

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 925636 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 925636

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C25B 11/06

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 11.12.1992

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 11.12.1992

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 14.06.1993

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

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

13.12.1991 GB 9126534 13.12.1991 GB 9126536

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Ineos Chlor Limited, The Heath, Runcorn, Cheshire WA7 4QG, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Paul, Eric, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 •Hayes, Paul Michael, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

3 •Mockford, Mary Jane, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

4 •Rourke, Frank, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Elektrolyysikennossa käytettävä katodi

Katod för användning i en elektrolytisk cell

Elektrolyysikennossa käytettävä katodi

Tämä keksintö koskee elektrolyysikennossa käytettävää katodia ja erityisesti katodia, jolla on pieni vedyn
5 ylijännite, kun sitä käytetään veden tai vesiliuosten, esim. alkalimetallikloridin vesiliuosten elektrolyysissä.

Jännite, jolla liuos voidaan elektrolysoida annettulla virrantiheydellä, muodostuu lukuisista piirteistä, nimittäin teoreettisesta elektrolysointijännitteestä, anodin ja katodin ylijännitteestä, elektrolysoitavan liuoksen
10 vastuksesta, anodin ja katodin välille mahdollisesti sijoitetun diafragman tai membraanin vastuksesta ja metallijohtimien vastuksesta ja niiden kosketusvastuksista ja nämä piirteet vaikuttavat siihen.

Koska elektrolyysikustannukset ovat verrannolliset jännitteeseen, jossa elektrolyysi suoritetaan ja ottaen huomioon sähköenergian korkean hinnan, on toivottavaa alentaa jännite, jolla liuos elektrolysoidaan, mahdollisimman alhaiseen arvoon. Veden tai vesiliuosten elektrolyysissä on olemassa huomattava liikkumatila tällaisen
20 elektrolyysijännitteen alentamisen saavuttamiseen pienentämällä vedyn ylijännitettä katodilla.

Aikaisemmin on tehty monia ehdotuksia keinoista saavuttaa tällainen vedyn ylijännitteen pienennys.

Tiedetään esimerkiksi, että vedyn ylijännitettä katodilla voidaan alentaa suurentamalla katodin pinta-alaa
25 esim. syövyttämällä katodin pintaa hapossa tai hiekkapuhaltamalla katodin pintaa tai päällystämällä katodin pinta metallien seoksella, esim. nikkelin ja alumiinin seoksella ja uuttamalla yksi metalleista, esim. alumiini pinnoitteesta.
30

Muissa menetelmissä alhaisen vedyn ylijännitteen katodin saamiseksi, joita on kuvattu, päällystetään katodin pinta sähkökatalyyttisesti aktiivisella materiaalilla, joka sisältää platinaryhmän metallia ja/tai sen oksidia.
35

Esimerkkejä näistä aikaisemmista selostuksista ovat seuraavat.

US-patentissa 4 100 049 selostetaan katodia, joka käsittää rautaa, nikkeliä, kobolttia tai niiden lejeerink-
 5 kejä olevan alustan ja pinnoitteen, joka on jalometallioksidin, erityisesti palladiumoksidien ja venttiilimetallioksidin, erityisesti sirkoniumoksidin seosta.

GB-patentissa 1 511 719 selostetaan katodia, joka käsittää metallialustan, joka voi olla rautametallia, kuparia tai nikkeliä, kobolttia olevan pinnoitteen ja rutenista koostuvan lisäpinnoitteen.
 10

JP-patentissa 54 090 080 selostetaan rautakatodin esikäsittelyä perkloorihapolla, mitä seuraa katodin sint-rauspääällystys katodiaktiivisilla aineilla, jotka voivat
 15 olla ruteniumia, iridiumia, rautaa tai nikkeliä metallin tai metallin yhdisteen muodossa.

JP-patentissa 54 110 983 selostetaan katodia, joka voi olla hiiliterästä, nikkeliä tai nikkelilejeerinkiä, ja pinnoitetta, joka on nikkeliä tai nikkelilejeerinkihiuk-
 20 kasten ja katodiaktivaattorin dispersiota, joka aktivaattori sisältää yhtä tai useampia platina-, rutenium-, iridium-, rodium-, palladium- tai osmiummetallista tai -oksidista.

JP-patentissa 53 010 036 selostetaan katodia, jonka pohja on venttiilimetallia ja pinnoite vähintään yhden platinaryhmän metallin ja venttiilimetallin lejeerinkiä ja valinnaisesti pintapääällyste vähintään yhtä platinaryhmän metallia.
 25

EP-patentissa 0 129 374 kuvataan katodia, joka käsittää metallisen alustan ja pinnoitteen, jossa on vähintään yksi ulkokerros, joka on vähintään yhden platinaryhmän metallin ja vähintään yhden platinaryhmän metallioksidin seosta, jossa platinaryhmän metalli seoksessa platinaryhmän metallioksidin kanssa muodostaa 2 - 30 paino-%
 30 seoksesta.
 35

Tämä keksintö koskee katodia, joka on tarkoitettu käytettäväksi elektrolyysikennossa, jolla on alhainen vedyn ylijännite, kun sitä käytetään veden tai vesiliuosten elektrolyysissä, ja jonka tehokkuus ei riipu pinnoitteen läsnäolosta, joka sisältää platinaryhmän metallia tai sen oksidia, jotka metallit ja oksidit ovat suhteellisen kalliita.

Lisäksi on yllättäen havaittu, että kun väliaikainen pinnoite levitetään ilmaplasmaruiskutuksella ympäristön paineessa (jäljempänä käytetään mukavuussyistä nimitystä "APS") ja tilapäisellä pinnoitteella päällystettyä elektrodia kuumennetaan ei-hapettavassa atmosfäärissä, voidaan valmistaa katodi, joka toimii alhaisella vedyn ylijännitteellä pitkän ajanjakson, vähintään noin 12 kuukautta (jäljempänä käytetään mukavuussyistä nimitystä "kestävä elektrodi"). Tällaiset kestävät elektrodit kestävätkin myös niin kutsutun "kennon oikosulkuseisauksen" vaikutuksia, ts. kennon oikosulkuseisauksella on vain vähäinen haitallinen vaikutus vedyn ylijännitteeseen.

On hyvin tunnettua, että kennon oikosulkuseisaus ja "irtikytkeä" johtavat erikseen katodien korroosioon, kuten on kuvattu esimerkiksi EP-patenteissa 0 222 911 ja 0 413 480 samassa järjestyksessä. EP-patentissa 0 413 480 on ehdotettu, että metallisen titaanin ja/tai sirkoniumin liittäminen pinnoitteeseen vähentäisi tällaista korroosiota ja EP-patentissa 0 405 559 on ehdotettu, että nikkeli-Misch-metallin liittäminen stabiloisi Raney-nikkelipinnoitteen korroosiota vastaan.

Tämän keksinnön ensimmäinen kohta kohdistuu elektrodiiin, joka soveltuu käytettäväksi katodina elektrolyysikennossa, joka elektrodi käsittää metallialustan ja sen päällä olevan pinnoitteen, jossa on ainakin yksi ulkokerros, joka sisältää seriumoksidia ja vähintään yhtä epäjaloa ryhmän 8 metallia. Elektrodista käytetään jäljempänä nimitystä katodi.

Tämän keksinnön ensimmäisen kohdan mukaisessa elektrodissa seriumoksidi muodostaa vähintään 10 % ja edullisesti vähintään 20 % pinnoitteesta röntgensäde-diffraktiolla määritettynä.

- 5 Ei suljeta pois mahdollisuutta, että pinnoitteessa voi olla läsnä pieni määrä, esimerkiksi alle 10 %, röntgensädediffraktiolla määritettynä epäjalon ryhmän 8 metallin oksidia, esim. NiO:a.

- 10 Tämän keksinnön ensimmäisen kohdan mukainen elektrodi voidaan valmistaa prosessilla, joka käsittää seriumin ja nikkelin sekametalliyhdisteen plasmaruiskutusvaiheen, edullisesti ilmaplasmaruiskutustekniikalla.

- 15 Tämän keksinnön toinen kohta kohdistuu menetelmään tämän keksinnön ensimmäisessä kohdassa määritellyn elektrodin valmistamiseksi, joka menetelmä käsittää vaiheet, joissa (A) levitetään väliaikainen pinnoite metallialustalle APS-tekniikalla ja (B) kuumennetaan väliaikaisen pinnoitteen sisältävää elektrodia ei-hapettavassa atmosfäärissä.

- 20 Ei kuitenkaan suljeta pois mahdollisuutta, että tämän keksinnön ensimmäisen kohdan mukainen elektrodi voidaan valmistaa (a) seriumin ja vähintään yhden epäjalon ryhmän 8 metallin sekayhdisteen APS-käsittelyllä alustalle suoraan tai (b) lämpökäsittelemällä tunnettuja sekametallipinnoitteita tai (c) ruiskuttamalla termisesti seriumoksidin ja nikkelinseosta.

- 25 Tämän keksinnön lisäkohta kohdistuu elektrodiin, joka on tarkoitettu käytettäväksi katodina elektrolyysikennossa, ja joka elektrodi käsittää metallialustan ja sen pinnalla olevan pinnoitteen, jossa ainakin yksi ulkokerros on valmistettu prosessilla, joka käsittää seriumin ja nikkelin sekametalliyhdisteen APS-vaiheen ja lisävaiheen, jossa kuumennetaan väliaikaisen pinnoitteen sisältävää elektrodia ei-hapettavassa atmosfäärissä.
- 30

Esimerkkeinä ei-hapettavista atmosfääreistä voidaan mainita mm. tyhjä, pelkistävä kaasu, esim. vety tai edullisesti inertti kaasu, esim. argon tai niiden seokset, esim. kuumennus argonissa ja sen jälkeen tyhjäkäsittely korkeassa lämpötilassa.

Tämän keksinnön mukaisen prosessin vaiheessa A valmistettu tilapäinen pinnoite sisältää röntgensädediffraktiolla määritettynä tyypillisesti noin 10 % sekametalliyhdistettä, esim. $CeNi_x$, jossa x:llä on jäljempänä sille kuvattu merkitys. On havaittu, että elektrodeilla, jotka sisältävät tällaisen tilapäispinnoitteen, on usein alhainen vedyn ylijännite.

Lisäksi on havaittu, että alhaisen vedyn ylijännitteen elektrodeja voidaan valmistaa seriumin ja nikkelin sekametalliyhdisteen pienpaineplasmaruiskutuksella (jäljempänä käytetään mukavuussyistä nimitystä "LPPS"). LPPS-tekniikalla valmistetut pinnoitteet pyrkivät sisältämään seriumoksidia, epäjaloa ryhmän 8 metalleja, edullisesti nikkeliä ja vähintään 20 % röntgensädediffraktiolla määritettynä Ce:n ja epäjalon ryhmän 8 metallin sekametalliyhdistettä, esim. $CeNi_x$.

Ei suljeta pois mahdollisuutta, että väliaikaispinnoite tämän keksinnön ensimmäisen kohdan mukaisen elektrodin valmistuksessa voidaan valmistaa vaihtoehtoisella sularuiskutusprosessilla, esim. pienpaineplasmaruiskutuksella; tai poltolla, esim. ruiskutuspoltoilla; tai komposiittigalvanoinnilla esim. Watts-kylvyssä, joka on kuumennettu vähintään 300 °C:seen.

Väliaikaispinnoite sisältää seriumoksidia, epäjaloa ryhmän 8 metalleja ja sen oksidia ja seriumin ja epäjalon ryhmän 8 metallin sekametalliyhdistettä.

On tiedossa tiettyjä aikaisempia paljastuksia, joissa sekametalliyhdisteiden käyttöä alhaisen vedyn ylijännitteen katodin pinnoitteena on kuvattu.

Viitteessä Doklady Akad Nauk SSSR 1984, vol 276 nro 6, sivut 1424 - 1426, kuvataan sellaisen elektrodin sähkökemiallisten ominaisuuksien tutkimusta, joka on kupari- tai nikkeli-verkko, johon on puristettu sekametalliyhdisteen LaNi_5 , CeCo_3 tai CeNi_3 ja fluoripolymeerin seosta ja käsitelty sitä termisesti tyhjiössä. Tämän keksinnön elektrodin ei vaadi fluoripolymeerisideaineen käyttöä sekametalliyhdistettävä varten. Lisäksi kirjallisuusviitteen elektrodien sähkökemiallisten ominaisuuksien sanotaan olevan verrannollisia elektrodimateriaaliin kokonaisuutena, sillä niihin vaikuttavat sideaineen ominaisuudet ja sen määrät.

Symposiumin Electrochemical Engineering in the Chlor-alkali and Chlorate Industries, The Electrochemical Society 1988 julkaisussa sivuilla 184 - 194 kuvataan pinnoitetun elektrodin käyttöä, jossa pinnoite sisältää LaNi_5 ja ei-elektroaktiivista sideainetta tai sintrattua hiukkasmaista LaNi_5 :a tai hiukkasmaisen LaNi_5 :n ja Ni-pulverin sintrattua seosta.

Julkaisussa Journal of Applied Electrochemistry vol 14, 1984, sivut 107 - 115 kuvataan katodia, joka on tarkoitettu käytettäväksi kloori-alkalielektrolyysikennossa, jossa katodi käsittää teräs- tai nikkeli-alustan ja alustan pinnalla plasmaruiskutetun nikkeli-pinnoitteen.

Julkaistussa EP-patenttihakemuksessa nro 0 089 141 kuvataan katodia, joka sisältää AB_n -materiaalin hydrattua lajia AB_5 -faasi mukaan luettuna, jossa A on harvinainen maametalli tai kalsium tai kaksi tai useampia näistä alkuaineista, joista yhteensä korkeintaan 0,2 atomia voi olla korvattu atomi atomilta toisella tai molemmilla sirkoniu- mista ja toriumista, ja B on nikkeli tai koboltti tai molemmat, joista yhteensä korkeintaan 1,5 atomia voi olla korvattu atomi atomilta yhdellä tai useammalla kuparista, alumiinista, tinasta, raudasta ja kromista, ja AB_n -materiaalin hiukkasten ollessa kooltaan korkeintaan 20 μm ja

sidottu metallisella tai sähköä johtavalla muovisideaineella.

Tämän keksinnön katodi sisältää metallialustan. Alusta voi olla rautametallia tai kalvon muodostavaa metallia, esim. titaania. On kuitenkin edullista, että katodin alusta on tehty nikkelistä tai nikkelilejeeringistä tai muusta materiaalista, jonka ulkopinta on nikkeliä tai nikkelilejeerinkiä. Katodi voi esimerkiksi sisältää muuta metallia, esim. terästä tai kuparia olevan sydämen ja nikkeliä tai nikkelilejeerinkiä olevan ulkopinnan. Alusta, joka koostuu nikkelistä tai nikkelilejeeringistä, on edullinen tällaisen alustan korroosionkeston vuoksi elektrolyysikennossa, jossa elektrolysoidaan alkalikloridin vesiliuosta ja tämän keksinnön katodien pitkäaikaisen alhaisen vedyn ylijännitesuorituskyvyn vuoksi, jotka katodit sisältävät nikkeliä tai nikkelilejeerinkiä olevan alustan.

Katodin alustalla voi olla mikä tahansa edullinen rakenne. Se voi olla esimerkiksi laatan muodossa, joka voi olla reikäinen, esim. katodi voi olla rei'itetty laatta, tai se voi olla paisutetun metallin muodossa tai se voi olla kudottu tai ei-kudottu. Katodi ei välttämättä ole laatan muodossa. Niinpä se voi olla lukuisten niin kutsuttujen katodipuikkojen muodossa, joiden väliin elektrolyysikennon anodi voi olla asetettu.

Koska valmistuksessa on avuksi katodi, joka toimii alhaisella vedyn ylijännitteellä, on toivottavaa, että alustalla on suuri pinta-ala. Tällainen suuri pinta-ala voidaan saavuttaa karhentamalla alustan pinta esimerkiksi syövyttämällä pinta kemiallisesti ja/tai hiekkapuhaltamalla pinta.

Tämän keksinnön ensimmäisen kohdan mukaisessa elektrodissa oleva määriteltä pinnoite voidaan levittää suoraan alustan pinnalle. Ei kuitenkaan suljeta pois mahdollisuutta, että määriteltä pinnoite voidaan levittää toista materiaalia olevalle välipinnoitteelle, joka on alustan

pinnalla. Tällainen välipinnoite voi olla esimerkiksi huokoinen nikkeli-pinnoite. Tätä keksintöä kuvataan kuitenkin jäljempänä viitaten katodiin, jossa tällaista välipinnoitetta ei ole läsnä.

- 5 Sekametalliyhdisteen, joka on määrä ilmaplasmaruiskuttaa tämän keksinnön toisen kohdan mukaisessa prosessissa, on sisällettävä seriumia. Ei kuitenkaan suljeta pois mahdollisuutta, että se voi sisältää yhtä tai useampia muita lantanidisarjan metalleja, esim. itse lantania, ts.
- 10 osa seriumista voi olla korvattu yhdellä tai useammilla muilla lantanidimetalleilla. Kuitenkin, kun tällaista muuta lantanidisarjan metallia on läsnä sekametalliyhdisteessä, sen tulisi muodostaa alle 2 paino-% sekametalliyhdisteestä ja seriumia tulisi olla läsnä pääosa lantanidisarjan kokonaismetallista serium mukaan luettuna.

- 15 Sekametalliyhdiste, jota on määrä ilmaplasmaruiskuttaa, sisältää vähintään yhtä epäjaloa ryhmän 8 metalleja, ts. vähintään yhtä raudasta, koboltista ja nikkelistä. Sekametalliyhdisteet, jotka sisältävät kobolttia ja/
- 20 tai nikkeliä, erityisesti nikkeliä, ovat etusijalla.

Sekametalliyhdiste voi sisältää yhtä tai useampia metalleja seriumin ja epäjalojen ryhmän 8 metallien lisäksi, mutta jos tällaisia muita materiaaleja on läsnä, niitä on yleensä läsnä korkeintaan 2 %:n määrä.

- 25 Sekametalliyhdisteellä voi olla empiirinen kaava CeM_x , jossa M on vähintään yksi epäjalo ryhmän 8 metalli, x on välillä noin 1 - 5, ja jossa osa seriumista voi olla korvattu yhdellä tai useammilla muilla edellä kuvatuilla lantanidimetalleilla.

- 30 Plasmaruiskutukseen käytetty koostumus voi olla puhdas sekametalliyhdiste, esim. $CeNi_3$, tai sekametalliyhdisteiden, esim. $CeNi_{3:n}$ ja $Ce_2Ni_{7:n}$ seos tai metallipulverin, edullisesti Ni:n ja sekametalliyhdisteen, esim. $Ce_2Ni_{7:n}$ perusteellinen seos tarkoituksena muodostaa esim.

kuvitellusti CeNi_{22} tai serium/nikkelilejeerinki, joka sisältää CeNi_x -faaseja, joissa x on 1 - 5.

Tyypillisesti Ce:n pitoisuus plasmaruiskupistooliin syötetyssä sekametalliyhdisteessä on korkeintaan noin 50 paino-% ja usein on edullista, ettei se ole alle noin 10 paino-%.

Komponentin suhteelliset määrät ulkokerroksessa voidaan määrittää pinnoitteen röntgensädediffraktioanalyysin piikistä käyttäen yhtälöä

10 Komponentin Y Y:n korkeimman intensiteetin diffrak-
suhteellinen määrä = tiopiikin korkeus
kaikkien komponenttien korkeimman
intensiteetin diffraktiopiikkien
15 korkeuksien summa

Voidaan arvioida, että amorfista materiaalia ja/tai pieniä määriä seriumin kiinteää liuosta nikkelissä, joka ei ole havaittavissa röntgensädediffraktioanalyysillä, voi olla läsnä pinnoitteissa.

Tätä keksintöä kuvataan tarkemmin viitaten liitteessä olevaan piirrokseseen. Piirros esittää seriumoksidia, nikkeliä ja nikkelioksidia sisältävän elektrodipinnoitteen röntgensädediffraktiokuviota.

25 Tämän keksinnön prosessin vaiheessa A valmistettu
väliaikainen pinnoite sisältää metallien oksideja ja ryh-
män 8 metalleja. Tyypillisesti korkeintaan noin 10 % rönt-
gensädediffraktiolla määritettynä sekametalliyhdistettä
voi olla läsnä väliaikaisissa pinnoitteissa. Sekametal-
30 yhdisteen määrä pinnoitteessa pienenee kuumennettaessa
vaiheessa B, kuten röntgensädediffraktioanalyysi osoittaa.

Tämän keksinnön prosessin vaiheessa B käytettävä tarkka lämpötila riippuu ainakin jossain määrin siitä tarkasta menetelmästä, jolla pinnoite valmistetaan, kuten jäljempänä selostetaan.

Pinnoitettu elektrodi voidaan valmistaa levittämäl-
lä suoraan sekametalliyhdisteen hiukkasia metallialustal-
le. Itse sekametalliyhdisteen hiukkaset voidaan valmistaa
alalla tunnetuin menetelmin. Esimerkiksi vaadittujen me-
tallien seos suhteissa, jotka tarvitaan sekametalliyhdis-
teen valmistukseen, voidaan sulattaa ja sula seos voidaan
5 sitten jauhaa ja jäähdyttää nopeasti sekametalliyhdisteen
lukuisten pienten hiukkasten muodostamiseksi. Ruiskutus-
pistooliin panostettavien hiukkasten koko on tyypillisesti
10 välillä 0,1 - 250 μm , vaikka hiukkasia, joiden koko on tä-
män alueen ulkopuolella, voidaan käyttää, edullisesti 10 -
106 ja vielä edullisemmin 45 - 90 μm .

Lämpötila, johon hiukkaset kuumennetaan tämän keksin-
nön toisen kohdan prosessin plasmaruiskutusvaiheessa,
15 voi olla useita tuhansia celsiusasteita. Yleensä plasma-
ruiskutuspistoolin ulostuloteho voi olla välillä 20 -
55 kW.

Tämän keksinnön ensimmäisen kohdan mukaisessa
(kestävässä) elektrodissa olevan pinnoitteen mekaaniset
20 ominaisuudet ja kemiallis/fysikaalinen koostumus riippuvat
vaiheessa B käytetyn ajan pituudesta, kuumennusnopeudesta
ja lämpötilasta. Sitä on edullista kuumentaa alle 8 tun-
tia, edullisemmin yli 1 tunti. Lämpötila, johon se kuumen-
netaan, on edullisesti yli 300 °C ja alle 1 000 °C ja
25 edullisemmin noin 500 °C. Tyypillinen kuumennusnopeus on
välillä 1 - 50 °C/min ja edullisesti välillä 10 - 20 °C/
min.

Sekametalliyhdisteen määrä pinnoitteessa pienenee
kuumennettaessa vaiheessa B, kuten röntgensädediffraktio-
30 analyysi osoittaa.

"Pienpaineplasmaruiskutuksella" tarkoitetaan plas-
maruiskutusta alhaisessa paineessa, esim. noin 80 - 150
mbaarin paineessa kaasuatmosfäärissä, edullisesti argonis-
sa. Ruiskutuskammio voidaan esimerkiksi vetää tyhjööön ja
35 täyttää sitten uudelleen argonilla haluttuun paineeseen.

Yleensä pinnoitetta tämän keksinnön ensimmäisen kohdan elektrodin metallialustan pinnalla on läsnä vähintään 20 g:n määrä elektrodin pinnan neliömetriä kohti, jotta pinnoitteen aikaansaama pienentynyt vedyn ylijännite
 5 kestäisi kohtuullisen ajanjakson. Sen ajan pituus, jonka pienentynyt vedyn ylijännite säilyy, on verrannollinen sekametalliyhdistettä olevan pinnoitteen määrään ja edullisesti pinnoitetta on läsnä vähintään 50 g/m²:n määrä. Pinnoitetta voi olla läsnä jopa 1 200 g/m²:n määrä tai
 10 enemmän.

Voidaan arvioida, että tämän keksinnön toisen kohdan mukaisella prosessilla valmistetun elektrodin pinnoitteen kemialliset koostumukset riippuvat mm. pulverin koostumuksesta ja muodosta, esim. koosta ja ulkomuodosta ja
 15 käytetyistä plasmaruiskutusolosuhteista, esim. pistoolin etäisyydestä kohteesta ja pistoolin virrasta.

Tämän keksinnön katodi voi olla yksinapainen elektrodi tai se voi muodostaa osan kaksinapaisesta elektrodista.

20 Katodi soveltuu käytettäväksi elektrolyysikennossa, joka sisältää anodin tai useita anodeja, katodin tai useita katodeja ja valinnaisesti erottimen, joka on sijoitettu jokaisen vierekkäisen anodin ja katodin väliin. Erotin voi olla huokoinen elektrolyyttiä läpäisevä diafragma tai se
 25 voi olla hydraulisesti läpäisemätön, katoneja selektiivisesti läpäisevä membraani.

Elektrolyysikennossa oleva anodi voi olla metallinen ja metallin luonne riippuu elektrolyysikennossa elektrolysoitavan elektrolyytin luonteesta. Edullinen metalli
 30 on kalvon muodostava metalli erityisesti, kun kennossa on määrä elektrolysoida alkalimetallikloridin vesiliuosta.

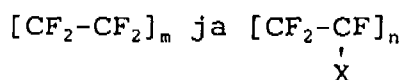
Edellä mainittu kalvon muodostava metalli voi olla jokin titaani-, sirkonium-, niobi-, tantaali- tai wolframimetalleista ja lejeerinki, joka koostuu pääasiassa yhdestä tai useammasta näistä materiaaleista ja jolla on
 35

anodin polarisaatio-ominaisuudet, jotka ovat verrattavissa titaanin ominaisuuksiin.

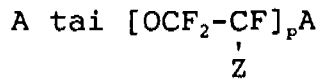
Anodin päällä voi olla pinnoite, joka on sähköä johtavaa, elektrokatalyyttisesti aktiivista materiaalia. Erityisesti tapauksessa, jossa alkalimetallikloridin vesiliuos on määrä elektrolysoida, tämä pinnoite voi koostua esimerkiksi yhdestä tai useammasta platinaryhmän metallista, ts. platinasta, rodiumista, iridiumista, ruteniumista, osmiumista ja palladiumista tai mainittujen metallien lejeeringeistä ja/tai niiden oksidista tai oksideista. Pinnoite voi koostua yhdestä tai useammasta platinaryhmän metallista ja/tai niiden oksideista sekoitettuna yhteen tai useampaan epäjalon metallin oksidiin, erityisesti kalvon muodostavan metallin oksidiin. Erityisen sopivia elektrokatalyyttisesti aktiivisia pinnoitteita ovat itse platina ja ne, jotka perustuvat ruteniumdioksidi/titaanidioksidiin, ruteniumdioksidi/tinadioksidiin, ruteniumdioksidi/tinadioksidi/titaanidioksidiin ja tinadioksidiin, ruteniumdioksidiin ja iridiumdioksidiin.

Tällaiset pinnoitteet ja menetelmät niiden levittämiseksi ovat alalla hyvin tunnettuja.

Edellä mainitut kationeja selektiivisesti läpäisevät membraanit ovat alalla tunnettuja. Membraani on edullisesti fluoria sisältävä polymeerimateriaali, joka sisältää anionisia ryhmiä. Polymeerinen materiaali on edullisesti fluorihilivety, joka sisältää toistuvat ryhmät



jossa m on arvoltaan 2 - 10 ja on edullisesti 2, lukujen m ja n välinen suhde on edullisesti sellainen, että ryhmien X ekvivalenttipainoksi tulee 500 - 2 000 ja X on valittu ryhmästä



5 jossa p on arvoltaan esimerkiksi 1 - 3, Z on fluoriatomi tai perfluorialkyyli-ryhmä, jossa on 1 - 10 hiiliatomia ja A on ryhmä, joka on valittu ryhmistä:

- SO₃H
- CF₂SO₃H
- CCl₂SO₃H
- 10 -X¹SO₃H₂
- PO₃H₂
- PO₂H₂
- COOH tai
- X¹OH

15 tai mainittujen ryhmien johdannaisista, joissa X¹ on aryyli-ryhmä. Edullisesti A edustaa ryhmää SO₃H tai -COOH. -SO₃H-ryhmän sisältäviä ioninvaihtomembraaneja myy kauppanimellä "Nafion" E.I. DuPont de Nemours Co. Inc. ja -COOH-ryhmän sisältäviä ioninvaihtomembraaneja kauppanimellä "Flemion" Asahi Glass Co. Ltd.

20 Tämän keksinnön katodi soveltuu käytettäväksi elektrolyysikennossa, jossa elektrolysoidaan vettä tai vesiliuosta ja jossa tuotetaan vetyä elektrolyysillä ja se purkautuu katodilla. Tämän keksinnön katodille löytyy suurin käyttösovellutus alkalimetallikloridien vesiliuosten, erityisesti natriumkloridin vesiliuosten, elektrolyysissä ja veden elektrolyysissä, esim. kaliumhydroksidin vesiliuoksen elektrolyysissä.

25 Tätä keksintöä kuvataan seuraavilla esimerkeillä, joissa, ellei toisin mainita, jokainen katodi sisälsi hiekkapuhalletun nikkelialustan.

30 Esimerkeissä ylijännite mitattiin 3kA/m² virrantiheydellä 32-%:isessa NaOH-liuoksessa 90 °C:ssa ja hiekkapuhallettujen nikkelikatodien ("GBNi") ylijännitteeksi
35 otettiin 350 mV. Se mitattiin käyttäen keskiarvomittauk-

sia, jotka otettiin kolmesta Luggin-sondista, jotka Luggin-sondit oli asetettu lähelle (noin 1 mm:n päähän) elektrodin pinnasta. Kylläistä kalomelielektroodia käytettiin vertailuelektrodina ja pinnoitetuista katodeista saatuja jännitteitä verrattiin GBNi-katodin jännitteeseen.

Esimerkeissä "oikosulku" tarkoittaa oikosulkukytkimen käyttöä kennossa, mikä sallii käytetyn jännitteen ohittaa kennon ja sallii kennon palautua termodynaamiseen lepotilaansa. Tämä polarisoivan jännitteen puute saa aikaan mahdollisuuden korroosion tapahtumiseen katodipinnoitteessa. Voidaan arvioida, että katodin kyky vastustaa tätä olosuhteen muutosta laboratoriokokeissa on paras osoitus sen mahdollisesta käyttökestävyydestä kaupallisissa kloori-alkalikennoissa.

Esimerkeissä pinnoitteen määrä määritettiin painon lisäyksenä katodin pinta-alayksikköä kohti.

Esimerkit 1 - 20

Esimerkit 6 - 17 kuvaavat tämän keksinnön mukaisia kestoelektrodeja (taulukko 3).

Esimerkit 1 - 5 kuvaavat alhaisen ylijännitteen elektrodeja, jotka on valmistettu tämän keksinnön mukaisen prosessin vaiheessa (A) (taulukko 2).

Esimerkit 18 - 20 ovat vertailukokeita.

Esimerkeissä hiekkapuhallettu alusta plasmaruiskutettiin pulverilla olennaisesti seuraavissa olosuhteissa:

Argonvirtaus	40 standardi l/min
Vetyvirtaus	10 standardi l/min
Pulverin syöttönopeus	25 g/min
Virta	450A

Esimerkeissä 1 - 11 ja 18 ruiskutuspistooliin panostettu pulveri oli serium/nikkelisekametalliyhdiste, jossa seriumin ja nikkelin välinen painosuhde oli 50:50.

Esimerkeissä 12 - 17 ja 19 - 20 ruiskutuspistooliin panostetuilla pulvereilla oli taulukossa 1 esitetyt koostumukset.

Taulukko 1

Esimerkki nro	Koostumus (paino-%)	
12	Serium/nikkelisekametalli	45:55
13	Serium/nikkelisekametalli	35:65
14	Serium/nikkelisekametalli	19:81
15	Serium/nikkelisekametalli	19:81
16	Serium/nikkelisekametalli	10:90
17	Serium/nikkelisekametalli	10:90
19	Seriumoksidi:nikkeli	76:24
20	Mm/Ni sekametalli	50:50

Taulukko 2

Esimerkki nro	Määrä g/m ²	Säätö alussa mV ^{x)}	Säätö lopussa mV ^{x)}
1	70	286	138
2	130	312	171
3	300	268	109
4	309	288	147
5	1 200	278	254

^{x)} verrattuna hiekkapuhallettuun nikkelipinnoitteeseen.

Esimerkissä 5 kenno oli kuormitettuna 148 vrk, mutta sitä ei saatettu oikosulkuun.

Esimerkeissä 6 - 15, 17, 18 ja 20 elektrodit, joiden pinnalla oli väliaikaispinnoitteet, jotka oli valmis-

tettu edellä mainituissa plasmaruiskutusolosuhteissa, saatettiin johonkin seuraavista lämpökäsittelyistä.

A. Argonatmosfääri 1 tunti 500 °C:ssa (esimerkit 6 - 10, 12 - 15, 17 ja 20);

5 B: Vetyatmosfääri 1 tunti 500 °C:ssa (esimerkki 11); tai

C: ilma 1 tunnin ajan 500 °C:ssa (esimerkki 18).

Esimerkeissä elektrodit saatettiin viiteen "oikosulkuun" (paitsi esimerkeissä 5, 10 ja 19, joissa niitä ei "oikosuljettu").

10

Taulukko 3

Esimerkki nro	Määrä g/m ²	Säästö alussa mV ^{x)}	Säästö lopussa mV ^{x)}
6	48	247	235
7	18	251	265
8	120	275	261
9	210	294	263
10	146	224	211
11	131	271	269
12	415	313	295
13	431	233	252
14	197	237	219
15	430	247	220
16	245	239	164
17	197	219	170
18	150	321	114
19	201	69	28
20	212	257	101

^{x)} verrattuna hiekkapuhallettuun nikkelpinnoitteeseen.

Esimerkissä 10, joka on vertailukoe, jossa elektrodi ei saatettu oikosulkuihin, kenno oli kuormitettuna 148 vrk.

Elektrodin pinnalla olevat pinnoitteet analysoitiin joissakin esimerkeistä röntgensädediffraktiolla ja todettiin taulukossa 4 esitetyt koostumukset.

Taulukko 4

Esimerkki nro	% rönt- gensäde- diffrak- tiolla CeO ₂	Ni	NiO	CeNi _x
1	61	19	12	8
6	73	21	6	0
11	77	23	0	0
18	71	16	13	0
12	70	27	3	0
13	54	43	39	0
15	26	72	2	0
18	43	25	9	24

Esimerkki 18 kuvaa elektrodin pinnalla olevaa pinnoitetta, joka on valmistettu pienpaineplasmaruiskuttamalla serium/nikkelisekametalliyhdistettä (50:50 paino-%) ilman jälkilämpökäsittelyä.

Taulukoista 3 ja 4:

Esimerkit 1 - 4 kuvaavat väliaikaispinnoitteiden pienen alkyylijännitteen suorituskykyä ja esimerkki 5 osoittaa, että jollei näitä väliaikaispinnoitteita saateta oikosulkuihin, ne jatkavat toimimistaan hajoamisen ollessa hyvin pientä.

Esimerkit 6 - 9 ja 11 paljastavat, että jälkilämpökäsittely argon- ja vetyatmosfäärissä erikseen parantaa kestävyyttä.

Esimerkit 12 - 15 paljastavat, että ruiskutuspiistooliin panostettujen sekametallihiukkasten seriumpitoi-

suuden pinentämisellä 19 painoprosenttiin ei ole merkittävää vaikutusta niistä valmistetun pinnoitetun elektrodin kestävyYTEEN.

5 Esimerkit 1 ja 6 paljastavat, että hyödyllisiä elektrodeja voidaan saada vain 50 g/m^2 :n pinnoitemäärillä.

Esimerkit 16 ja 17 paljastavat, että pieni serium-pitoisuus lyhentää pinnoitteen kestävyYttä jopa lämpökäsittelyn jälkeen.

10 Esimerkki 18 osoittaa, että NiO-pitoisuuden nostaminen kuumentamalla väliaikaisspinnoitetta ilmassa ei pidennä kestävyYttä.

Esimerkki 19 osoittaa, että CeO:n ja Ni:n suora plasmaruiskutus ei tuota pienen ylijännitteen pinnoitetta.

15 Esimerkki 20 osoittaa, että muiden harvinaisten maametallien (Misch-metallissa) määrän lisääminen ei anna kestäväYä pinnoitetta.

Patenttivaatimukset:

1. Elektrodi, joka soveltuu käytettäväksi katodina elektrolyysikennossa ja joka käsittää metallialustan ja sen pinnalla olevan pinnoitteen, t u n n e t t u siitä, että pinnoitteessa on ainakin yksi ulkokerros, joka sisältää vähintään 10 % seriumoksidia röntgensädediffraktiolla määritettynä ja vähintään yhtä epäjaloa ryhmän 8 metallia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että CeO_2 muodostaa vähintään 50 % röntgensädediffraktiolla määritettynä ulkokerroksesta.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että metallialusta koostuu nikkelistä tai nikkelilejeeringistä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että kyseinen vähintään yksi epäjalo ryhmän 8 metalli on koboltti ja/tai nikkeli.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että ulkokerrosta on läsnä vähintään 50 g/m^2 :n määrä.

6. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen elektrodin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että menetelmä käsittää vaiheet, joissa (A) levitetään tilapäis-pinnoite metallialustalle plasmaruiskuttamalla seriumin ja epäjalon ryhmän 8 metallin sekametalliyhdistettä ja (B) kuumennetaan väliaikaispinnoitteen sisältävää elektrodia ei-hapettavassa atmosfäärissä.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä elektrodin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että pannotetaan metallipulverin ja sekametalliyhdisteen perusteellisen seoksen hiukkasia ruiskutuspistooliin plasmaruiskutusvaiheessa (A).

8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä elektrodin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että Ce:n

pitoisuus ruiskutuspistooliin panostetussa sekametalliyhdisteessä on yli noin 10 paino-%.

5 9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä elektrodin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että metallipulveri on nikkelpulveri.

10 10. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä elektrodin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että plasmaruiskutusvaiheessa ruiskutuspistooliin panostettujen hiukkasten koko on välillä 45 - 90 µm.

11. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ei-hapettava atmosfääri aikaansaadaan inertillä kaasulla.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että inertti kaasu on argon.

15 13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sen jälkeen kun elektrodia on kuumennettu argonatmosfäärissä, sitä kuumennetaan tyhjiössä.

20 14. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että elektrodia väliaikaispinnoitteineen kuumennetaan noin 500 °C:ssa.

25 15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että elektrodia kuumennetaan noin 500 °C:ssa noin 1 tunnin ajan.

16. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että elektrodia väliaikaispinnoitteineen kuumennetaan nopeudella 10 - 20 °C/min sopivan lämpötilan saavuttamiseksi.

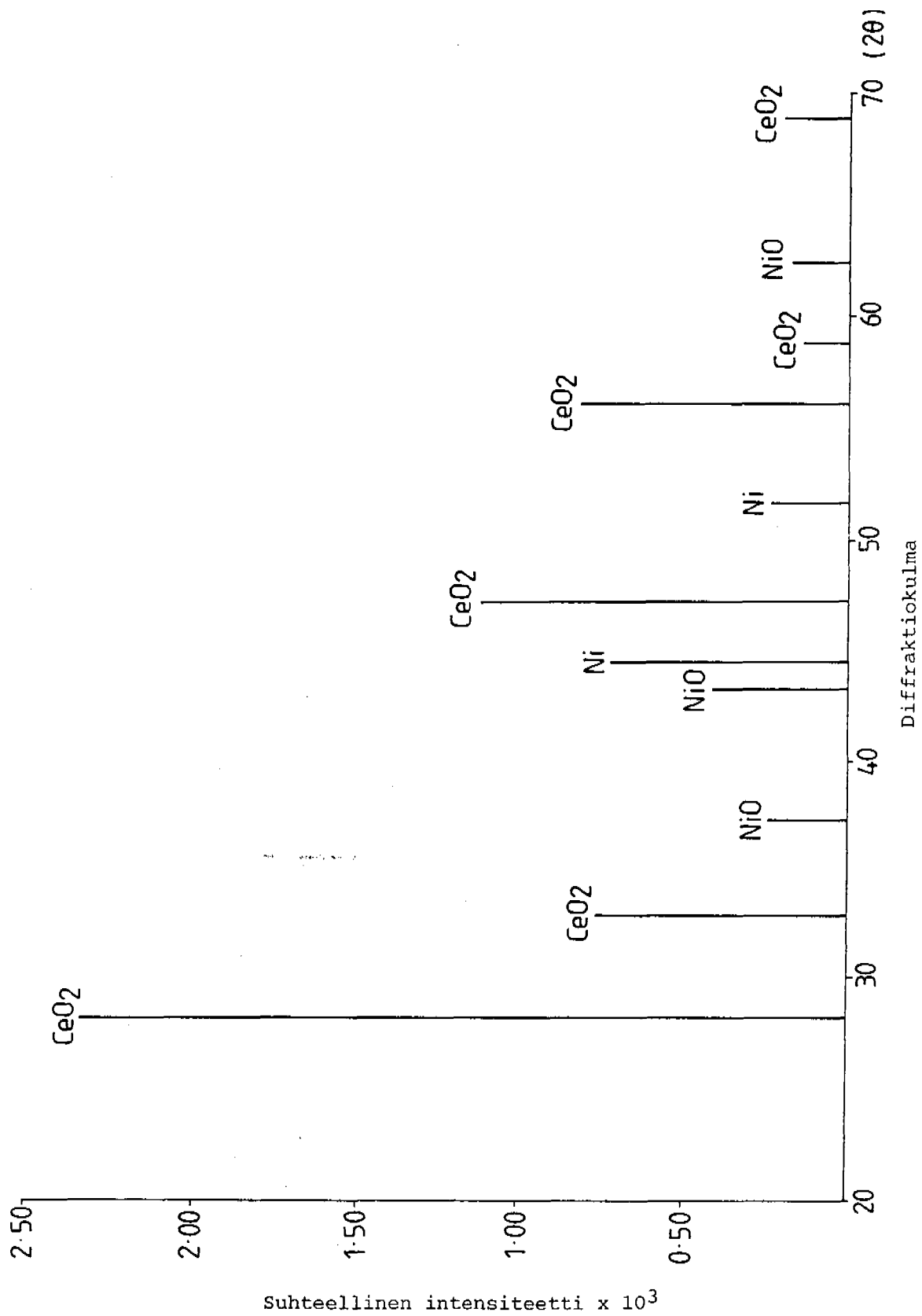
30 17. Elektrodi, joka soveltuu käytettäväksi katodina elektrolyysikennossa ja joka elektrodi käsittää metallialustan ja sen pinnalla olevan pinnoitteen, t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu minkä tahansa patenttivaatimuksen 6 - 16 mukaisella menetelmällä.

18. Elektrolyysikenno, t u n n e t t u siitä, että vähintään yksi katodi koostuu minkä tahansa patenttivaatimuksen 1 - 5 tai 17 mukaisesta elektrodista.

19. Menetelmä veden tai vesiliuoksen elektrolysoimiseksi, t u n n e t t u siitä, että se suoritetaan patenttivaatimuksen 18 mukaisessa elektrolyysikennossa.



11.03.93 08.08



PATENTTIHAKEMUS NRO 925636	LUOKITUS C 25B 11/06 <i>IPC 2</i>
--	--

TUTKITTU AINEISTO
Patenttijulkaisukokoelma (FI), tutkitut luokat C 25B 11/06
Tiedonhaut ja muu aineisto

VIITEJULKAISUT		
Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
X	EP A1 40097, C 25 B 11/06	1 - 19
X	US 5021304, H01M 8/10	1 - 19
*) X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este		
Päiväys 26.2.2003	Tutkija <i>Hannu Lahti</i>	