

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

**PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE**

(10) FI 830536 A7

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **830536**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁵)
C25C 7/02
C25B 11/04

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **17.02.1983**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **17.02.1983**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **19.08.1983**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

18.02.1982 EP 82810076.8

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Eltech Systems Corporation, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Beer, Henri Bernard, Belgium, BELGIA, (BE)

2 • Hinden, Jean Marcel, Switzerland, SVEITSI, (CH)

3 • Honard, Mark R., TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

4 • Bishara, Jeries Issa, United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

5 • Walker, Jr., Joseph K., TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Lyijypohjaisten elektrodien valmistus.

Framställning av elektroder med blyunderlag.

Lyijypohjaisten elektrodien valmistus

Tämä keksintö koskee dimensiostabiilien elektrodien valmistusta, jotka sisältävät lyijy- tai lyijylejeerinkialustan ja katalyytin sähkökemiallisen reaktion suorittamiseksi.

Lyijy- tai lyijylejeerinkoanodeja on käytetty laajasti prosesseissa metallien elektrolyyttiseksi talteenottamiseksi sulfaattiliuoksista. Niillä on kuitenkin tärkeitä rajoituksia, kuten suuri hapen ylijännite ja anodimateriaalin häviö, joka johtaa elektrolyytin sekä katodilla saadun metallituotteen saastumiseen.

Lyijy-hopealejeerinkianodit saavat aikaan tiettyä hapen ylijännitteen laskua ja virtahyötysuhteen paranemista, mutta niillä on silti kokonaisuutena sanottuja rajoituksia.

On ehdotettu käytettäväksi dimensiostabiileja titaanianodeja, joissa on platinametallioksidipäällyste, hapen anodiseen kehittämiseen, mutta tällaiset anodit ovat yleensä alttiita enemmän tai vähemmän nopealle passivoitumiselle ja titaanialustan hapettumiselle.

On myös ehdotettu varustettavaksi titaanialusta suojaavalla alikerroksella, joka koostuu platinaryhmän metallista ja joka on ulkopäällysteen alla, mutta ne eivät yleensä saa aikaan riittävää suojausta osoittaakseen oikeutetuksi jalometallien käytön korkeat kustannukset.

Metallien elektrolyyttiset talteenottokennot vaativat yleensä suuren anodipinnan varmistukseksi tasaisen sähkökerrostuksen katodille, joten titaanialustan käytön kustannukset on myös otettava huomioon.

Dimensiostabiileja anodeja, joissa on sekaoksidipäällysteet, jotka sisältävät platinaryhmän metalleja ja venttiilimetalleja,

kuvataan US-patentissa 3 632 498. Tämän patentin eräs esimerkki koskee hienojakoisen Ti-Pd-sekaoksidijauheen valmistusta, joka jauhe sitten levitetään valssaamalla tai takomalla pehmeälaatuiheen titaanisauvaan. Kuitenkin se jalometallin määrä, joka on liittynään sekaoksidijauheeseen ja levitetään elektrodiin tällä tavoin, voisi olla ehkäisevä erilaisiin teollisiin sovellutuksiin. Niinpä kun elektrodin pinta on oleellisesti peitettävä sekaoksidijauheella ja tarkemmin sanoen kun elektrodia on tarkoitettu käytettävän suhteellisen alhaisella virrantiheydellä, kuten metallien elektrolyytissä talteenotossa käytetään, tällä tavoin sekaoksidin muodossa levitetyn jalometallin kustannus voi olla erityisen ehkäisevä.

Keksinnön eräänä tarkoituksena on saada aikaan yksinkertainen menetelmä lyijypohjaisten elektrodien valmistamiseksi.

Toisena tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan anodi, jossa on lyijy- tai lyijylejeerinkipohja ja jolla on parantunut sähkökemiallinen suorituskyky hapen anodiseen kehittämiseen happamassa elektrolyytissä niin, että kyetään oleellisesti välttämään anodimateriaalin häviöt, jolloin vältetään tavannaisten lyijy- tai lyijylejeerinkianodien sanotut rajoitukset.

Keksinnön lisätarkoituksena on saada aikaan yksinkertainen menetelmä valmistaa tällainen anodi, jolla on parantunut suorituskyky.

Nämä tarkoitukset saavutetaan olennaisesti tämän keksinnön avulla patenttivaatimuksissa esitetyllä tavalla.

Elektrodin sähkökemiallista suorituskykyä parannetaan tämän keksinnön mukaisesti varustamalla lyijyä tai lyijylejeerinkiä oleva elektrodipohja katalyyttisesti aktivoidun titaanisienen koossapysyvällä huokoisella kerroksella, joka on lujasti ankuroitu ja sähköisesti yhdistetty alustaan.

Sanottu koossapysyvä aktivoitu titaanisienikerros on edullisesti järjestetty tämän keksinnön mukaisesti peittämään oleellisesti lyijy- tai lyijylejeerinkipohjan koko pinta ja tällöin muodostamaan suuren reaktiopinnan, jossa on oleellisesti tasainen virrantiheyden jakautuminen samalla, kun se suojaa alla olevaa lyijyalustaa.

Lyijy- tai lyijylejeerinkialustalle tämän keksinnön mukaisesti järjestetty katalyytti voi edullisesti koostua mistä tahansa sopivasta platinaryhmän metallista joko oksidin muodossa tai metallin muodossa. Iridiumia, ruteniumia, platinaa, palladiumia ja rodiumia voidaan edullisesti käyttää hapenkehityskatalyytin aikaansaamiseen, joka on levitetty titaanisienelle tämän keksinnön mukaisesti.

Tämän keksinnön mukaisten titaanisienihiukkasten käyttö tekee mahdolliseksi helposti yhdistää epäsäännöllisen muotoiset huokoiset sienihiukkaset puristamalla, mikä johtaa niiden deformaantumiseen ja sotkeutumiseen viereisiin hiukkasiin.

Keksinnön mukaisesti levitettyjen katalyyttihiukkasten koko voi olla välillä 75-1250 mikronia ja on edullisesti välillä n. 150-600 mikronia.

Titaanisienen määrä, joka levitetään keksinnön mukaisesti anodi-alustan pinta-alayksikköä kohti, on edullisesti välillä n. $300-2000 \text{ g/m}^2$.

Hyvin pieni määrä katalyyttiä voidaan tasaisesti levittää keksinnön mukaisesti hyvin suurelle pinnalle, joka sisältää hyvin pienen suhteellisen määrän sanottua katalyyttiä, joka voi edullisesti vastata 0,3 paino-% titaanisienestä. Minimimäärä sanottua katalyyttiä voidaan näin ollen jakaa tasaisesti hyvin suurelle pinnalle, mikä takaa katalyytin erityisen tehokkaan ja taloudellisen käytön. Toisaalta huomattavasti suurempia katalyyttimääriä kuin yllä mainitaan, voidaan käyttää, kun

käytetään halpoja katalyyttejä. Kuten alempana olevista esimerkeistä voidaan nähdä, tämän keksinnön mukainen menetelmä, joka esitetään patenttivaatimuksissa, tekee mahdolliseksi levittää hyvin yksinkertaisesti platinaryhmän metalliyhdisteitä titaanisienelle ja hajottaa ne termisesti niiden muuttamiseksi sopivaksi katalyytiksi.

Keksinnön erään toteutusmuodon mukaisesti sieni voidaan ensin tiivistää huokoiseksi kerrokseksi, joka sitten aktivoidaan ja lopuksi kiinnitetään alustaan. Titaanisienihiukkaset voidaan niinikään tiivistää kerrokseksi, joka samanaikaisesti kiinnitetään lyijyalustaan käyttämällä painetta, kun taas katalyytin aktivointi voidaan suorittaa sen jälkeen alustaan kiinnityksessä tiivistetyssä kerroksessa lämpötilassa, jossa lyijy- tai lyijylejeerinkialustalle ei tapahdu merkittävää sulamista.

Lisäksi on havaittu, että lämmön ja paineen samanaikainen kohdistaminen titaanisieneen voi olla edullinen mitä tulee sanotun kerroksen kiinnittämiseen lyijyalustaan.

Seuraavat esimerkit kuvaavat eri tapoja keksinnön toteuttamiseksi.

Esimerkki 1

2,8 g titaanisientä, jonka hiukkaskoko vaihteli välillä 315-630 mikronia, jaettiin tasaisesti 6,5 x 2,5 cm:n muottiin ja puristettiin 320 kg/cm²:n paineella.

Saadun huokoisen titaanialustan paksuus on 0,65 mm ja laskettu huokoisuus 40 %.

Tämä huokoinen alusta aktivoidaan kyllästämällä liuoksella, joka sisältää:

0,54 g RuCl₃·H₂O, 1,8 g butyyliititanaattia, 0,25 ml HCl ja 3,75 ml butyylialkoholia.

Kyllästyksen jälkeen huokoinen alusta kuivataan lämmittämällä ilmassa 120°C :ssa 15 minuuttia, poistetaan 420°C :ssa ilmavirrassa 15 minuuttia, mitä seuraa luonnollinen jäähtytys. Nämä kyllästys-, kuivaus-, poltto- ja jäähtytysvaiheet toistetaan 3 kertaa. Tämä johtaa huokoiseen alustaan, joka on aktivoitu RuO_2 - TiO_2 :lla, jossa Ru:n ja Ti:n määrät nousevat samassa järjestyksessä 20 ja 22 g/m^2 :in määrän ollessa laskettu huokoisen alustan geometrisesta pinta-alasta (16 cm^2).

Aktivoitu huokoinen alusta puristetaan sitten 3 mm paksulle lyijylevylle, jolla on sama pinta-ala, käyttämällä 250 kg/cm^2 :n painetta. Saatua elektrodia, joka on tehty huokoisesta kappaleesta, joka on lujasti kiinnitetty lyijyalustaan, testataan happea kehittävä anodina $150\text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ sisältävässä liuoksessa huoneen lämpötilassa virrantiheydellä 500 A/m^2 ja se osoittaa matalaa, stabiilia $1,63\text{ V:n}$ (normaalivetyelektrodia vastaan) hapen puolikennopotentiaalia 103 päivän käytön jälkeen.

Esimerkki 2

Valmistettiin elektrodi tarkalleen samalla tavoin kuin esimerkissä 1 kuvattiin paitsi, että Ti-sienen hiukkaskoko oli 630-1250 mikronia. Testattuna esimerkissä 1 kuvatulla tavalla potentiaali kohosi $1,68\text{ V:n}$ (normaalivetyelektrodia vastaan) 96 päivän käytön jälkeen.

Esimerkki 3

Valmistettiin elektrodi samalla tavoin kuin esimerkissä 1 kuvattiin paitsi, että käytettiin lyijy-kalsiumlejeerinkiä (0,06 % Ca) puhtaan lyijyn sijasta alustamateriaalina. Testattuna esimerkissä 1 kuvatulla tavalla potentiaali kohosi $1,70\text{ V:n}$ (normaalivetyelektrodia vastaan), kun koe keskeytettiin 4000 tunnin kuluttua.

Esimerkki 4

3,25 g titaanisientä, jonka hiukkaskoko vaihteli välillä 40-20 mesh, puristettiin 16 cm^2 :n muotissa 375 kg/cm^2 :n paineella.

Saatu huokoinen titaanikappale aktivoidaan kyllästämällä liuoksella, joka sisältää:

0,54 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (38 % Ru); 0,12 PdCl_2 ; 1,84 butyyliititanaattia; 3,75 ml butyylialkoholia.

Kyllästyksen jälkeen huukoista kappaletta kuivataan lämmittämällä ilmassa 140°C :ssa 15 minuuttia ja poltetaan 450°C :ssa 15 minuuttia. Nämä kyllästys-, kuivaus-, poltto- ja jäähdytysvaiheet toistetaan kolme kertaa. Tämä johtaa huukoiseen kappaleeseen, joka on aktivoitu RuO_2 - PdO - TiO_2 -katalyyttiseoksella, jossa Ru:n, Pd:n ja Ti:n määrät ovat samassa järjestyksessä 20, 7 ja 25 g/m^2 (laskettuna projisoidusta pinta-alasta).

Aktivoitu huokoinen kappale puristetaan sitten lyijylevylle ja testataan kuten esimerkissä 1 kuvattiin. Se on yhä käytössä 250 päivän kuluttua 1,8 V:n potentiaalilla normaali-vetyelektrodiä vastaan.

Kuten yllä olevista esimerkeistä voidaan nähdä, keksinnön mukainen anodi voidaan valmistaa yksinkertaisella tavalla ja käyttää pitkäaikaiseen hapen kehitykseen potentiaalilla, joka on merkittävästi alempi kuin anodipotentiaali, joka vastaa hapen kehitystä lyijyllä tai lyijylejeeringillä muuten samanlaisissa käyttöolosuhteissa.

Keksintö aikaansaa erilaisia etuja, joista seuraavat voidaan mainita esimerkkinä:

(a) Keksinnön mukaisesti valmistettua anodia voidaan käyttää merkittävästi alentuneella potentiaalilla, selvästi alle tavomaisten lyijy- tai lyijylejeerinkianodien potentiaalin, joita anodeja nykyään käytetään teollisissa kennoissa metallien elektrolyyttiseen talteenottoon happamista liuoksista. Kennojännitettä ja tästä johtuen energiakustannuksia metallien elektrolyyttisessä talteenotossa voidaan täten vastaavasti laskea.

(b) Elektrolyytin ja katodikerrostuman saastuminen anodista tulevilla materiaaleilla voidaan oleellisesti välttää, sillä kokeellisesti on todettu, että happea kehittyy katalyyttihiukkasilla alentuneella potentiaalilla siten, että anodipohjan lyijy tai lyijylejeerinki on tehokkaasti suojattu korroosiolta.

(c) Dendriitin muodostus katodilla voi johtaa oikosulkuihin anodin kanssa ja voi täten polttaa reikiä anodiin, mutta tämä ei kuitenkaan johda keksinnön mukaisen anodin suorituskyvyn vakavaan huononemiseen, sillä se toimii katalyyttihiukkasilla tapahtuvalla hapen kehityksellä alentuneella potentiaalilla, jolla mahdollinen paljastunut lyijy- tai lyijylejeerinkipohjan osa ei johda virtaa elektrolyyttiin eikä tämän vuoksi kärsi havaittavasta syöpymisestä.

(d) Tavanomaiset lyijy- tai lyijylejeerinkianodit voidaan helposti konvertoida parannetuiksi anodeiksi keksinnön mukaisesti ja näin ollen käy mahdolliseksi sovittaa teolliset kennot takaisin metallien elektrolyyttiseen teolliseen talteenottoon erityisen yksinkertaisella ja halvalla tavalla parantuneen suorituskyvyn aikaansaamiseksi.

(e) Keksinnön mukaisilla anodeilla saatua alentunutta kennojännitettä voidaan helposti seurata, jotta kyettäisiin nopeasti toteamaan mahdollinen nopea kasvu, joka anodipotentiaalissa saattaa tapahtua. Katalyyttihiukkaset lyijy- tai lyijylejeerinkialustalla voidaan näin ollen helposti joko aktivoida uudelleen tai uusia aina, kun tämä tulee välttämättömäksi.

(f) Platinaryhmän metalleja voidaan käyttää katalyytteinä erittäin taloudellisella tavalla yhdistämällä niitä hyvin pieni määrä (esim. 0,3-2,0 %) titaanisieniin, jota levitetään monta kertaa suurempi määrä lyijyä tai lyijylejeerinkiä olevalle anodipohjalle. Jalometallin kustannuksia voidaan täten puolustella saadulla anodin suorituskyvyn parannuksella.

(g) Platinaryhmän metalleja voidaan näin ollen käyttää hyvin rajoitettuja määriä ja yhdistää niitä halvempiin stabiileihin materiaaleihin.

(h) Muita hapen kehitykseen tarkoitettuja katalyyttejä, jotka on saatu epäjaloista metalleista, kuten esim. mangaanidioksidia voidaan niinikään levittää keksinnön mukaiselle titaanisielelle.

(i) Titaanisieni on paljon halvempaa kuin levyiksi tai verkkoksi työstetty titaani ja voidaan niinikään levittää taloudellisesti.

(j) Eri katalyyttityyppejä voidaan levittää tasaisesti yksinkertaisella, toistettavalla ja taloudellisella tavalla.

Keksinnön mukaisia anodeja voidaan edullisesti käyttää nykyään käytettyjen lyijy- tai lyijylejeerinkianodien sijasta energiakustannusten pienentämiseksi, joita vaaditaan metallien, kuten sinkin, kuparin ja koboltin elektrolyyttiseen talteenottoon teollisesti ja katodilla tuotetun metallin puhtauden parantamiseksi.

Tällaisia anodeja voidaan hyödyllisesti käyttää erilaisiin prosesseihin, joissa vaaditaan hapen kehittämistä alennetulla ylijännitteellä.

Tämän keksinnön prosessia voidaan niinikään käyttää anodin ja katodien valmistamiseen minkä tahansa halutun sähkökemiallisen prosessin suorittamista varten olosuhteissa, joissa lyijyalusta on olennaisesti inertti.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä dimensiostabiilin elektrodin valmistamiseksi, joka koostuu lyijy- tai lyijylejeerinkialustasta ja katalyytistä sähkökemiallisen reaktion suorittamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää vaiheet, joissa:

- (a) valmistetaan vähintään yksi koossapysyvän titaanisienihiukkasten huokoinen kerros, joka on tiivistetty puristamalla,
- (b) levitetään sanottu katalyytti kyllästämällä titaanisienihiukkaset liuoksella, joka sisältää katalyytin edeltäjäyhdistettä ja konvertoidaan sanottu edeltäjäyhdiste termisesti sanotuksi katalyytiksi, ja
- (c) kiinnitetään sanottu tiivistettyjen titaanisienihiukkasten kerros sanotun lyijy- tai lyijylejeerinkialustan pintaan niin, että sähkökemiallinen reaktio voidaan suorittaa sanotulla kerroksella sanotun katalyytin avulla.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että titaanisienihiukkaset tiivistetään puristamalla sanotun koossapysyvän huokoisen kerroksen muodostamiseksi vaiheella (a), sanottu katalyytti levitetään sitten sanotulle kerrokselle vaiheella (b) ja sanottu tiivistettyjen hiukkasten kerros, johon katalyytti on levitetty, puristetaan lopuksi sanotulle alustalle ja kiinnitetään täten sanottuun alustaan.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että huokoinen koossapysyvä kerros muodostetaan samanaikaisesti puristamalla ja kiinnitetään sanottuun alustaan yhdistämällä vaiheet (a) ja (c).

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sanottu katalyytti levitetään ensin vaiheella (b) sanotuille hiukkasille, jotka sitten tiivistetään vaiheella (a) sanotun koossapysyvän huokoisen kerroksen muodostamiseksi, joka samanaikaisesti kiinnitetään yhdistämällä vaihe (c) vaiheeseen (a).

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheet (a) ja (c) suoritetaan ensin samanaikaisesti sanotun koossapysyvän, alustaan kiinnitetyn huokoisen kerroksen muodostamiseksi ja vaihe (b) suoritetaan sitten sanotun katalyytin levittämiseksi tiivistetyille hiukkasille, jotka muodostavat sanotun koossapysyvän, alustaan kiinnitetyn huokoisen kerroksen.

6. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sanottu katalyytti sisältää ruteniumia ja titaania oksidimuodossa.

7. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sanottu katalyytti sisältää ruteniumia, palladiumia ja titaania oksidimuodossa.

830586

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökninga

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

H 2.948.565 (C25 B¹¹/10)

DK

FR

GB

NO

SE

US

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

EP

46447 (C25 B''/08)
46727 (C25 C''/08)

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Allekirjoitus