

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 685 576 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **95102062.7**

(51) Int. Cl.⁶: **C25B 11/02**

(22) Anmeldetag: **15.02.95**

(30) Priorität: **01.06.94 DE 4419274**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.12.95 Patentblatt 95/49

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT SE

(71) Anmelder: **HERAEUS ELEKTROCHEMIE GMBH**
Heraeusstrasse 12 - 14
D-63450 Hanau (DE)

(72) Erfinder: **Scannell, Robert, Dr.**
Am Dautenberg 21
D-64297 Darmstadt (DE)
Erfinder: **Busse, Bernd, Dr.**
Graupner Weg 40
D-64287 Darmstadt (DE)
Erfinder: **Vormwald, Helmut**
Feldstrasse 11a
D-63589 Linsengericht (DE)

(74) Vertreter: **Kühn, Hans-Christian**
Heraeus Holding GmbH,
Stabsstelle Schutzrechte,
Heraeusstrasse 12-14
D-63450 Hanau (DE)

(54) **Elektrode für Elektrolysezelle.**

(57) Eine Elektrode für Quecksilber-Chloralkali-Elektrolysezellen weist auf ihrer dem Elektrodenspalt zugewandten Seite eine Vielzahl von aktivierten Elektrodenteilen aus hochkantstehenden Flachprofilen (2) auf, die an ihren seitlichen Flächen Ausnehmungen (3) aufweisen, die sich von der Unterkante bis zur Oberkante der seitlichen Flächen erstrecken; durch die Ausnehmungen in den seitlichen Flächen soll der Abzug von elektrolytisch gebildeten Gasblasen aus dem Bereich des Elektrodenspalts gefördert werden und eine möglichst gasblasenfreie Grenzfläche zwischen Anode und Elektrolyt im Bereich des Elektrodenspalt es zwecks hoher Energieausnutzung erzielt werden.

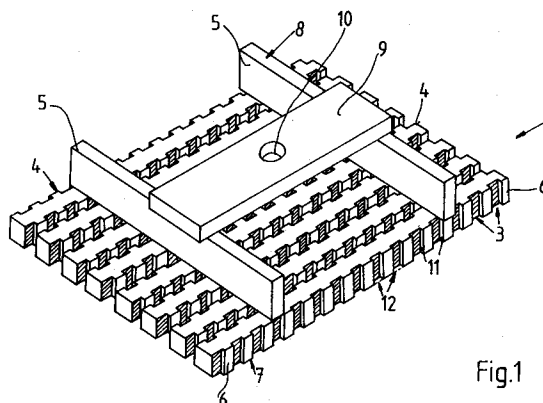


Fig.1

EP 0 685 576 A1

Die Erfindung betrifft eine Elektrode für Elektrolysezellen, insbesondere für Quecksilber-Chloralkali-Elektrolysezellen mit Stromzuführungen über Stäbe oder Stromzuführungsbolzen und Stromverteiler in Form von hochkant stehenden, mit Abstand zueinander angeordneten Flachprofilen, die an ihrer Unterkante mit senkrecht zu ihnen angeordneten aktivierten Elektrodenteilen aus bis zu 2 mm dicken, hochkant stehenden Flachprofilen mit vertikalen Außenseiten durch Verschweißen verbunden sind, wobei die aktivierten Elektrodenteile aus einer größeren Zahl von Einzelementen bestehen als die Stromverteiler, und die aktivierten Elektrodenteile mit einem Spalt von wenigstens 2 mm zueinander angeordnet sind.

Aus der US-PS 40 22 679 ist eine Elektrode für Quecksilber-Chloralkali-Elektrolysezellen mit Stromzuführungen über Stäbe oder Stromzuführungsbolzen bekannt, welche im Abstand zueinander angeordnete Flachprofile aufweist, die an ihrer Unterkante mit senkrecht zu ihnen angeordneten aktivierten Elektrodenteilen verbunden ist, wobei die aktivierten Elektrodenteile aus einer größeren Zahl von Einzelementen bestehen, als die Stromfahrteile und die Einzelemente im Querschnitt gesehen eine sich verjüngende Unterkante aufweisen, die im wesentlichen abgasförmig ausgebildet ist; als problematisch erweist sich bei solchen kreis- bzw. halbkreisförmigen Ausgestaltungen die Abfuhr der bei der Elektrolyse entstehenden Gasblasen, da diese einerseits den Ionenaustausch im elektrolytischen Spalt zwischen den Halbkreisprofilen und der Quecksilberkathode behindern, andererseits keine rasche Abzugsmöglichkeit haben, so daß im unteren Bereich der Profilanode mit einer Art Gasblasenpolster gerechnet werden muß; weiterhin ist die Höhe der Aktivierungsbeschichtung auf den Elektroden verhältnismäßig hoch, so daß auf die vom Elektrodenspalt verhältnismäßig weit entfernten Bereiche mit edelmetallhaltigen Substanzen versehen sind, jedoch praktisch kaum noch zu elektrochemischen Umsetzung beitragen.

Weiterhin ist aus der US-PS 43 64 811 eine Anode für Quecksilber-Chloralkali-Elektrolysezellen mit Stromzuführung über einen Stab oder Bolzen bekannt, der mit aktivierten Elektrodenteilen aus Flachprofilen über der Stromverteilung dienenden und quer dazu verlaufenden Stromverteilern in Form von Rechteckprofilen verbunden ist; auch hier besteht die Gefahr der Bildung eines Gaspolsters im Elektrodenspalt, bzw. unterhalb der horizontal verlaufenden Unterkante der Elektrodenelemente, so daß eine rasche elektrochemische Umsetzung mit ausreichender Ionenzufuhr nicht möglich ist und die Umsetzung aufgrund der Gaserzeugung behindert wird; auch wenn eine günstige Stromverteilung über drei Leiterebenen mit optimal dimensionierten Flachprofilen hier möglich ist, stellt

sich doch die Frage einer raschen elektrochemischen Umsetzung im Elektrodenspalt und deren Behinderung durch Gasblasenerzeugung, bzw. Bildung eines Gaspolsters.

Die Problematik der elektrochemischen Umsetzung spielt auch bei Membran-Elektrolysezellen eine wichtige Rolle, wie aus der EP-PS 204 126 zu entnehmen ist; um eine Behinderung des Stromtransports durch Gasblasen zu vermeiden und eine Verbesserung der energieausnutzung zu erzielen, weisen die der Membran benachbarten Elektrodenteile Ausnehmungen auf, die eine verbesserte elektrochemische Umsetzung aufgrund der Oberflächenvergrößerung des aktiven Elektrodenbereichs und der Gasabführung ermöglichen.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Elektroden, bzw. Anoden für die Chloralkali-Elektrolysezelle so auszugestalten, daß der Gasabzug aus dem Bereich des Elektrodenspalt gefördert wird und eine möglichst gasblasenfreie Grenzfläche zwischen Anode und Elektrolyt im Bereich des Elektrodenspalt zur Verfügung steht; darüberhinaus soll eine hohe Energieausnutzung bei der Elektrolyse durch niedrige Elektrodenspannung erzielt werden.

Die Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

Als besonders vorteilhaft erweist es sich, daß praktisch keine Verwirbelung des Elektrolyt-Gasgemischs im Elektrodenspalt mehr stattfindet, so daß vorteilhafterweise die Elektrodenspannung niedrig gehalten werden kann.

Ein weiterer Vorteil ist in der Vergrößerung der im Seitenbereich befindlichen aktiven Fläche zu sehen. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Ausnehmungen von oben im Querschnitt gesehen U-förmig ausgebildet, wobei sich insbesondere bei Ausnehmungen in Form eines Hohlquaders eine starke Vergrößerung der aktiven Oberfläche im Bereich der Seitenteile ergibt, so daß sich eine rasche elektrochemische Umsetzung mit verbessertem Wirkungsgrad ergibt.

Vorzugsweise werden Elektrodenelemente eingesetzt, deren U-förmige Ausnehmungen im Walzverfahren eingebracht sind; ein wesentlicher Vorteil ist in dem preisgünstigen Verfahren zur Herstellung einer Vielzahl solcher Elektrodenelemente zu sehen, wobei der zunächst mit Ausnehmungen versehene gewalzte Strang durch einen Schneidevorgang in die einzelnen Elektrodenelement zerlegt wird. Es ist jedoch auch möglich, die Ausnehmungen durch Fräsen einzubringen.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Im folgenden ist der Gegenstand der Erfindung anhand der Figuren 1, 2a, 2b, 3, 4 und 5 näher erläutert.

Figur 1 zeigt schematisch eine Elektrode für Elektrolysezellen, deren aktive Elektrodenle-

mente an ihren Seitenflächen Ausnehmungen aufweisen;

Figur 2a zeigt ausschnittsweise ein Elektroden-
element, an dem die geometrischen Verhältnisse
der Aussparungen erkennbar sind;

Figur 2b zeigt ausschnittsweise zwei benachbar-
te Elektrodenelemente mit dazwischen liegen-
dem Elektrodenspalt.

Figur 3 zeigt ausschnittsweise ein Elektroden-
element mit keilförmigen Ausnehmungen, deren
kaminartiger Querschnitt sich nach oben hin ver-
jüngt;

Figur 4 zeigt ausschnittsweise ein Elektroden-
element mit hohlzylindrischen Ausnehmungen;

Figur 5 zeigt ausschnittsweise ein Elektroden-
element mit kegelstumpfförmigen Ausnehmun-
gen, welche sich nach oben hin verjüngen.

Gemäß Figur 1 besteht die Elektrode 1 aus
einer Vielzahl von stabförmigen Elektrodenelemen-
ten 2, die an ihren Seitenflächen mit Ausnehmun-
gen 3 versehen sind, und an ihrer Oberkante 4 mit
Stromverteilern 5 in Form von Flachprofilen durch
Verschweißen verbunden sind; an ihrer Unterkante,
bzw. im Bereich ihrer seitlichen Flächen 6 weisen
die Elektrodenelemente 2 eine elektrokatalytische
Beschichtung auf, die symbolisch mit Bezugsziffer
7 versehen ist. Die Oberkanten 8 der als Stromver-
teiler 5 dienenden Rechteckprofile sind mit einem
Hauptstromverteiler 9 verbunden, welcher eine An-
schlußöffnung 10 zur elektrischen und mechani-
schen Verbindung mit einem hier nicht dargestell-
ten Stromzuführungsbolzen aufweist; es handelt
sich hierbei um eine sogenannte Drei-Ebenen-Elektro-
trode, welche aus der DE-PS 29 49 495 bzw. US-
PS 43 64811 bekannt ist. Da die Seitenflächen 11
wesentlich größer sind als die Grundflächen 12 der
Ausnehmung steht für die elektrochemische Um-
setzung eine vergrößerte Außenoberfläche des
Elektrodenelements 2 zur Verfügung. Das Verhält-
nis von Grundfläche zu Seitenfläche liegt im Be-
reich von 1:1,5 bis 1:3, vorzugsweise bei 1:2.

Gemäß Figur 2a weist das ausschnittsweise
dargestellte stabförmige Elektrodenelement 2 an
seinen beiden Seitenflächen 11 Ausnehmungen 3
auf, welche sich mit Ausbuchtungen 13 mäander-
förmig abwechseln, so daß im Querschnitt des
Elektrodenelements 2 gesehen jeweils eine Aus-
nehmung 3 einer Ausbuchtung 13 gegenüberliegt;
das Verhältnis der Breite der Ausnehmung b zur
Höhe der Ausnehmung h liegt im Bereich von 1:2
bis 1:2,5, so daß die Gesamtgröße der Seitenflä-
chen 11, die für die elektrochemische Umsetzung
zur Verfügung steht wesentlich größer ist als die
entfallenden Grundflächen 12 der Ausnehmung im
Bereich der Fläche der Unterkante 14 und Ober-
kante 4 des Elektrodenelements. Die elektrokataly-
tische Beschichtung 7 ist im gesamten Bereich der
Unterkante 14, bzw. der dem Quecksilber zuge-

wandten Bodenfläche, im Bereich der seitlichen
Flächen 6 der Ausbuchtungen 13, der Seitenflä-
chen 11 sowie der Ausnehmungsflächen 15 aufge-
bracht, wobei es möglich ist zusätzlich die Ober-
kante 4 des Elektrodenelements mit elektrokatalyti-
scher Beschichtung zu versehen; es ist jedoch
auch möglich, die elektrokatalytische Beschichtung
nur im unteren Bereich der seitlichen Flächen 6,
Seitenflächen 11, Ausbuchtungen 13 und Ausneh-
mungen 15 sowie der Bodenfläche im Bereich der
Unterkante aufzubringen.

Figur 2b zeigt ausschnittsweise zwei benach-
barte Elektrodenelemente 2, zwischen denen ein
mäanderförmiger Elektrodenspalt 17 ausgebildet
ist; aufgrund der mäanderförmigen Struktur ergibt
sich nicht nur eine Oberflächenvergrößerung der
aktiven Oberfläche sondern auch zusätzlich ein Ka-
nalisierungseffekt für die bei der elektrochemischen
Umsetzung entstehenden Gasblasen, so daß eine
Verwirbelung der Gasblasen innerhalb des Elektro-
lyten weitgehend vermieden wird und ein rascher
Abzug der Gasblasen ermöglicht wird. Das Verhält-
nis der Tiefe t der Ausnehmungen 3 zur Spaltbreite
s zwischen den Elektrodenelementen 2 liegt im
Bereich von 1:2 bis 1:2,5.

Gemäß Figur 3 ist es möglich, die Ausnehmun-
gen 3 des ausschnittsweise dargestellten stabförmigen
Elektrodenelements 2 keilförmig auszuge-
stalten, wobei das Verhältnis der Tiefe u der Aus-
nehmung im Bereich der Unterkante 14 zur Tiefe
der Ausnehmung v im Bereich der Oberkante 4 der
Ausnehmung im Verhältnis von 1:1,8 bis 2 liegt.
Der Neigungswinkel der Ausnehmungsfläche 15
zur Vertikalen liegt im Bereich von 10 bis 22°, in
einer bevorzugten Ausführungsform bei ca. 15°.

Aufgrund der Keilform ergibt sich im besonders
aktiven Bereich des Elektrodenspalt zwischen der
hier nicht dargestellten Quecksilberkathode und
dem Elektrodenelement 2 eine verhältnismäßig
starke Gasblasentwicklung, welche durch den sich
nach unten keilförmig erweiternden Raum der Aus-
sparungen gezielt nach oben abgeführt werden
kann, wobei aufgrund des sich verjüngenden Quer-
schnitts zusätzlich eine Art Kamineffekt zur verbes-
serten Ausschleusung der Gasblasen erzielt wird.

Figur 4 zeigt ausschnittsweise ein stabförmiges
Elektrodenelement 2, das hohlzylindrische Ausneh-
mungen 3 aufweist, wobei die Ausnehmungen 3
und Ausbuchtungen 13 mäanderförmig angeordnet
ist, so daß die jeweilige Ausnehmung 3 an ihrer
tiefsten Stelle jeweils eine Ausbuchtung 13 gegen-
überliegt. Die eigentlichen Ausnehmungen 13 bil-
den hohlzylindrische Segmente, deren Sekanten 20
durch die Oberkante 4 und Unterkante 14 der Elek-
trodenelemente vorgegeben sind. Das Verhältnis
der Sekantenlänge zum fiktiven Radius der Hohlzy-
linder liegt im Bereich von 1,6:1,2.

Als vorteilhaft erweist sich bei einer solchen hohlzylindrischen Ausnehmung die verhältnismäßig einfache Herstellungsmöglichkeit der Ausnehmungen durch Fräsen.

Figur 5 zeigt ausschnittsweise ein stabförmiges Elektrodenelement 2, dessen Ausnehmungen 3 in Form von Hohlkegelsegmenten ausgebildet sind, wobei die durch eine Kegelstumpfmantel gebildete Ausnehmungsfläche 15 im Nachbarbereich zur Ausbuchtung 13 gemäß Querschnitt entlang Linie AB mit der Vertikalen einen Winkel im Bereich von 10 bis 22°, vorzugsweise 16° bildet. Auch hier tritt ähnlich wie in der anhand Figur 3 beschriebenen keilförmigen Ausnehmungsausbildung ein zusätzlicher Kamineffekt zum Sammeln der Gasblasen im unteren Bereich der Elektrode und eine beschleunigte Abführung der Gasblasen statt.

Patentansprüche

1. Elektrode für Elektrolysezellen, insbesondere für Quecksilber-Chloralkali-Elektrolysezellen mit Stromzuführungen über Stäbe oder Stromzuführungsbolzen und Stromverteilern in Form von hochkant stehenden, mit Abstand zueinander angeordneten Flachprofilen, die an ihrer Unterkante mit senkrecht zu ihnen angeordneten aktivierten Elektrodenelementen hochkant stehenden Flachprofilen mit vertikalen Seitenflächen verbunden sind, wobei die aktivierten Elektrodenelemente aus einer größeren Zahl von Einzelementen bestehen als die Stromverteiler, und die aktivierten Elektrodenanteile mit einem Spalt von wenigstens 2 mm zueinander angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrodenelemente (2) im Bereich ihrer seitlichen Flächen (6) Ausnehmungen (3) aufweisen, die sich von der Unterkante (14) bis zur Oberkante (4) der seitlichen Flächen erstrecken.
2. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausnehmungen (3) im Querschnitt von oben gesehen kurvenförmig ausgebildet sind.
3. Elektrode nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausnehmungen (3) mäanderrförmig eingebracht sind, so daß von oben gesehen sich jeweils eine Ausnehmung und eine zwischen zwei Ausnehmungen (3) befindliche Ausbuchtung (13) gegenüberliegend angeordnet sind.
4. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausnehmungen (3) als Teil eines Hohlquaders ausgebildet sind.

5. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausnehmungen (3) als Teil eines Hohlzylinders ausgebildet sind.
6. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausnehmungen (3) als Teil eines Hohlkegels ausgebildet sind.
7. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausnehmungen (3) eingefräst sind.
8. Elektrode nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausnehmungen (3) eingewalzt sind.

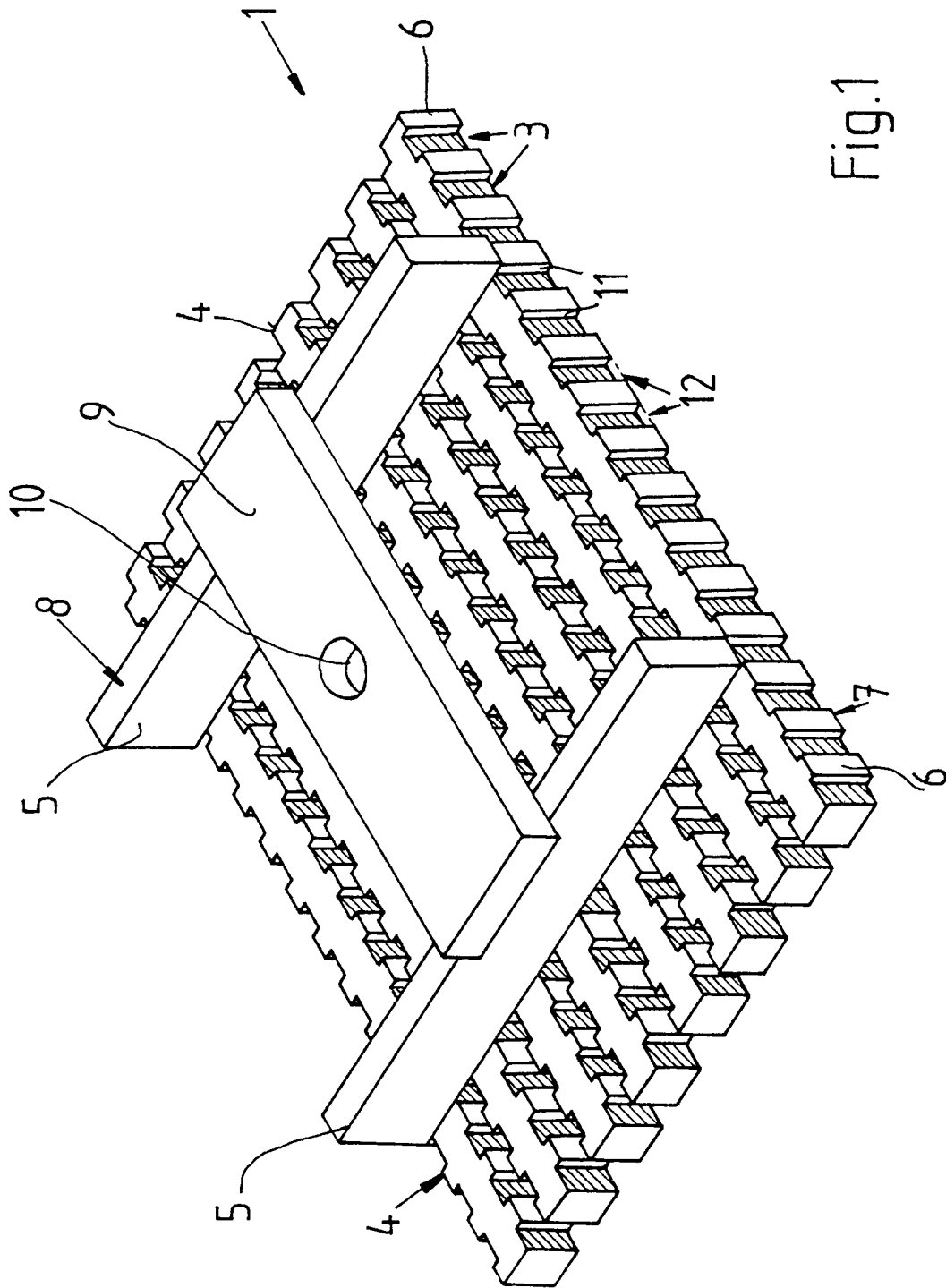


Fig.1

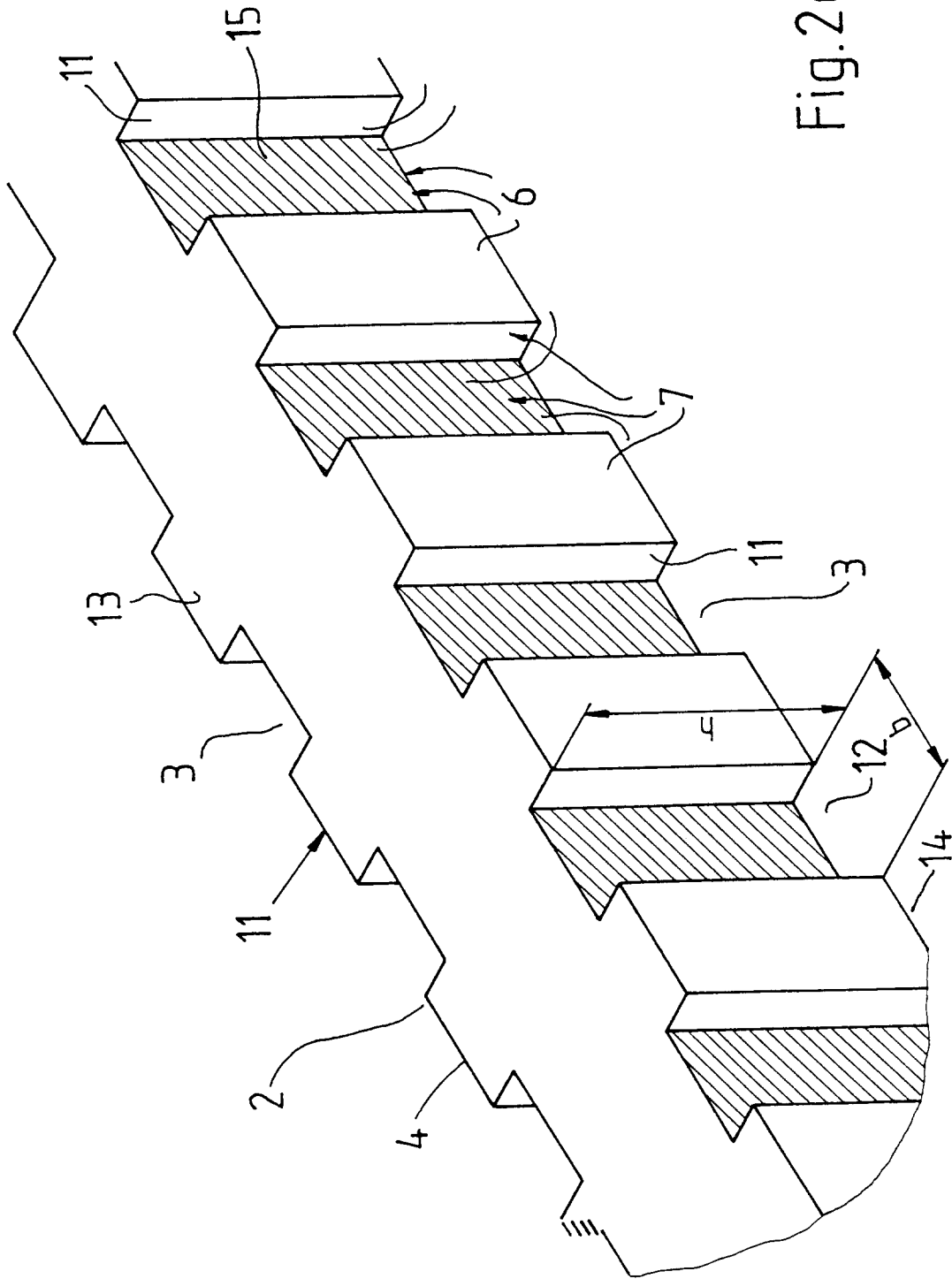


Fig. 2a

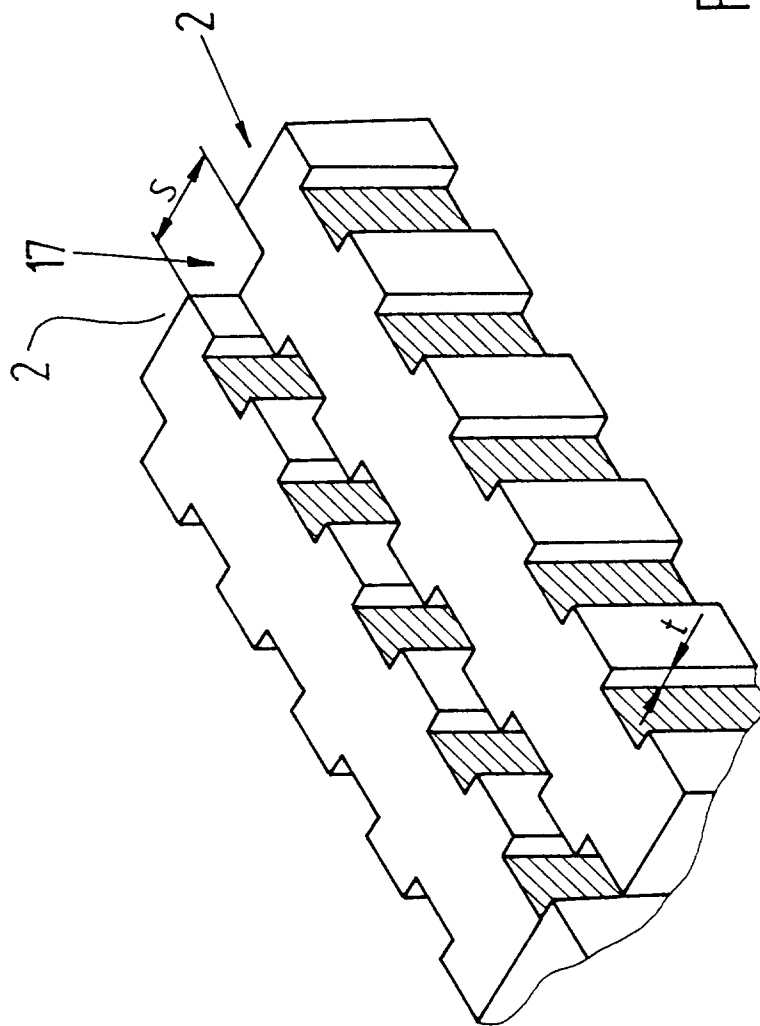


Fig. 2b

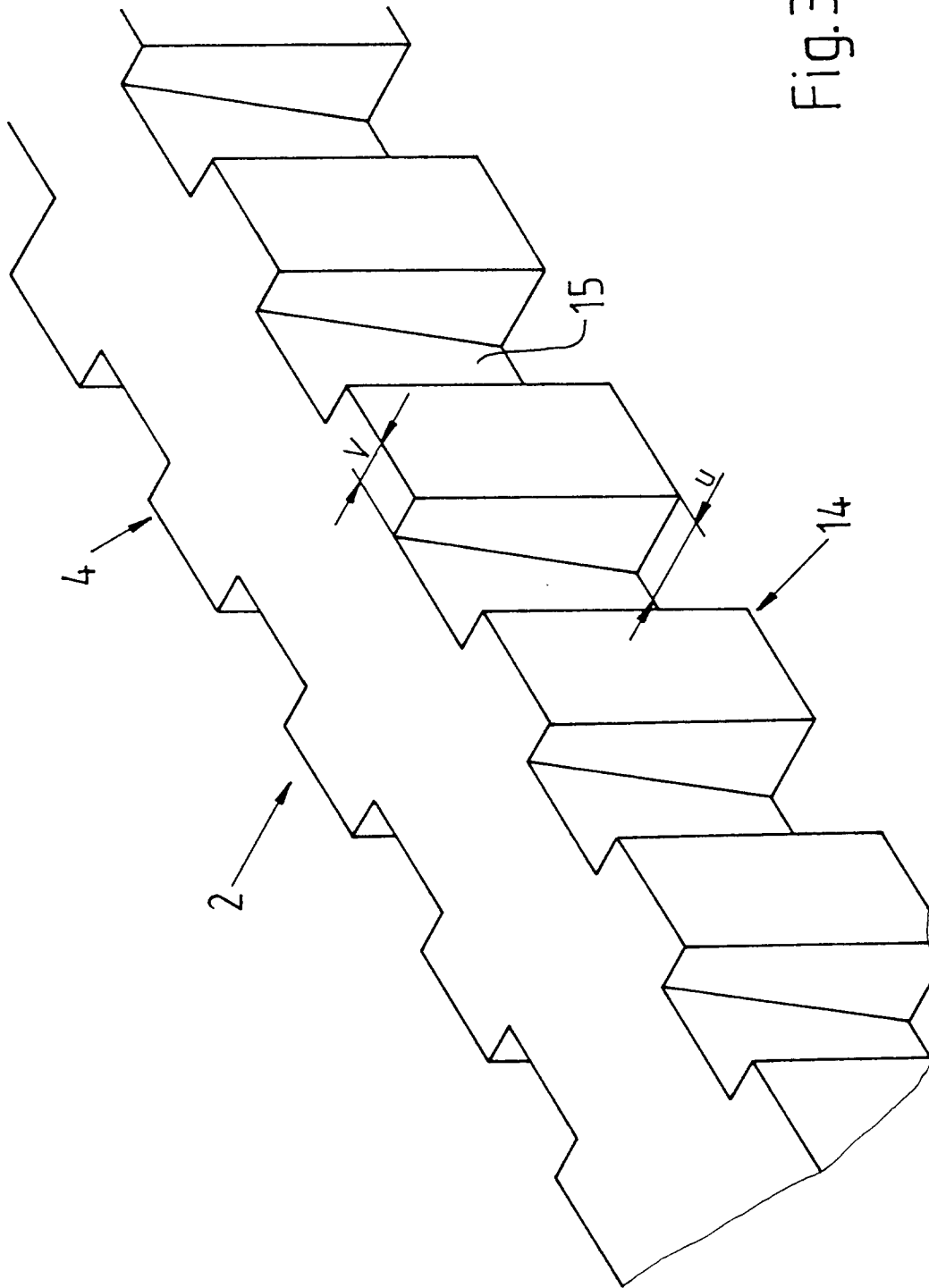


Fig. 3

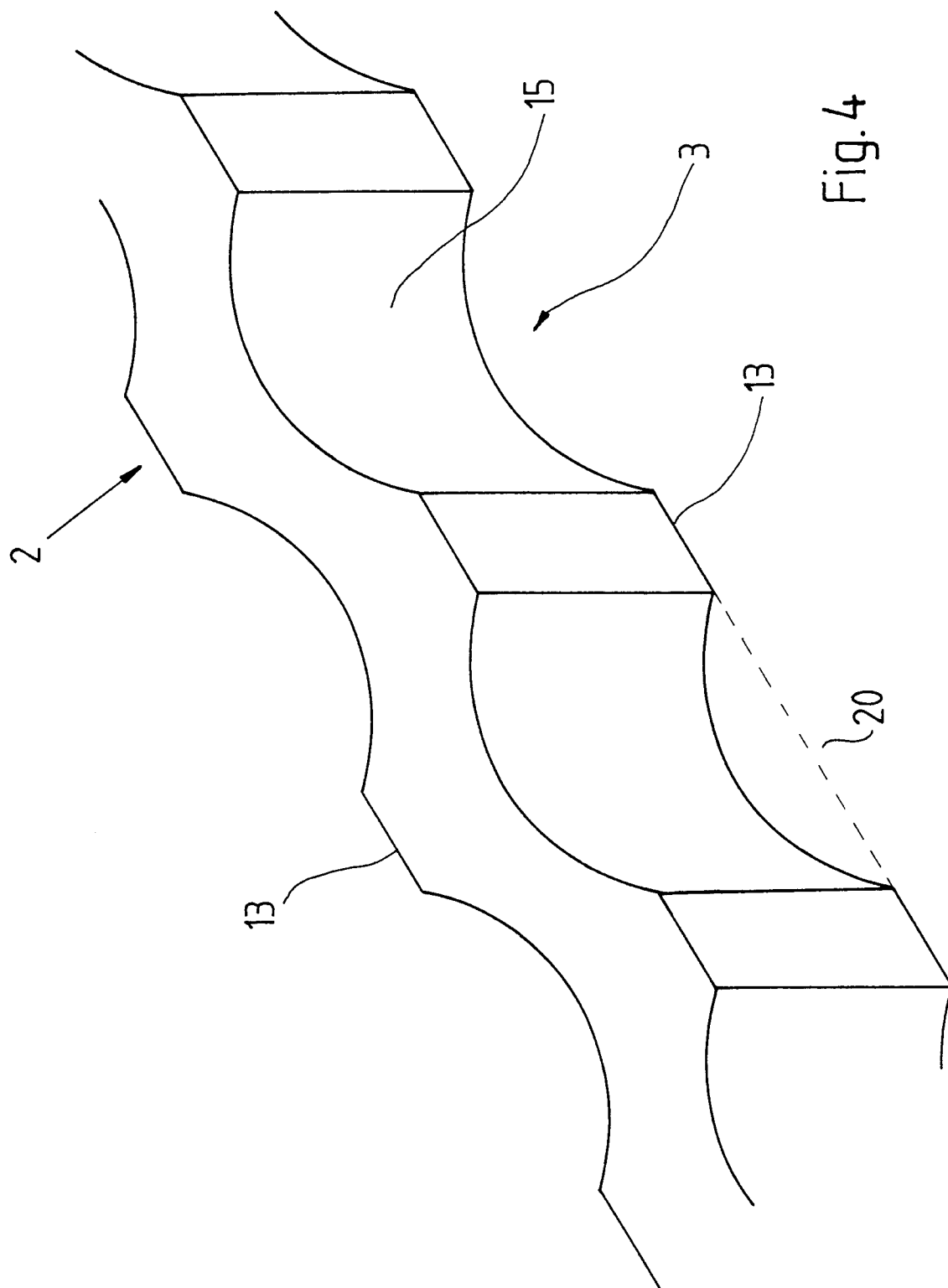


Fig. 4

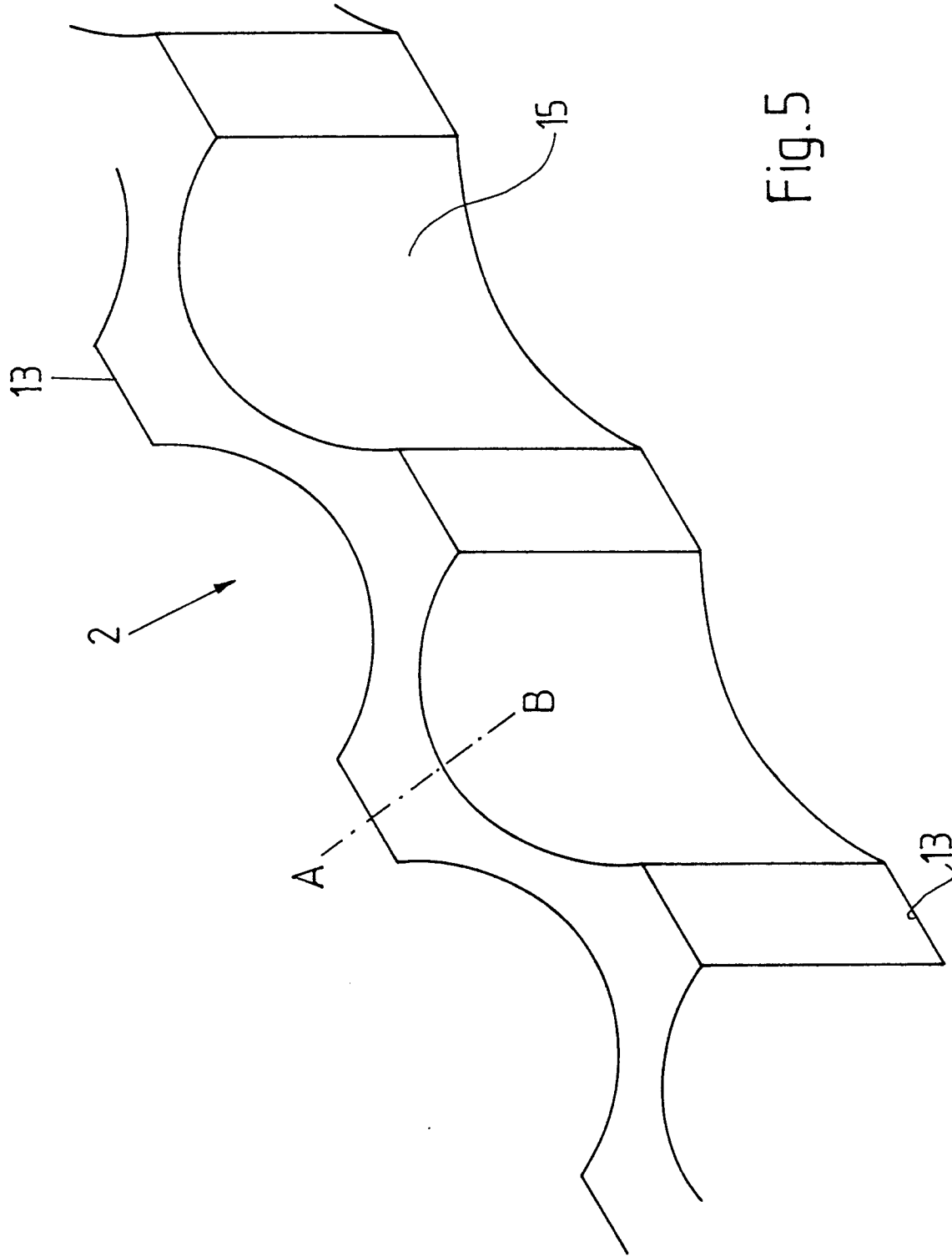


Fig. 5



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 2062

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	US-A-3 929 607 (J.J.H. KRAUSE) 30.Dezember 1975 * Spalte 1, Zeile 60 - Spalte 2, Zeile 48 * * Abbildungen 1-5 * -----	1
		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
		C25B11/02
		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
		C25B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	23.August 1995	Groseiller, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		