



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 65818
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 10 07 1984
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 25 B 11/06

SUOMI—FINLAND
(FI).

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknings	772067
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	01.07.77
(23) Alkuperä — Giltighetsdag	01.07.77
(41) Tulut julkiseksi — Blivit offentlig	03.01.78
(44) Nähtävääsiannon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.03.84
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	02.07.76

USA(US) 702251

(71) The Dow Chemical Company, 2030 Abbot Road, Midland, Michigan, USA(US)

(72) Mark Jonathan Hazelrigg, Jr., Brazoria, Texas,
Donald Lee Caldwell, Brazoria, Texas, USA(US)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Metallianodi ja menetelmä sen valmistamiseksi -
Metallanod och förfarande för framställning av denna

Keksintö koskee metallianodia vesipitoista elektrolyyttiä sisältävää elektrolyysikennoa varten, jolloin anodi käsittää sähköä johtavan alustan, jossa on kobolttia sisältävä bimetallispinelipäällyste. Keksintö koskee myös menetelmää tällaisen metallianodin valmistamiseksi.

Kloori-alkalikennoissa tavanomaisesti käytettyihin grafiittianodeihin liittyvät vaikeudet ovat hyvin tunnettuja alan ammattilaisten keskuudessa. Grafiitin kuluessa anodin ja katodin välinen etäisyys kasvaa, josta aiheutuu hyötysuhteen lasku. Lisäksi epäedulliset hiilituotteet, joita muodostuu grafiittianodien kemiallisen, sähkökemiallisen ja fysikaalisen kulumisen vaikutuksesta, ovat riittävän suuret aiheuttaakseen korjaustarpeen.

Useat materiaalit omaavat elektrodille vaadittavan sähköisen johtavuuden. Vaikeutena alalla on ollut taloudellisesti hyväksyttävän sähköjohtavan materiaalin löytäminen, joka pystyy vastustamaan

kemiallista ja sähkökemiallista vaikutusta pitkäköjöjä aikajaksoja ilman sen johtavuuden tai sen mittojen huomattavaa alenemista.

Eräät sähköäjohtavat materiaalit säilyttävät hyvän sähkönjohtavuuden erittäin hyvin, mutta syöpyvät kemiallisen tai sähkökemiallisen vaikutuksen alaisina. Näin on asianlaita esim. suositun grafiitin kohdalla.

Eräät sähköäjohtavat materiaalit kestävät kemiallista tai sähkökemiallista vaikutusta muodostamalla suojaavan oksidikerroksen, mutta suojaava oksidipäällyste alentaa myös elektrodin kykyä riittävän sähkövirran muodostamiseksi. Metalleja, jotka muodostavat suojaavan oksidikerroksen, kutsutaan kalvonmuodostajiksi. Titaani voidaan mainita esimerkkinä näistä kalvonmuodostajista. Näitä kalvonmuodostajia kutsutaan myös venttiilimetalleiksi.

Löytyy kalliita jalometalleja (esimerkiksi platina), jotka toimivat hyvin elektrodina, mutta joita ei taloudellisista syistä voida käyttää suuressa mittakaavassa. Useita yrityksiä on tehty näitä jalometalleja olevien päällysteiden muodostamiseksi halvemmille alustoille elektrodien saamiseksi, joiden pinnat ovat dimensionaalisesti ja sähköisesti sopivia, so. jotka pystyvät vastustamaan kemiallisia tai sähkökemiallisia vaikutuksia, mutta joissa ei esiinny johtokyvyn alenemista.

Useita yrityksiä on tehty anodien valmistamiseksi elektrolyyt-tisiä kloorikennoja varten, mitkä anodit olisivat pitkäikäisempiä ja tehokkaampia kuin grafiitti sähkötehon kulutuksen suhteen. Elektrodeja, jota on valmistettu esimerkiksi titaanista, tantaalista tai volframista, on päällystetty eri metalleilla ja metalliseoksilla valittuina ryhmästä, jota kutsutaan platinaryhmän metalleiksi. Näitä platinaryhmän metalleja on saostettu erilaisille johtaville alustoille metalleina ja oksideina. Edustavia esimerkkejä patenteista, joissa esitetään platinaryhmän metallien käyttöä oksideina, ovat esimerkiksi US-patentit 3 632 498, 3 711 385 ja 3 687 724. US-patenttijulkaisussa 3 711 382 on esitetty elektrodi, joka muodostuu sähköäjohtavasta alustasta, jolla on elektrokatalyyttinen pinta, joka on bimetallispinelliä, joka vaatii sideaineen. Vaadittava sideaine on määriteltä platinaryhmän metalliksi tai yhdisteeksi ja bimetallispinelli on määritelyt kahden tai useamman metallin määrätyn kiderakenteen ja kaavan omaavaksi oksiyhdisteeksi. Patentissa

mainitaan, että bimetalli ei ole tehokas ilman platinasideainetta.

US-patentissa 3 399 966 on esitetty elektrodi päällystettynä yhdisteellä $\text{CoO}_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$, jossa m on välillä 1,4 - 1,7 ja n on 0,1-1,0. Etelä-Afrikkalaisessa patentissa 71/8558 esitetään koboltti-titanaatin käyttö elektrodien päällysteenä.

US-patentissa 3 632 498 esitetään elektrodi, joka muodostuu johtavasta, kemiallisesti kestävästä alustasta päällystettynä vähintään yhdellä kalvonmuodostavan metallin oksidilla ja vähintään yhdellä platinaryhmän metallin oksidilla.

US-patentissa 3 711 397 esitetään elektrodi, joka muodostuu sähköjohtavasta alustasta, spinelliä sisältävästä sähköjohtavasta pinnasta ja alustan ja pinnan välissä olevasta välikerroksesta, joka muodostuu ruteenin, rhodiumin tai palladiumin happitoisesta yhdisteestä. Patentissa esitetään, että elektrodi tulee käyttökelpottomaksi ilman jalometallioksidia olevaa välikerrosta. Patentissa esitetään edelleen, että on käytettävä $750-1350^\circ\text{C}$:n lämpötilaa. Esimerkissä käyttökelpoiseksi osoitettu spinelli on CoAl_2O_4 .

US-patentissa 3 528 857 esitetään bimetallispinelli, NiCo_2O_4 katalyyttisesti aktiivisena päällysteenä huokoiselle hapettavalle elektrodille polttoainekennossa.

Muita patenteja, joissa esitellään erilaisia spinelliä tai muita metallioksideja olevia päällysteitä sähköjohtavilla alustoilla, ovat esimerkiksi US-patentit 3 689 382, 3 689 384, 3 672 973, 3 711 382, 3 773 555, 3 103 484, 3 775 284, 3 773 554 ja 3 663 280.

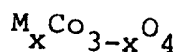
US-patentissa 3 706 644 on esitetty menetelmä US-patenttien 3 711 397 ja 3 711 382 mukaisten passivoituneiden anodien "regeneroimiseksi" lämpökäsittelyn avulla.

On olemassa tarve anodipäällystemateriaaleista, jotka ovat halpoja, helposti saatavia, kestävät kemiallista tai sähkökemiallista vaikutusta ja joissa ei tapahdu merkittävää johtokyvyn alenemista pitkäaikojen käyttöaikojen kuluessa. Tämä tarve voidaan täyttää esiteltävän keksinnön avulla, jossa sähköjohtava alusta päällystetään riittävällä määrällä spinellirakenteen omaavaa kobolttioksidia, kuten seuraavassa esitetään. Päällysteen riittävä määrä alustalla tarkoittaa: 1) tapauksessa, jolloin käytetään kalvonmuodostavaa alustaa tai kemiallisesti kestävä alustaa, "riittävä määrä" on se määrä, joka sallii riittävän virranvoimakkuuden elektrolyytin ja

alustan välille ja 2) tapauksessa, jolloin alusta ei ole kalvonmuodostavaa ainetta eikä kemiallisesti kestävä, "riittävä määrä" on se, joka ei vain anna riittävää virrankulkua elektrolyytin ja alustan välille, vaan joka myös oleellisesti suojaa alustan kemialliselta ja sähkökemialliselta vaikutukselta.

Esiteltävä keksintö antaa erittäin tehokkaan elektrodin, jossa ei tarvita platinaryhmän kalliita metalleja. Keksinnön mukainen anodi on siten taloudellisesti edullinen.

Keksinnön mukaiselle metallianodille on tunnusomaista, että bimetallispinellin kaava on



jossa $0 < x \leq 1$ ja M on alkuaineiden jaksollinen järjestelmän ryhmän IB, IIA tai IIB metalli, ja että se on saatettu sähköä johtavalle alustalle menetelmällä, jossa sähköä johtava alusta puhdistetaan pinnalla olevien oksidien ja epäpuhtauksien poistamiseksi, alustalle levitetään termisesti hajoavan, hapetettavissa olevan epäorgaanisen kobolttiyhdisteen ja termisesti hajoavan, hapetettavissa olevan M-metalliyhdisteen seosta, jossa M-metallin ja koboltin välinen moolisuhde, laskettuna metallina, on 1:29 - 1:2, päällystetty alusta kuumennetaan hapettavassa atmosfäärissä lämpötilaan 200-450°C 1,5-60 minuutin aikana käyttäen lyhyitä kuumennusaikoja lämpötilojen ollessa korkeita, jolloin kobolttiyhdisteen ja M-metalliyhdisteen seos hajoaa ja muodostuu edellä esitetyn kaavan mukainen bimetallispinelli, saatu bimetallispinellillä päällystetty alusta jäähdytetään ja päällystys-, kuumennus- ja jäähdytysvaiheet toistetaan useita kertoja.

Keksintö koskee myös menetelmää edellä kuvatun metallianodin valmistamiseksi. Menetelmälle on tunnusomaista, että alusta puhdistetaan pinnalla olevien oksidien ja epäpuhtauksien poistamiseksi, alustalle levitetään termisesti hajoavan, hapetettavissa olevan epäorgaanisen kobolttiyhdisteen ja termisesti hajoavan, hapetettavissa olevan M-metalliyhdisteen seosta, jossa M-metallin ja kobolttimetallin moolisuhde, laskettuna metallina, on 1:29 - 1:2, päällystetty alusta kuumennetaan hapettavassa atmosfäärissä lämpötilaan 200-450°C 1,5-60 minuutin aikana käyttäen lyhyitä kuumennusaikoja lämpötilojen ollessa korkeita, jolloin kobolttiyhdisteen ja

M-metalliyhdisteen seos hajoaa ja muodostuu edellä olevan kaavan mukainen bimetallispinelli; saatu bimetallispinellillä päällystetty alusta jäähdytetään ja päällystys-, kuumennus- ja jäähdytysvaihetta toistetaan useita kertoja.

Edullisesti sähköjohtava alusta on jotakin kalvonmuodostavaa metallia valittuna ryhmästä, johon kuuluvat titaani, tantaali, volframi, sirkonium molybdeeni, niobium, hafnium tai vandiini. Kaikkein edullisimmin sähköjohtava alusta on titaania, tantaalia tai volfraamia. Titaani on erikoisen suositeltava.

Edellä mainittujen kalvonmuodostavien metallien seoksia voidaan myös käyttää, kuten esimerkiksi pienen määrän palladiumia tai alumiinia ja/tai vanadiinia sisältävää titaania. Beta III metalliseos, joka sisältää Ti, Sn, Zr, Mo, on käyttökelpoinen. Alaa tunteville henkilöille ovat monet muutkin metalliseokset mahdollisia.

Alustan tehtävänä on tukea metallioksidispinelliä olevaa sähköjohtavaa kalvoa ja johtaa sähkövirtaa, joka siirtyy spinellipäällysteen avulla ja sen lävitse. Täten voidaan nähdä, että alustan valitsemiseksi on lukuisia mahdollisuuksia. Kalvonmuodostavia alustoja pidetään suositeltavimpina, koska sähköjohtavan kalvonmuodostavan alustan mahdollisuus muodostaa kemiallisesti kestävä suojaava oksidikerros kloorikennon olosuhteissa on tärkeä siinä tapauksessa, että osa alustasta paljastuu kennon olosuhteiden vaikutukselle.

Modifioivia metallioksidgeja voidaan lisätä metallioksidispinellipäällysteeseen lujemman päällysteen saamiseksi. Modifioivan metallioksidin metalli valitaan seuraavista alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmistä:

IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, IIIB, VB, germanium, tina, lyijy, lantanidit, aktinium, torium, proktaktinium ja uraani.

Modifioiva metallioksidi on edullisesti sēriumin, vismutin, lyijyn, vanadiinin, sirkoniumin, tantaalin, niobiumin, molybdeenin, kromin, tinan, alumiinin, antimonin, titaanin tai volframinoxidi. Modifioivien oksidien seoksia voidaan myös käyttää.

Kaikkein edullisimmin modifioiva metallioksidi valitaan sirkoniumoksidin, vanadiinioksidin, lyijyoksidin tai näiden seosten joukosta, sirkoniumoksidin ZrO_2 ollessa näistä kaikkein edullisimman.

Metallina laskettuna modifioivan metallioksidin moolisuhde kobolttimetalliin on edullisesti 0-1:2 (metalli:koboltti), erityisesti noin 1:20 - 1:5, sähköäjohtavalle alustalle saostetussa päällysteessä. Mainitut suhteet tarkoittavat modifioivan metallioksidin moolisuhdetta metallina päällysteen kokonaiskobolttimetallipitoisuuden. Modifioiva oksidi valmistetaan sopivasti metallioksidin kanssa termisesti hajoavista metalliyhdisteistä.

Esiteltävässä keksinnössä käytetyt, empiirisen kaavan $M_xCo_{3-x}O_4$ mukaiset bimetallioksidispinelliä olevat päällysteet valmistetaan sopivasti levittämällä toistuvasti M-metallilähteen ja epäorgaanisen kobolttiyhdisteen haluttua seosta. Sopivasti modifioivaa metallioksidia tai modifioivien metallioksidien seosta levitetään samanaikaisesti siten, että se on tasaisesti jakautunut $M_xCo_{3-x}O_4$ -päällysteeseen. Päällystettä levitettäessä hajoavien metalliyhdisteiden haluttua seosta levitetään alustalle ja hapetetaan sitten termisesti ilmalla tai hapella oksidien muodostamiseksi. Päällystysvaihe toistetaan tarvittaessa, kunnes haluttu paksuus (edullisesti noin 0,1-0,08 mm) on saavutettu.

Kobolttioksidilähde voi olla jokin epäorgaaninen kobolttiyhdiste joka yksinään termisesti hajoitettaessa antaa yksimetallisen spinellirakenteen Co_3O_4 , mutta joka muodostaa yhdisteen $M_xCo_{3-x}O_4$ kuumennettaessa sopivasti M-metallilähteen kanssa. Esimerkiksi epäorgaaninen koboltti yhdiste, jota käytetään Co_3O_4 :n esivaiheena, voi olla kobolttikarbonaatti, kobolttikloraatti, kobolttikloridi, kobolttifluoridi, kobolttihydroksidi, kobolttinitraatti tai kahden tai useamman näiden yhdisteiden seos. Edullisesti kobolttiyhdiste on vähintään yksi yhdiste valittuna ryhmästä, johon kuuluvat kobolttikarbonaatti, kobolttikloridi, kobolttihydroksidi ja kobolttinitraatti. Kaikkein edullisimmin käytetään kobolttinitraattia. Epäorgaanisen kobolttiyhdisteen sopivuus käyttöä varten esiteltävässä keksinnössä voidaan helposti todeta määräämällä, hajoaako yhdiste termisesti antaen yksimetallisen spinellin Co_3O_4 .

M-metallilähde on edullisesti epäorgaaninen metallisuola, joka hajoaa termisesti ilman tai hapen vaikutuksesta antaen metallioksidin. Suositeltavimpia M-metalleja ovat Mg, Cu, Zn, sinkin ollessa suositeltavimman. Kaavassa $M_xCo_{3-x}O_4$ luvun x arvo on suurempi kuin nolla mutta pienempi tai yhtäsuuri kuin 1. Edullisesti x on välillä noin 0,1-1,0. Kaikkein edullisimmin x on noin 0,25-1,0.

Bimetallioksidipäälysteiden valmistus suoritetaan edullisesti siten, että (1) esikäsitellään alusta kemiallisesti tai hankaamalla oksidien ja/tai pintaepäpuhtauksien poistamiseksi, (2) päälystetään alusta halutulla termisesti hajoavalla epäorgaanisella kobolttiyhdisteellä (esim. yhdellä tai useammalla epäorgaanisen hapon kobolttisuolalla) yhdessä termisesti hajoavan M-metallilähteen kanssa ja (3) kuumennetaan täten päälystetty alusta riittävän korkeaan lämpötilaan riittäväksi ajaksi yhdisteiden hajoittamiseksi ja $M_xCo_{3-x}O_4$ yhdisteellä päälystetyn alustan saamiseksi. Alueella noin 200-450°C olevat lämpötilat ja noin 1,5-60 minuuttia olevat polttoajat ovat käyttökelpoisia, yleisesti suositeltava on noin 250-400°C oleva lämpötila.

Eräissä tapauksissa kobolttiyhdiste, erikoisesti hydratoituneessa muodossa, voidaan levittää alustalle yhdessä M-metallilähdeyhdisteen kanssa sulana materiaalina. Tavallisesti epäorgaanisen kobolttiyhdisteen ja M-metallilähteen seos sekoitetaan inerttiin, verrattain haihtuvaan kantajaan, kuten veteen, alkoholeihin, eettereihin, aldehydeihin, ketoneihin (esim. æetoniin) tai näiden seoksiin. Tässä käytettynä termillä "inertti" tarkoitetaan sitä, että kantaja tai liuotin ei estä halutun $M_xCo_{3-x}O_4$ -yhdisteen muodostumista, termi "verrattain haihtuva" tarkoittaa, että kantaja tai liuotin poistuu saostettaessa $M_xCo_{3-x}O_4$ -päälystettä alustalle.

Jos käytetään korkeita polttolämpötiloja, pidetään polttoaika lyhyenä parhaiten tulosten saavuttamiseksi. Jos käytetään matalia polttolämpötiloja, käytetään pitempiä polttoaikoja epäorgaanisten kobolttiyhdisteiden täydellisen muuttumisen takaamiseksi metallioksideiksi. Jos käytetään niin korkeita lämpötiloja kuin 450°C, voi polttoaika olla lyhyt, esimerkiksi noin 1,5-2 minuuttia. Jos käytetään niin matalaa lämpötilaa kuin 200°C, voidaan käyttää niinkin pitkiä kuin 60 minuuttia olevia polttoaikoja. Paljon 450°C:n yläpuolella olevia polttolämpötiloja on vältettävä.

Seuraavassa tarkastellaan kuumennusajan ja kuumennuslämpötilan vaikutusta. Oletetaan, että päälystetyn alustan pitäminen annetussa lämpötilassa tarpeettoman pitkän ajan voi sallia hapen tunkeutumisen päälysteeseen ja alustaan asti, jolloin päälystetyn alustan tehokkuus anodina heikkenee. Oletetaan myös, että kuumennusjaksot, jotka pitenevät peräkkäisiä päälystyksiä tehtäessä, aiheut-

tavat tiivistymistä tai huokoisuuden vähenemistä päällysteessä heikentäen siten hapen läpäisykykyä. On kuitenkin havaittu, että esiteltävän keksinnön mukaiset bimetallispinellit, $M_xCo_{3-x}O_4$, ovat huokoisempia kuin yksimetalliset spinellit, Co_3O_4 , tai bimetallispinellit kun modifioivaa metallioksidia käytetään. Tämä suurempi huokoisuus osoittautuu haitalliseksi, jos otetaan huomioon, että kuumennus aiheuttaa hapen siirtymisen alustaan asti tällaisen huokoisen päällysteen vuoksi. Olemme yllättävästi havainneet, että suurempi huokoisuus on edullista niin kauan, kuin ensimmäinen päällystys suoritetaan lyhyimpänä mahdollisena aikana käytetyssä hajoamislämpötilassa; tämä sallii huokoisen $M_xCo_{3-x}O_4$ -päällysteen muodostumisen (modifioivan oksidin kanssa), mutta kuitenkin oleellisesti välttämään liialliselta hapen tunkeutumiselta alustaan ja oleelliselta osalta tiivistämiseltä. Käyttämällä huokoista, oleellisesti tiivistämätöntä ensimmäistä päällystystä, metalliyhdisteiden toinen levitys saostaa huomattavasti enemmän päällystysmateriaalia kuin jos ensimmäinen päällystys olisi pääasiallisesti tai täydellisesti tiivistetty. Sitten toista päällystystä termisesti hajoitettaessa huokoisen $M_xCo_{3-x}O_4$ -yhdisteen muodostamiseksi lisää, alla oleva ensimmäinen päällyste tiivistyy lisäkuumennuksen vaikutuksesta hidastaen edelleen hapen tunkeutumista alustaan. Täten on edullista käyttää vain riittävä kuumennusaika ensimmäistä päällystystä varten $M_xCo_{3-x}O_4$ -päällysteen muodostamiseksi. Tätä ensimmäistä päällystystä varten on edullista käyttää korkeintaan noin $400^{\circ}C$:n lämpötilaa pisimmän kuumennusajan ollessa noin 15-20 minuuttia. Uusia päällysteitä lisättäessä allaolevat päällysteet näyttävät tiivistyvän ja korkeampia lämpötiloja (noin $450^{\circ}C$ saakka) tai pitempiä kuumennusaikoja voidaan käyttää seuraavissa päällystyksissä. Tavallisesti suoritetaan vähintään neljä $M_xCo_{3-x}O_4$ -päällystystä, edullisesti vähintään kuusi. Viimeiselle päällysteelle suoritetaan ylimääräinen poltto sen tiivistämiseksi, jolloin se läpäisee hapen heikommin ja sen kulumisen käsittelyssä ja käytössä pienenee. Edullisesti viimeinen poltto suoritetaan alueella $350-450^{\circ}C$ olevassa lämpötilassa noin 0,5-2,0 tunnin aikana.

Polton optimilämpötila ja -aika voidaan määrätä kokeellisesti annetulle metalliyhdisteelle tai yhdisteseokselle. Päällystysvaiheet

ja polttovaiheet voidaan suorittaa niin monta kertaa kuin on tarpeen halutun päällystepaksuuden saavuttamiseksi. Yleensä noin 0,01-0,08 millimetrin paksuudet ovat toivottavia.

Kuten alan asiantuntijat helposti huomaavat, mittaus tämän tyyppisen päällysteen paksuuden tai syvyyden määramiseksi antaa itse asiassa keskiarvon. Voidaan myös havaita, että mitä ohuempi päällyste on, sitä suurempi on mahdollisuus reikien tai vioittumien esiintymiseen päällysteessä. Parhaat päällysteet (so. ne, joissa on mahdollisimman vähän reikiä tai vioittumia) saadaan päällystämällä useita kerroksia niin, että haluttu paksuus "kasvatetaan". Ohuemmissa kuin 0,01 millimetrin paksuisissa päällysteissä esiintyy todennäköisesti virheitä, jotka rajoittavat niiden tehokkuutta. Paksumpia kuin 0,08 millimetrin päällysteitä voidaan käyttää, mutta paksuuden suurentaminen ei anna sellaista parannusta, joka vastaisi näiden paksujen päällysteiden kasvattamiskustannuksia.

Käytettäessä edellä esitettyä päällystysmenettelyä, ohuita $M_xCo_{3-x}O_4$ -spinellipäällysteitä, ilman niihin sisältyviä modifioivia oksideja tai niiden kanssa, voidaan levittää jokaiselle tavanomaista muotoa olevalle sähköäjohtavalle alustalle, esimerkiksi verkolle, levyille, kalvolle, seulalle, tangolle, sylinterille tai nauhalle.

Tässä käytettynä termillä "kalvo" tai "päällyste" tarkoitetaan $M_xCo_{3-x}O_4$ -spinellirakennetta, jolloin spinellirakennetta oleva kerros saostetaan ja kiinnitetään alustalle, vaikkakin kerros voidaan todellisuudessa "kasvattaa" levittämällä useita kertoja oksidinmuodostavia materiaaleja.

Tässä käytettynä termillä "sisältyy" modifioivan metallioksidin yhteydessä spinellirakenteessa tarkoitetaan, että modifioivat oksidit ovat oleellisesti homogeenisesti tai tasaisesti jakautuneita spinellirakenteeseen.

Seuraavissa toteutuksissa levitettyjen päällysteiden paksuuk-sien oletetaan olevan alueella noin 0,01-0,08 mm. Syy paksuuden arvioimiseen suoran mittaamisen asemasta on se, että parhaat mittausmenetelmät vaativat päällysteen tuhoamisen. Täten on suositeltavaa, että päällystysmenettelyjä tutkitaan ensin kappaleilla, jotka voidaan uhrata eikä niitä käytetä elektrodina. Kun kerran on opittu,

mikä paksuus voidaan odottaa tietyllä päällystysmenetelmällä ottaen huomioon levitettyjen kerrosten lukumäärä, voidaan valmistaa muita päällysteitä, joiden voidaan hyvällä syyllä odottaa olevan samanpaksuisia.

On havaittu, että muodostettaessa päällyste levittämällä useita kerroksia, kuten seuraavissa esimerkeissä, kunkin seuraavan kerroksen paksuus ei ole sama kuin sitä edeltävän kerroksen. Täten päällyste muodostettuna esimerkiksi kahdestatoista kerroksesta ei ole kaksi kertaa niin paksu kuin kuuden kerroksen muodostama päällyste.

Useimmissa sovellutuksissa, joissa esiteltävän keksinnön mukaisia elektrodeja voidaan käyttää, ovat virtatiheydet tavallisesti alueella noin $0,03-0,3 \text{ A/cm}^2$. Seuraavissa esimerkeissä käytetään $0,077 \text{ A/cm}^2$ olevaa virtatiheyttä, jota on pidettävä normaalialueella olevana seuraavissa esimerkeissä käytetyissä kennoissa.

Esimerkissä 1 käytetty testikenno on tavanomainen pystysuoralla diafragmalla varustettu kloorikenno. Diafragma on valmistettu saostamalla asbestilietettä rei'itetyille teräskatodille tavanomaisella tavalla. Anodi ja katodi ovat molemmat kooltaan likimain $7,62 \text{ cm} \times 7,62 \text{ cm}$. Virta johdetaan elektrodeille katodiin hitsatun messinkitangon ja anodiin hitsatun titaanitangon avulla. Anodin etäisyys diafragmasta on likimain $0,635 \text{ cm}$. Kennon lämpötilaa säädetään anolyyttiosastoon sijoitetun lämpöparin ja kuumentimen avulla. Anolyyttiosastoon syötetään jatkuvasti $300 \text{ grammaa litraa}$ kohti sisältävää natriumkloridiliuosta vakioylivuotosysteemin kautta. Kloori, vety ja natriumhydroksidi poistetaan jatkuvasti kennosta. Anolyytin ja katolyytin tasoa säädetään NaOH-pitoisuuden katolyytissä pitämiseksi arvossa noin $110 \text{ grammaa litraa}$ kohti. Teho syötetään kennoon virtasäädetyn teholähteen avulla. Elektrolyysi suoritetaan näennäisen virtatiheyden ollessa $0,077 \text{ A}$ anodin pinta-alan cm^2 kohti.

Esimerkeissä käytetty syövytysliuos valmistetaan sekoittamalla 25 ml analyysipuhdasta fluorivetyhappoa ($48 \text{ paino-\% HF}$), 175 ml analyysipuhdasta typpihappoa (noin $70 \text{ \%}$ painosta HNO_3) ja 300 ml deionisoitua vettä.

Anodipotentiaalit mitataan laboratoriokennossa, joka on erikoisesti suunniteltu $7,62 \times 7,62 \text{ cm}$ suuruisen anodien mittausta var-

ten. Kenno on valmistettu muovista. Anodi- ja katodiosastot on eroitettu toisistaan kaupallisen polytetrafluorietyyleeni-membraanin avulla. Anodiosasto sisältää kuumentimen, lämpöparin, lämpömittarin, sekoittimen ja Luggin-kapillaarianturin, joka on kytketty kyllästettyyn kalomeli-vertailuelektrodiin, joka sijaitsee kennon ulkopuolella. Kenno on varustettu kannella haihtumisesta aiheutuvien häviöiden pienentämiseksi. Elektrolyytti on 300 grammaa natriumkloridia litrassa sisältävä suolaliuos. Potentiaalit mitataan kyllästetyn kalomelielektrodin suhteen ympäristön lämpötilassa (25-30°C). Pienemmät potentiaalit merkitsevät pienempää tehovaatimusta yksikköä kohti muodostunutta klooria ja siten taloudellisempaa toimintaa.

Esimerkki 1

Palanen ASTM laatua I oleva titaanilevyä, jonka mitat olivat noin 7,62 cm x 7,62 cm x 0,22 cm, upotettiin 1,1,1,-trikloorietaaniin, kuivattiin ilmassa, kastettiin HF-HNO₃-syövytysliuokseen noin 30 sekunnin ajaksi, huuhdeltiin deionisoidulla vedellä ja kuivattiin ilmaa käyttäen. Levyyn puhallettiin Al₂O₃-jauhoa, kunnes saatiin tasaisesti karheutunut pinta ja puhdistettiin puhaltamalla ilmaa. Päällysteliuos valmistettiin sekoittamalla sopivat määrät analyysipuhdasta Co(NO₃)₂ · 6H₂O ja Zn(NO₃)₂ · 6H₂O liuoksen saamiseksi, joka sisälsi 2,66 M koboltti-ioneja ja 1,33 M sinkki-ioneja. Levyn toiselle puolelle levitettiin harjaamalla päällystysliuosta. Tämä puoli sijoitettiin sitten likimain 5,08 m:n etäisyydelle kaasukäyttöisen infrapunageneraattorin hilasta ja kuumennettiin sitä noin 1,5 minuuttia. Anodin laskettu keskimääräinen lämpötila tänä aikana oli 350°C. Anodi jäähdytettiin sitten paineilmalla 2-3 minuutin aikana, sille levitettiin toinen päällystys ja poltettiin samalla tavalla noin 2,5 minuutin ajan. Kymmenen lisäpäällystystä levitettiin samalla tavalla. Kahdennentoista päällystyksen polttamisen jälkeen infrapunageneraattorissa noin 1,5 minuutin aikana, päällystetty levy sijoitettiin tavanomaiseen konvektiouniin ja poltto suoritettiin 400°C:n lämpötilassa 60 minuutin aikana. Anodi sijoitettiin edellä esitettyyn laboratoriokennoon ja sen toimintapotentiaalit 70°C:n lämpötilassa ja 4,5 amperin virralla (virratiehys 0,0775 A/cm²) mitattiin, jolloin saatiin arvo 1092 millivoltia. Anodi sijoitettiin testikennoon ja käytettiin sitä jatku-

vasti edellä esitetyllä tavalla. Alkukennojännite 70°C :ssa ja virtatiheyden ollessa $0,0775 \text{ A/cm}^2$ oli 2,849 V. 249 testausvuorokauden jälkeen mitattiin anodipotentiaaliksi 1099 V 70°C :ssa ja virtatiheyden ollessa $0,885 \text{ A/cm}^2$. Asennettaessa anodi uudestaan testikennoon jännite 70°C :ssa virtatiheydellä $0,0775 \text{ A/cm}^2$ oli 2,841 V.

Esimerkki 2

Kahdeksan palasta ASTM laatua I olevaa titaanilevyä, joista jokaisen mitat olivat likimain $7,62 \times 7,62 \times 0,22 \text{ cm}$, kastettiin 1,1,1,-trikloorietaaniin, kuivattiin ilmalla, kastettiin HF-HNO_3 -syövytysliuokseen noin 30 sekunnin ajaksi, huuhdeltiin deionisoidulla vedellä ja kuivattiin ilmalla. Levyt puhallettiin Al_2O_3 -hiukkasilla tasaisen karkeaksi ja puhdistettiin puhaltamalla ilmaa. Kahdeksan päällystysliuosta valmistettiin sekoittamalla sopivat määrät regenssipuhdasta $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ja deionisoitua vettä seuraavassa taulukossa I esitettyjen moolisuhteiden saamiseksi. Jokaiselle levyille levitettiin harjaamalla asianmukaista päällystysliuosta (näytteet b-h), levyt poltettiin 400°C :ssa konvetiounissa noin 10 minuutin aikana, poistettiin ja niitä jäähdytettiin ilmassa noin 10 minuutin ajan. Kymmenen seuraavaa päällystettä levitettiin samalla tavalla. Kahdestoista päällystys levitettiin ja poltettiin 60 minuutin aikana 400°C :ssa. Jokaiselle anodille määrättiin siten toimintapotentiaalit käyttäen edellä esitettyä testikennoa.

Saatujen kiderakenteiden luonne määrättiin röntgensäde-diffraktion avulla. Tämän hyvin hallitun koemenetelmän yksityiskohdat on esitetty esim. kirjassa X-ray Diffraction Procedures, H.P. Klug ja L.E. Alexander, John Wiley and Sons, New York, New York (1954). Näytteet päällysteistä otettiin raaputtamalla anodien pintaa titaaniseostetulla leikkuuveitsellä. Röntgensädefirmat valotettiin $\text{Fe-K}_{\alpha 1}$ -viivaa käyttäen. Voimakkaan eroituskyvyn omaavat jauhekuviot muodostettiin Guinier-kohdistuskameran avulla kvartsi-kidemonokromaattoria käyttäen. Käytettiin alumiinikalvoa olevaa sisäistä standardia.

Yksimetallisen spinellin, Co_3O_4 ja bimetallisten spinellien CuCo_2O_4 sekä ZnCo_2O_4 kiderakenteet ovat hyvin samanlaiset, ainoan eroitettavan ominaisuuden ollessa kidehilan pieni laajeneminen, kun "vieraalla ionilla" esimerkiksi Cu^{++} tai Zn^{++} korvataan Co^{++} .

Tämä laajeneminen aiheuttaa röntgensädekuvion määrättyjen viivojen siirtymisen hieman suurempiin d-väleihin. Nämä luonteenomaiset siirtymiset havaittiin kaikkialla esiteltävän esimerkin mukaan valmistetuilla anodeilla, siirtymisten ollessa suurempia "vieraan ionin" määrän kasvaessa. Stökiometrisiä CuCO_3O_4 ja ZnCo_2O_4 olevien päällysteiden kuviot ovat identtisiä näille yhdisteille kirjallisuudessa esitettyjen kuvioiden kanssa. Täten on päätelty, että esiteltävän keksinnön mukaiset bimetallisen spinellin esivaihealkiot muodostavat jatkuvan sarjan kiinteitä liuoksia yksimetallisen spinellin Co_3O_4 kanssa.

Taulukko I

Näyte	Päällysteen metallit	Moolisuhde Co:M:Zr	Kuvio (1)	Ampdj. potentiaali (2)	X:n arvp (3)
a ^x	Co	-----	Co ₃ O ₄	1135	0
b	Co + Mg	3:1:0	ei analysoitu	1070	0.75
c	Co + Cu	2:1:0	CuCO ₂ O ₄	1072	1.0
d	Co + Cu	10:1:0	"lisätty" Co ₃ O ₄	1086	0.272
e	Co + Cu + Zr	13:2:1	"lisätty" Co ₃ O ₄	1081	0.4
f	Co + Zn	2:1:0	ZnCO ₂ O ₄	1084	1.0
g	Co + Zn	10:1:0	"lisätty" Co ₃ O ₄	1087	0.272
h	Co + Zn + Zr	13:2:1	"lisätty" Co ₃ O ₄	1097	0.4

14

^xVertailuesimerkki

(1) "lisätty" tarkoittaa M-metalli korvausta

kobolttispinellissä

(2) anodipotentiaalit mitataan virtatiheydellä

0,077 A/cm² 70°C:ssa normaalikalomelielektrodin suhteen 30°C:ssa

(3) X:n likimääräinen arvo kaavassa M_xCo_{3-x}O₄

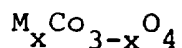
65818

Palanen ASTM laatua I olevaa titaaniverkkoa kooltaan noin 7,62 x 7,62 x 0,15 cm päällystettiin metallisten kloorikennoanodien kaupalliselta toimittajalta saaduilla metallioksideilla. Päällyste edustaa kaupallisille anodeille toimitettavia päällysteitä ja muodostuu todennäköisesti pääasiassa rutenium- ja titaanioksideista. Anodi sijoitettiin edellä esitettyyn kennoon ja potentiaalimittaukset suoritettiin. Toimintapotentiaali 4,5 amperin virralla ($0,077 \text{ A/cm}^2$) 70°C :ssa oli 1100 millivolttia.

Kooltaan noin 7,62 x 7,62 x 3,18 em oleva palanen leikattiin kaupallisesta grafiittia olevasta kloorikennoanodista. Tähän anodipalaseen porattiin kaksi reikää ja varustettiin kierteillä; 1,27 cm:n läpimittainen grafiittitanko työnnettiin toiseen reikään liittämistä varten jännitemittariin. Täten välttyttiin suurivastukselliselta metalligrafiitti-välipinnalta ja potentiaalimittauksissa ei esiintynyt jännitehäviöitä virransyöttötangon vastuksen vuoksi. Anodin sivut ja takapuoli päällystettiin inertillä, sähköä eristävällä polymeerillä. Täten valmistettu anodi sijoitettiin edellä esitettyyn laboratoriokennoon ja potentiaalit mitattiin. Toiminta potentiaali 4,5 amperin virralla ($0,077 \text{ A/cm}^2$) 70°C :ssa oli 1237 mV.

Patenttivaatimukset

1. Metallianodi vesipitoista elektrolyyttiä sisältävää elektrolyysikennoa varten, joka anodi käsittää sähköä johtavan alustan, jossa on kobolttia sisältävä bimetallispinellipäällyste, t u n - n e t t u siitä, että bimetallispinellin kaava on



jossa $0 < x \leq 1$ ja M on alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmän IB, IIa tai IIb metalli, ja että se on saatettu sähköä johtavalle alustalle menetelmällä, jossa sähköä johtava alusta puhdistetaan pinnalla olevien oksidien ja epäpuhtauksien poistamiseksi, alustalle levitetään termisesti hajoavan, hapetettavissa olevan epäorgaanisen kobolttiyhdisteen ja termisesti hajoavan, hapetettavissa olevan M-metalliyhdisteen seosta, jossa M-metallin ja koboltin välinen moolisuhde, laskettuna metallina, on 1:29-1:2, päällystetty alusta kuumennetaan hapettavassa atmosfäärissä lämpötilaan 200-450°C 1,5-60 minuutin aikana käyttäen lyhyitä kuumennusaikoja lämpötilojen ollessa korkeita, jolloin kobolttiyhdisteen ja M-metalliyhdisteen seos hajoaa ja muodostuu edellä esitetyn kaavan mukainen bimetallispinelli; saatu bimetallispinellillä päällystetty alusta jäähdytetään ja päällystys-, kuumennus- ja jäähdytysvaiheet toistetaan useita kertoja.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen metallianodi, t u n n e t t u siitä, että alustalle suoritetaan lopullinen lämpökäsittely lämpötilassa 350-450°C 0,5-2 tuntia.

3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen metallianodi, t u n n e t t u siitä, että sähköä johtava alusta koostuu titaanista, tantalista, volframista, sirkoniumista, molybdeenista, niobiumista, hafniumista, vanadiinista ja/tai näiden metallien lejeeringistä.

4. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen metallianodi, t u n n e t t u siitä, että M-metalli on magnesium, kupari tai sinkki.

5. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen metallianodi, t u n n e t t u siitä, että x kaavassa $M_xCo_{3-x}O_4$ on 0,1-1,0.

6. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen metallianodi, t u n n e t t u siitä, että bimetallispinelli sisältää

modifiointiaineena vähintään yhtä metallioksidia, jolloin metalli on alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmään IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, IIB tai VB kuuluva metalli, germanium, tina, lyijy, lantamidi, aktinium, torium, proktaktinium tai uraani.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen metallianodi t u n n e t t u siitä, että modifioivan metallioksidin määrä on sellainen, että modifioivan metallioksidin, metallina laskettuna, ja koboltin välinen moolisuhde on enintään noin 1:2.

8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen metallianodi, t u n n e t t u siitä, että modifioiva metallioksidi on sirkoniumoksidi.

9. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen metallianodi, t u n n e t t u siitä, että modifioiva metallioksidi on sirkoniumoksidi ja M-metalli on sinkki.

10. Menetelmä jonkin patenttivaatimuksen 1-9 mukainen metallianodin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että alusta puhdistetaan pinnalla olevien oksidien ja epäpuhtauksien poistamiseksi, alustalle levitetään termisesti hajoavan, hapetettavissa olevan epäorgaanisen kobolttiyhdisteen ja termisesti hajoavan, hapetettavissa olevan M-metalliyhdisteen seosta, jossa M-metallin ja koboltti-metallin moolisuhde, laskettuna metallina, on 1:29-1:2, päällystetty alusta kuumennetaan hapettavassa atmosföörissä lämpötilaan $200-450^{\circ}\text{C}$ 1,5-60 minuutin aikana käyttäen lyhyitä kuumennusaikoja lämpötilojen ollessa korkeita, jolloin kobolttiyhdisteen ja M-metalliyhdisteen seos hajoaa ja muodostuu edellä olevan kaavan mukainen bimetallispinelli; saatu bimetallispinellillä päällystetty alusta jäähdytetään ja päällystys-, kuumennus- ja jäähdytysvaiheet toistetaan useita kertoja.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että spinellillä päällystetylle alustalle suoritetaan lopullinen lämpökäsittely lämpötilassa $350-450^{\circ}\text{C}$ 0,5-2 tuntia.

12. Patenttivaatimusten 10 ja 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuumennus metalliyhdisteseoksen ensimmäisen levityksen jälkeen suoritetaan enintään noin 400°C :n lämpötilassa ja enintään 15-20 minuuttia.

13. Patenttivaatimusten 10-12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metalliyhdisteseos sisältää modifioivan metallioksidin prekursorina termisesti hajoavaa, hapetettavissa ole-

vaa metalliyhdistettä, jolloin metalli on alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmään IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, IIB tai VB kuuluva metalli, germanium, tina, lyijy, lantanidi, aktinium, torium, protaktinium tai uraani ja metallioksidiprekursorin määrä on sellainen, että modifioivan metalli ja kobolttimetallin välinen moolisuhde on enintään noin 1:2.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että modifioivan metallioksidin prekursori on termisesti hajoava, hapetettavissa oleva serium-, vismutti-, lyijy-, vanaadiini-, sirkonium-, tantali-, niobium-, nolybdeenin-, kromi-, tina-, alumiini-, antimoni-, titaani- tai volframiyhdiste tai näiden seos ja modifioivan metallioksidin ja kobolttin välinen moolisuhde on noin 1:20-1:5.

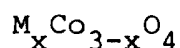
15. Patenttivaatimusten 10-14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että epäorgaaninen kobolttiyhdiste levitetään alustalle inertissä, suhteellisen haihtuvassa kantajassa, kuten vedessä, alkoholissa, aldehydissä, ketonissa, eetterissä tai näiden seoksessa.

16. Patenttivaatimusten 10-15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kobolttiyhdisteenä käytetään kobolttinitraattia, kobolttikarbonaattia, kobolttikloridia, kobolttikloraattia, kobolttifluoridia, kobolttihydroksidia tai kahden tai useamman tällaisen yhdisteen seosta.

17. Patenttivaatimusten 10-16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että päällystetty alusta kuumennetaan lämpötilaan 250-400°C.

Patentkrav

1. Metallanod för en elektrolyscell innehållande en vattenhaltig elektrolyt, vilken anod omfattar ett elektriskt ledande substrat med en bimetallspinellbeläggning innehållande kobolt, k ä n n e t e c k n a d därav, att bimetallspinellet har formeln



där $0 < x \leq 1$ och M är en metall från gruppen IB, IIA eller IIB i grundämnenas periodiska system, och att det bringats på det elektriskt ledande substratet medelst ett förfarande, vid vilket det elektriskt ledande substratet rengörs för avlägsnande av oxider och föroreningar på ytan, på substratet anbringas en blandning av en termiskt sönderdelbar, oxiderbar oorganisk koboltförening och en termiskt sönderdelbar, oxiderbar M-metallförening, i vilken blandning molförhållande mellan M-metall och kobolt, beräknat som metall, är 1:29-1:2, det belagda substratet upphettas i en oxiderande atmosfär till en temperatur av 200-450°C under 1,5-60 minuter och under användning av kortare upphettningstider vid högre temperaturer, varvid blandningen av koboltföreningen och M-metallföreningen sönderdelas och det bildas ett bimetallspinell med ovan angivna formeln, det erhållna med bimetallspinell belagda substratet avkyls och beläggnings-, upphettnings- och avkylningsstegen upprepas flera gånger.

2. Metallanod enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att en slutlig värmebehandling av substratet utförs vid en temperatur av 350-450°C under 0,5-2 timmar.

3. Metallanod enligt patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att det elektriskt ledande substratet består av titan, tantal, volfram, zirkonium, molybden, niobium, hafnium, vanadin och/eller en legering av dessa metaller.

4. Metallanod enligt patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att M-metallen är magnesium, koppar eller zink.

5. Metallanod enligt patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a d därav, att x i formeln $M_x Co_{3-x} O_4$ är 0,1-1,0.

6. Metallanod enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a d därav, att bimetallspinellet innehåller som modifieringsmedel minst en metalloxid, varvid metallen är en metall från gruppen IIIA; IVA, VA, VIA, VIIA, IIB eller VB, germanium, tenn, bly, en lantanid, aktinium, torium, proktaktinium eller uran.

7. Metallanod enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att mängden modifierande metalloxid är sådan, att molförhållandet mellan modifierande metalloxid, beräknat som metall, och kobolt är högst ca 1:2.

8. Metallanod enligt patentkravet 6 eller 7, k ä n n e t e c k n a d därav, att den modifierande metalloxiden är zirkoniumoxid.

9. Metallanod enligt patentkravet 6 eller 7, k ä n n e t e c k n a d därav, att den modifierande metalloxiden är zirkoniumoxid och M-metallen är zink.

10. Förfarande för framställning av en metallanod enligt något av patentkraven 1-9, k ä n n e t e c k n a t därav, att substratet rengörs för avlägsnande av oxider och föroreningar på ytan, på substratet anbringas en blandning av en termiskt sönderdelbar, oxiderbar oorganisk koboltförening och en termiskt sönderdelbar, oxiderbar M-metallförening, i vilken blandning molförhållandet mellan M-metall och koboltmetall, beräknat som metall, är 1:29-1:2, det belagda substratet upphettas i en oxiderande atmosfär till en temperatur av 200-450°C under 1,5-60 minuter och under användning av kortare upphettningstider vid högre temperaturen, varvid blandningen av koboltföreningen och M-metallföreningen sönderdelas och det bildas ett bimetallspinnell med ovan angiva formel, det erhållna med bimetallspinnell belagda substratet avkyls och beläggings-, upphettnings- och avkylningsstegen upprepas flera gånger.

11. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att en slutlig värmebehandling av det med spinellet belagda substratet utförs vid en temperatur av 350-450°C under 0,5-2 timmar.

12. Förfarande enligt patentkraven 10 och 11, k ä n n e t e c k n a t därav, att upphettningen efter det första anbringandet

av metallföreningsblandningen utförs vid en temperatur av högst ca 400°C och under högst 15-20 minuter.

13. Förfarande enligt patentkraven 10-12, k ä n n e - t e c k n a t därav, att metallföreningsblandningen innehåller som prekursor för en modifierande metalloxid en termiskt sönderdelbar, oxiderbar metallförening, varvid metallen är en metall från gruppen IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, IIIB eller VB i grundämnenas periodiska system, germanium, tenn, bly, en lantanid, aktinium torium protaktinium eller uran och mängden metalloxidprekursorn är sådan, att molförhållandet mellan modifierande metall och kobolttmetall är högst ca. 1:2.

14. Förfarande enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k - n a t därav, att prekursorn för den modifierande metalloxiden är termiskt sönderdelbar, oxiderbar, cerium-, vismut-, bly-, vanadin-, zirkonium-, tantal-, niobium-, molybden-, krom-, tenn-, aluminium-, antimon-, titan eller volfram förening eller en blandning av dessa och molförhållandet mellan modifierande metalloxid och kobolt är ca 1:20-1:5.

15. Förfarande enligt något av patentkraven 10-14, k ä n - n e t e c k n a t därav, att den oorganiska koboltföreningen anbringas på substratet i en inert, relativt flyktig bärare, såsom vatten, alkohol, aldehyd, keton, eter eller en blandning av dessa.

16. Förfarande enligt något av patentkravet 10-15, k ä n - n e t e c k n a t därav, att som koboltförening används koboltnitrat, koboltkarbonat, koboltklorid, koboltklorat, koboltfluorid, kobolt-hydroxid eller en blandning av två eller flera av dessa föreningar.

17. Förfarande enligt patentkraven 10-16, k ä n n e t e c k - n a t därav, att det belagda substratet upphettas till en temperatur av 250-400°C.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Ranska-Frankrike(FR) 2 246 657 (C 25 C 3/12).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 1 346 794 (B 01 k 3/06). USA(US) 3 706 644 (B 01 k 3/04).