



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT

Nr. 152258

(51) Int. Cl.⁴ C 25 B 11/10

(21) Patentsøknad nr. 790826

(22) Inngitt 12.03.79

(24) Løpedag 12.03.79

(41) Alment tilgjengelig fra 14.09.79

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 20.05.85

(30) Prioritet begjært 13.03.78, Frankrike, nr 7807093

(54) Oppfinnelsens benevnelse **ELEKTRODE FOR ELEKTROLYSE AV NATRIUMKLORID,
MED VENTILMETALL-SUBSTRAT OG KOBOLTOKSYD-
HOLDIG BELEGG.**

(71)(73) Søker/Patenthaver **RHONE-POULENC INDUSTRIES,
22, Avenue Montaigne,
F-75008 Paris,
Frankrike.**

(72) Oppfinner **PIERRE BOUY,
Enghien les Bains,
DOMINIQUE RAVIER,
Paris,
Frankrike.**

(74) Fullmektig **Siv.ing. Audun Kristensen,
J.K. Thorsens Patentbureau A/S, Oslo.**

(56) Anførte publikasjoner **USA (US) patent nr 3977958 (204/252).**

Foreliggende oppfinnelse vedrører en elektrode for elektrolyse av natriumklorid, omfattende et ventilmetallsubstrat og et belegg som inneholder et koboltoksyd, og det særegne ved elektroden i henhold til oppfinnelsen er at koboltoksydet tilsvarende formelen $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ hvori x er mellom 0,1 og 0,01 og at belegget inneholder det nevnte koboltoksyd og en titanforbindelse valgt fra gruppen bestående av titanhydrid med formel TiH_x hvori x er mellom 0,1 og 2 og foretrukket mellom 1,8 og 2, titanoksyd med formel TiO_x hvori x er mellom 0,45 og 1,2 og foretrukket mellom 0,9 og 1,1 og titanoksydhydrid med formel TiO_xH_y hvori x er mellom 1 og 2 og y er mellom 0 og 0,1 slik at valensen av titan i denne forbindelse er lavere enn 3.

Disse og andre trekk ved elektroden i henhold til oppfinnelsen fremgår av patentkravene.

Metallanoder anvendes stadig hyppigere for elektrolyse av natriumklorid, både i kvikksølv-celler og i diafragme- eller membran-celler og da for fremstilling av klor og NaOH såvel som oksygenerte derivater som kloratene. De anoder som anvendes industrielt omfatter generelt et substrat, vanligvis av titan, dekket med metall av platina-gruppen eller deres oksyder i blanding, eventuelt med andre metalloksyder og spesielt titanoksyd i form av rutil. Dette oksyd dannes in situ ved elektrolysen. Anvendelse av edelmetall medfører store investeringer ved anlegget av fabrikk. Videre går forbruket av disse metaller, selv om det er lite vektmessig, opp i verdier som ikke kan sees bort fra i sammenheng med verdien av elektrolyseproduktene. Det er derfor meget forståelig at tallrike forsøk har vært gjennomført for å erstatte metallene fra platinagruppen med forbindelser av ikke-edle metaller. Blant disse forbindelser er koboltoksyd f.eks. nevnt i US-patentskrift 3.399.996 og 3.977.958. Det kjennes ikke til publikasjoner om den industrielle utvikling av disse elektroder

152258

2

og dette tyder på at de ikke har virker tilfredsstillende spesielt ved industriell klorfremstilling.

Oppfinnelsen muliggjør fremstilling av elektroder som ikke omfatter edelmetaller men bare forbindelser med moderat pris og som lett fører til dannelsen av belegg med en utmerket holdbarhet ved elektrolyse av alkaliklorider.

Titanforbindelsen kan være et oksyd med formel TiO_x hvori x er mellom 0,45 og 1,2 og foretrukket mellom 0,9 og 1,1. Den kan likeledes være et hydrid med formel TiH_x hvori x er mellom 0,1 og 2 og foretrukket mellom 1,8 og 2. De forbindelser hvori titan har en valens lavere enn den maksimale valens viser en bedre ledningsevne. Man kan likeledes som titanforbindelse anvende den substans som tilsvarende formelen TiO_xH_y hvori x er mellom 1 og 2 og y er mellom 0 og 0,1. Disse forbindelser er særlig beskrevet i "Transaction of the Metallurgical Society" av AIME bind 224, oktober 1962, side 928-935.

Koboltoksydet oppnås foretrukket ved termisk spaltning av koboltnitrat, spesielt $(NO_3)_2Co \cdot 6H_2O$, under spyling med luft ved en temperatur på 200 til 600°C og foretrukket mellom 300 og 400°C.

Substratet er et ventilmetall, nemlig titan, tantal, molybden, zirkonium, niob eller wolfram. Titan er det foretrukne substrat og det kan foreligge i form av en jevn metallplate, vevnad eller produkt oppnådd ved smelting av pulver.

Oksydet eller hydridet av titan kan anbringes på forhånd på substratet i direkte kontakt med dette. Forbindelsene av titan kan likeledes avsettes på substratet samtidig som koboltoksydet og de blir da dispergert i laget av dette oksyd.

Mengden av koboltoksyd som avsettes er foretrukket 15 til 40 mg pr. cm^2 . En større mengde kan anvendes men har ingen gunstig innvirkning. I det tilfelle hvor man avsetter oksydet eller hydridet av titan på forhånd på substratet, er det for en tilfredsstillende bruk av elektroden nødvendig at i det minste en side av substratet på i det minste 5% av overflaten dekkes med denne forbindelse. Tykkelsen av laget av titanforbindelse er mer enn 0,5 mikrometer.

I tilfellet med direkte avsetning på et ventilmetall av en blanding av forbindelser av titan og kobolt er atomforholdet Ti/Co mellom 0,6 og 20 og foretrukket mellom 6 og 11. De siste verdier er ikke imperative men det viser seg at for et forhold lavere enn 6 blir det en spenningsendring etter noen hundre timers elektrolyse av natriumklorid under de vanlige industrielle betingelser under anvendelse av disse elektroder, mens adhesjon av belegget blir dårligere når forholdet overstiger 11. Den forutgående anbringelse av sub-oksydet av titan på et substrat av titan er beskrevet i det franske patentskrift nr. 2.259.921. Hydridet kan likeledes danne in situ ved hydriddannelse av titan enten kompakt eller porøst. Avsetningen av disse forbindelser samtidig med titanoksydet kan fordelaktig gjennomføres ved å tildanne en suspensjon av suboksydet eller titanhydridet fremstilt på forhånd i en oppløsning av koboltsaltet. Substratet påsmøres denne suspensjon hvoretter det tørkes og til slutt oppvarmes ved en temperatur som tillater spaltningen av saltet til oksyd. Denne operasjon gjentas flere ganger inntil det oppnås ønsket vekt av kobolt og titan. Mengden av titanforbindelser i oppløsningen av koboltsalt velges selvfølgelig deretter. Det salt som foretrekkes er nitratet som spaltes ved en temperatur på 200 til 600°C og foretrukket 300 til 400°C under spyling med luft, enten avsatt alene eller sammen med titanforbindelsen.

Titanoksydet har foretrukket en partikkelstørrelse på 0,5 til 20 mikrometer og kan fremstilles separat eller anbringes direkte på substratet som på forhånd er etset og vasket, ved hjelp av et plasmarør enten ved å gå ut fra dioksydet og som gassdanner å anvende en blanding av hydrogen og argon, eller å gå ut fra titanpulver med en blanding av oksygen og argon, eller ved å gå ut fra en blanding av titandioksyd og/eller hydrid ved argonplasma. Metoden beskrevet i det angitte franske patentskrift for dannelselse av suboksydet

på substratet kan anvendes for separat dannelselse av suboksydet.

Titanhydridet kan fremstilles og avsettes ved hjelp av de meget forskjellige metoder som er beskrevet i US-patentskrifter 2.401.326 og 3.732.157. Man kan likeledes danne hydridet på kjemisk måte i en 4 til 13 N saltsyreoppløsning eller på elektrokjemisk måte. Man kan likeledes redusere titandioksyd med elementer som magnesium eller karbon i nærvær av hydrogen eller med et hydrid som kalsiumhydrid.

Analyser gjennomført spesielt med røntgen har vist at beleggene faktisk er en blanding av koboltoksyd med sammensetning omtrent Co_3O_4 og suboksydet eller hydridet av titan. Nærvær av en sammensatt forbindelse av disse to metaller er aldri blitt iaktatt.

Denne tilstedeværelse av en enkel blanding er overraskende, da erfaring har vist at et substrat av ventilmetall dekket med koboltoksyd alene bare varer noen hundre timer, mens det samme substrat dekket med hvilket som helst oksyd eller hydrid av titan ikke har akseptable elektrokjemiske egenskaper for elektrolyse av natriumklorid. Den bemerkelsesverdige lange varighet ved en slik elektrolyse som varer flere tusen timer og under forhøyede strømtett-

heter i forbindelse med enkeltheten og de moderate omkostninger for disse elektroder medfører et vesentlig fremskritt innenfor elektrolyseteknikken.

De resultater som oppnås fremgår av de etterfølgende eksempler anført for å illustrere oppfinnelsen.

EKSEMPEL 1

Et substrat som utgjøres av en sintret titanplate dekket med suboksyd av titan med en tykkelse på omtrent 1 mm, som beskrevet i den franske patentansøking 2.259.921 påsmøres på oksydlaget ved hjelp av en pensel, en oppløsning av koboltnitrat oppnådd ved oppløsning av 1 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 2 cm³ av en blanding av like volum av vann og isopropylalkohol. Det belagte substrat tørkes i en tørkeovn og oppvarmes deretter i 10 minutter ved 350°C i en ovn under spyling med luft. Denne rekkefølge av operasjoner gjentas inntil det oppnås 37 mg koboltoksyd pr. cm². Platen belagt på denne måte anvendes som anode i en elektrolysecelle med diafragma inneholdende en lake av NaCl med 300 g/l med pH 4,5 og temperatur 85°C. Spenningen i forhold til mettet kalomelektrode (elektrokjemisk spenning) målt etter 3000 timers driftstid er 1077 mV ved en strømtetthet på 25 A/dm². Under en strømtetthet på 200 A/dm² etter 600 timers driftstid har man ikke iaktatt noen nedbrytning av elektroden.

EKSEMPEL 2

Man anbringes på en titanplate som på forhånd var sandblåst og vasket en oppløsning av 1 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 1 cm³ vann og 1 cm³ isopropylalkohol hvori det er suspendert et pulver TiO_x (x er omtrent 1) med partikkelstørrelse mellom 0,5 og 20 mikrometer. Atomforholdet Ti/Co i suspensjonen er 6. Behandlingen av den belagte plate gjennomføres ved hjelp av fremgangsmåten beskrevet i eksempel 1 og platen anvendes som elektrode under de samme betingelser som angitt

152258

6

i det foregående eksempel (strømtetthet 25 A/dm^2). Mengden av avsatt koboltoksyd er 27 mg/cm^2 . Elektrokjemisk spenning målt etter 957 timers driftstid er 1090 mV .

EKSEMPEL 3

Man går frem som i det foregående eksempel og erstatter oksydet med hydridet TiH_x ($x = 1,9$) med forskjellige forhold Ti/Co. Vekten av koboltoksydet er 37 mg/cm^2 .

De oppnådde resultater med en elektrode under betingelser som de foregående er anført i den etterfølgende tabell 1.

TABELL 1

Atomforhold Ti/Co	Varighet av forsøk i timer	Elektrokjemisk spenning i mV
10	1100	1095
6	1870	1165
3	750	1115
1	820	1152

PATENTKRAV

1. Elektrode for elektrolyse av natriumklorid, omfattende et ventilmetall-substrat og et belegg som inneholder et koboltoksyd, karakterisert ved at koboltoksydet tilsvare formelen $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ hvori x er mellom 0,1 og 0,01 og at belegget inneholder det nevnte koboltoksyd og en titanforbindelse valgt fra gruppen bestående av titanhydrid med formel TiH_x hvori x er mellom 0,1 og 2 og foretrukket mellom 1,8 og 2, titanoksyd med formel TiO_x hvori x er mellom 0,45 og 1,2 og foretrukket mellom 0,9 og 1,1 og titanoksydhydrid med formel TiO_xH_y hvori x er mellom 1 og 2 og y er mellom 0 og 0,1 slik at valensen av titan i denne forbindelse er lavere enn 3.
2. Elektrode som angitt i krav 1, karakterisert ved at mengden av koboltoksyd er 15 - 40 mg/cm².
3. Elektrode som angitt i krav 1 eller 2, karakterisert ved at det anvendte koboltoksyd er dannet ved termisk spalting av koboltnitrat.
4. Elektrode som angitt i krav 1 - 3, karakterisert ved at titanforbindelsen utgjør et lag i direkte kontakt med ventilmetallsubstratet.
5. Elektrode som angitt i krav 1 - 4, karakterisert ved at titanforbindelsen er dispergert i laget av koboltoksyd.
6. Elektrode som angitt i krav 1 - 5, karakterisert ved at atomforholdet mellom titan og kobolt i belegget utgjør fra 0,6 til 20 og foretrukket fra 6 til 11.