alkalisen, vesipitoisen vetyperoksidiliuoksen valmistamiseksi elektrolysoimalla alkalimetallihydroksidin vesipitoista liuosta sisältävä seos, t u n n e t t u siitä, että anodi käsittää nikkeli- tai nikkeli-päällysteisen sähköä johtavan metallisubstraatin ja substraatille saostetun sähkökatalyyttipäällysteen, joka sisältää koboltin ja volframin oksideja.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen anodi, t u n n e t t u siitä, että substraatti on nikkeli-päällysteinen teräs.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen anodi, t u n n e t t u siitä, että päällysteen paksuus on 2 - 200 μm ja koboltti:volframi-painosuhte on 1:1 - 5:1.

4. Menetelmä anodin valmistamiseksi, jota käytetään elektrolyyttisessä prosessissa alkalisen vetyperoksidiliuoksen valmistamiseksi elektrolysoimalla alkalimetallihydroksidia ja alkalimetallihalogenidia sisältävä vesipitoinen seos, jolloin anodi käsittää substraatille saostetun sähkökatalyytin, t u n n e t t u siitä, että nikkeli- tai nikkeli-päällysteiselle sähköä johtavalle substraatille saostetaan yhdessä koboltti- ja volframiyhdisteiden homogeeninen liuos, jolloin yhdisteet, mikäli ne eivät ole oksideja, ovat termisesti hajotettavissa, ja koboltti- ja volframiyhdisteet hajotetaan termisesti ko-

rotetussa lämpötilassa yhdisteiden muuttamiseksi vastaviksi oksideiksi.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että homogeeninen liuos koostuu liuottimesta ja koboltin ja volframin metalliyhdisteistä painosuhteessa 1:1 - 5:1.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että homogeeninen liuos muodostuu koboltin ja volframin nitraateista ja klorideista.

7. Patenttivaatimuksen 5 tai 6 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että homogeenisen liuoksen yh-
teissaostus substraatille suoritetaan sivelemällä, telal-
la tai kastamalla substraatti homogeeniseen liuokseen, ja
5 että liuotin on vähintään yksi ryhmästä vesi, veden ja
orgaanisen liuottimen seos ja orgaaninen liuotin.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että liuotin on alempialkyyliäl-
koholi.

10 9. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että homogeeninen liuos levite-
tään substraatille useita kertoja, joita seuraa kuumennus
korotetussa lämpötilassa metalliyhdisteiden muuttamiseksi
vastaaviksi oksideikseen.

Patentkrav

1. Anod för användning i en elektrolytisk cell för framställning av en alkalisk, vattenhaltig väteperoxid-
5 lösning genom elektrolys av en blandning innehållande en vattenhaltig lösning av en alkalimetallhydroxid, k ä n - n e t e c k n a d därav, att anoden omfattar ett nickel- eller nickelbelagt, elledande metallsubstrat och en på substratet utfälld elektrokatalytbeläggning, som innehåller
10 oxider av kobolt och volfram.

2. Anod enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att substratet är nickelbelagt stål.

3. Anod enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att beläggningens tjocklek är 2 - 200 μm
15 och kobolt-volfram-viktförhållandet är 1:1 - 5:1.

4. Förfarande för framställning av en anod för användning i en elektrolytisk process för framställning av en alkalisk väteperoxidlösning genom elektrolys av en vattenhaltig blandning innehållande en alkalimetallhydroxid och en alkalimetallhalogenid, varvid anoden omfattar
20 en på ett substrat utfälld elektrokatalyt, k ä n n e t e c k n a t därav, att på ett nickel- eller nickelbelagt, elledande substrat utfälls tillsammans en homogen lösning av kobolt- och volframföreningar, varvid föreningarna, ifall de ej är oxider, är termiskt sönderdelbara, och kobolt- och volframföreningarna sönderdelas termiskt vid förhöjd temperatur för omvandling av föreningarna till motsvarande oxider.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att den homogena lösningen består
30 av ett lösningsmedel och metallföreningar av kobolt och volfram i ett viktförhållande 1:1 - 5:1.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att den homogena lösningen består
35 av nitrater och klorider av kobolt och volfram.

7. Förfarande enligt patentkravet 5 eller 6,
k ä n n e t e c k n a t därav, att koutfällningen av den
homogena lösningen på substratet utförs medelst bestryk-
ning, vals eller doppning av substratet i den homogena
5 lösningen, och att lösningsmedlet är minst ett ur gruppen
vatten, en blandning av vatten och ett organiskt lös-
ningsmedel och ett organiskt lösningsmedel.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att lösningsmedlet är en lägrealkylalkohol.
10

9. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att den homogena lösningen an-
bringas på substratet flera gånger med efterföljande upp-
hettning vid förhöjd temperatur för omvandling av metall-
15 föreningarna till motsvarande oxider därav.