



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 64954

C Date of publication: 10.10.1984

(45) Published in Swedish

(51) Kv.Ik.³/Int.Cl.³ C 25 B 11/06

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	791005
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	26.03.79
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	26.03.79
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	29.09.79
(44) Nähtäväksiapanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.10.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	28.03.78
Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 12053/78	

- (71) Diamond Shamrock Technologies S.A., 3 place Isaac-Mercier,
CH-1201 Geneve, Sveitsi-Schweiz(CH)
- (72) Vittorio de Nora, Nassau, Bahamasaaret-Bahamaöarna(BS),
Antonio Nidola, Lugano, Placido Maria Spaziante, Lugano, Sveitsi-Schweiz(CH),
Giuseppe Bianchi, Milano, Italia-Italien(IT)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Elektrolyysiprosesseihin tarkoitettuja elektrodeja -
Elektroder för elektrolytiska processer

Keksintö koskee elektrolyysiprosesseissa käytettäväksi tarkoitettuja elektrodeja, jotka ovat tyyppiä, joka koostuu sähköä johtavasta ja korroosionkestoisesta alustasta, jolla on päällyste, joka sisältää tinadioksidia, ja näitä elektrodeja käytettäviä elektrolyysiprosesseja.

Eri tyyppisiä tinadioksidilla päällystettyjä elektrodeja tunnetaan.

US-patentissa n:o 3 627 669 kuvataan elektrodia, joka koostuu venttiilimetallialustasta, jolla on pintapäällyste, joka koostuu oleellisesti tinadioksidin ja antimonitrioksidin puolijohtavasta seoksesta. Kiinteän aineen liuos-tyyppistä pintapäällystettä, joka koostuu titaanidioksidista, ruteenidioksidista ja tinadioksidista, kuvataan US-patentissa n:o 3 776 834 ja monikomponenttinen päällyste, joka sisältää tinadioksidia, antimonitrioksidia, venttiilimetallioksidia ja platinaryhmän metallioksidia, paljastetaan US-patentissa n:o 3 875 043.

Toisen tyyppisessä päällysteessä, jota kuvataan US-patentissa n:o 3 882 002, käytetään tinadioksidia välikerroksena, jonka päälle

kerrostetaan jalometallin tai jalometallioksidin kerros. Lopuksi US-patentissa 4 028 215 kuvataan elektrodia, jossa tinadioksidi/antimonitrioksidin puolijohtava kerros on läsnä välikerroksena ja on peitetty päällikerroksella, joka koostuu oleellisesti mangaanidioksidista.

Laajasti ottaen tämä keksintö tarjoaa käytettäväksi yllä mainittua tyyppiä olevan elektrodin, jolla on päällyste, joka sisältää vismuttitrioksidilisäyksellä parannettua tinadioksidia.

Näin ollen tämän keksinnön mukaisesti elektrolyysiprosesseihin tarkoitettu elektrodi koostuu sähköä johtavasta ja korroosionekestoisesta alustasta, jolla on päällyste, joka sisältää kiinteän tinadioksidin ja vismuttitrioksidin liuoksen. Mieluummin päällysteen muodostava kiinteä liuos on tehty keraaostamalla tina- ja vismuttiyhdisteiden seos, jotka yhdisteet konvertoidaan vastaaviksi oksideiksi. Tinadioksidia ja vismuttitrioksidia on edullisesti läsnä kiinteässä liuoksessa painosuhteessa n. 9:1 - 4:1 vastaavina metalleina. Kuitenkin yleisesti hyödyllisillä päällysteillä voi olla Sn:Bi-suhde, joka vaihtelee välillä 1:10 - 100:1. Mahdollisesti tinadioksidia on läsnä ylimäärin niin, että osa tinadioksidista on täyttämätöntä, ts. se ei muodosta osaa kiinteästä $\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ -liuoksesta, vaan on läsnä erillisenä faasina.

Sähköä johtava perusaine on mieluummin jokin venttiilimetalleista, ts. titaani, sirkonium, hafnium, vanadiini, niobi tai tantaali tai se on lejeerinki, joka sisältää ainakin yhtä näistä venttiilimetalleista. Venttiilimetallikarbidit ja boridit ovat myös sopivia. Titaanimetalli on suositeltava johtuen sen alhaisesta hinnasta ja erinomaisista ominaisuuksista.

Keksinnön eräässä suositeltavassa toteutusmuodossa elektrodin päällyste koostuu oleellisesti kiinteästä $\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ -liuoksesta, joka on levitetty yhtenä tai useampana kerroksena venttiilimetallialustalle. Tämän tyyppinen päällyste on hyödyllinen erityisesti klooraattien ja perkloraattien elektrolyyttiseen tuotantoon, mutta muihin sovellutuksiin päällystettä voidaan halutulla tavalla modifioida lisäämällä pieni määrä yhtä tai useampaa erityisistä elektrokatalyyttisistä aineista.

Toisessa suositeltavassa toteutusmuodossa venttiilimetallialusta päällystetään yhdellä tai useammalla kerroksella kiinteää $\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ -liuosta ja tämä tai nämä kerrokset päällystetään sitten yhdellä tai useammalla kerroksella elektrokatalyyttistä materiaalia, kuten (a) yhtä tai useampaa platinryhmän metalleista, so. ruteenia, rodiumia, palladiumia, osmiumia, iridiumia ja platinaa, (b) yhtä tai useampaa platinaryhmän metallioksidia, (c) yhden tai useamman platinaryhmän metallioksidin ja yhden tai useamman venttiilimetallioksidin seoksia tai sekakiteitä, ja (d) metallien oksideja ryhmästä, johon kuuluvat kromi, molybdeeni, wolframi, mangaani, rauta, koboltti, nikkeli, lyijy, germanium, antimoni, arseeni, sinkki, kadmium, seleeni ja telluuri. $\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$:n ja päällä olevan elektrokatalyyttisen materiaalin kerrokset voivat valinnaisesti sisältää inerttejä sideaineita, esimerkiksi sellaisia aineita kuin piidioksidi, alumiinioksidia tai sirkoniumsilikaattia.

Vielä toisessa toteutusmuodossa kiinteään $\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ -liuokseen sekoitetaan yhtä tai useampaa yllä mainituista elektrokatalyyttisistä materiaaleista (a) - (d), valinnaista sideainetta ja mahdollisia jälkiä muista elektrokatalyyteistä ja tämä seos levitetään sähköä johtavalle alustalle yhdeksi tai useammaksi kerroksiksi.

Jälkimmäistä tyyppiä olevalla suositeltavalla monikomponenttipäällysteellä on ioniselektiiviset ominaisuudet halogeenin kehitykselle ja hapen inhibitoinnille ja se on näin ollen hyödyllinen alkali-metallihalidien elektrolyysiin halogeenin muodostamiseksi aina, kun on olemassa taipumusta epämieluisaan hapen kehitykseen, ts. erityisesti kun sulfaatti-ioneja on läsnä elektrokatalyytissä tai kun laimeita suolaliuoksia, kuten merivettä elektrolysoidaan.

Tällä suositeltavalla elektrodimuodolla on monikomponenttinen päällyste, joka koostuu seoksesta, jonka muodostavat (i) ruteenidioksidi primäärisenä halogeenikatalyyttinä, (ii) titaanidioksidi katalyytin stabilisaattorina, (iii) tinadioksidi/vismuttiatrioksidin kiinteä liuos hapen kehityksen inhibiittorina ja (iv) kobolttioksidi (Co_3O_4) halogeenijouduttimena. Näitä komponentteja on edullisesti läsnä seuraavissa suhteissa, kaikki metallin tai metallien painosina: (i) 30-50; (ii) 30-60; (iii) 5-15; ja (iv) 1-6.

Näitä monikomponenttipäällysteitä sisältävien elektrodien pääsovel-
luttuksia ovat meriveden elektrolyysi myös matalassa lämpötilassa,
halogeenin kehittäminen laimeista jätevesistä, suolaveden elektro-
lyysi eleohopeakennoissa suurella virrantiheydellä (yli 10 kA/m^2),
elektrolyysi membraani- tai SPE-kennotekniikalla ja orgaaninen
elektrosynteesi.

SPE-kenno, (kiinteän polymeerin elektrolyytti) ja vastaavassa tekno-
logiassa käytetyille elektrodeille aktiivinen päällystemateriaali,
sen sijaan että se levitettäisiin suoraan alustalle, levitetään
hydraulisesti ja/tai ionisesti läpäisevälle erottimelle, tyypilli-
sesti ioninvaihtomembraanille tai liitetään siihen, ja elektrodin
alusta on tyypillisesti titaania tai muuta venttiilimetallia oleva
ristikko, joka saatetaan kosketukseen erottimen tukeman aktiivisen
materiaalin kanssa.

Liitteenä olevissa piirroksissa:

kuvio 1 esittää käyrää, joka on piirretty hapenkehityspotentiaali
ordinaattana ja virrantiheys abskissana seitsemälle esimerkissä I
alla yksityiskohtaisesti kuvatulle anodille;

kuvio 2 esittää käyrää, joka on piirretty anodipotentiaali ordi-
naattana ja virrantiheys abskissana samoille seitsemälle anodille;

kuvio 3 esittää käyrää, joka on piirretty hapenkehityksen faraday-
hyötysuhde ordinaattana ja virrantiheys abskissana kahdelle ko-
anodeista;

kuvio 4 esittää samanlaista käyrää kuin kuvio 1, joka on piirretty
hapenkehityspotentiaali ordinaattana ja virrantiheys abskissana
viidelle alla esimerkissä I yksityiskohtaisesti kuvatulle anodille.

Kuvio 5 esittää samanlaista käyrää kuin kuviossa 2, joka on piirret-
ty anodipotentiaali ordinaattana ja virrantiheys abskissana viidelle
alla esimerkissä I yksityiskohtaisesti kuvatulle anodille.

Seuraavat esimerkit annetaan keksinnön kuvaamiseksi.

Esimerkki I

Sarja anodeja valmistettiin seuraavasti. Titaanikupongit, mitoil-
taan $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ hiekkapuhallettiin ja peitattiin 20 %:ssa
kloorivetyhapossa ja pestiin perusteellisesti vedessä. Kupongit
päällystettiin sitten sivelemällä ruteenikloridin ja ortobutyyli-

titanaatin etanoliliuoksella (kuponki 1), päällystysliuoksen sisältäessä myös stannikloridia ja vismuttitrikloridia yhdeksälle kuponkille (kuponnit 2-10) ja lisäksi kobolttikloridia neljälle kuponkille (kuponnit 11-14). Jokainen päällyste kuivattiin $95-100^{\circ}\text{C}$:ssa ja päällystetty kuponki kuumennettiin sitten 450°C :en 15 minuutiksi uunissa, jossa oli pakkoilmankierto. Tämä menettely toistettiin 5 kertaa ja kuponnit saatettiin sitten lopulliseen lämpökäsittelyyn 450°C :en 60 minuutiksi. Komponenttien määriä päällystysliuoksissa vaihdeltiin taulukossa I esitettyjen lopullisten päällystysseosten saamiseksi, kaikkien määrien ollessa vastaavien metallien painoprosentteina koko metallipitoisuudesta.

Taulukko I

Kuponki/anodi	RuO_2	TiO_2	$\text{SnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$	Sn/Bi	Co_3O_4
1	45	55	-	-	-
2	45	50	5,0	9:1	-
3	45	50	5,0	4:1	-
4	45	50	5,0	1:1	-
5	45	50	5,0	1:9	-
6	45	50	5,0	10:0	-
7	45	50	5,0	0:10	-
8	45	54	1,0	4:1	-
9	45	45	10	4:1	-
10	45	35	20	4:1	-
11	45	44	10	4:1	1,0
12	45	42,5	10	4:1	2,5
13	45	40	10	4:1	5
14	45	39	10	4:1	6

Kuponnit 1-7 testattiin anodeina vesiliuoksen elektrolyysissä, joka sisälsi 200 g/l Na_2SO_4 , 60°C :ssa ja virrantiheyksillä aina 10 kA/m^2 :in saakka. Kuvio 1 on anodin polarisaatiokäyrä, joka esittää mitattuja hapenkehityspotentiaaleja. Voidaan nähdä, että anodeilla 2-5, jotka sisältävät $\text{SnO}_2\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$ -seosta, on korkeampi hapenkehityspotentiaali kuin anodilla 1 (ei SnO_2 eikä Bi_2O_3), anodilla 6 (pelkästään SnO_2) ja anodilla 7 (pelkästään Bi_2O_3). Anodit 2 ja 3 osoittavat korkeampia hapenkehityspotentiaaleja. Uskotaan että tämä $\text{SnO}_2\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$ -sekokiteiden tai seosten synergistinen vaikutus saattaa johtua siitä, että $\text{SnO}_2\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$ pidättää OH-radikaaleja muodostamalla stabiileja persuolakomplekseja estäen täten hapen kehityksen.

Anodien 1-10 kloorinkehityspotentiaali mitattiin kyllästetyissä NaCl-liuoksissa virrantiheyden 10 kA/m² saakka ja sen ei havaittu vaihtelevan SnO₂·Bi₂O₃:n läsnäolon tai poissaolon funktiona.

Kuvio 2 esittää kuponkien 1-7 anodipotentiaalia laimeissa NaCl/Na₂SO₄-liuoksissa (10 g/l NaCl, 5 g/l Na₂SO₄) 15°C:ssa virrantiheyksillä n. 500 A/m²:in saakka. Näissä olosuhteissa kupongeilla 2 ja 3 on mitattava kloorinkehityksen rajavirta $i_L(\text{Cl}_2)$.

Kuvio 3 esittää anodien 1 ja 3 hapenkehityksen faraday-hyötysuhdetta virrantiheyden funktiona tässä laimeassa NaCl/Na₂SO₄-liuoksessa 15°C:ssa. Tämä käyrä osoittaa selvästi, että anodilla 3 on pienempi hapen faraday-hyötysuhde kuin anodilla 1 ja sen vuoksi se kehittää ensisijaisesti klooria.

Kuvio 4 on samanlainen kuin kuvio 1 ja esittää anodien 1, 3, 8, 9 ja 10 hapenkehityspotentiaaleja samoissa olosuhteissa kuin kuviossa 1, ts. liuoksessa, jossa on 200 g/l Na₂SO₄, 60°C:ssa. Tämä käyrä osoittaa, että näissä olosuhteissa anodilla 9, jonka SnO₂·Bi₂O₃-pitoisuus on 10 % (metallina) on optimi happea inhiboiva vaikutus.

Taulukko II esittää anodipotentiaalien eroa epämieluisan hapenkehityssivureaktion ja toivotun kloorinkehitysreaktion välillä lasketuna mitattujen anodipotentiaalien perusteella virrantiheydellä 10 kA/m² kyllästetyssä NaCl-liuoksessa ja Na₂SO₄-liuoksessa elektrodeille 1, 8, 3, 9 ja 10.

Taulukko II

Kuponki/ anodi	SnO ₂ ·Bi ₂ O ₃ :n määrä (% me- tallina)	Cl ₂ :n kehi- tyspoten- tiaali V(NHE)	O ₂ :n kehi- tyspoten- tiaali V(NHE)	Δ(O ₂ -Cl ₂) (mv)	Huomau- tukset
1	-	1,36	1,52	160	Standar- diselek- tiivii- syys
8	1	1,36	1,54	180	Parantu- nut se- lektii- visyys
3	5	1,36	1,57	210	"
9	10	1,36	1,61	250	"
10	20	1,36	1,60	240	"

Co_3O_4 :n pienen prosenttimäärän läsnäolon (kupongit 11-14) havaitaan anodipolarisaatiokäyrästä kyllästetyssä NaCl :ssa virrantiheyteen 10 kA/m^2 saakka alentavan kloorinkehityspotentiaalia vaikuttamatta hapenkehityspotentiaaliin (varsinkaan nostamatta sitä) mitattuna $200 \text{ g/l Na}_2\text{SO}_4$ sisältävän liuoksen elektrolyysissä 60°C :ssa.

Kuvio 5 on samanlainen käyrä kuin kuvio 2, joka esittää kuponkien 9, 11, 12, 13 ja 14 anodipotentiaalia mitattuna 15°C :ssa liuoksessa, jossa on 10 g/l NaCl ja $5 \text{ g/l Na}_2\text{SO}_4$. Näissä olosuhteissa voidaan käyrästä nähdä, että Co_3O_4 :n läsnäolo alentaa potentiaalia aina kloorinkehityksen rajavirtaan $i_L(\text{Cl}_2)$ saakka ja alentaa tämän vuoksi Cl_2/O_2 -suhdetta tähän rajaan asti. Tämä Co_3O_4 :n vaikutus on suurin aina n. 5 %:n koboltin kynnyspitoisuuteen saakka.

Uskotaan että Co_3O_4 -lisäaine saattaa toimia kahdella tavalla. Ensiksi se auttaa RuO_2 :a katalysoimaan kloorinkehitystä, todennäköisesti muodostamalla ja hajottamalla aktiivisen pintakompleksin, kuten $\text{Co}^{\text{III}}\text{OCl}$. Toiseksi se nostaa päällysteen sähkönjohtavuutta, todennäköisesti oktaedri-tetraedri kidemuutosreaktiolla $\text{Co}^{\text{III}} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{\text{II}}$.

Esimerkki II

Titaanianodiperusmateriaalit päällystettiin käyttäen samanlaista menettelyä kuin esimerkissä I, mutta päällystysseoksilla, jotka sisälsivät sopivia lämmössä hajaantuvia suoloja päällysteiden aikaansaamiseksi, joilla on alla taulukossa III esitetyt koostumukset, levittäen ensin välikerrokset anodialustoille ja peittämällä ne sitten mainituilla päällikerroksilla. Kaikilla päällysteillä havaittiin olevan selektiiviset ominaisuudet pienellä kloorin ylijännitteellä, suurella hapen ylijännitteellä ja pienellä katalyytin vanhenemisnopeudella. Kuten edellä kaikki määrät taulukossa III on annettu vastaavan metallin painoprosenteissa laskettuna koko päällysteen kokonaismetallipitoisuudesta.

Taulukko III

Anodi/kuponki	Välikerros	Päällikerros
15	$\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ 3,75 (Sn/Bi 6,5:1)	$\text{TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{NiO}_x$ 50 / 45 / 1,25
16	$\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ 10 (Sn/Bi 9:1)	$\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ 45 / 45
17	$\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ 10 (Sn/Bi 4:1)	Pt (metalli) 90
18	$\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ 10 (Sn/Bi 4:1)	Pd (metalli) / Pt (metalli) 10 / 80
19	$\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ 10 (Sn/Bi 4:1)	Pt (metalli) / SnO_2 80 / 10

Esimerkki III

Titaanikuponkeja päällystettiin käyttäen esimerkin I menettelyä, mutta käyttäen SnCl_4 :n ja $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$:n liuosta päällysteiden aikaansaamiseksi, jotka sisältävät 10-30 g/m² metalliksi laskettuna $\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$:n kiinteää liuosta, jossa Sn/Bi-suhde vaihteli välillä 9:1-4:1.

Muutamia jatkopuhdistettuja ja hiekkapuhallettuja titaanikuponkeja varustettiin $\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$:n kiinteän liuoksen kerroksella plasmasuihkutekniikalla inertissä atmosfäärissä käyttäen SnO_2 :n ja Bi_2O_3 :n sekapulvereita ja esimuodostetun $\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$:n pulvereita, joiden mesh-luku oli 250-350. Esimuodostetut pulverit valmistettiin joko hajottamalla termisesti $\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$:a karkaistulla tuella, poistamalla pintakerros ja jauhamalla tai jauhamalla SnO_2 - ja Bi_2O_3 -pulvereita, sekoittamalla, kuumentamalla inertissä atmosfäärissä ja jauhamalla sitten haluttuun mesh-lukuun.

Anodeilla, joilla on $\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ -päällyste, joka on saatu valmistamalla molemmilla näillä tavoilla, on suuri hapen ylijännite ja ne ovat hyödyllisiä kloraatin ja perklooraatin valmistukseen sekä sähkökemiallisiin polykondensaatioihin ja orgaanisiin hapetuksiin.

Patenttivaatimukset

1. Elektrolyysiprosesseihin tarkoitettu elektrodi, joka koostuu sähköä johtavasta ja korroosionkestävästä alustasta, jolla on metallioksidien kiinteää liuosta sisältävä elektrokatalyyttipäällyste pintapäällysteenä, välikerroksena, joka on dispergoitu päällysteen läpi, tai levitettynä ja/tai sisällytettynä läpäisevään erottimeen, joka on saatettu kosketukseen johtavan alustan kanssa, t u n n e t t u siitä, että päällyste sisältää kiinteän liuoksen tinadioksidista ja vismuttitrioksidista.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että tinadioksidin ja vismuttitrioksidin kiinteä liuos on levitetty alustalle yhdessä toisen elektrokatalyytin kanssa hajottamalla termisesti suoloja.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että päällyste sisältää vastaavaa metallia tai metalleja paino-osina:
 - (i) 30-50 osaa ruteenidioksidia,
 - (ii) 30-60 osaa titaanidioksidia,
 - (iii) 5-15 osaa tinadioksidin ja vismuttitrioksidin kiinteää liuosta, ja
 - (iv) 1-6 osaa kobolttioksidia.
4. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että tinadioksidia ja vismuttitrioksidia on läsnä painosuhteessa 9:1-4:1 vastaavina metalleina.

Patentkrav

1. För elektrolytiska processer avsedd elektrod som innefattar ett elektriskt ledande och korrosionsbeständigt underlag med en elektrokatalytisk beläggning innehållande en fast lösning av metalloxider såsom ytbeläggning, mellanskikt, vilket är dispergerat genom en beläggning, eller påfört och/eller inkorporerat i en genomsläpplig separator som bringats i kontakt med det ledande underlaget, k ä n n e t e c k n a d av att beläggningen innehåller en fast lösning av tenndioxid och vismuttrioxid.
2. Elektrod enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att den fasta lösningen av tenndioxid och vismuttrioxid är

samutfälld på underlaget med en annan elektrokatalysator genom termisk sönderdelning av salter.

3. Elektrod enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att beläggningen, räknat i viktdelar av den eller de respektive metallerna, innehåller:

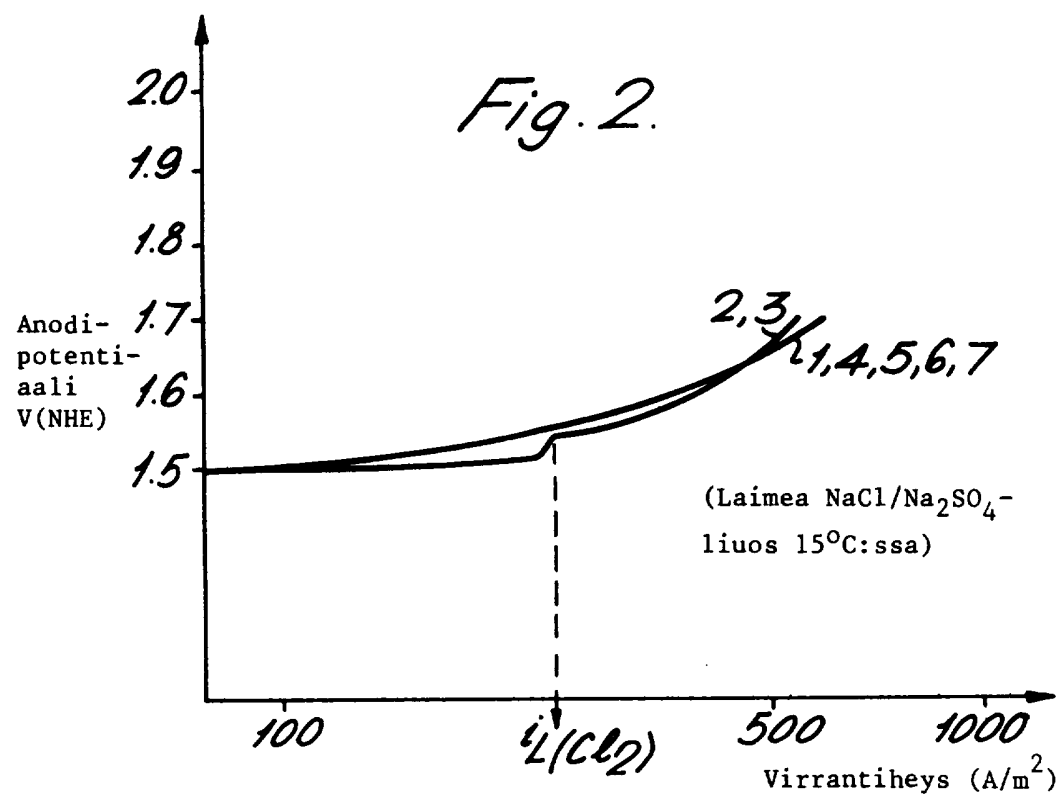
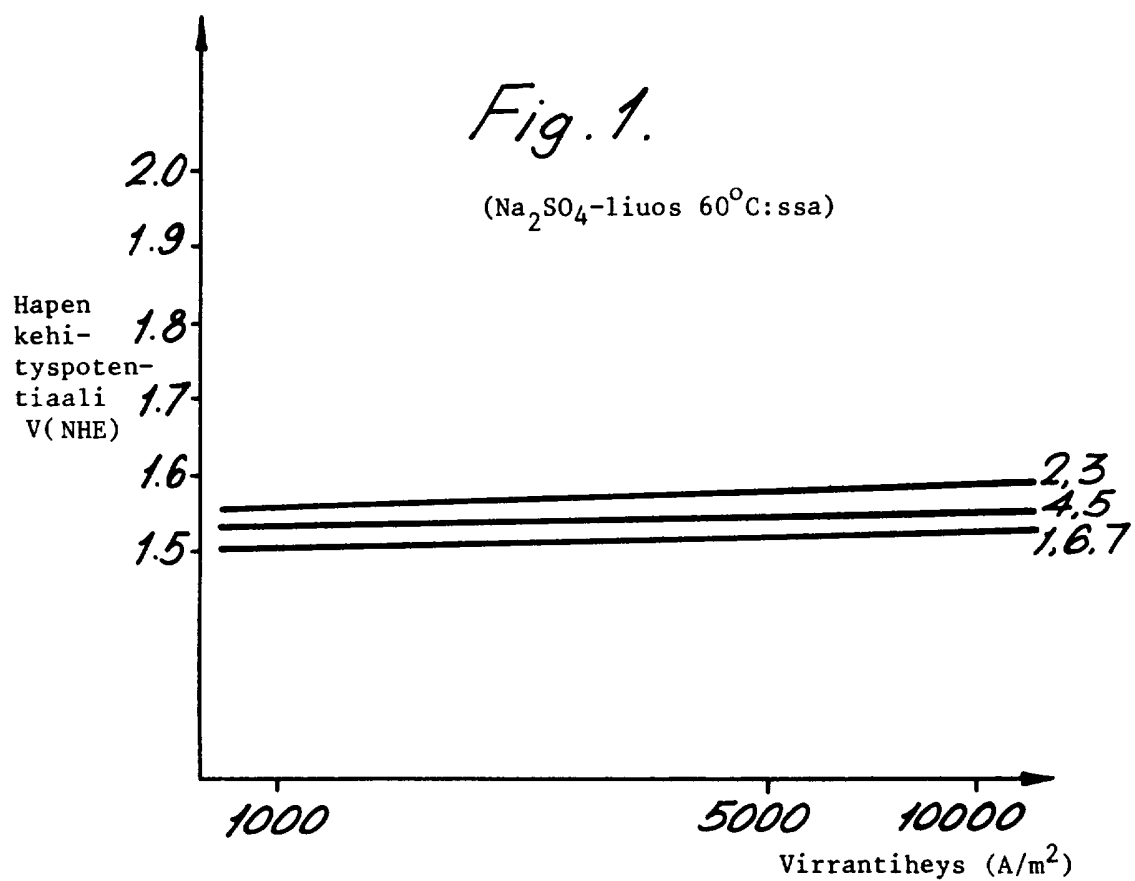
- (i) 30-50 delar ruteniumdioxid,
- (ii) 30-60 delar titandioxid,
- (iii) 5-15 delar av den fasta lösningen av tenndioxid och vismuttrioxid, samt
- (iv) 1-6 delar koboltoxid.

4. Elektrod enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d därav, att tenndioxiden och vismuttrioxiden förefinnes i ett förhållande av från 9:1 till 4:1, räknat på vikten av de respektive metallerna.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 3519/69 (C 25 B 11/04), 770937 (C 25 B 11/04).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 875 043 (B 01 k 3/04).



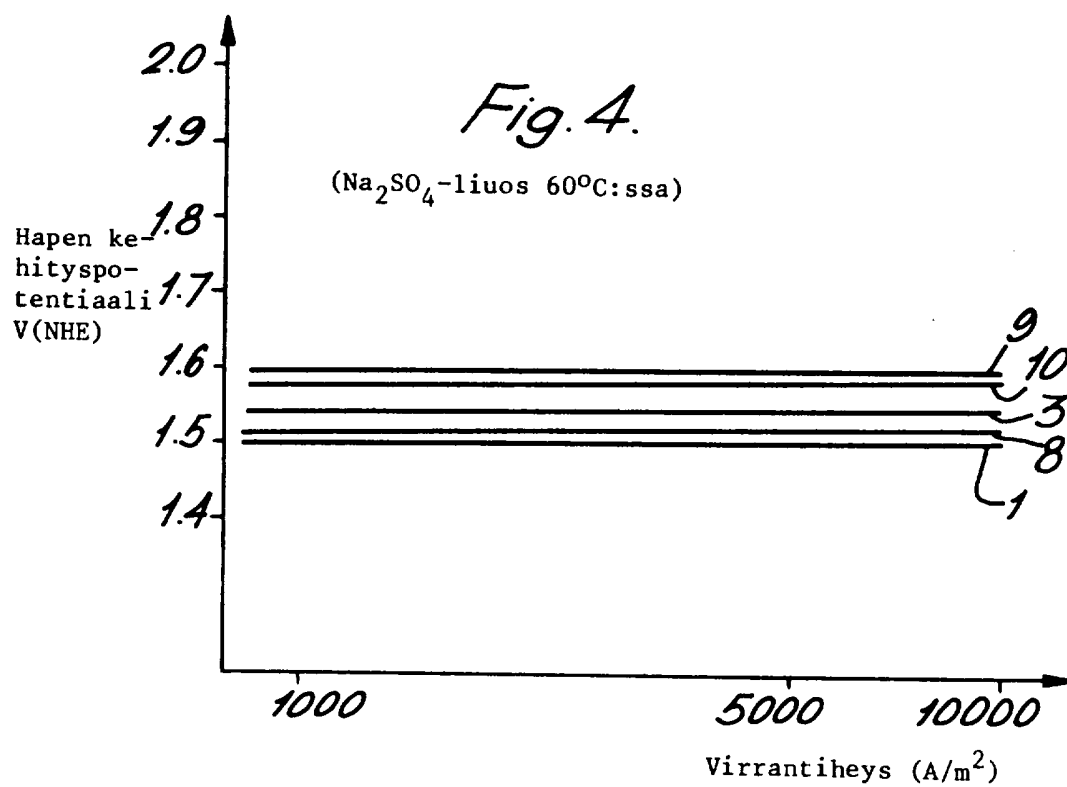
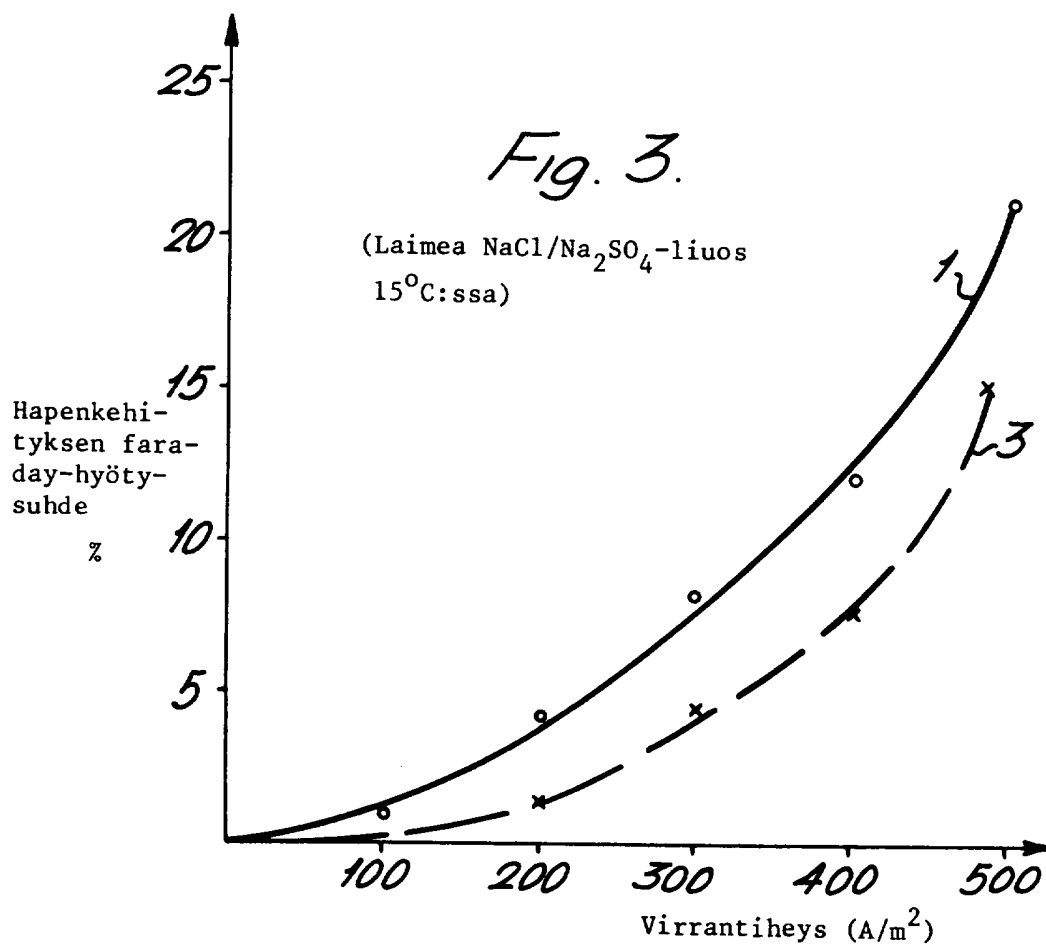


Fig. 5.

