(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 107 135**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **14.10.87**

(51) Int. Cl.⁴: **C 25 B 11/00**, C 25 B 1/26

(21) Anmeldenummer: **83110073.0**

(22) Anmeldetag: **08.10.83**

(54) **Bipolare Elektrode.**

(30) Priorität: **26.10.82 DE 3239535**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **02.05.84 Patentblatt 84/18**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: **14.10.87 Patentblatt 87/42**

(84) Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE**

(56) Entgegenhaltungen:
AT-B-352 148
DE-A-2 656 110
DE-B-2 435 185
US-A-4 108 756

(73) Patentinhaber: **Heraeus Elektroden GmbH, Heraeusstrasse 12 - 14, D-6450 Hanau/Main (DE)**

(72) Erfinder: **Fabian, Peter, Theodor- Heuss- Strasse 4, D-6463 Freigericht 1 (DE)**
Erfinder: **Werdecker, Waltraud, Dipl.- Ing., Gustav-Hoch- Strasse 11, D-6450 Hanau (Main) (DE)**

(74) Vertreter: **Heinen, Gerhard, Dr., Heraeusstrasse 12-14, D-6450 Hanau/Main (DE)**

EP 0 107 135 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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).

LIBER, STOCKHOLM 1987

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine bipolare Elektrode in Form einer ebenen Platte zur Verwendung in elektrochemischen Prozessen mit wenigstens einem anodischen Elektrodenteil aus Titan, Tantal, Zirkonium, Niob oder Wolfram und einem kathodischen Elektrodenteil aus Stahl, wobei die beiden Elektrodenteile mit ihren Schmalseiten an ein zwischen ihnen angeordnetes plattenformiges Zwischenstück angeschweißt sind.

Bisher wurde bei derartigen Elektrolysezellen vor allem zwei Lösungen favorisiert:

a) Anoden- und Kathodenteil bestehen beide aus dem gleichen Material und das Anodenteil weist einen elektrokatalytischen aktiven Überzug auf oder beide Elektrodenteile bestehen aus Legierungen mit gleichen Hauptbestandteilen (vergleiche zum Beispiels DE-AS 24 35 185):

b) Anode und Kathode liegen parallel und im Abstand zueinander und sind über Rückenplatten aus Metallstreifen miteinander verbunden (vergleiche DE-OS 26 56 110). Eine ähnliche Anordnung ist auch in der AT-PS 352 148 beschrieben, wobei zwischen Anodenteil und Kathodenteil der Elektrode ein Verbundteil zur elektrischen und baulichen Verbindung des Anoden- und Kathodenteils der bipolaren Elektrode angeordnet ist; das Verbundteil weist dabei einen anodenseitigen Abschnitt aus dem Material des Anodenteils auf, während der kathodenseitige Abschnitt des Verbundteils aus dem Material des Kathodenteils besteht. Es wird durch Bolzen aus elektrisch leitendem, für Wasserstoffionen undurchlässigem Material, wie Kupfer, zusammengehalten, wobei das Verbundteil zwischen einem anodenseitigen und einem kathodenseitigen Blech angeordnet und gegenüber dem Elektrolytraum abgeschirmt ist. Zwischen den beiden Abschnitten des Verbundteils ist eine Zwischenschicht aus einem gegen die Wanderung von Wasserstoffionen beständigem und für atomaren Wasserstoff undurchlässigen Metalle wie Kupfer, Gold, Zinn, Blei, Nickel, Kadmium oder einer entsprechende Legierung angeordnet.

In der AT-PS 352 148 wird eingangs auf die Verbindung unverträglicher Materialien, wie Titan und Stahl, durch Explosionsverschweißung hingewiesen, wobei als Nachteil die Auflösung der Schweißstelle durch Titanhydridbildung nach längerer Verwendung als Elektrode angeführt wird.

Aus der US-PS 4 108 756 ist eine Elektrolysezelle mit ebenen, bipolaren Elektroden bekannt, bei der plattenförmige anodische Elektrodenteile aus Ventilmetall in einer Ebene mit plattenförmigen kathodischen Elektrodenteilen, beispielsweise aus Stahl, angeordnet und durch ein an beide Elektrodenmaterialien anschweißbares, plattenförmiges Zwischenstück, z. B. aus Kupfer, miteinander verbunden sind; das Zwischenstück soll die Wasserstoffionenwanderung vom Kathodenteil zum Anodenteil verhindern. Zum Schutz gegen Korrosion durch den Elektrolyten ist das Zwischenstück mit einer Abdichtung versehen. Die Elektrolysezelle enthält mehrer Trennelemente mit Aufnahmeöffnungen bzw. Durchgangsöffnungen für die Elektroden.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine bipolare Elektrode der eingangs genannten Art zu schaffen, die einstückig ausgebildet ist und aus einer Verbindung sogenannter unverträglicher Materialien. wie z. B. Titan und Stahl oder Tantal und Stahl, besteht, wobei die bipolare Elektrode eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit gegenüber dem Elektrolyten aufweisen soll.

Die Aufgabe wird erfindungsgmäß durch die im kennzeichnenden Teil des Anspruches 1 aufgeführten Merkmale gelöst. Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Besondere Vorteile der Erfindung sind die einfache Herstellbarkeit, ein niedriges Potential, insbesondere Wasserstoffüberspannung. die Vermeidung der Hydridbildung auf der Kathodenseite. insbesondere in Chloratzellen. Dabei lassen sich auch die Bedingungen des jeweiligen elektrochemischen Prozesses in gewünschter Weise durch Auswahl der Elektrodenmaterialien optimieren.

Weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung und den Zeichnungen der Ausführungsbeispiele.

Es zeigen

Figur 1 eine Draufsicht auf die zusammengesetzte bipolare Elektrode,

Figur 2 einen Längsschnitt durch die Elektrode nach Figur 1.

Die bipolare Elektrode weist ein anodisches Elektrodenteil 1 und ein kathodisches Elektrodenteil 2 auf. Beide sind in einer Ebene miteinander verbunden über ein Zwischenstück 3, wie in den Figuren dargestellt. Das Zwischenstück 3 besteht in seinem dem anodischen Elektrodenteil 1 zugekehrten Teil 5 aus anodischem Material und in seiner dem kathodischen Elektrodenteil 2 zugekehrten Seite 6 aus kathodischem Material. Beide Bereiche sind getrennt durch eine Grenz- oder Stoßfläche 4, von außen nur sichtbar als Linie und deren Dicke den Elektrodenteilen im wesentlichen entspricht. Das als Verbundkörper ausgebildete Zwischenstück 3 ist zwischen den Stoßstellen an den Schmalseiten von anodischen Elektrodenteil 1 und kathodischen Elektrodenteil 2, die einander zugekehrt sind, angeordnet und wird durch Schweißen mit diesen verbunden. Bevorzugt sind übliche Schmelz-Schweiß-Verfahren, nämlich Widerstands- und Punktschweißen, WIG- oder NIG-Schweißen. Schweißen mittels Laserstrahlen und dergleichen. Als Material des anodischen Elektrodenteils 1 kommen sogenannte Ventilmetalle in Betracht, wie sie üblicherweise für dimensionstabile Anoden verwendet werden, nämlich Titan, Tantal, Zirkonium, Niob sowie als weiteres Metall

Wolfram. Ein solcher Grundkörper des Anodenmaterials besitzt noch eine elektrisch leitende Fläche aus zum Beispiel einem Platinmetall, einem Platinmetalloxid oder einem leitenden, gegenüber dem Anolyt beständigen Metalloxyid oder Oxydgemisch. Ventilmetalle sind Metalle, welche nichtleitend Oxyde bilden, die gegenüber dem Anolyt widerstandsfähig sind. Eine Streckmetall-, Netz- oder Gitteranode wird wegen der größeren elektrokatalytisch wirksamen Fläche und den guten Strömungsmöglichkeiten des Elektrolyten bevorzugt.

Das kathodische Elektrodenteil ist perforiert und aus ebenem Blech oder Platten hergestellt; es besteht aus einem elektrisch leitenden gegenüber dem Katholyt widerstandsfähigen Stoff wie Stahl, Nickel, Eisen oder Legierungen dieser Materialien. Mit Vorteil wird die Kathode auf ihrer Oberfläche beschichtet mit Nickel oder einer Nickellegierung oder -verbindung.

Es werden mehrere Zwischenstücke aus einem Verbundkörper hergestellt, zum Beispiel jeweils zur Hälfte aus Anoden- und Kathodenmaterial und stumpf aneinanderstoßend über die Breite und Dicke der im wesentlichen plattenförmigen Elektrode. Die Verbundkörper sind im wesentichen vor dem Verbinden mit den Elektrodenteilen streifenförmig gestaltet und von etwa der Breite der Elektrode. Sie werden zum Beispiel wie folgt hergestellt:

Ein Titan- und ein Stahlblech werden in einer Kammer mit Argonatmosphäre, vorteilhafterweise in einer Kapsel aus gleichem Stahl eingeschweißt, wobei die eine Seite der Stahlkapsel bereits die gewünschte Dicke des Stahlteiles des Verbindungsstückes aufweist, nachdem sie vorgereinigt, insbesondere gebeizt und/oder entfettet, worden ist. Die Kapsel wird bei einem Druck zwischen 800 und 2000 bar und einer Temperatur im Bereich zwischen etwa 780 und 820° C heißisostatisch gepresst und unter Druck und Temperatur gehalten für eine Zeitdauer von etwa 30 bis 180, insbesondere 60 bis 120, Minuten mit vorherigem Aufheizen und nachfolgendem Abkühlen. Der so hergestellte Verbundkörper wurde danach von der Kapsel gelöst, zum Beispiel durch mechanisches oder chemisches Entfernen. Der gepresste Körper kann gegebenenfalls anschließend in die Endform - als plattenförmige Zwischenstücke - zerteilt werden.

Wesentlich ist, daß der so hergestellte Verbundkörper eine intermetallische Phasenverbindung aufweist, mit guter Feinkörnigkeit der Materialien und besonders hoher Dichte, das heißt ohne Fehlstellen wie Haarrisse und dergleichen mehr. Dadurch ist es möglich. einen guten Stromdurchfluß zu erzielen und damit auch geringe Potentialverluste.

Das heißisostatische Preßverfahren wurde in bekannter Weise in einer Anlage der W.C. Heraeus GmbH, Hanau, durchgeführt.

Es ist selbstverständlich, daß zusammengesetzte Elektroden des bipolaren Typs auch aus einer Vielzahl von paarweise zusammengesetzten Anoden- und Kathodenteilen mit Zwischenstücken zur Bildung einer einstückigen ebenen, plattenförmigen Elektrode zusammengesetzt werden können. Die Konfiguration der Elektrode ist lediglich abhängig von der Größe der Zelle und der Anordnung darin sowie dem gewünschten Elektrolytfluß und den Stromzu- bzw. -ableitungen.

Die erfindungsgemäßen bipolaren Elektroden sind anwendbar in elektrochemischen Zellen, insbesondere sind sie gut geeignet für die Elektrolyse von wässerigen Lösungen der Alkalichloride. Eine bipolare Elektrode ist nicht direkt mit der Stromzuführung verbunden, sondern eine Fläche wirkt als Anode und die andere als Kathode, wenn der Strom durch die Zelle fließt. Für die Stromzuführung sind jeweils Klammern geeignet, die jeweils die gleichpoligen Teile der Elektroden verbinden. Mit Vorteil können die neuen bipolaren Elektroden in der Zelle so angeordnet werden, daß je ein Kathodenbereich je einem Anodenbereich gegenüberliegt.

Die Strömungsrichtung der Elektrolyten kann zwischen den plattenförmigen Elektroden entlang deren Ebenen oder jeweils durch die Perforierung der Elektroden hindurch verlaufen. Zwischen Ein- und Außlaß der Zelle erfolgt gegebenenfalls ein Elektrolytumlauf.

Patentansprüche

1. Bipolare Elektrode in Form einer ebenen Platte zur Verwendung in elektrochemischen Prozessen mit wenigstens einem anodischen Elektrodenteil aus Titan, Tantal, Zirkonium, Niob oder Wolfram und einem kathodischen Elektrodenteil aus Stahl, wobei die beiden Elektrodenteile mit ihren Schmalseiten an ein zwischen ihnen angeordnetes plattenförmiges Zwischenstück angeschweißt sind, dadurch gekennzeichnet, daß das Zwischenstück ein durch heißisostatisches Pressen zweier Materialien hergestellter Verbundkörper (3) ist, der einerseits aus Stahl und andererseits aus einem der Metalle Titan, Tantal, Zirkonium, Niob oder Wolfram besteht, wobei der Stahl mit dem kathodischen Elektrodenteil (2) und die Metalle Titan, Tantal, Zirkonium, Niob oder Wolfram mit dem anodischen Elektrodenteil (1) verschweißt sind.

2. Bipolare Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet. daß die anodischen und die kathodischen Elektrodenteile (1, 2) aus ebenen Blechen bestehen, die perforiert sind und/oder mit Erhebungen oder Vertiefungen versehen oder gitter-, netz- oder streckmetallförmig ausgebildet sind.

3. Bipolare Elektrode nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Titan-Streckmetall als anodisches Elektrodenteil (1) und ein Stahlblech als kathodisches

Elektrodenteil (2) enthält, daß die Elektrodenteile (1, 2) durch ein aus Titan und Stahl bestehendes Zwischenstück (3) miteinander verbunden sind.

4. Verwendung der bipolaren Elektrode nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 in einer Elektrolysezelle für die Chloralkali-Elektrolyse mit vom Elektrolyten durchströmten, gaserzeugenden Elektroden.

5. Verwendung der bipolaren Elektrode nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 in der Chlorat-Elektrolyse.

Claims

1. Bipolar electrode in the form of a plane plate, for use in electrochemical processes, comprising at least one anodic electrode section of titanium, tantalum, zirconium, niobium or tungsten, and a cathodic electrode section of steel, the two electrode sections having their narrow sides welded on to a plate-shaped intermediate element situated between them, characterised in that the intermediate element is a composite member produced by isostatic hot-pressing of two materials (3) which is formed on one side from steel and on the other side from one of the metals titanium, tantalum, zirconium, niobium or tungsten, the steel being welded to the cathodic electrode section (2) and the metals titanium, tantalum, zirconium, niobium or tungsten to the anodic electrode section (1).

2. Bipolar electrode according to claim 1, characterised in that the anodic and cathodic electrode sections (1, 2) consist of plane metal sheets which are perforated and/or provided with lands or depressions or are produced in grid, mesh or expanded metal form.

3. Bipolar electrode according to claim 1 or 2, characterised in that it contains expanded titanium metal as the anodic electrode section (1) and a steel sheet as a cathodic electrode section (2), and that the electrode sections (1, 2) are joined together via an intermediate element (3) consisting of titanium and steel.

4. Application of the bipolar electrode according to one or more of the claims 1 to 3, in an electrolysis cell for chlorine-alkali electrolysis by means of gas-generator electrodes traversed by the flow of electrolyte.

5. Application of the bipolar electrode according to one or more of the claims 1 to 3 in chlorate electrolysis.

Revendications

1. Electrode bipolaire sous forme d'une plaque plane, destinée à être utilisée dans des processus électrochimiques, comprenant au moins une partie anodique en titane, tantale, zirconium, niobium ou tungstène et une partie cathodique en acier, les deux parties de l'électrode étant soudées par leurs chants à une pièce intermédiaire en forme de plaque, disposée entre elles, caractérisée en ce que la pièce intermédiaire est un corps composite (3), obtenu par compression isostatique à chaud de deux matériaux, qui est formé d'un côté d'acier et de l'autre côté d'un des métaux titane, tantale, zirconium, niobium ou tungstène, l'acier étant soudé à la partie cathodique (2) et le titane, le tantale, le zirconium, le niobium ou le tungstène étant soudé à la partie cathodique (1) de l'électrode.

2. Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que les parties anodique et cathodique (1, 2) de l'électrode sont formées de tôles planes, qui sont perforées et/ou pourvues de saillies ou de creux, sont formées par des grilles, des toiles métalliques ou sont en métal perforé étiré.

3. Electrode selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle comporte une partie anodique (1) en titane perforé étiré et une partie cathodique (2) sous forme d'une tôle d'acier, et que les parties (1, 2) de l'électrode sont reliées entre elles par une pièce intermédiaire (3) formée de titane et d'acier.

4. Utilisation de l'électrode bipolaire selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3 dans une cellule d'électrolyse pour l'électrolyse à l'alcali et chlore, avec des électrodes génératrices de gaz traversées par l'électrolyte.

5. Utilisation de l'électrode bipolaire selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3 dans l'électrolyse de chlorate.

Fig.1

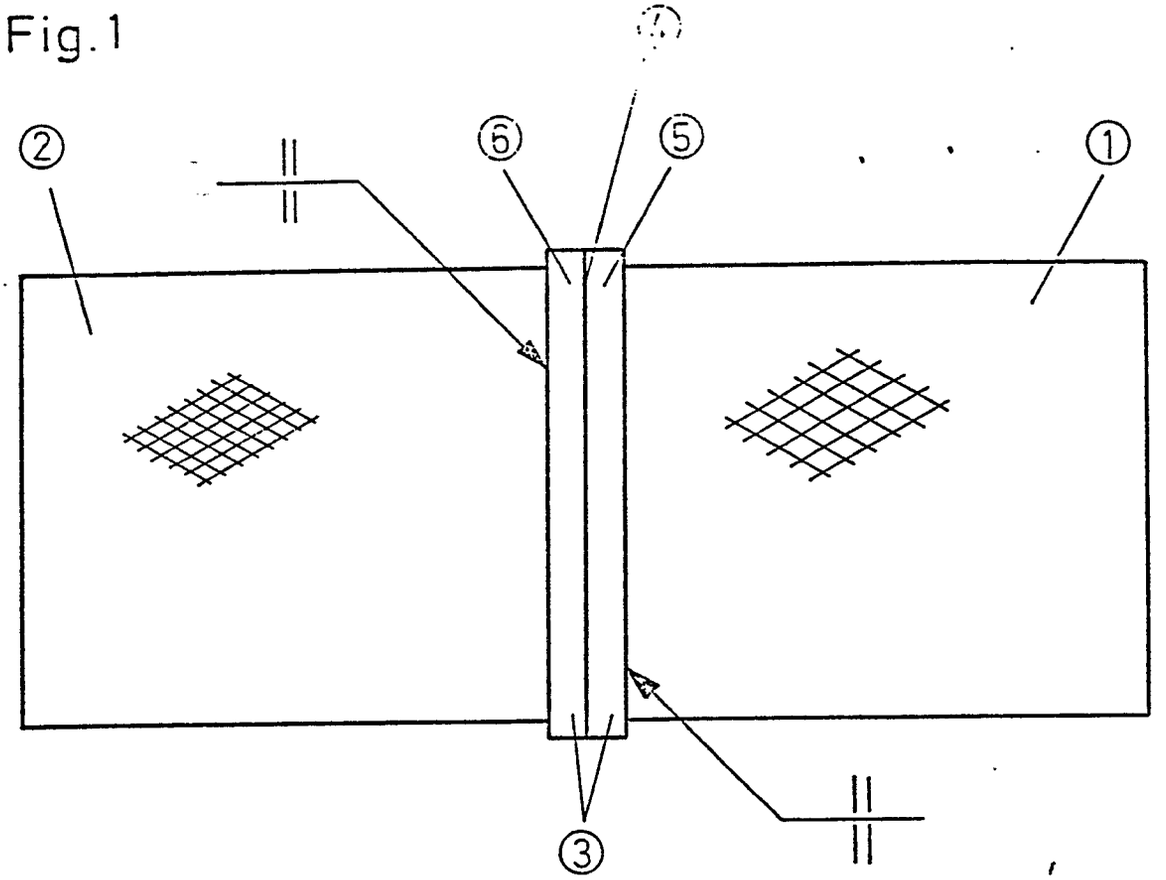


Fig.2

