(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 830537 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 830537

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
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 82810077.6

(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 • **Katz, Michael,** TOWN UNKNOWN, SVEITSI, (CH)
3 • **Hinden, Jean Marcel,** Switzerland, SVEITSI, (CH)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Lyijyalustainen elektrodi ja menetelmä sen valmistamiseksi.
Elektrod med blyunderlag och förfarande för framställning av densamma.

Lyijypohjainen elektrodi ja menetelmä sen valmistamiseksi

Tämä keksintö koskee dimensiostabiileja elektrodeja ja tarkemmin sanoen anodeja, jotka on tarkoitettu hapen kehittämiseen happamassa elektrolyytissä ja jollaisia käytetään esim. prosesseissa metallien elektrolyyttiseksi talteenottamiseksi happamista elektrolyyteistä.

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

Lyijy-hopealejeerinkiä olevat anodit saavat aikaan tiettyä hapen ylijännitteen laskua ja virtahyötysuhteen paranemista, mutta niillä on yhä kokonaisuutena sanotut rajoitukset.

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

On myös ehdotettu varustettavaksi titaanialusta suojaavalla alapäällysteellä, joka sisältää platinaryhmän metallia, ulomman päällysteen alla, mutta tällaiset päällysteet eivät yleensä saa aikaan riittävää titaanialustan suojausta osoittaakseen oikeutetuksi jalometallin käytön korkeat kustannukset.

Metallin elektrolyyttiset talteenottokennot vaativat yleensä suuren anodipinnan ja toimivat pienellä virrantiheydellä taatakseen metallin tasaisen sähkökerrostuksen katodille, joten titaanialustan käytön kustannukset tulevat suhteellisen tärkeiksi ja 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 levitetään sitten valssaamalla tai takomalla pehmeälaatuiseen titaanitankoon. Kuitenkin se jalometallin määrä, joka liitetään sekaoksidijauheeseen ja levitetään elektrodille tällä tavoin, saattaisi olla ehkäisevä erilaisiin teollisiin sovelluksiin. Niinpä kun elektrodin pinta on määrä oleellisesti peittää sekaoksidijauheella ja aivan erityisesti kun elektrodia on tarkoitettu käytettävän suhteellisen pienellä virrantiheydellä, jollaista käytetään metallin elektrolyyttisessä talteenotossa, tällä tavoin sekaoksidin muodossa levitetyn jalometallin kustannus voi olla erityisen ehkäisevä.

Tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan parannettu anodi hapen kehittämiseksi happamassa elektrolyytissä.

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

Keksinnön lisätarkoituksena on saada aikaan yksinkertainen menetelmä tällaisen suorituskyvyltään parannetun elektrodin valmistamiseksi.

Nämä tarkoitukset saavutetaan olennaisesti patenttivaatimuksissa esitetyn keksinnön avulla.

Anodin sähkökemiallista suorituskykyä parannetaan tämän keksinnön mukaisesti varustamalla anodi titaanihiukkasilla, jotka on aktivoitu katalyyttisesti oksidimuodossa olevan ruteniumin avulla ja on osittain upotettu lyijyä tai lyijylejeerinkiä olevan anodialustan pintaan niin, että ne on lujasti ankkuroitu ja sähköisesti yhdistetty alustaan. Jäljelle jäävä, upottamaton

osa sanotuista katalyyttihiukkasista työntyy näin ollen ulos sanotulta anodialustan pinnalta ja voi täten muodostaa hapen kehitykselle pinnan, joka voi olla huomattavasti suurempi kuin lyijyä tai lyijylejeerinkiä olevan anodialustan alla oleva pinta.

Sanotut osittain upotetut katalyyttihiukkaset sijoitetaan tämän keksinnön mukaisesti edullisesti niin, että ne peittävät oleellisesti lyijy- tai lyijylejeerinkialustan koko pinnan, muodostavat mahdollisimman suuren pinnan hapen kehitykseen ja tällöin aivan erityisesti aikaansaavat anodivirrantiheyden oleellisesti tasaisen jakautumisen.

Ruteniumin käyttö titaanihiukkasten katalyyttiseen aktivointiin tämän keksinnön mukaisesti on erityisen edullista koska rutenium voi muodostaa erinomaisen sähkökatalyytin hapen kehitykselle suhteellisen pienin kustannuksin verrattuna muihin platinaryhmän metalleihin.

Keksinnön mukaisesti levitetyt katalyyttihiukkaset koostuvat edullisesti titaanisienestä ja niiden koko voi olla välillä n. 150-1250 mikronia ja edullisesti välillä n. 300-1000 mikronia.

Sanottujen katalyyttihiukkasten määrän tai lisäyksen, joka levitetään keksinnön mukaisesti anodialustan pinta-alayksikköä kohti, on yleensä oltava riittävä oleellisesti peittämään anodialustan.

Nyt on havaittu, että suhteellisen suuret hiukkaslisäykset, jotka vastaavat yli 400 g/m^2, ovat yleensä tarpeen elektrodien valmistamiseksi, joilla on tyydyttävä suorituskyky. Suurempien lisäysten aina 1000 g/m^2:iin tai ylikin asti on niinikään havaittu olevan edullisia.

Katalyyttihiukkaset sisältävät edullisesti mahdollisimman pienen määrän ruteniumia, joka vastaa korkeintaan 6 paino-% sanottujen hiukkasten titaanista jaettuna tasaisesti hyvin suurelle pinnalle.

Yllä mainitut suuret katalyyttihiukkasten lisäykset, esim. 500-1000 g/m^2 saattavat tästä huolimatta tehdä välttämättömäksi melko korkeat ruteniumkustannukset. Tästä johtuen on erityisen tärkeää vähentää ruteniumhäviöitä anodin toiminnan aikana mahdollisimman pitkälle.

Nyt on todettu kokeellisesti, että titaanihiukkasten aktivointi oksidimuodossa olevalla mangaanilla ja ruteniumilla parantaa katalyytin stabiilisuutta verrattuna pelkkään ruteniumdioksidiin tai sen muihin yhdistelmiin.

Tämä Ru-Mn-oksidisysteemin parantunut sähkökatalyyttinen suorituskyky ja stabiilisuus hapen kehitysolosuhteissa happamissa väliaineissa muodostaa niiden katalyyttisesti aktivoitujen titaanihiukkasten erityisen edullisen piirteen, joita käytetään lyijyalustalla tämän keksinnön mukaisesti.

On myös havaittu, että titaanioksidin muodostus termisellä hajoamisella aktivoitujen hiukkasten pinnalla saa aikaan hiukkasten stabiilisuuden lisäparannuksen.

Lisäksi on todettu, että saavutetaan ruteniumin tehokkaampi käyttö, kun suurempia aktivoituja hiukkasia puristetaan ensin lyijyanodialustaan ja tämän jälkeen puristetaan pienempiä hiukkasia, joissa voi edullisesti olla suurempi määrä ruteniumia kuin suuremmissa hiukkasissa. Tämän kaksivaiheisen puristusmenettelyn on havaittu parantavan kosketusta lyijyalustan kanssa samoin kuin katalyyttisesti aktivoitujen hiukkasten pitkäaikaista stabiilisuutta.

Lisäksi on havaittu, että lisäpuristusvaihe venttiilimetallin tai venttiilimetallioksidin, tarkemmin sanoen zirkoniumdioksidin aktivoimattomien hiukkasten levittämiseksi, voi edelleen parantaa aktivoitujen hiukkasten stabiilisuutta. Tämä on erityisen tärkeää prosesseissa metallien elektrolyyttiseksi talteenottamiseksi elektrolyyteistä, jotka sisältävät Mn^{2+}-ioneja ja joissa huonosti johtavan MnO_2:n kerrostuminen voi olla vahingollista anodin suorituskyvylle.

Seuraavat esimerkit kuvaavat erilaisia tapoja tämän keksinnön suorittamiseksi.

Esimerkki 1

Valmistettiin aktivointiliuos liuottamalla 0,57 g $RuCl_3 \cdot H_2O$ ja 1,33 $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ 4 ml:aan 1-butyylialkoholia. Liuos laimennettiin sitten kuusi kertaa sen painomäärällä 1-butyylialkoholia.

3,25 g:sta Ti-sientä (hiukkaskoko yli 630 mikronia) poistettiin rasva trikloorietyleenillä, kuivattiin ja kyllästettiin aktivointiliuoksella. Jokaisen kyllästyksen jälkeen titaanisientä kuivattiin 100°C:ssa noin 1 h. Lämpökäsittelyä suoritettiin sitten 200°C:ssa 10 minuuttia ja lopuksi 400°C :ssa ulkopuolisessa ilmavirrassa noin 10 minuuttia. Tämä aktivointimenettely suoritettiin 5 kertaa. Näin saadut Ru- ja Mn-lisäykset kohosivat 28,4 mg:aan Ru/g Ti ja 36,0 mg:aan Mn/g Ti.

Samaa aktivointiliuosta käytettiin myös 4,9 g:aan Ti-sientä (hiukkaskoko 315-630 mikronia). Kuivaus- ja kuumennuslämpötilat sekä kyllästysten lukumäärä olivat samat kuin suuremmille hiukkasille käytetyt. Kuitenkin lämpökäsittelyn kestoaika 400°C:ssa oli 12 minuuttia. Ru- ja Mn-lisäykset kohosivat tässä tapauksessa 27 g:aan Ru/g Ti-sientä ja 34 m:aan Mn/g Ti-sientä.

Aktivoidut titaanisienihiukkaset puristettiin sitten lyijylevykuponkiin. Suuremmat hiukkaset (yli 630 mikronia) puristettiin ensin 290 kg/cm^2:n paineella, jolloin Ti-, Mn- ja Ru-lisäyksiksi lyijylevyn pinta-alayksikköä kohti saatiin samassa järjestyksessä 322, 11,5 ja 9,1 g/m^2. Tämän jälkeen pienemmät aktivoidut titaanihiukkaset (315-630 mikronia) puristettiin sitten 360 kg/cm^2:n paineella, jolloin Ti-, Mn- ja Ru-lisäyksiksi saatiin 400, 13,7 ja 10,8 g/m^2 samassa järjestyksessä.

Täten saatiin elektrodinäyte (L 62), jossa lyijyalusta oli tasaisesti Ru-Mn-oksidilla aktivoitujen titaanisienihiukkasten peittämä, joiden määrä vastasi 722 g/m^2 Ti-sientä, 19,9 g/m^2

Ru ja 25,2 g/m^2 Mn.

Tämä elektrodinäyte testattiin happea kehittävänä anodina H_2SO_4:ssa (150 g/l). Elektrodipotentiaali (hapen puolikennopotentiaali) virrantiheydellä 500 A/cm^2 oli 1,57 V normaalivetyelektrodia vastaan 68 päivän jälkeen, 1,59 V 194 päivän jälkeen ja 1,75 V 210 päivän anoditoiminnan jälkeen.

Vertailun vuoksi toinen anodinäyte (L 61), joka saatiin puristamalla lyijyyn suoraan aktivoidun Ti-sienen pienempiä hiukkasia, suuremmilla Ru- ja Mn-lisäyksillä, jotka vastasivat 27,9 ja 35,4 g/m^2 samassa järjestyksessä, osoitti 1,62 V:n anodipotentiaalia 69 päivän toiminnan jälkeen samoissa olosuhteissa, ja 1,63 V:n potentiaalia, kun anodin toiminta lopetettiin 194 päivän kuluttua.

Lisäanodinäyte (L 76) valmistettiin kuten L 62, mutta suurempia hiukkasia aktivoitiin vain 4 kertaa 5 kerran asemasta. Kokonais-Ru- ja Mn-lisäykset kohosivat tässä tapauksessa 22,1 ja 28,0 g/m^2:iin samassa järjestyksessä. Anodi testattiin identtisissä olosuhteissa ja se osoitti 1,5 V:n potentiaalia normaalivetyelektrodia vastaan 22 päivän kuluttua ja 1,8 V 140 päivän toiminnan jälkeen.

Esimerkki 2

Anodinäyte (L 64) valmistettiin kuten esimerkin 1 L 62, mutta korkeammilla Ru- ja Mn-lisäyksillä 23,1 ja 29,3 g/m^2 samassa järjestyksessä. Anodi testattiin Zn:n elektrolyyttisessä talteenottoliuoksessa, joka sisälsi Mn^{2+}-ionia pääepäpuhtautena.

Sen potentiaali 60 h ja 120 h toiminnan jälkeen happea kehittävänä anodina tässä väliaineessa kohosi samassa järjestyksessä 1,68 V:iin ja 1,73 V:n normaalivetyelektrodia vastaan. Virrantiheys oli 400 A/m^2. Mitään Mn-oksidin kerrostumista ei tapahtunut tänä aikana.

Vertailun vuoksi lyijynäytteet, jotka sisälsivät joko vain suuria aktivoituja hiukkasia (koko yli 630 mikronia) tai vain pienempiä hiukkasia (koko 315-630 mikronia) kokonais-Ru- ja Mn-lisäysten vastatessa 19-20 ja 24-25 g/m^2 samassa järjestyksessä, osoittivat korkeampaa n. 1,72-1,75 V:n anodipotentiaalia normaalivetyelektrodia vastaan 60 tunnin toiminnan jälkeen. Paksu Mn-oksidin kerrostuma anodilla havaittiin molemmissa tapauksissa.

Esimerkki 3

Ti-sientä (hiukkaskoko 315-630 mikronia) aktivoitiin kuten esimerkissä 1. Se puristettiin sitten lyijyyn 270 kg/cm^2:n paineella, jolloin Ti-, Mn- ja Ru-lisäyksiksi saatiin samassa järjestyksessä 427, 15,1 ja 11,9 g/m^2. Lopuksi hiukkasmaista ZrO_2:a (hiukkaskoko 150-500 mikronia) puristettiin n. 410 kg/cm^2:n paineella Ti-sienen pinnalle, jolloin ZrO_2-lisäykseksi saatiin 248 g/m^2.

Näin saatu elektrodinäyte (L 82) testattiin happea kehittävänä anodina H_2SO_4:ssa (150 g/l). Elektrodipotentiaali virrantiheydellä 500 A/m^2 kohosi 1,50 V:iin normaalivetyelektrodia vastaan 150 h:n anoditoiminnan jälkeen. Se kohosi 1,59 V:iin 293 päivän kuluttua ja toimii yhä. Tämä vastaa 410 mV:n jännitesäästöä verrattuna puhtaaseen, käsittelemättömään lyijyyn.

Esimerkki 4

Ti-sientä (hiukkaskoko 315-630 mikronia) aktivoitiin ensin Ru:a ja Mn:a sisältävällä liuoksella esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Aktivointimenetelmä oli identtinen esimerkissä 1 kuvatun kanssa.

Tämän aktivoinnin jälkeen levitettiin pintakerros kyllästämällä Ti-butoksidia sisältävällä liuoksella, joka valmistettiin liuottamalla 1,78 g Ti-butoksidia 3,75 ml:aan 1-butyylialkoholia ja 0,25 ml:aan HCl:a.

Kyllästettyä sientä kuivattiin 100°C:ssa noin 1 h. Lämpökäsittelyä suoritettiin sitten 250°C:ssa 12 minuuttia ja lopuksi 400°C:ssa ulkopuolisessa ilmavirrassa n. 12 minuuttia.

Saadut aktivoidut titaanihiukkaset puristettiin sitten lyijyyn n. 250 kg/cm^2:n paineella. Näin saatiin elektrodinäyte (L 84), jonka lyijyalusta oli tasaisesti Ru-Mn-oksidilla aktivoitujen titaanisienihiukkasten peittämä, jotka hiukkaset oli "pintapäällystetty" Ti-oksidilla määrien vastatessa 13,3 g Ru/m^2, 16,9 g Mn/m^2, 5,8 g Ti/m^2 ja 515 g Ti-sientä/m^2.

Tämä elektrodinäyte testattiin happea kehittävänä anodina H_2SO_4:ssa (150 g/l). Sen potentiaali virrantiheydellä 500 A/m^2 kohosi 1,49 V:iin normaalivetyelektrodia vastaan 130 tunnin anoditoiminnan jälkeen. Tämä vastaa 510 mV:n säästöä käsittelemättömään lyijyyn nähden. Anodipotentiaali kohosi 1,64 V:iin 128 päivän kuluttua, mikä vastaa 360 mV:n säästöä käsittelemättömään lyijyyn nähden.

Esimerkki 5

Ti-sientä (hiukkaskoko 315-630 mikronia) aktivoitiin ensin Ru:a sisältävällä liuoksella, joka oli valmistettu liuottamalla 134 g $RuCl_3 \cdot H_2O$ litraan butyylialkoholia. Ti-sieni kyllästettiin Ru:a sisältävällä liuoksella, kuumennettiin 120°C:een 20 minuutiksi liuottimen haihduttamiseksi, lämpökäsiteltiin 250°C:ssa 15 minuuttia ja lopuksi 450°C:ssa vielä 15 minuuttia. Tämä kyllästys, kuivaus ja lämpökäsittely toistettiin neljä kertaa. Näin saatu ruteniumlisäys kohosi 30 mg/g:aan Ti-sientä.

Tämän aktivoinnin jälkeen TiO_2-pintapäällyste levitettiin aktivoiduille hiukkasille kyllästämällä liuoksella, joka oli saatu sekoittamalla 1,8 g titaanibutoksidia 3,75 ml:aan butyylialkoholia. Kuivaus-, kuumennus- ja lämpökäsittelyvaiheet olivat samat kuin yllä mainittiin Ru:a sisältävälle aktivointiliuokselle. Nämä vaiheet toistettiin kahdesti, jolloin saatiin titaanilisäys, levitettynä TiO_2:na, joka kohosi 5 mg/g:aan Ti-sientä.

Aktivoidut titaanihiukkaset puristettiin sitten lyijyllä 250 kg/cm^2:n paineella lyijylevykuponkiin hiukkaslisäyksen ollessa 500 g/m^2, joka vastasi 15 g/m^2 Ru ja 2,5 g/m^2 Ti levitettynä hiukkasille, jotka oli tasaisesti jaettu lyijyn pinnalle.

Tämä elektrodinäyte testattiin happea kehittävänä anodina H_2SO_4:ssa (150 g/l). Elektrodipotentiaali virrantiheydellä 500 A/m^2 kohosi 1,66 V:iin normaalivetyelektrodia vastaan 2000 tunnin anoditoiminnan jälkeen.

Esimerkki 6

TiO_2-rutiilihiukkasia, joiden koko vaihtelee välillä 315-630 mikronia, aktivoidaan kyllästämällä seuraavalla liuoksella: 0,54 g $RuCl_3 \cdot H_2O$, 1,8 g butyylititanaattia, 0,25 ml HCl ja 3,75 ml butyylialkoholia.

Kyllästyksen jälkeen hiukkasia kuivataan 100°C:ssa ilmassa ja lämpökäsitellään 440°C:ssa 10 minuuttia ilmavirrassa. Tämä menettely toistetaan 4 kertaa. Saadut hiukkaset aktivoidaan RuO_2-TiO_2:lla.

Hiukkaset puristetaan sitten lyijylevykuponkiin käyttäen 250 kg/cm^2:n painetta. Hiukkaslisäys kohosi 400 g/m^2:iin, joka vastasi Ru- ja Ti-lisäystä 15 ja 16 g/m^2 samassa järjestyksessä (levitettynä RuO_2-TiO_2:na).

Saatu aktivoitu lyijyelektrodi testattiin anodina vesiliuoksessa, joka sisälsi 150 g/l H_2SO_4 huoneen lämpötilassa. Käytetty anodivirrantiheys kohosi 500 A/m^2:iin. Saatiin hapen puolikennopotentiaali 1,75 V normaalivetyelektrodia vastaan 300 tunnin toiminnan jälkeen. 1000 tunnin kuluttua anodipotentiaali saavutti saman arvon kuin puhtaasta, käsittelemättömästä lyijystä tehty anodi.

Esimerkki 7

Valmistettiin aktivointiliuos esimerkissä 1 kuvatulla tavalla, mutta kuusinkertaisen laimennuksen (esimerkki 1) sijasta se laimennettiin vain kolminkertaisella määrällä n-butyylialkoholia.

4,11 g Ti-sientä (hiukkaskoko 400-630 mikronia) kyllästettiin aktivointiliuoksella. Jokaisen kyllästyksen jälkeen titaanisientä kuivattiin 100°C:ssa noin 1 tunti. Lämpökäsittelyä

suoritettiin sitten 250°C:ssa n. 10 minuuttia ja lopuksi 400°C:ssa ulkopuolisessa ilmavirrassa n. 10 minuuttia. Tämä aktivointimenettely suoritettiin 3 kertaa. Näin saadut Ru- ja Mn-lisäykset kohosivat 36,2 mg:aan Ru/g Ti ja 45,8 mg:aan Mn/g Ti.

Aktivointimenettelyä, jota kuvattiin esimerkissä 1 Ti-sienelle, jonka hiukkaskoko oli suurempi kuin 630 mikronia, sovellettiin myös tässä tapauksessa suuremmille hiukkasille (yli 630 mikronia). Aktivointi suoritettiin kuitenkin vain 4 kertaa. Näin saadut Ru- ja Mn-lisäykset kohosivat 23,5 mg:aan Ru/g Ti ja 29,9 mg:aan Mn/g Ti.

Aktivoidut titaanisienihiukkaset puristettiin ja osittain upotettiin sitten lyijylevykupongin pintaan. Suuremmat hiukkaset (koko yli 630 mikronia) puristettiin ensin 240 kg/cm^2:n paineella, jolloin Ti-, Mn- ja Ru-lisäyksiksi lyijylevyn pinta-alayksikköä kohti saatiin 350, 10,5 ja 8,3 g/m^2 samassa järjestyksessä. Näin saatiin elektrodinäyte (L 95), jonka lyijyalustaa peittivät tasaisesti Ru-Mn-oksidilla aktivoidut titaanisienihiukkaset, joiden määrä vastasi 760 g/m^2 Ti-sientä, 23,2 g/m^2 Ru ja 29,3 g/m^2 Mn. Tämä elektrodinäyte testattiin happea kehittävänä anodina H_2SO_4:ssa (150 g/l). Virrantiheydellä 500 A/m^2 elektrodipotentiaali kohosi 1,65 V:iin normaalivetyelektrodia vastaan 287 päivän anoditoiminnan jälkeen.

Vertailun vuoksi toinen anodinäyte (L 93), joka saatiin puristamalla lyijyyn suoraan pienempiä aktivoidun Ti-sienen hiukkasia 280 kg/cm^2:n paineella, Ru- ja Mn-lisäysten vastatessa 15,4 ja 19,5 g/m^2 samassa järjestyksessä, testattiin identtisissä olosuhteissa. Elektrodipotentiaali oli 289 päivän jälkeen 1,78 V normaalivetyelektrodia vastaan.

Lisäanodinäyte (L 92) valmistettiin kuten L 95, mutta pienemmät hiukkaset (400-630 mikronia) aktivoitiin kuten esimerkissä 1 (L 62). Ti:n, Mn:n ja Ru:n kokonaislisäykset kohosivat tässä tapauksessa 726, 22,5 ja 17,7 g/m^2:iin samassa järjestyksessä. Suurempien ja pienempien hiukkasten puristaminen suoritettiin

290 ja 410 kg/cm^2:n paineessa samassa järjestyksessä. Anodi on testattu identtisissä olosuhteissa ja se osoitti 1,78 V:n potentiaalia normaalivetyelektrodia vastaan 289 päivän toiminnan jälkeen.

Esimerkki 8

Valmistettiin aktivointiliuos esimerkissä 7 kuvatulla tavalla. 4,22 g suurempia hiukkasia (hiukkaskoko yli 630 mikronia) aktivoitiin kahdesti esimerkissä 7 määritellyissä olosuhteissa, jolloin saatiin 21,5 mg Ru/g Ti ja 27,4 mg Mn/g Ti.

Toinen aktivointiliuos levitettiin Ti-sienelle, jolla oli pienempi hiukkaskoko, joka vaihteli välillä 400-630 mikronia. Tämä aktivointiliuos vastaa esimerkissä 7 kuvattua sillä erolla, että se laimennettiin vain kaksinkertaisella määrällä 1-butyylialkoholia. Kaksi aktivointia suoritettiin esimerkin 7 mukaisesti. Ru- ja Mn-lisäykset grammaa kohti Ti kohosivat 25,9 ja 32,9 mg:aan samassa järjestyksessä.

Anodinäyte (L 120) valmistettiin puristamalla ensin suuremmat hiukkaset 210 kg/cm^2:n paineessa, jolloin Ti-, Mn- ja Ru-lisäyksiksi saatiin 360, 9,8 ja 7,7 g/m^2 samassa järjestyksessä. Pienemmät aktivoidut titaanihiukkaset (400-630 mikronia) puristettiin sitten 320 kg/cm^2:n paineessa, jolloin Ti-, Mn- ja Ru-lisäyksiksi saatiin 420, 13,9 ja 10,9 g/m^2 samassa järjestyksessä. Näin saadut kokonais-Ti-, Mn- ja Ru-lisäykset kohosivat 780, 23,7 ja 18,6 g/m^2:iin samassa järjestyksessä.

Elektrodinäyte testattiin happea kehittävänä anodina H_2SO_4:ssa (150 g/l). Virrantiheydellä 500 A/m^2 elektrodipotentiaali kohosi 1,58 V:iin normaalivetyelektrodia vastaan 218 päivän anoditoiminnan jälkeen.

Esimerkki 9

Titaanisientä (400-630 mikronia) hapetettiin seuraavasti ennen aktivointia Ru-Mn-oksidilla.

4,74 g titaanisientä aktivoitiin kerran esimerkissä 1 kuvatulla aktivointiliuoksella. Lämpökäsittelyä suoritettiin 400°C:ssa 13 minuutin ajan ulkopuolisessa ilmavirrassa sen jälkeen, kun Ti-sienelle oli suoritettu kuivaus 100°C:ssa. Ru- ja Mn-lisäykset olivat 5,2 ja 6,6 mg/g Ti-sientä samassa järjestyksessä. Sieni saatettiin sitten 45 tunniksi lämpökäsittelyyn 480°C:ssa ulkopuolisessa ilmavirrassa sen muuttamiseksi vastaavaksi oksidikseen.

3,5 g näin saatua hapetettua Ti-sientä aktivoitiin sitten esimerkissä 1 kuvatulla tavalla vain sillä erolla, että välilämpökäsittely suoritettiin 250°C:ssa 200°C:n sijasta jokaisen aktivoinnin jälkeen. Mn- ja Ru-lisäykset grammaa kohti sientä kohosivat 32,8 ja 25,8 mg:aan samassa järjestyksessä.

Esihapetettu ja aktivoitu Ti-sieni puristettiin sitten kahdessa vaiheessa, ensin 230 kg/cm^2:ssa ja sitten 290 kg/cm^2:ssa, jolloin Mn- ja Ru-lisäyksiksi saatiin 21,1 ja 16,6 g/m^2 samassa järjestyksessä. Hapetetun Ti-sienen lisäys kohosi 643 g/m^2:iin. Ottaen huomioon Mn- ja Ru-lisäykset Ti-oksidissa ennen lopullista aktivointia, kokonais-Mn- ja Ru-lisäykset kohosivat 25,3 ja 19,9 g/m^2:iin samassa järjestyksessä.

Elektrodi on testattu 150 g/l H_2SO_4 sisältävässä liuoksessa virrantiheydellä 500 A/m^2 ja sen potentiaali 275 päivän toiminnan jälkeen kohosi 1,65 V:iin normaalivetyelektrodia vastaan.

Esimerkki 10

Valmistettiin kaksi aktivointiliuosta suuremmalla Mn/Ru-suhteella kuin esimerkissä 1 kuvattiin.

Liuos A: 0,537 g $RuCl_3 \cdot H_2O$ ja 2,0819 g $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ 3,75 ml:ssa n-butyylialkoholia.

Liuos B: 0,537 g $RuCl_3 \cdot H_2O$ ja 4,6844 g $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ 3,75 ml:ssa n-butyylialkoholia.

Sekä liuos A että B laimennettiin kolminkertaisella määrällä n-butyylialkoholia ennen levittämistä. Liuos A vastaa MnO_2/RuO_2-moolisuhdetta 4 ja liuos B vastaa MnO_2/RuO_2-moolisuhdetta 9.

4,27 g Ti-sientä (hiukkaskoko 315-630 mikronia) kyllästettiin laimennetulla aktivointiliuoksella A. Jokaisen kyllästyksen jälkeen titaanisientä kuivattiin 100°C:ssa noin 1 tunti. Lämpökäsittelyä suoritettiin sitten 250°C:ssa 14 minuuttia ja lopuksi 400°C:ssa ulkopuolisessa ilmavirrassa n. 14 minuuttia. Tämä aktivointimenettely suoritettiin 3 kertaa. Näin saadut Ru- ja Mn-lisäykset nousivat 29,3 mg:aan Ru/g Ti ja 63,8 mg:aan Mn/g Ti.

4,16 g Ti-sientä (hiukkaskoko 315-630 mikronia) kyllästettiin laimennetulla aktivointiliuoksella B. Aktivointi suoritettiin samalla tavoin kuin aktivointiliuoksella A. Näin saadut Ru- ja Mn-lisäykset nousivat 19,9 mg:aan Ru/g Ti ja 97,4 mg:aan Mn/g Ti.

Aktivoidut Ti-sienihiukkaset puristettiin sitten lyijylevykuponkiin. Suuret hiukkaset (yli 630 mikronia), jotka oli aktivoitu kuten esimerkissä 8, puristettiin ensin 230 kg/cm^2:n paineella, jolloin Ti-, Mn- ja Ru-lisäyksiksi lyijylevyn pinta-alayksikköä kohti saatiin 449, 12,0 ja 9,4 g/m^2 samassa järjestyksessä. Tämän jälkeen pienemmät aktivoidut (laimennetulla liuoksella A) Ti-hiukkaset (315-630 mikronia) puristettiin 350 kg/cm^2:n paineella, jolloin Ti-, Mn- ja Ru-lisäyksiksi saatiin 399, 25,5 ja 11,7 g/m^2 samassa järjestyksessä.

Näin saatiin elektrodinäyte (L 164), jonka lyijyalusta oli Ru-Mn-oksidilla aktivoitujen titaanisienihiukkasten tasaisesti peittämä, joiden määrä vastasi 848 g/m^2 Ti-sientä, 20,8 g/m^2 Ru ja 37,5 g/cm^2 Mn.

Tämä elektrodinäyte testattiin happea kehittävänä anodina 150 g/l H_2SO_4 sisältävässä liuoksessa. Virrantiheydellä 500 A/m^2 sen potentiaali kohosi 1,50 V:iin normaalivetyelektrodia vastaan 36 päivän anoditoiminnan jälkeen.

Vertailun vuoksi toinen anodinäyte (L 161) saatiin puristamalla aktivoidun (laimennetulla liuoksella A) Ti-sienen pienempiä hiukkasia suoraan paineella 320 kg/cm^2 lyijyyn, jolloin Ti-, Ru- ja Mn-lisäykset vastasivat 531, 15,6 ja 34,0 g/m^2 samassa järjestyksessä.

Tämä elektrodi L 161 on testattu identtisissä olosuhteissa ja se osoitti 1,60 V:n potentiaalia normaalivetyelektrodia vastaan 70 päivän toiminnan jälkeen.

Toisessa koesarjassa yli 630 mikronin Ti-sienihiukkasia, jotka oli aktivoitu kuten esimerkissä 8, puristettiin ensin 230 kg/cm^2:n paineella, jolloin Ti-, Mn- ja Ru-lisäyksiksi saatiin lyijylevyn pinta-alayksikköä kohti 428, 11,5 ja 9,0 g/m^2 samassa järjestyksessä. Pienempiä aktivoituja titaanisienihiukkasia (koko 315-630 mikronia), jotka oli saatu aktivointiliuoksella B, puristettiin sitten 350 kg/m^2:n paineella, jolloin Ti-, Mn- ja Ru-lisäyksiksi saatiin 493, 48,0 ja 9,8 kg/m^2 samassa järjestyksessä. Näin saatiin elektrodinäyte (L 163), jonka lyijyalusta oli Ru-Mn-oksidilla aktivoitujen titaanisienihiukkasten tasaisesti peittämä, joiden määrä vastasi 921 g/m^2 Ti, 59,5 g/m^2 Mn ja 18,8 g/m^2 Ru.

Tämä elektrodi on testattu happea kehittävänä anodina 150 g/l H_2SO_4 sisältävässä liuoksessa virrantiheydellä 500 A/m^2. Sen potentiaali 33 päivän toiminnan jälkeen kohosi 1,57 V:iin normaalivetyelektrodia vastaan.

Esimerkki 11

Vertailun vuoksi (verrattuna esimerkin 10 elektrodiin L 163) toinen anodinäyte (L 162) saatiin puristamalla aktivoidun (laimennetulla liuoksella B) Ti-sienen pienempiä hiukkasia (315-630 mikronia) 290 kg/cm^2:n paineella suoraan lyijyyn, jolloin Ti-, Ru- ja Mn-lisäykset vastasivat 652, 13,0 ja 63,6 g/m^2 samassa järjestyksessä.

Elektrodi on testattu virrantiheydellä 500 A/m^2 150 g/l H_2SO_4 sisältävässä liuoksessa ja se osoittaa 1,74 V:n potentiaalia normaalivetyelektrodia vastaan 18 päivän (430 h) toiminnan jälkeen näissä olosuhteissa.

Esimerkki 12

Valmistettiin aktivointiliuos liuottamalla 0,54 g $RuCl_3 \cdot H_2O$ (38 % Ru) ja 0,12 g $PdCl_2$ 15 ml:aan butyylialkoholia. Liuosta sekoitettiin, kunnes kaikki suolat olivat liuenneet ja 1,84 g butyylititanaattia lisättiin.

3,5 g titaanisientä, jonka hiukkaskoko vaihteli välillä 315-630 mikronia, kyllästettiin tällä aktivoidulla liuoksella, kuivattiin 140°C:ssa 20 minuuttia, lämpökäsiteltiin 250°C:ssa 15 minuuttia ja lopuksi lämpökäsiteltiin vielä 15 minuutin ajan 450°C:ssa. Kaikki nämä lämmitysvaiheet suoritettiin ilmassa. Jäähdytyksen jälkeen kyllästys-, kuivaus- ja lämpökäsittelyoperaatiot toistettiin kuusi kertaa. Hiukkasiin näin saadut Ru- ja Pd-lisäykset kohosivat 30 mg:aan Ru/g Ti ja 11 mg:aan Pd/g Ti. Aktivoidut titaanisienihiukkaset puristettiin lyijylevykuponkiin 250 kg/cm^2:n paineella, jolloin vastaaviksi lisäyksiksi saatiin: 500 g/m^2 Ti-sientä, 15 g/m^2 Ru, 5,5 g/m^2 Pd.

Tämä elektrodinäyte testattiin happea kehittävänä anodina H_2SO_4:ssa (150 g/l) virrantiheydellä 500 A/m^2. Elektrodipotentiaali (hapen puolikennopotentiaali) kohosi 1,78 V:iin normaalivetyelektrodia vastaan 208 päivän anoditoiminnan jälkeen.

Esimerkki 13

7 g titaanisientä (hiukkaskoko 315-630 mikronia) kyllästettiin 1,4 ml:lla liuosta, joka sisälsi 7 mg/ml Ir $IrCl_3 \cdot H_2O$:n muodossa liuotettuna isopropyylialkoholiin. Kyllästyksen jälkeen titaanisientä kuivattiin 140°C:ssa 15 min, lämpökäsiteltiin 215°C:ssa 10 minuuttia ja lämpökäsiteltiin uudelleen 450°C:ssa 10 minuuttia ja kaikki nämä vaiheet suoritettiin ilmassa.

Aktivoidut titaanisienihiukkaset puristettiin lyijylevykuponkiin käyttämällä 250 kg/cm^2:n painetta. Hiukkasten määrä valittiin niin, että titaani- ja iridiumlisäykseksi saatiin 700 g/m^2 ja 1 g/m^2 samassa järjestyksessä.

Toinen aktivointiliuos levitettiin sitten elektrodinäytteeseen seuraavalla tavalla. Liuos valmistettiin liuottamalla 5,0 g $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ja 0,32 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ja 0,5 ml etanolia. Tämä liuos levitetään elektrodin pinnalle, kuivataan 15 minuuttia 140°C:ssa ja lämpökäsitellään 250°C:ssa (10 min) ilmassa. Jäähdytyksen jälkeen kyllästys-, kuivaus- ja lämpökäsittelyvaiheet toistettiin viisi kertaa, jolloin lopulliseksi lisäykseksi saatiin 240 g/m^2 MnO_2 ja 12 g/m^2 kobolttioksidia (laskettuna Co_3O_4:na).

Tämä elektrodinäyte testattiin happea kehittävänä anodina H_2SO_4:ssa (15 g/l). Elektrodipotentiaali (hapen puolikennopotentiaali) virrantiheydellä 500 A/m^2 kohosi 1,78 V:iin (normaalivetyelektrodia vastaan) seitsemän kuukauden anoditoiminnan jälkeen.

Esimerkki 14

Elektrodinäyte valmistettiin kuten esimerkissä 13, paitsi että $IrCl_3 \cdot H_2O$ korvattiin $RuCl_3 \cdot H_2O$:lla (14 mg/ml Ru) ja että kyllästysvaihe toistettiin kahdesti, jolloin ruteniumlisäykseksi saatiin 4 g/m^2 700 g/m^2:n titaanisienilisäyksellä.

Testattaessa samoissa olosuhteissa kuin esimerkissä 13 hapen puolikennopotentiaali kohosi 1,80 V:iin (normaalielektrodia vastaan) 6 1/2 kuukauden toiminnan jälkeen.

Esimerkki 15

Valmistettiin akvitointiliuos liuottamalla 0,44 g $RuCl_3 \cdot H_2O$ (38 paino-% Ru), 0,090 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ja 0,52 g $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 4 ml:aan butyylialkoholia.

2,5 g titaanisientä (hiukkaskoko 315-630 mikronia) kyllästettiin tällä aktivointiliuoksella seuraavalla tavalla: 0,77 ml liuosta levitettiin tasaisesti titaanisienelle, kuivattiin 140°C:ssa 15 minuutin ajan, lämpökäsiteltiin 250°C:ssa 10 minuuttia ja 420°C:ssa 10 minuuttia, kaikki kuivaus- ja lämpökäsittelyvaiheet ilmassa. Jäähdytyksen jälkeen titaanisieni aktivoitiin jälleen kahdesti, kummallakin kerralla 0,5 ml:lla aktivointiliuosta, kuivattiin ja lämpökäsiteltiin kuten yllä mainittiin.

Aktivoidut titaanihiukkaset puristettiin lyijy-kalsiumlejeerinkikoepalan (0,06 % Ca) pintaan 250 kg/cm^2:n paineella, jolloin vastaaviksi lisäyksisi saatiin: Ti 700 g/m^2, Ru 20 g/m^2, Sn 5,8 g/m^2 ja Mn 13,7 g/m^2.

Tämä elektrodinäyte testattiin happea kehittävänä anodina H_2SO_4:ssa (150 g/l) virrantiheydellä 500 A/m^2. Elektrodipotentiaali kohosi 1,67 V:iin normaalivetyelektrodia vastaan 7 kuukauden toiminnan jälkeen.

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

Voidaan huomauttaa, että mitään lyijyhäviötä alustasta ei voitu havaita testattaessa anodinäytteitä keksinnön mukaisesti yllä olevissa esimerkeissä kuvatulla tavalla, kun taas havaittavaa lyijyhäviötä voitiin todeta elektrolyytissä testattaessa lyijy- tai lyijylejeerinkitarkistusnäytteitä samoissa olosuhteissa.

Lisäksi on havaittu, että lämmön ja paineen samanaikainen käyttö upotettaessa venttiilimetallihiukkasia osittain anodialustan pinnalla olevaan lyijyyn tai lyijylejeerinkiin, voi helpottaa niiden kiinnittämistä samalla, kun se estää hiukkasia täysin uppoamasta alustaan ja/tai litistymästä sen pintaan.

Voidaan myös huomauttaa, että lisäparannuksia saattaa hyvin olla odotettavissa yllä olevien esimerkkien suhteen määräämällä parhaat olosuhteet keksinnön mukaisten anodien aikaansaamiseen, joilla on optimaalinen stabiili sähkökemiallinen suorituskyky jalometallien mahdollisimman taloudella käytöllä.

On ymmärrettävä, että katalyyttihiukkaset voidaan levittää ja ankkuroida anodin lyijy- tai lyijylejeerinkialustaan ei vain puristimen avulla, kuten yllä kuvatuissa esimerkeissä, vaan myös millä tahansa muulla keinoin, kuten esimerkiksi paineteloilla, jotka saattavat olla sopivat keksinnön olennaisten etujen aikaansaamiseen.

On myös havaittu, että lämmön (esim. n. 250^{o}C) käyttö puristusvaiheen aikana voi edistää katalyyttihiukkasten osittaista upottamista lyijy- tai lyijylejeerinkipintaan.

Keksintö saa aikaan erilaisia etuja, joista voidaan esim. mainita seuraavat:

(a) Keksinnön mukaista anodia voidaan käyttää merkittävästi alennetulla potentiaalilla, selvästi alle tavanomaisten lyijy- tai lyijylejeerinkianodien, joita nykyään käytetään teollisissa kennoissa metallien elektrolyyttiseen talteenottoon happamista liuoksista. Kennojännitettä ja siitä johtuen energiakustannulsia metallien elektrolyyttisessä talteenotossa voidaan näin ollen laskea sen mukaisesti.

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

(c) Dendriitin muodostus katodilla, joka saattaa johtaa oikosulkuihin anodin kanssa ja voi tällöin polttaa reikiä anodiin,

ei kuitenkaan johda keksinnön mukaisen anodin suorituskyvyn vakavaan huononemiseen, sillä se toimii kehittäen happea katalyyttihiukkasille alentuneella potentiaalilla, jossa millekään paljaana olevalle lyijy- tai lyijylejeerinkialustan osalle ei tapahdu havaittavaa syöpymistä.

(d) Tavanomaiset lyijy- tai lyijylejeerinkianodit voidaan helposti muuttaa keksinnön mukaisesti parannetuiksi anodeiksi ja näin käy mahdolliseksi sovittaa teollisia kennoja takaisin metallien elektrolyyttiseen talteenottoon erityisen yksinkertaisella ja halvalla tavalla parantuneen suorituskyvyn aikaansaamiseksi.

(e) Tämän keksinnön mukaisilla anodeilla saatua alentunutta kennojännitettä voidaan helposti seurata, jotta kyettäisiin nopeasti toteamaan jokainen havaittava anodipotentiaalin kasvu, joka saattaa tapahtua. Lyijy- tai lyijylejeerinkialustalla olevat katalyyttihiukkaset voidaan näin ollen helposti aktivoida uudelleen tai uusia aina, kun tämä käy välttämättömäksi.

(f) Ruteniumia voidaan käyttää katalyyttinä erittäin taloudellisella tavalla yhdistämällä sitä hyvin pieni määrä titaanisienihiukkasiin, joita levitetään monta kertaa suurempi määrä lyijy- tai lyijylejeerinkianodialustalle. Saatu anodin suorituskyvyn parannus voi täten osoittaa ruteniumin kustannukset oikeutetuksi.

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

(h) Vähemmän oikosulkuja voitiin havaita kuparin elektrolyyttissä talteenottolaitoksissa, joissa oli keksinnön mukaiset anodit. Tämä johti parantuneeseen katodin virtahyötysuhteeseen, mikä paransi edelleen energiasäästöä, jota saavutettiin pienentyneellä kennojännitteellä johtuen keksinnön anodin toiminnasta alentuneella hapen puolikennopotentiaalilla.

Keksinnön mukaisia anodeja voidaan edullisesti käyttää nykyisin käytettyjen lyijy- tai lyijylejeerinkianodien sijasta energiakustannusten pienentämiseksi, joita vaaditaan metallien, kuten

sinkin, kuparin, koboltin ja nikkelin elektrolyyttiseen talteenottoon teollisesti ja katodilla muodostuneen metallin puhtauden parantamiseksi.

Tällaisia anodeja voidaan hyödyllisesti soveltaa erilaisiin prosesseihin, joissa vaaditaan hapen kehittymistä pienentyneellä ylijännitteellä.

Patenttivaatimukset

1. Anodi hapen kehittämiseksi happamassa elektrolyytissä, joka käsittää lyijyä tai lyijylejeerinkiä olevan anodialustan, t u n n e t t u siitä, että
(a) katalyyttisesti aktivoituja titaanihiukkasia on jaettu tasaisesti ja upotettu osittain alustan pintaan niin, että ne on lujasti ankkuroitu ja sähköisesti yhdistetty alustaan,
(b) katalyyttisesti aktivoidut titaanihiukkaset sisältävät pienehkön määrän ruteniumia oksidimuodossa sallien hapen kehittymisen anodilla alentuneella potentiaalilla, jolla alla oleva lyijy tai lyijylejeerinki pysyy sähkökemiallisesti inaktiivisena ja toimii tällöin olennaisesti stabiilina, inerttinä virtaa johtavana tukena katalyyttisesti aktivoiduille hiukkasille.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen anodi, t u n n e t t u siitä, että sanotut hiukkaset koostuvat titaanisienestä.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen anodi, t u n n e t t u siitä, että sanotut hiukkaset sisältävät lisäksi mangaania oksidimuodossa.

4. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen anodi, t u n n e t t u siitä, että eri kokoalueilla olevia katalyyttisesti aktivoituja titaanisienihiukkasia on järjestetty alustan pinnalle.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen anodi, t u n n e t t u siitä, että pienemmät hiukkaset sisältävät suuremman määrän ruteniumia kuin suuremmat hiukkaset sanotuilla kokoalueilla.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen anodi, t u n n e t t u siitä, että sanotut aktivoidut titaanihiukkaset sisältävät lisäksi titaania oksidimuodossa.

7. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-6 mukainen anodi, t u n n e t t u siitä, että sanotut aktivoidut hiukkaset sisältävät titaania määrän, joka vastaa yli 400 g/m^2 anodialustan pintaa.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen anodi, t u n n e t t u siitä, että se sisältää lisäksi venttiilimetallin ja/tai venttiilimetallioksidin hiukkasia, edullisesti ZrO_2:a sanottujen aktivoitujen hiukkasten lisäksi.

9. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen anodin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää vaiheet, joissa:
(a) jaetaan tasaisesti lyijyä tai lyijylejeerinkiä olevan anodialustan pinnalle katalyyttisesti aktivoituja titaanisienihiukkasia, jotka sisältävät pienehkön määrän ruteniumia ja mangaania oksidimuodossa, jotka on saatu hajottamalla termisesti rutenium- ja mangaaniyhdisteitä, jotka on levitetty sanotuille titaanisienihiukkasille, ja
(b) upotetaan osittain sanotut katalyyttisesti aktivoidut hiukkaset sanotun anodialustan lyijyyn tai lyijylejeerinkiin.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suuret aktivoidut hiukkaset puristetaan ensin anodialustan pintaan ja pienet aktivoidut hiukkaset puristetaan sitten sanottuun anodialustan pintaan.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sanotut pienet hiukkaset varustetaan suuremmalla määrällä ruteniumia kuin sanotut suuret hiukkaset.

12. Patenttivaatimuksen 10 tai 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sanottujen suurten hiukkasten koko on yli 600 mikronia ja sanottujen pienempien hiukkasten koko on 300-600 mikronia.

13. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sanotut aktivoidut hiukkaset sisältävät titaania määrän, joka vastaa yli 400 g/m^2 anodialustan pintaa.

14. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että titaanioksidia muodostetaan edelleen sanotuille katalyyttisesti aktivoiduille hiukkasille hajottamalla termi-

sesti titaaniyhdistettä, joka levitetään sen jälkeen, kun ruteniumia ja mangaania on muodostettu oksidimuodossa sanotuille hiukkasille.

15. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että venttiilimetallin ja/tai venttiilimetallioksidin hiukkasia puristetaan lisäksi anodialustaan sen jälkeen, kun sanotut aktivoidut hiukkaset on osittain upotettu siihen.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että zirkoniumdioksidin hiukkasia puristetaan ja niinikään kiinnitetään anodialustaan sen jälkeen, kun sanotut katalyyttisesti aktivoidut titaanihiukkaset on osittain upotettu siihen.

17. Elektrodi, joka käsittää lyijy- tai lyijylejeerinkialustan ja katalyytin sähkökemiallisen reaktion suorittamiseksi, t u n n e t t u siitä, että katalyyttisiä hiukkasia, jotka koostuvat inertistä tulenkestoisesta oksidista, joka on aktivoitu halutulle reaktiolle tarkoitetun katalyytin avulla, on tasaisesti jaettu ja osittain upotettu sanotun alustan pinnalle niin, että ne on lujasti ankkuroitu ja sähköisesti yhdistetty alustaan niin, että haluttu sähkökemiallinen reaktio voidaan suorittaa sanotuilla katalyyttisillä hiukkasilla potentiaalilla, jolla alla oleva alustan lyijy tai lyijylejeerinki pysyy sähkökemiallisesti inaktiivisena ja toimii täten olennaisesti stabiilina, inerttinä virtaa johtavana tukena sanotuille katalyyttihiukkasille.

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että sanotut inertit tulenkestoiset oksidihiukkaset on aktivoitu katalyytin avulla, joka sisältää jalometallia.

19. Patenttivaatimuksen 17 tai 18 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että sanottu tulenkestoinen oksidi on titaanioksidi rutiilimuodossa.

20. Patenttivaatimuksen 17 mukaisen elektrodin käyttö anodina hapen kehittämiseen happamassa elektrolyytissä.

Hak.n:o

830537

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökninga

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

FI

CH

DE ** 2.652.152 (C25B 11/06)
** 2.948.565 (C25B 11/10)

DK

FR

GB

NO

SE

US 3.933.616 (C25B 11/08)

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

Käännä Vänd

EP 46 447 (C25B 11/08)
46 727 (C25B 7/02)

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Allekirjoitus