

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 763706 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 763706

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
B01K

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 27.12.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 27.12.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 30.06.1977

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

29.12.1975 US 645014

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Diamond Shamrock Corporation, 1100 Superior Avenue, Cleveland, Ohio 44114, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Schenker, Barry Alan, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Franks, Charles Richard, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Lyijydioksidielektrodit

Blydioxidelektroder

DIAMOND SHAMROCK CORPORATION, 1100 Superior Avenue, Cleveland,
Ohio, USA

Lyijydioksidielektrodit - Blydioxidelektroder

Tämä keksintö koskee yleisesti elektrodeja, jotka on tarkoitettu käytettäväksi sähkökemiallisissa prosesseissa, erityisesti elektrolyysiprosesseissa ja joissa on venttiilimetallialusta, jonka päällä on puolijohtava välikerros, joka koostuu tina- ja antimonioksidoista, ja päällikerros, joka koostuu lyijydioksidista, jolloin muodostuu huomattavasti halvempi elektrodi samalla, kun saadaan matalat kennojännitteet annetuilla virrantiheyksillä. Tarkemmin sanoen tämä patenttimäärittäminen koskee paljon parannettua elektrodia, jossa on venttiilimetallialusta, kuten titaani, jonka päällä on puolijohtava välikerros, joka koostuu tina- ja antimonioksidoista, ja joka on saatua aikaan sarjalla tina- ja antimoniyhdisteiden kerroksia, jotka on levitetty, kuivattu ja poltettu vastaaviksi oksideikseen, ja päällikerros, joka koostuu lyijydioksidista, joka on levitetty galvanomalla elektrodilla.

Sähkökemialliset valmistusmenetelmät ovat tulossa yhä tärkeämmiksi kemian teollisuudelle johtuen niiden suuremmasta ekologisesta hyväksyttävyydestä, energiansäästöpotentiaalista ja siitä seuraavista

mahdollisista kustannussäästöistä. Tämän vuoksi suuri määrä tutkimus- ja kehityssponnisteluja on sunnattu sähkökemiallisiin prosesseihin ja näiden prosessien tarvitsemiin metalliosiin. Eräs metalliosaryhmän pääelementti on itse elektrodi. Tarkoituksena on ollut saada aikaan: elektrodi, joka kestää elektrolyysikennossa olevaa syövyttävää ympäristöä; tehokas elektrodi sähkökemialliseen tuotantoon; ja elektrodikustannus, joka on kaupallisesti mahdollisella alueella. Vain harvoista materiaaleista voidaan tehokkaasti muodostaa elektrodi erityisesti käytettäväksi anodina johtuen useimpien muiden aineiden herkkyydestä voimakkaan syövyttävälle olosuhteille. Näitä materiaaleja ovat: grafiitti, nikkeli, lyijy, lyijylejeeringit, platina ja platinoitu titaani. Tämän tyyppisillä elektrodeilla on rajoitettu käyttö johtuen erilaisista haitoista, kuten: mittastabiilisuuden puutteesta; korkeasta hinnasta; kemiallisesta aktiivisuudesta; elektrolyytin saastutuksesta; katodisaostuman saastutuksesta; herkkyydestä epäpuhtauksille tai suurista hapen ylijännitteistä. Ylijännite tarkoittaa ylimääräistä sähköpotentiaalia teoreettiseen potentiaaliin verrattuna, jolla haluttu alkuaine purkautuu elektrodin pinnalta.

Elektrodien historia on täynnään esimerkkejä yrityksistä ja ehdotuksista voittaa joitakin elektrolyysikennossa olevaan elektrodiin liittyvistä ongelmista, joista yrityksistä yhdelläkään ei näytä saavutetun elektrolyysikennossa käytettäväksi tarkoitetun elektrodin toivottavia ominaisuuksia. Nykyisin esimerkiksi elektrolyysiprosessissa kenno toimii suhteellisen matalilla, alle 155 mA/cm^2 virrantiheyksillä. Ongelmana on tässä tapauksessa löytää elektrodi, jolla on monia yllä luetelluista toivottavista ominaisuuksista ja lisäksi matala puolikennojännite suuremmilla virrantiheyksillä huomattavan energiamäärän säästämiseksi sähkökemiallisessa prosessissa. Tiedetään esimerkiksi, että platina on erinomainen materiaali käytettäväksi elektrodina, jota on määrää käyttää anodina elektrolyysiprosessissa ja se tyydyttää monia yllä mainituista ominaisuuksista. Platina on kuitenkin kallista eikä sitä ole todettu sopivaksi teolliseen käyttöön tähän saakka. Hiili- ja lyijylejeerinkielektrodeja on käytetty yleisesti, mutta hiilianodilla on se haitta, että se saastuttaa suuresti elektrolyyttiä johtuen nopeasta kulumisesta ja sillä on yhä kasvava sähkövastus, joka johtaa puolikennojännitteen kasvuun. Suurempi puolikennojännite saa elektrolyysikennon kuluttamaan enemmän sähköenergiaa kuin on toivottavaa. Lyijylejeerinkianodin

haittoina on, että lyijy liukenee elektrolyyttiin ja tuloksena oleva liuennut aine saostuu katodille johtaen sen jälkeen saadun sakan puhtauden pienenemiseen, ja että hapen ylijännite tulee liian korkeaksi. Toinen lyijylejeerinkianodin haitta on, että PbO_2 muuttuu Pb_3O_4 :ksi, joka on huono johdin. Happi voi tunkeutua tämän kerroksen alle ja suomuttaa kalvon irti, mikä johtaa hiukkasten sulkeutumiseen katodille saostuneeseen kupariin. Tämä aiheuttaa kuparipäällysteen pilaantumisen, mikä on erittäin epämieluisia.

On ehdotettu, että platinaa tai muita jalometaleja levitettäisiin titaanielustalle niiden houkuttelevien sähköisten ominaisuuksien säilyttämiseksi ja valmistuskustannusten edelleen pienentämiseksi. Kuitenkin tämäkin jalometallien, kuten platinan rajoitettu käyttö, joka saattaa maksaa luokkaa n. 1300 mk/m² elektrodin pinta-alaa, on kallista eikä sen vuoksi toivottavaa teolliseen käyttöön. On myös ehdotettu, että titaanin pinnat galvanoidaisiin sähköisesti platinalla, jonka päälle levitettäisiin toinen sähköinen kerrostuma joko lyijydioksidia tai mangaanidioksidia. Anodeilla, joilla on lyijydioksidipäällyste, on se haitta, että niillä on suhteellisen korkeat hapen ylijännitteet ja molemmilla päällystetyyleillä on suuret sisäiset jännitykset, kun ne on elektrolyyttisesti saostettu, jolla on taipumus purkautua kaupallisen käytön aikana, mikä saastuttaa elektrolyytin ja katodin pinnalle saostettavan tuotteen. Näin ollen tällaisten anodien virrantiheys on rajoitettu ja näiden anodien käsittely on suoritettava äärimmäisen varovasti. Toinen kokeiltu parannus on ollut asettaa mangaanidioksidikerros titaanielustan pinnalle, joka on luonteeltaan suhteellisen huokoinen ja kasvattaa useita mangaanidioksidikerrosta yhtenäisen kerroksen aikaansaamiseksi. Tämä johtaa suhteellisen mataliin jännitteisiin, niin kauan kuin virrantiheys pysyy alle 77,5 mA/cm², mutta kun virrantiheys kasvaa lähelle 165 mA/cm² vaadittu jännite kohoaa melko nopeasti tämän tyyppisellä elektrodilla johtaen merkittävään haittaan suuremmilla virrantiheyksillä. Tämän vuoksi tähän saakka mikään näistä ehdotuksista ei ole saavuttanut paljoa kaupallista menestystä pääasiassa siksi, että haluttuja hyötysuhteita ja kustannussäästöjä ei tähän saakka ole saavutettu.

Tämän keksinnön tarkoituksena on tämän vuoksi aikaansaada elektrodi, jolla on halutut toimintaominaisuudet ja joka voidaan valmistaa hinnalla, joka on kaupallisesti mahdollisella alueella.

Toisena tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan parannettu elektrodi käytettäväksi elektrolyysikennossa, jolla on paremmat kulumisominaisuudet annetussa kennoympäristössä.

Nämä ja muut tämän keksinnön tarkoitukset yhdessä sen etujen kanssa olemassa oleviin ja alan aikaisempiin muotoihin nähden, jotka käyvät alaan perehtyneille ilmi tämän keksinnön yksityiskohtaisesta selostuksesta, joka esitetään alla, toteutetaan tässä kuvatuilla ja patenttivaatimuksissa esitetyillä parannuksilla.

On havaittu, että elektrolyysikennossa käytettäväksi tarkoitettu parannettu elektrodi voidaan valmistaa venttiilimetallialustasta, joka valitaan ryhmästä, johon kuuluvat alumiini, molybdeeni, niobi, tantaali, titaani, volframi, sirkonium ja niiden lejeeringit; venttiilimetallialustan pinnalla puolijohtava päällyste tina- ja antimoniyhdisteistä, jotka on levitetty ja konvertoitu vastaaviksi oksideikseen; ja sanotun puolijohtavan välikerroksen pinnalla päällikerros lyijyoksidista.

Parannettu elektrodi, jolla voitetaan monia näistä alan aikaisemmista haitoista, koostuu venttiilimetallialustasta, jonka päällä on puolijohtava välikerros tina- ja antimonioksideista ja päällikerros lyijyoksidista. Venttiilimetallialusta, joka muodostaa elektrodin peruskomponentin, on sähköä johtavaa materiaalia, jolla on riittävä mekaaninen lujuus toimiakseen päällysteiden tukena ja sillä tulee olla hyvä kestävyys korroosiota vastaan, kun se saatetaan alttiiksi elektrolyysikennon sisäympäristölle. Tyypillisiä venttiilimetalleja ovat alumiini, molybdeeni, niobi, titaani, volframi, sirkonium ja niiden lejeeringit. Suositeltava venttiilimetalli hinnan, saatavuuden ja sähköisten ja kemiallisten ominaisuuksien perusteella on titaani. Titaanialusta voi olla umpinaista levymateriaalia tai luonteeltaan rei'itetty, kuten venytettyä verkkomateriaalia, jolla on suuri prosentuaalinen avoin pinta-ala.

Tina- ja antimonioksidien muodostama puolijohtava välikerros on tinadioksidikerros, jota on modifioitu lisäämällä pieniä määriä sopivaa epäorgaanista materiaalia, josta käytetään yleisesti nimitystä "täyteaine". Tämän keksinnön täyteaine on antimoniyhdiste, kuten SbCl_3 , joka muodostaa oksidin, kun sitä kuumennetaan hapettavassa atmosfäärissä. Vaikka päällysteessä olevan antimonin täsmäl-

linen muoto ei ole varma, sen otaksutaan olevan läsnä Sb_2O_3 :na painolaskutarkoituksia varten. Valmisteen ovat tinadioksidin ja pie-nehkön antimonitrioksidimäärän seoksia, joissa jälkimmäistä on läsnä määrä välillä 0,1-30 paino-% laskettuna SnO_2 :n ja Sb_2O_3 :n kokonais-painosta. Antimonitrioksidin suositeltava määrä tässä keksinnössä on välillä 15-20 paino-%.

On olemassa useita menetelmiä tina- ja antimonidoksidoista koostuvan puolijohtavan välikerroksen levittämiseksi venttiilimetallialustan pinnalle. Tyypillisesti tällaiset päällysteet voidaan muodostaa puh-distamalla ensin fysikaalisesti ja/tai kemiallisesti alusta rasvan-poistolla ja peittaamalla pinta sopivassa hapossa, esim. oksaali- tai kloorivetyhapossa tai hiekkapuhaltamalla; levittämällä sitten sopi-vien termisesti hajaantuvien yhdisteiden liuos; kuivaamalla; ja kuu-mentamalla hapettavassa atmosfäärissä. Yhdisteitä, joita voidaan käyttää, ovat kaikki tinan ja antimonitäyteaineen termisesti hajaan-tuvat epäorgaaniset tai orgaaniset suolat tai esterit mukaanluettuna niiden alkoksidit, alkoksihalidit, amiinit ja kloridit. Tyypillisiä suoloja ovat: antimonipentakloridi, antimonitrikloridi, dibutyylit-nadikloridi, stannikloridi ja tinatetrakloridi. Sopivia liuottimia ovat: amyylialkoholi, benseeni, butyylialkoholi, etyylialkoholi, pentyylialkoholi, propyylialkoholi, tolueeni ja muut orgaaniset liuottimet kuin myös jotkut epäorgaaniset liuottimet kuten vesi.

Termisesti hajaantuvien yhdisteiden liuos, joka sisältää tinasuolaa ja antimonisuolaa halutuissa suhteissa, voidaan levittää venttiili-metallialustan puhtaalle pinnalle harjaamalla, kastamalla, telalla, ruiskuttamalla tai muilla sopivilla mekaanisilla tai kemiallisilla menetelmillä. Päällyste kuivataan sitten kuumentamalla suunnilleen $100-200^\circ\text{C}$:ssa liuottimen haihduttamiseksi. Tätä päällystettä polte-taan sitten korkeammassa lämpötilassa kuten $250-800^\circ\text{C}$:ssa hapettavas-sa atmosfäärissä tina- ja antimoniyhdisteiden muuttamiseksi niiden vastaaviksi oksideiksi. Tämä menettely toistetaan sitten niin monta kertaa kuin on tarpeen halutun päällystepaksuuden tai -painon saa-vuttamiseksi, joka on asianmukainen kulloinkin valmistettavalle elektrodille. Umpinaiselle titaanilevymateriaalille haluttu paksuus voidaan yleensä saada levittämällä 2-6 kerrosta tina- ja antimoni-yhdisteitä. Vaihtoehtoisesti haluttu puolijohtavan välikerroksen paksuus voidaan kasvattaa levittämällä useita kerroksia kuivaten levitysten välillä ja polttamalla sitten elektrodia tina- ja antimo-

niyhdisteiden kovertoimiseksi niiden vastaaviksi oksideiksi vain kerran kerrostusvaiheiden sarjan lopussa. Tämä menetelmä vähentää tinan ja antimonin häiviöitä, jotka johtuvat yhdisteiden haihtumisesta polttovaiheessa.

Tämän puolijohtavan välikerroksen pinnalla on elektrodin päällikerros, joka on tehty lyijydioksidista ja joka voidaan levittää useilla menetelmillä, kuten kastamalla, elektrolyyttisesti tai ruiskuttamalla. Päällikerros voidaan kerrostaa samalla tavoin kuin puolijohtava välikerros kasvattamalla kullekin elektrodille haluttu prosentuaalinen paksuus tai paino. Suositeltava menetelmä lyijydioksidin levittämiseksi on galvanoida lyijydioksidia suoraan päällystetylle elektrodille kylvystä, joka sisältää $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$:a. Näin on erityisesti silloin, kun kyse on rei'itetyistä alustoista, jotka on tehty titaaniverkosta, sillä galvanointiprosessi takaa koko pinnan täydellisen ja tasaisen peiton, jota muilla menetelmillä ei voitaisi saavuttaa niin helposti.

On myös todettu, että annetulle elektrodille voidaan saavuttaa pitemmät eliniät kiillottamalla elektrodin pinta sen jälkeen, kun puolijohtava välikerros on levitetty, metallilankaharjalla tms. juuri ennen kuin tälle pinnalle galvanoidaan lyijydioksidipäällikerros.

Pääkäytön tämän tyyppiselle elektrodille odotetaan olevan metallien elektrodisaostuksessa metallisuolojen vesiliuoksia, kuten antimonin, kadmiumin, kromin, koboltin, kuparin, galliumin, indiumin, mangaanin, nikkelin, talliumin, tinan tai sinkin elektrolyysissä. Muita mahdollisia käyttöjä ovat merenkulkulaitteistojen katodinen suojaus, sähköenergian sähkökemiallinen tuotanto, veden ja muiden vesiliuosten elektrolyysi, elektrolyyttinen puhdistus tai peittäus, metallijauheiden elektrolyyttinen valmistus, sähköorgaaninen synteesi ja galvanointi. Kaksi muuta erikoisprosessia, joissa tällaista elektrodia saatettaisiin käyttää, olisivat kloorin ja hypokloriitin valmistus.

Jotta alaan perehtyneet ymmärtäisivät helpommin tätä keksintöä ja tiettyjä suositeltavia näkökohtia, joiden avulla se voidaan toteuttaa, esitetään seuraavat tyypilliset esimerkit.

Esimerkki 1

Valmistettiin liuos puolijohtavaa välikerrosta varten sekoittamalla keskenään 30 ml butyylialkoholia, 5 ml kloorivetyhappoa (HCl), 3,2 g antimonitrikloridia (SbCl_3) ja 15,1 ml stannikloridin pentahydraattia ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Suikale puhdasta titaanilevyä upotettiin kuumaan HCl:yn 1/2 tunniksi pinnan peittaamiseksi. Se pestiin sitten vedellä ja kuivattiin. Titaani päällystettiin sitten kahdesti harjaamalla yllä kuvatulla liuoksella. Levyn pintaa kuivattiin kymmene minuuttia uunissa 140°C :ssa jokaisen kerroksen levityksen jälkeen. Titaania poltettiin sitten 500°C :ssa 7 ± 1 minuuttia. Näin valmistetun puolijohtavan välikerroksen teoreettinen koostumus oli 81,7 % SnO_2 :a ja 18,3 % antimonioksideja (laskettuna Sb_2O_3 :na). Suikaletta kiillotettiin sitten metallilankaharjalla, kunnes saatiin erittäin kiiltävä musta pinta. Puolijohtavan välikerroksen paino oli n. 6 g/m^2 . $25,8 \text{ cm}^2$:n alue tästä titaanilevystä päällystettiin sitten lyijydioksidikerroksella galvanoidulla 20 minuuttia huoneenlämpötilassa virrantiheydellä $46,5 \text{ mA/cm}^2$ natriumplumbaattigalvanointiliuoksessa, joka sisälsi NaOH:a (80 g/l) ja PbO:a (30 g/l).

Elektrodi asennettiin ja testattiin anodin kennossa, joka sisälsi natriumkloridiliuosta (280 g NaCl litrassa), jota pidettiin n. 75°C :n lämpötilassa. Koe suoritettiin muuttumattomilla virrantiheyksillä 155 ja 465 mA/cm^2 mikä johti puolikennopotentiaaleihin 1,36 ja 1,44 V samassa järjestyksessä tälle anodille. Elektrodia testattiin sitten virrantiheydellä 465 mA/cm^2 6 1/2 tuntia kennossa, joka sisälsi rikkihappoa (50 g väkevää H_2SO_4 :a litrassa) 50°C :ssa. Koetta jatkettiin vielä 40 1/2 tuntia sen jälkeen, kun virrantiheys oli nostettu 775 mA/cm^2 ja sitten vielä 80 tuntia sen jälkeen, kun H_2SO_4 -väkevyys oli nostettu 98 g/l:an. Tämän 127 h kokeen lopussa elektrodi oli yhä aktiivinen.

Esimerkki 2

Valmistettiin kaksi elektrodia esimerkissä 1 kuvatulla menetelmällä paitsi, että toista elektrodia ei kiillotettu ennen lyijydioksidin levittämistä. Lyijydioksidin paino oli n. 192 g/m^2 kiillottamatta ja 185 g/m^2 kiillotettuna.

Elektrodit testattiin esimerkissä 1 kuvatulla menetelmällä. Virrantiheyksillä 3,9, 35 ja 66 mA/cm^2 kiillottamattoman elektrodin potentiaalit olivat 1,70, 1,84 ja 1,88 V samassa järjestyksessä ja

kiillotetun elektrodin potentiaalit olivat 1,66, 1,77 ja 1,795 V samassa järjestyksessä.

Esimerkki 3

Valmistettiin elektrodi esimerkissä 1 kuvatulla menetelmällä, paitsi, että mitään lyijydioksidikerrosta ei levitetty. Elektrodi sisälsi ainoastaan 5 kaksoiskerrosta puolijohtavaa välikerrosta.

Elektrodi testattiin virrantiheydellä 465 mA/cm^2 kennossa, joka sisälsi laimeaa rikkihappoa (25 g väkevää H_2SO_4 litrassa), jota pidettiin 50°C :n lämpötilassa. Vaadittiin 4 minuutin koeaika 100 prosentin kasvun saamiseen lähtöjännitteeseen. Tämän kokeen vertailu on hyvin epäedullinen esimerkin 1 kokeeseen, jossa lyijydioksidi-anodin hyödyllinen elinikä oli 127 tuntia väkevämmässä rikkihappoliuoksessa.

Esimerkki 4

Suikale puhdasta titaanilevyä peitattiin HCl :llä ja päällystettiin sitten viidellä kaksoiskerroksella puolijohtavia välikerrosyhdisteitä käyttäen esimerkissä 1 kuvattua menetelmää modifioituna kuitenkin kuivaamalla jokaista kerrosta 4 minuuttia 125°C :ssa ja polttamalla 7 minuuttia 500°C :ssa.

Elektrodi päällystettiin sitten galvanoimalla virrantiheydellä $46,5 \text{ mA/cm}^2$ 20 minuuttia 43°C :ssa kylvyssä, joka sisälsi $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (350 g/l) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4 g/l) ja Triton X-305-valmistetta (1 g/l) ja käyttäen kuparikatodia.

Elektrodi testattiin kennossa, joka sisälsi laimeaa rikkihappoa (150 g väkevää H_2SO_4 litrassa), jota pidettiin 75°C :ssa. Potentiaalit 1,96, 1,99 ja 204 V havaittiin virrantiheyksillä 77,5, 155 ja 465 mA/cm^2 samassa järjestyksessä. Kun tätä elektrodia testattiin virrantiheydellä 775 mA/cm^2 H_2SO_4 :ssa (150 g/l), todettiin 175 tunnin elinikä.

Esimerkki 5

Suikale puhdasta titaanilevyä peitattiin HCl :llä ja päällystettiin puolijohtavilla välikerrosyhdisteillä esimerkissä 4 kuvatulla menetelmässä. Suikaletta galvanoitiin sitten virrantiheydellä $46,5 \text{ mA/cm}^2$ 10 minuuttia 43°C :ssa kylvyssä, joka sisälsi $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (350 g/l),

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (8 g/l) ja Triton X-305-valmistetta (1 g/l) ja käyttäen kuparikatodia.

Elektrodi testattiin esimerkissä 4 kuvatulla tavalla. Potentiaalit 1,95, 1,99 ja 2,04 V havaittiin virrantiheyksillä 77,5, 155 ja 465 mA/cm^2 samassa järjestyksessä. Tämän elektrodin elinikä oli 181 tuntia, kun sitä testattiin virrantiheydellä 775 mA/cm^2 H_2SO_4 :ssa (150 g/l).

Esimerkki 6

Valmistettiin alkoksitinaliuos keittämällä refluksointiolosuhteissa 12 tuntia seosta, jossa oli 216,8 g vedetöntä stannikloridia, 795 g n-amyylialkoholia ja 5,8 g vettä. 11,6 grammaa yllä olevaa liuosta lisättiin ja liuotettiin 0,25 g antimonitrikloridia.

Kolme suikaletta puhdasta titaani levyä peitattiin HCl :llä ja päällystettiin viidellä kaksoiskerroksella puolijohtavia välikerrosyhdisteitä yllä kuvatulla tavalla.

Nämä suikaleet asetettiin esimerkissä 1 kuvattuun natriumplumbaattiliuokseen ja galvanoiditiin virrantiheydellä 11,6 mA/cm^2 30 minuuttia (suikaleet n:o 1 ja 2) tai 60 minuuttia (suikale n:o 3).

Elinikäkokeet näille suikaleille tehtiin esimerkissä 4 kuvatulla menetelmällä. Havaitut eliniät suikaleilla n:o 1, 2 ja 3 olivat samassa järjestyksessä 110, 118 ja 110 tuntia.

Näin ollen edellä olevasta suositeltavan toteutusmuodon kuvauksesta pitäisi käydä ilmi, että tässä kuvattu elektrodivalmiste toteuttaa keksinnön tarkoitukset ja ratkaisee tällaisiin elektrodivalmisteisiin liittyvät ongelmat, jotka valmisteet on tarkoitettu käytettäväksi elektrolyysikennoissa sähkökemialliseen tuotantoon.

Patenttivaatimukset

1. Elektrolyysiprosesseissa käytettäväksi tarkoitettu elektrodi, joka käsittää venttiilimetallialustan, joka on valittu ryhmästä johon kuuluvat alumiini, molybdeeni, niobi, tantaali, titaani, volframi, sirkonium ja niiden lejeeringit, sekä venttiilimetallialustan pinnalla puolijohtavan kerroksen, t u n n e t t u siitä, että puolijohtava kerros koostuu tinadioksidista/antimonioksidista ja että puolijohtavan välikerroksen pinnalla on päällikerros, joka koostuu lyijydioksidista.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että sanottu venttiilimetallialusta on titaani.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että puolijohtavassa välikerroksessa on välillä 0,1-30 paino-% antimoniyhdisteitä.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että puolijohtavassa välikerroksessa on antimoniyhdisteitä suositeltavalla alueella 15-20 paino-% oleva määrä.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että lyijydioksidin muodostaman päällikerroksen paino on välillä 100-300 g/m² elektrodin pinta-alaa kohti.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että tina- ja antimoniyhdisteiden muodostaman puolijohtavan välikerroksen paino on välillä 6-30 g/m² elektrodin pinta-alaa kohti.
7. Menetelmä elektrolyysiprosessissa käytettäväksi tarkoitettun patenttivaatimuksen 1 mukaisen elektrodin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää vaiheet, joissa valitaan venttiilimetallialusta ryhmästä, johon

kuuluvat alumiini, molybdeeni, niobi, tantaali, titaani, volframi, sirkonium tai niiden lejeeringit, levitetään venttiilimetallialustan pinnalle puolijohtava välikerros, joka koostuu tinan ja antimonin termisesti hajaantuvista yhdisteistä, jotka sisältävät 0,1-30 paino-% antimoniyhdisteitä, kuivataan puolijohtava välikerros, poltetaan puolijohtava välikerros hapettavassa atmosfäärissä korotussa lämpötilassa tina- ja antimoniyhdisteiden muuttamiseksi niiden vastaaviksi oksideiksi, ja levitetään puolijohtavan välikerroksen pinnalle päällikerros, joka koostuu lyijydioksidista.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että sanottu puolijohtava välikerros levitetään sarjana kerroksia, joista jokainen kuivataan ennen seuraavan kerroksen levitystä ja poltetaan peräkkäisten levitysten päätyttyä niiden vastaaviksi oksideiksi.

9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että lyijydioksidin muodostama päällikerros levitetään galvanomalla lyijydioksidia puolijohtavan välikerroksen pinnalle.

10. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että lyijydioksidin muodostama päällikerros levitetään galvanomalla kylvyssä, joka sisältää lyijynitraattia, kunnes ulkokerroksen paksuus on välillä 100-300 g/m² elektrodin pintaa.

11. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, tunnetaan siitä, että se käsittää lisävaiheen, jossa kiillotetaan puolijohtavan välikerroksen pinta ennen päällikerroksen galvanointia sen päälle.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

3513/63 (C25B11/04)

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

Suomi - Finland P 47875 (C01g21/08)

Iso-Britannia - Storbritannien

Norja - Norge

Ranska - Frankrike

Ruotsi - Sverige K 405.868 (C25B11/10)

Saksa - BRD - Tyskland

Sveitsi - Schweiz

Tanska - Danmark

USA P 3.882.002 (C01d1/06)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

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

11.7.82

Peter J. Bayk

Allekirjoitus