



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 04 307 T2 2006.02.02**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 381 716 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C25C 3/12 (2006.01)**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 04 307.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IB02/00667**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 702 624.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/070786**

(86) PCT-Anmeldetag: **04.03.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **12.09.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.01.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **25.05.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.02.2006**

(30) Unionspriorität:
PCT/IB01/00322 07.03.2001 WO

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(73) Patentinhaber:
Moltech Invent S.A., Luxemburg/Luxembourg, LU

(72) Erfinder:
**NGUYEN, T., Tinh, CH-1213 Onex, CH; DE NORA,
Vittorio, Nassau, BS**

(74) Vertreter:
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(54) Bezeichnung: **ANODEN AUF BASIS VON METALLEN FÜR ELEKTROLYSEZELLEN ZUR ALUMINIUMGEWINNUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft Anoden auf Metallbasis für Aluminiumproduktionszellen, Aluminiumproduktionszellen, die mit solchen Anoden betrieben werden, sowie den Betrieb derartiger Zellen zur Herstellung von Aluminium.

Technischer Hintergrund

[0002] Die Technologie zur Produktion von Aluminium durch Elektrolyse von in geschmolzenem Kryolith gelöstem Aluminiumoxid bei Temperaturen um die 950°C ist mehr als hundert Jahre alt. Dieses Verfahren, das fast gleichzeitig von Hall und Heroult gefunden wurde, hat sich im Unterschied zu vielen anderen elektrochemischen Verfahren nicht weiterentwickelt.

[0003] Die Anoden werden nach wie vor aus kohlenstoffhaltigem oder kohlenstoffartigem Material hergestellt und müssen alle paar Wochen ersetzt werden. Während der Elektrolyse kombiniert der Sauerstoff, der sich an der Anodenoberfläche entwickeln soll, mit dem Kohlenstoff unter Bildung von verschmutzendem CO₂ und geringen Mengen an CO und fluorhaltigen gefährlichen Gasen. Der tatsächliche Anodenverbrauch beträgt bis zu 450 kg/Tonne produziertes Aluminium, was mehr als 1/3 höher als die theoretische Menge von 333 kg/Tonne ist.

[0004] Die Verwendung von Metallanoden in Zellen zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium würde das Aluminiumverfahren dramatisch verbessern, indem die Umweltverschmutzung und die Kosten der Aluminiumproduktion verringert würden.

[0005] Die US-A-6 077 415 (Duruz/de Nora) offenbart eine Anode auf Metallbasis, die einen Kern auf Metallbasis umfasst, der mit einer Sauerstoffbarrierschicht und einer elektrochemisch aktiven äußeren Schicht bedeckt ist, wobei die Barrierschicht und die äußere Schicht durch eine Zwischenschicht getrennt sind, um eine Auflösung der Sauerstoffbarrierschicht zu verhindern.

[0006] Die US-A-4 614 569 (Duruz/Derivaz/Debely/Adorian), US-A-4 966 674 (Bannochie/Sherriff), US-A-4 683 037 und US-A-4 680 094 (beide im Namen von Duruz) beschreiben Metallanoden zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium, die mit einer Schutzbeschichtung aus Ceroxyfluorid beschichtet sind, die insitu in der Zelle gebildet oder vorher aufgebracht wird, wobei diese Beschichtung durch die Zugabe kleiner Mengen an Cer zu dem geschmolzenen Kryolith aufrechterhalten wird.

[0007] Die EP-A-O 306 100 und die US-A-S 069 771, US-A-4 960 494 und US-A-4 956 068 (alle im

Namen von Nyguen/Lazouni/Doan) offenbaren alle gleichermaßen Aluminiumproduktionsanoden mit einem Legierungssubstrat, das durch eine Sauerstoffbarrierschicht geschützt wird, die mit einer Kupfer-Nickel-Schicht bedeckt ist, um eine Ceroxyfluorid-Arbeitsoberflächenbeschichtung zu verankern.

[0008] Obwohl die oben genannten Anoden auf Metallbasis des Standes der Technik gegenüber bekannten Oxid- und Cermetanoden eine deutlich verbesserte Lebensdauer zeigten, haben sie bislang kommerziell keine Akzeptanz gefunden.

Aufgaben der Erfindung

[0009] Eine Hauptaufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung einer Anode zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium, die kohlenstofffrei ist, um so durch Kohlenstoff verursachte Verschmutzung zu beseitigen, und die eine lange Lebensdauer hat.

[0010] Eine wichtige Aufgabe der Erfindung ist die Verminderung der Löslichkeit der Oberfläche einer Anode zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium, wodurch die Anode dimensionsstabil gehalten wird, ohne das Produktaluminium übermäßig zu verunreinigen.

[0011] Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung einer Zelle zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium, die Anoden auf Metallbasis verwendet, sowie ein Verfahren, um Aluminium in einer solchen Zelle zu produzieren und vorzugsweise die Anoden auf Metallbasis dimensionsstabil zu halten.

[0012] Die Hauptaufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung einer Anode auf Metallbasis für die Produktion von Aluminium, die beständig gegen Fluoridangriff ist.

[0013] Eine untergeordnete Aufgabe der Erfindung ist die Verhinderung der Diffusion von Chrom in einer Anode auf Metallbasis, die Chrom als Sauerstoffbarrierschicht umfasst.

Zusammenfassung der Erfindung

[0014] Es ist gefunden worden, dass aus dem Stand der Technik bekannte Aluminiumproduktionsanoden auf Metallbasis während des Gebrauchs durch Fluoride angegriffen werden. Wenn Aluminiumproduktionszellen mit Elektrolyt bei herabgesetzter Temperatur, d. h. unter 960°C, betrieben werden, nimmt außerdem der Fluoridangriff zu, da der Fluoridgehalt höher ist.

[0015] Ohne sich auf irgendeine Theorie festlegen zu wollen, wird angenommen, dass auf der Oberfläche von Anoden auf Metallbasis vorhandene Metalloxide, wie Oxide von Eisen, Nickel, Kupfer, Chrom,

usw., während des Gebrauchs mit Fluoriden des Elektrolyten unter Bildung löslicher Oxyfluoride kombinieren.

[0016] Die Erfindung basiert auf der Beobachtung, dass Silber als Barrierschicht gegen Fluoridangriff verwendet werden kann. Bei hoher Temperatur, d. h. oberhalb von 450°C, bildet Silber kein Oxid und verbleibt als Metall. Aus der obigen Theorie folgt, dass Fluoride während des Gebrauchs durch Einwirkung auf die Silberschicht, die oxidfrei ist, keine Oxyfluoride bilden können und die Fluoride die Silberschicht nicht korrodieren können.

[0017] Die Erfindung betrifft daher ein Anodensubstrat auf Metallbasis von einer Zelle zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium aus in einem fluoridhaltigen geschmolzenen Elektrolyten gelöstem Aluminiumoxid. Das Substrat umfasst einen Kern auf Nickellegierungsbasis, eine Silberschicht auf dem Kern und eine Nickel und Eisen umfassende Schicht, die die Silberschicht bedeckt und als Ankerschicht zum Verankern einer elektrochemisch aktiven Oberflächenbeschichtung oben auf dem Anodensubstrat dient. Die Silberschicht hemmt die Diffusion von Fluoridspezies in den Kern und verhindert Interdiffusion von Bestandteilen des Kerns und Bestandteilen der Ankerschicht.

[0018] Die Silberschicht kann eine durchschnittliche Dicke im Bereich von 5 bis 100 µm haben.

[0019] Da Silber keine effiziente Sauerstoffbarriere ist, sollte der Kern vorzugsweise mit einer Sauerstoffbarrierschicht wie einer Chrombarrierschicht geschützt werden, wenn der Kern des Anodensubstrats nicht selbst ausreichend beständig gegenüber Sauerstoffangriff ist.

[0020] In einer Ausführungsform umfasst das Anodensubstrat daher eine weitere Silberschicht und eine Chromschicht, wobei sich die Chromschicht zwischen dem Kern und der Ankerschicht befindet und durch die Silberschichten davon getrennt ist. Die Chromschicht kann eine durchschnittliche Dicke im Bereich von 10 bis 100 µm haben.

[0021] Die Sauerstoffbarrierschicht wird somit durch eine erste Silberschicht von dem Kern getrennt und durch eine zweite Silberschicht von der Ankerschicht getrennt. Die Silberschichten verhindern Interdiffusion von Chrom aus der Barrierschicht mit Bestandteilen des Kerns und mit Bestandteilen der Ankerschicht.

[0022] Da Silber in Chrom unlöslich ist und andererseits, schließen die Silberschichten das Chrom in die Barrierschicht ein und mischen sich nicht mit dem Chrom, wodurch eine dauerhafte Integrität der Chrombarrierschicht sichergestellt ist.

[0023] Indem eine durch Silberschichten von mischbaren Anodenbestandteilen getrennte Sauerstoffbarrierschicht vorliegt, ist diese erfindungsgemäße Ausführungsform der Anode effektiv für einen längeren Zeitraum als Anoden des Standes der Technik gegen Oxidation geschützt.

[0024] Bei Anoden des Standes der Technik, die z. B. in den bereits erwähnten US-A-5 069 771, US-A-4 960 494 und US-A-4 956 068 offenbart sind, enthält die Chrombarrierschicht mischbare Metalle wie Nickel und/oder Kupfer. Während des Gebrauchs erfolgt eine langsame Interdiffusion von Chrom mit Nickel und/oder Kupfer, und die verunreinigte Chrombarrierschicht wird sauerstoffdurchlässig, wodurch die Oxidation des darunter befindlichen Anodenmaterials möglich wird.

[0025] Die Ankerschicht und/oder der Kern kann bzw. können ein oder mehrere Additive ausgewählt aus Yttrium, Tantal und Niob in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 5 Gew.-% umfassen. Die Ankerschicht und/oder der Kern umfasst bzw. umfassen vorzugsweise Yttrium, beispielsweise in einer Menge von weniger als 1 Gew.-%.

[0026] Es ist beobachtet worden, dass das Eisen der Legierung, wenn eine Nickel-Eisen-Legierung als Anodenmaterial verwendet wird, durch anodisch entwickelten Sauerstoff oxidiert wird und sich während des Gebrauchs in dem Elektrolyten löst. Der Zusatz von Yttrium zu der Nickel-Eisen-Legierung hemmt die Diffusion von Eisen aus dem Inneren der Legierung an seine Oberfläche wesentlich. Bei einer solchen Legierung befindet sich Yttrium in der Tat vorwiegend an den Verbindungsstellen zwischen den Körnern, die die Nickel-Eisen-Legierung bilden, und bildet ein mechanisches Diffusionshindernis für die Körner innerhalb der Legierung.

[0027] Die Ankerschicht kann eine durchschnittliche Dicke im Bereich von 30 bis 300 µm haben.

[0028] Die Ankerschicht kann aus einer Unterschicht aus Nickel und Eisen und einer Oberschicht aus Kupfer gefertigt sein. Die Nickel-Eisen-Unterschicht kann in diesem Fall eine durchschnittliche Dicke im Bereich von 30 bis 300 µm haben, und die Kupferoberschicht kann eine durchschnittliche Dicke im Bereich von 5 bis 50 µm haben. Nach Wärmebehandlung ist die Kupferoberschicht üblicherweise teilweise mit der benachbarten Nickel-Eisen-Schicht interdiffundiert.

[0029] Nach Einwirkung einer oxidierenden Atmosphäre und/oder während des Gebrauchs sind üblicherweise eine oder mehrere der Schichten des Anodenkerns mindestens teilweise oxidiert.

[0030] Die Erfindung betrifft auch eine Anode auf

Metallbasis, die Anodensubstrat wie oben beschrieben umfasst, das mit elektrochemisch aktiver Oberflächenbeschichtung beschichtet ist, die aus einer oder mehreren Cerverbindungen hergestellt ist, insbesondere Ceroxyfluorid.

[0031] Die elektrochemisch aktive Oberflächenbeschichtung kann mindestens ein Additiv ausgewählt aus Yttrium, Tantal und Niob umfassen.

[0032] Die elektrochemisch aktive Oberflächenbeschichtung kann eine elektrolytisch abgeschiedene Beschichtung sein oder vor Gebrauch aufgebracht worden sein, beispielsweise aus einer Aufschlammung auf Cerbasis.

[0033] Ein anderer Aspekt der Erfindung ist eine Zelle zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium aus in einem geschmolzenen Elektrolyten auf Fluoridbasis gelöstem Aluminiumoxid. Die erfindungsgemäße Zelle umfasst mindestens eine der oben beschriebenen Anoden auf Metallbasis.

[0034] Der Elektrolyt der Zelle umfasst vorzugsweise Cerspezies, um die elektrolytisch aktive Oberflächenbeschichtung dimensionsstabil zu halten.

[0035] Die erfindungsgemäße Zelle kann mit oder ohne Kruste und/oder Seitenablagerung aus erstarrtem Elektrolyten betrieben werden.

[0036] Die Zelle hat vorteilhaft Elektrolyt mit herabgesetzter Temperatur, d. h. unter 960°C, beispielsweise im Bereich von 860° bis 930°C.

[0037] Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Aluminium in der oben beschriebenen Zelle. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Aluminiumoxid in dem Elektrolyten gelöst und ein Elektrolysestrom zwischen der oder jeder Anode und einer gegenüberliegenden Kathode geleitet, wodurch an der elektrochemisch aktiven Oberfläche anodisch Sauerstoff entwickelt wird und Aluminium kathodisch reduziert wird.

[0038] Die Erfindung wird ferner in den folgenden Beispielen beschrieben.

Beispiel 1

Anodensubstrat:

[0039] Ein aus einem Nickel-Eisen-Kern gefertigtes Anodensubstrat, das erfindungsgemäß mit einer Silberbarriereschicht und einer Nickel-Eisen-Ankerschicht bedeckt war, wurde wie folgt hergestellt: Ein halbkugelförmiger nickelhaltiger Anodenkern mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Länge von 30 mm wurde maschinell aus einem Nickel-Eisen-Legierungsstab gefertigt, der aus 80 Gew.-% Nickel und

20 Gew.-% Eisen hergestellt war. Die Oberfläche des Anodenkerns wurde sandgestrahlt, entfettet und sorgfältig mit entionisiertem Wasser gespült.

[0040] Der Anodenkern wurde dann bei Raumtemperatur in ein AgCN/KCN-Bad getaucht und polarisiert, um aus einer Silbergegenelektrode darauf elektrolytisch Silber abzuscheiden. An die Oberfläche des Anodenkerns wurde ein kathodischer Strom mit einer Stromdichte von etwa 50 mA/cm² geleitet. Während der elektrolytischen Abscheidung wurde das AgCN/KCN-Bad mäßig bewegt.

[0041] Nach 10 Minuten wurde die Elektroabscheidung unterbrochen. Der Anodenkern wurde aus dem AgCN/KCN-Bad entfernt und sorgfältig mit entionisiertem Wasser gespült. Auf dem Anodenkern hatte sich eine elektrisch abgeschiedene Silberschicht mit einer durchschnittlichen Dicke von etwa 25 bis 30 µm gebildet.

[0042] Der silberplattierte Anodenkern wurde dann bei einer Temperatur von 55°C in ein FeSO₄-NiSO₄-NiCl₂/Borsäure-Salicylsäurebad getaucht und polarisiert. Auf dem silberplattierten Anodenkern wurde eine Nickel-Eisen-Legierung von einer Legierungsgegenelektrode abgeschieden, die aus 50 Gew.-% Nickel und 50 Gew.-% Eisen hergestellt war. Ein Elektrolysestrom wurde mit einer Stromdichte von etwa 60 mA/cm² an der Oberfläche des plattierten Anodenkerns zwischen dem plattierten Anodenkern und der Gegenelektrode geleitet. Das Bad wurde wie zuvor während der elektrolytischen Abscheidung mäßig bewegt.

[0043] Nach 30 Minuten wurde die Elektroabscheidung unterbrochen. Der plattierte Anodenkern wurde aus dem Bad entfernt und sorgfältig mit entionisiertem Wasser gespült. Auf dem silberplattierten Anodenkern war eine Nickel-Eisen-Ankerschicht, die aus 54 Gew.-% Nickel und 46 Gew.-% Eisen zusammengesetzt war, mit einer durchschnittlichen Dicke von etwa 30 bis 35 µm abgeschieden worden, wodurch ein erfindungsgemäßes Anodensubstrat gebildet worden war.

[0044] Das Anodensubstrat wurde in Luft bei einer Temperatur von etwa 1100°C eine Stunde lang oxidiert. Auf dem Anodensubstrat wurde eine schwarze haftende Eisenoxidschicht gebildet, die aus 95 bis 97 Gew.-% Eisenoxid und 3 bis 5 % Nickeloxid bestand.

Elektrolysetests:

[0045] Das oxidierte Anodensubstrat wurde dann in eine Laborzelle zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium eingetaucht und anodisch polarisiert, die mit Elektrolyt auf Kryolithbasis, der aus etwa 21 Gew.-% AlF₃, 4 Gew.-% Al₂O₃, 3 Gew.-% CeF₃ und 72 Gew.-% Na₃AlF₆ bestand, bei einer Temperatur von

etwa 920°C arbeitete. Die Zelle verwendete eine Aluminiumschmelze als Kathode.

[0046] Zu Beginn der Elektrolyse wurde ein herabgesetzter Elektrolysestrom mit einer anodischen Stromdichte von etwa 0,5 A/cm² zwischen dem Anodensubstrat und der kathodischen Aluminiumschmelze geleitet, um die Bildung einer elektrochemisch aktiven Ceroxyfluoridbeschichtung auf dem Anodensubstrat zu ermöglichen. Die Stromdichte wurde nach 5 Stunden auf etwa 0,8 A/cm² erhöht.

[0047] Um die Verarmung an CeF₃ und Al₂O₃ während der Elektrolyse zu kompensieren, wurde der Zelle periodisch ein pulverförmiges Einsatzmaterial aus Al₂O₃ zugeführt, das 1 Gew.-% CeF₃ enthielt. Die Zufuhr rate entsprach 30 % der kathodischen Stromausbeute. Nach 24 Stunden wurde die Anode aus dem geschmolzenen Bad entfernt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Elektrolysetests:

[0048] Visuelle Untersuchung der Anode zeigte, dass eine blaue und gleichförmige Ceroxyfluoridbeschichtung auf dem Teil des Anodensubstrats abgeschieden worden war, das in den Elektrolyten auf Kryolithbasis eingetaucht worden war.

[0049] Die Anode wurde senkrecht zu einer mit Ceroxyfluorid beschichteten Oberfläche geschnitten, und der Schnitt wurde unter einem Rasterelektronenmikroskop untersucht.

[0050] Es wurde beobachtet, dass die Beschichtung auf Cerbasis eine Dicke von etwa 500 bis 700 µm hatte. Unter der Beschichtung auf Cerbasis war die Nickel-Eisen-Ankerschicht vollständig oxidiert und in eine schwarze und haftende Matrix aus gemischten Eisen-Nickel-Oxyfluoriden überführt worden. Die elektroplattierte Silberschicht war unoxidiert geblieben. Der Anodenkern zeigte unter der Silberschicht keine Anzeichen für Korrosion oder Einwirkung von Fluoriden. Auf dem Kern hatte sich allerdings eine Oberflächenschicht gebildet, die eine gleichförmige Verteilung von Eisenoxideinschlüssen enthielt und eine Dicke von etwa 200 µm hatte.

Beispiel 2

Anodensubstrat:

[0051] Ein weiteres aus einem Nickel-Eisen-Kern gefertigtes Anodensubstrat, das erfindungsgemäß mit einer Silberbarriereschicht, einer Chrombarriereschicht, einer weiteren Silberschicht und einer Nickel-Eisen-Ankerschicht bedeckt war, wurde wie folgt hergestellt:

Ein Anodenkern wurde wie in Beispiel 1 mit einer Silberschicht plattiert. Dann wurde eine Sauerstoffbarri-

erschicht aus Chrom auf dem plattierten Anodenkern gebildet, indem er bei einer Temperatur von 35°C in ein CrO₃/H₂SO₄-Bad getaucht und polarisiert wurde. Es wurde eine dimensionsstabile Gegenelektrode verwendet. Ein Elektrolysestrom mit einer Stromdichte von etwa 300 mA/cm² an dem plattierten Anodenkern wurde zwischen dem plattierten Anodenkern und der Gegenelektrode geleitet, um Chrom aus dem Bad auf dem Anodenkern abzuscheiden. Das Bad wurde während der elektrolytischen Abscheidung mäßig bewegt.

[0052] Nach 30 Minuten wurde die Elektroabscheidung unterbrochen. Der plattierte Anodenkern wurde aus dem Bad entfernt und sorgfältig mit entionisiertem Wasser gespült. Auf der Silberschicht war eine matte elektrisch abgeschiedene Chromschicht von etwa 15 µm Dicke abgeschieden worden.

[0053] Die Chromschicht wurde danach durch anodische Polarisation mit einer Stromdichte von etwa 30 mA/cm² 3 Minuten lang in einem NiCl₂/HCl-Bad aktiviert, gefolgt von kathodischer Polarisation mit der gleichen Stromdichte für 6 Minuten. Auf der Chrombeschichtung war eine Nickelschicht mit einer Dicke von etwa 1 µm abgeschieden worden.

[0054] Nach der Aktivierung wurde der plattierte Anodenkern aus dem Aktivierungsbad entfernt, sorgfältig mit entionisiertem Wasser gespült und sofort nach dem oben beschriebenen Silberplattierverfahren mit einer weiteren Silberschicht und danach mit einer Nickel-Eisen-Ankerschicht plattiert, die wie in Beispiel 1 luftoxidiert wurde.

Elektrolysetests:

[0055] Das Anodensubstrat wurde mit einer elektrochemisch aktiven Ceroxyfluoridschicht beschichtet, um eine erfindungsgemäße Anode zu bilden, und danach 24 Stunden lang in einer Zelle wie in Beispiel 1 beschrieben verwendet.

Untersuchung nach dem Testen:

[0056] Eine visuelle Untersuchung der Anode zeigte, dass eine blaue und gleichförmige Ceroxyfluoridbeschichtung auf dem Teil des Anodensubstrats abgeschieden worden war, der in den Elektrolyten auf Kryolithbasis eingetaucht worden war.

[0057] Die Anode wurde senkrecht zu einer mit Ceroxyfluorid beschichteten Oberfläche geschnitten, und der Schnitt wurde unter einem Rasterelektronenmikroskop untersucht.

[0058] Es wurde beobachtet, dass die Beschichtung auf Cerbasis eine Dicke von etwa 500 bis 700 µm hatte. Unter der Beschichtung auf Cerbasis war die Nickel-Eisen-Ankerschicht vollständig oxidiert und in

eine schwarze und haftende Matrix aus gemischten Eisen-Nickel-Oxyfluoriden überführt worden. Die elektroplattierte Silberschichten war unoxidiert geblieben. Die Chrom-Sauerstoffbarriereschicht wurde auf eine Tiefe von etwa 2 bis 5 µm oxidiert.

[0059] In der Chromschicht wurde kein Nickel oder Eisen aus dem Kern oder der Ankerschicht gefunden, wodurch gezeigt wird, dass Silber als effektive Barriere wirkt, die Interdiffusion der Bestandteile des Kerns und der Bestandteile der Ankerschicht verhindert.

[0060] Der Anodenkern zeigte unter den Silberschichten und der Chromschicht keine Anzeichen für Korrosion oder Einwirkung von Fluoriden. In dem Anodenkern wurde kein Oxid gefunden, wodurch die Effizienz der Chrom-Sauerstoffbarriereschicht gezeigt wird.

Patentansprüche

1. Anodensubstrat auf Metallbasis für eine Zelle zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium aus in fluoridhaltigem, geschmolzenem Elektrolyt gelöstem Aluminiumoxid, das einen Kern auf Basis von Nickellegierung, eine Silberschicht auf dem Kern und eine Schicht umfasst, die Nickel und Eisen umfasst und die Silberschicht bedeckt und als Ankerschicht zum Verankern einer elektrochemisch aktiven Oberflächenbeschichtung auf dem Anodensubstrat dient, wobei die Silberschicht die Diffusion von Fluoridspezies in den Kern hemmt und die Interdiffusion von Bestandteilen des Kerns und der Bestandteile der Ankerschicht verhindert.
2. Anodensubstrat nach Anspruch 1, bei dem die Silberschicht eine durchschnittliche Dicke im Bereich von 5 bis 100 µm besitzt.
3. Anodensubstrat nach Anspruch 1 oder 2, das eine weitere Silberschicht und eine Chromschicht umfasst, wobei sich die Chromschicht zwischen dem Kern und der Ankerschicht befindet und davon durch die Silberschichten getrennt ist.
4. Anodensubstrat nach Anspruch 3, bei dem die Chromschicht eine durchschnittliche Dicke im Bereich von 10 bis 100 µm besitzt.
5. Anodensubstrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Ankerschicht und/oder der Kern ein oder mehrere Additive ausgewählt aus Yttrium, Tantal und Niob in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 5 Gew.-% umfasst.
6. Anodensubstrat nach Anspruch 5, bei dem die Ankerschicht und/oder der Kern Yttrium in einer Menge von weniger als 1 Gew.-% umfasst.
7. Anodensubstrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Ankerschicht eine durchschnittliche Dicke im Bereich von 30 bis 300 µm besitzt.
8. Anodensubstrat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem die Ankerschicht eine Unterschicht von Nickel und Eisen und eine Oberschicht von Kupfer umfasst.
9. Anodensubstrat nach Anspruch 8, bei dem die Nickel-Eisen-Unterschicht eine durchschnittliche Dicke im Bereich von 30 bis 300 µm besitzt und die Kupferoberschicht eine durchschnittliche Dicke im Bereich von 5 bis 50 µm besitzt.
10. Anodensubstrat nach Anspruch 8, bei dem die Kupferoberschicht teilweise mit der Nickel-Eisen-Schicht neben ihr interdiffundiert ist.
11. Anodensubstrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem eine oder mehrere der Schichten mindestens teilweise oxidiert ist oder sind.
12. Anode auf Metallbasis, die ein Anodensubstrat gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche umfasst, wobei die Ankerschicht mit einer elektrochemisch aktiven Oberflächenbeschichtung beschichtet ist, die aus einer oder mehreren Ceriumverbindungen hergestellt ist.
13. Anode nach Anspruch 12, bei der die elektrochemisch aktive Oberflächenbeschichtung Ceroyfluorid umfasst.
14. Anode nach Anspruch 12 oder 13, bei der die elektrochemisch aktive Oberflächenbeschichtung mindestens ein Additiv ausgewählt aus Yttrium, Tantal und Niob umfasst.
15. Anode nach Anspruch 12, 13 oder 14, bei der die elektrochemisch aktive Oberflächenbeschichtung eine elektrolytisch abgeschiedene Beschichtung ist.
16. Anode nach Anspruch 12, 13 oder 14, bei der die elektrochemisch aktive Oberflächenbeschichtung eine aus Aufschlämmung aufgebrauchte Beschichtung ist.
17. Zelle für die elektrolytische Gewinnung von Aluminium aus in fluoridbasiertem, geschmolzenem Elektrolyt gelöstem Aluminiumoxid, die mindestens eine Anode auf Metallbasis gemäß einem der Ansprüche 12 bis 16 umfasst.
18. Zelle nach Anspruch 17, bei der der Elektrolyt Cerspezies umfasst, um die elektrolytisch aktive Oberflächenbeschichtung dimensionsstabil zu halten.

19. Zelle nach Anspruch 17 oder 18, die eine Kruste und/oder Seitenablagerung von erstarrtem Elektrolyt umfasst.

20. Zelle nach Anspruch 17, 18 oder 19, bei der sich der Elektrolyt bei einer Temperatur im Bereich von 860 °C bis 930 °C befindet.

21. Verfahren zur Produktion von Aluminium in einer wie in einem der Ansprüche 17 bis 20 definierten Zelle, bei dem Aluminiumoxid in dem Elektrolyt gelöst wird und ein Elektrolysestrom zwischen der oder jeder Anode und einer gegenüberliegenden Kathode geleitet wird, wodurch Sauerstoff anodisch freigesetzt wird und Aluminium kathodisch reduziert wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen