

358533

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. M.20524.

Memoria Descriptiva
sobre:



"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN ELECTRODO PARA
ELECTROLISIS".-

Solicitante: IMPERIAL METAL INDUSTRIES (KYNOCHE) LIMITED, entidad
inglesa, residente en Kynoch Works, Witton, Birmingham
6, Inglaterra.

La presente invención se relaciona
con electrodos a utilizar en procedimientos electrolí-
ticos, por ejemplo la electrólisis cloro-alcalina de
salmuera. Otros usos incluyen la producción de clora-
5. tos, cloritos e hipocloritos y la protección catódica.



Estos usos especificados se ofrecen sólo como ejemplos.

De acuerdo con la invención, un electrodo a utilizar en procedimientos electrolíticos comprende una base eléctricamente conductora, de la que por lo menos

5. la superficie está formada por un metal "formador de película" o una aleación "formadora de película" y un revestimiento eléctricamente conductor sobre parte por lo menos de la superficie de la base, comprendiendo el revestimiento una mezcla que contiene por lo menos un compuesto químico del metal formador de película o por lo menos un compuesto químico de un constituyente metálico, por lo menos, de la aleación, y un compuesto del otro metal o de cada uno de ellos, por lo menos.
- 10.

15. El término "formador de película", tal como se usa en esta descripción, se refiere a un tipo de metal o aleación que forma una película de óxido al sumergirse en el electrolito al que ha de someterse, evitando dicha película de óxido un ulterior ataque corrosivo sobre el metal o aleación. Ejemplos de metales "formadores de película" son
20. el titanio, tántalo, niobio o zirconio.

El término "mezcla", tal como se usa en esta descripción, incluye dentro de su ámbito compuestos de soluciones sólidas de los constituyentes implicados.

25. De acuerdo también con la invención, un método de fabricación de un electrodo a utilizar en procedimientos electrolíticos comprende la toma de una base eléctricamente conductora, de la que por lo menos su superficie está formada por un metal formador de película o una aleación formadora de película, y la aplicación de parte por lo menos de la superficie de la base de un revestimiento
- 30.



- eléctricamente conductor que comprende una mezcla que contiene por lo menos un compuesto químico del metal formador de película o por lo menos un compuesto químico de un constituyente metálico, por lo menos, de la aleación, y un compuesto químico, como mínimo, del otro metal, o de cada uno de ellos, por lo menos.
- 5.

- Preferiblemente, la mezcla comprende, como mínimo, un 50% de un compuesto químico, del metal formador de película o de un constituyente metálico, como mínimo, de la aleación, con no más del 50% de un compuesto químico, por lo menos, del otro metal, o de cada uno de ellos, como mínimo.
- 10.

- Preferiblemente, el metal o aleación formador de película es titanio o una aleación a base de él, de manera que el citado compuesto químico del metal formador de película o de un constituyente metálico, por lo menos, de la aleación, es como mínimo un compuesto químico de titanio. Como variante, el metal o aleación formador de película puede ser tántalo o niobio o aleaciones que incluyan estos elementos. También puede usarse el zirconio, siempre que en servicio no forme contacto con haluros. Una aleación formadora de película adecuada es la de titanio con el 0,15% en peso de paladio.
- 15.
- 20.

- Preferiblemente también, la totalidad de la base se forma con el metal o aleación formador de película, pero si fuese preciso, la base puede comprender un núcleo eléctricamente conductor protegido contra la corrosión por el electrólito mediante una capa impermeable del metal o aleación formador de película, que proporciona así la superficie de la base. El núcleo puede pro-
- 25.
- 30.

26 SEP 1957



porcionarse para acentuar la conductividad eléctrica de la base o para reducir su costo. Un adecuado material para el núcleo es el cobre.

- Preferiblemente también, el citado compuesto
5. químico del otro metal o de cada uno de ellos es un compuesto químico de uno de los metales del Grupo VIII, por lo menos. El metal del Grupo VIII puede ser del grupo del platino, por el que se entiende rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino, o puede ser hierro, cobalto o
10. níquel. Si se usa más de un metal del Grupo VIII, pueden citarse como ejemplos el platino con iridio o rutenio, platino con hierro y hierro con cobalto y níquel. Pueden usarse otros metales además de los del grupo VIII, por ejemplo manganeso.
15. La mezcla puede comprender también los metales en cuestión, así como compuestos químicos de cada uno de ellos. Así, por ejemplo, si los metales son el titanio y rutenio metálicos formadores de película, la mezcla comprenderá como mínimo un compuesto químico de titanio con
20. un compuesto químico, por lo menos, de rutenio, pudiendo incluir algún metal de titanio y algún metal de rutenio.
- Los compuestos químicos son preferiblemente todos óxidos, aunque uno o más de ellos pueden ser boruros, carburos, nitruros, fluoruros, sulfuros, aluminuros o
25. siliciuros.
- Preferiblemente también, el revestimiento comprende asimismo una capa situada por debajo de la citada mezcla, consistiendo un 95% por lo menos de dicha capa inferior en un compuesto químico, como mínimo, del metal formador de película o de un constituyente metálico,
- 30.



por lo menos, de la aleación. Preferiblemente, dicho compuesto químico de la capa subyacente es el mismo compuesto o compuestos químicos de aquél metal o metales de la mezcla.

5. Cada compuesto químico del otro metal puede ser también un compuesto químico del referido metal formador de película o de, por lo menos, un constituyente metálico de la aleación formadora de película.

10. Existen varios métodos de producción de los electrodos de esta invención, dependiendo cada método de la siguiente secuencia de fases:

1.-El material y condición de la base eléctricamente conductora.

2.-Un tratamiento inicial de la base.

15. 3.-El revestimiento aplicado a la base.

4.- Cualquier tratamiento al revestimiento o a un número de ellos.

5.- Cualquier tratamiento subsiguiente.

20. Así, con referencia a la fase 1, en todos los experimentos a que se ha hecho referencia en los siguientes ejemplos, la base del electrodo se seleccionó de manera que constituyese por completo un metal formador de película. Ejemplos de ellos son el titanio y el tántalo, comercialmente puros. El metal elegido se
25. fabricó con la forma de los electrodos de muestra requerida.

Para la fase 2, pueden usarse diversas variantes, debiendo tenerse en cuenta que el titanio normalmente tiene una película superficial de dióxido de titanio con estructura de rutilo. Un método satisfactorio
30.



- de separación sustancialmente completa de esta película de rutilo, consiste en un ataque químico en una solución al 10% de ácido oxálico durante 16 horas a 80°C. Así, el término "ataque químico", tal como aquí se usa, se refiere a este tratamiento con ácido oxálico. Para el tántalo, la película óxida puede prepararse revistiendo mediante proyección de vapor. Varios métodos de realización posibles de la fase 2 para el titanio y el tántalo, son los siguientes:
5. (a) Un tratamiento térmico de titanio bajo vacío a 700°C, durante 30 minutos aproximadamente. Tras su ulterior exposición al aire, la superficie es probablemente cubierta con una película de óxido de un espesor de 20 angstroms aproximadamente.
 10. (b) Se ataca químicamente el titanio.
 15. (c) Un tratamiento anódico de una base de titanio a 20 voltios durante algunos segundos en un electrólito, típicamente ácido sulfúrico al 5%. La composición del electrólito no es crítica y otros que pueden emplearse incluyen al ácido fosfórico, mezclas de ácido fosfórico/ácido sulfúrico/agua, así como sulfato amónico.
 20. (d) El mismo tratamiento anódico del titanio, como se indica en (c), pero a 100 voltios. De nuevo, el tratamiento se realiza sólo durante algunos segundos, mientras el voltaje se incrementa a 100 voltios y luego se disminuye a cero. Los tratamientos (c) y (d) producen una película de dióxido de titanio de hasta 2000 angstroms de espesor, produciéndose ordinariamente la modificación de la anatasa ó dióxido de titanio.
 25. (e) Un tratamiento térmico de titanio en aire a 450°C aproximadamente, durante unos 30 minutos.
 - 30.



- (f) Un tratamiento térmico del titanio en aire a unos 600°C durante 30 minutos aproximadamente. El tratamiento térmico en aire incrementa el espesor del revestimiento del tipo de rutilo producido de modo natural, pero probablemente no excede de 2000 angstroms.
5. (g) Para el titanio, ningún tratamiento a excepción de la operación de desengrasado.
- (h) Para el tántalo, un tratamiento de proyección de vapor.
10. Después de este tratamiento inicial de la superficie de titanio o tántalo, puede realizarse la fase 3 con depósito sobre diferentes bases de electrodos de muestra, de cualquiera de los metales aluminio, cromo, cobalto, germanio, iridio, hierro, plomo, manganeso, níquel, paladio, platino, rutenio, selenio, estaño y tungsteno. Este depósito metálico puede efectuarse por vaporización del metal de revestimiento en vacío a lo largo de la muestra de titanio o tántalo. Los espesores conseguidos pueden variarse, pero preferiblemente cada tratamiento se realiza con la intención de producir un espesor de 100 angstroms aproximadamente. Para los revestimientos metálicos de platino sobre titanio, se efectuaron mediciones sobre electrodos de muestra, que ofrecieron espesores de 25, 100 y 300 angstroms, y para el níquel un espesor de 400 angstroms. Además, pueden depositarse níquel, cobalto y hierro sobre una sola muestra de titanio como capas sucesivas en dicho orden, cada una de ellas de unos 100 angstroms de espesor.
15. Los revestimientos de los metales del grupo del platino pueden aplicarse también mediante el uso de
- 20.
- 25.
- 30.



- pinturas metálicas adecuadas orgánicas. Para el rutenio, puede usarse una solución alcohólica de cloruro de rutenio con un agente reductor adecuado. A esto se hace referencia por "pintura de Cl_3Ru ". Como variante, estas pinturas pueden usarse como mezcla con pintura de titanio orgánica para muestras de titanio.
- 5.

- Para muestras de tántalo, pueden aplicarse revestimientos como pinturas de resinatos mezcladas de tántalo, y rutenio con relaciones entre los metales tántalo y rutenio de 1:1, 2:1 y 3:1.
- 10.

Para la fase 4, para los metales aplicados por evaporación, este tratamiento puede ser uno de los siguientes:

- (a) Un tratamiento térmico en vacío a temperaturas de 450 a 800°C durante unos 30 minutos. Esto se usa preferiblemente para muestras de titanio que han sido ya sometidas a un tratamiento oxidante de la superficie de titanio.
- 15.

(b) Un tratamiento térmico en aire a temperaturas del orden de 200 a 800°C durante unos 30 minutos.

- (c) Un tratamiento anódico en ácido sulfúrico a 20, 40, 60 ó 100 voltios. Para revestimientos de metal de platino, éstos pueden oxidarse conectando la muestra como electrodo y sumergiéndola en una solución de salmuera al 6%, sometiéndola luego a una corriente alterna de 5 voltios a 50 ciclos por segundo, durante unos 30 minutos.
- 20.

- Para las superficies pintadas, cada capa de pintura puede someterse a un tratamiento térmico en aire durante 10 minutos a 250°C y luego durante 20 minutos a 450°C. Preferiblemente, se aplicarán dos capas de pintura en cada caso, aplicándose este tratamiento térmico después de cada capa. Como variante, pueden aplicarse a bases
- 25.
- 30.



de titanio capas de pintura alternas de titanio y Cl_3Ru , usándose los mismos tratamientos térmicos. Preferiblemente, se aplicarán en total cuatro capas.

5. Para la fase 5, los electrodos pueden recibir un tratamiento durante 20 minutos en una mezcla de amoníaco y butano en partes iguales, a 450°C . Otro tratamiento de última fase que puede aplicarse es la inmersión en un baño oxidante de nitrato sódico de grado comercial fundido, a una temperatura comprendida entre 450 y 600°C aproximadamente. Típicamente, la inmersión se prolonga durante unos 30 minutos, aunque pueden usarse tiempos de hasta 60 horas aproximadamente.

10. En otro método de producción del citado electrodo de la invención, se somete priméramente una base eléctricamente conductora, de la que por lo menos su superficie es de un metal o aleación formador de película, a un proceso de preparación y luego se precipita sobre ella la citada mezcla de compuestos químicos. Esto puede realizarse tratando el metal o aleación formador de película con un ácido corrosivo de los mismos durante un tiempo suficiente para disolver parte del metal o aleación formador de película, añadiendo al ácido una fuente de iones del otro metal o metales citados y causando la precipitación de un óxido mezclado del metal formador de película o de un constituyente de la aleación formadora de película y del otro metal o metales sobre la base.

15. Por ejemplo, una base de titanio puede tratarse con ácido sulfúrico hirviendo durante una hora por lo menos, añadiéndose luego cloruro férrico a la solución, seguido inmediatamente de un agente oxidante, tal como clo-
- 20.
- 25.
- 30.



- rato potásico. El ácido sulfúrico prepara la superficie de titanio para el revestimiento y disuelve algo de titanio como iones Ti^{+++} . La oxidación convierte los iones Ti^{+++} y Fe^{+++} en iones Ti^{++++} y Fe^{++++} , que son inestables y se coprecipitan como óxido de hierro y titanio mezclados.
- 5.

- Métodos variantes de oxidación de la solución son los usos de paladio, la aplicación de una corriente externa con la base de titanio positiva respecto a un cátodo, y el burbujeo de aire a través de la solución.
- 10.

Ejemplo 1

- Se fabricó una base de titanio comercialmente puro y luego se sometió a un tratamiento en vacío a $700^{\circ}C$ aproximadamente, durante unos 30 minutos. Después de la exposición de la base al aire, se aplicó un revestimiento metálico de manganeso mediante vaporización de una muestra de manganeso en vacío a lo largo de la base.
- 15.

- La base revestida se trató en aire a unos $450^{\circ}C$ durante 30 minutos aproximadamente, para producir un electrodo de muestra dotado de un revestimiento que contenía una mezcla de óxidos de titanio y manganeso. El revestimiento contenía más óxido de titanio que óxido de manganeso, pudiendo contener algo manganeso metálico.
- 20.

- El electrodo así producido fué sometido a un ensayo de conductancia conectándose como ánodo en una solución al 22% en peso de salmuera a temperatura ambiente. Se colocó un cátodo de titanio a 5 cm del ánodo y se aplicaron 5 voltios de corriente continua.
- 25.

- El electrodo de la muestra era eléctricamente conductor, pasando inicialmente una corriente de 2,5 ki-
- 30.



loamperios por metro cuadrado. La densidad de corriente media entre 5 y 60 minutos de operación fué de 0,6 kA/m².

Ejemplo 2

5. Se emplearon los materiales y procedimientos del ejemplo 1, con el uso de una capa de níquel de 400 angstroms aproximadamente de espesor, en lugar del manganeso. El revestimiento resultante contenía una mezcla de óxidos de titanio y níquel.
10. Usando el mismo ensayo de conductancia, el electrodo pasó inicialmente una corriente de 2,5 kA/m². La densidad media de corriente entre 5 y 60 minutos de operación fué de 2,1 kA/m² y entre 1 y 10 horas de 0,9 kA/m².

Ejemplo 3

15. Se anodizó una base de titanio a 20 voltios en un electrólito de ácido sulfúrico al 5% durante unos segundos, para producir una película de óxido de 2000 angstroms aproximadamente de espesor. Luego se dotó a la base de un revestimiento de cobalto y se trató térmicamente
20. como se describe a propósito del manganeso en el ejemplo 1, para producir un revestimiento mezclado que contenía óxidos de titanio y cobalto.

- Se efectuaron los ensayos de conductancia descritos, siendo las densidades de corriente de 1,8, 1,4 y 1,2 kA/m² inicialmente, desde 5 a 60 minutos y desde 1 a 10 horas, respectivamente.
- 25.

El valor inicial del potencial entre la solución de salmuera y el electrodo de muestra (sobre-tensión inicial) se midió también y resultó ser de 2150 milivoltios.

30.

Ejemplo 4



5. Se oxidó una base de titanio en aire a 450°C aproximadamente, durante unos 30 minutos. Esto produjo una película de óxido gruesa, de hasta 2000 angstroms aproximadamente. Luego se dotó a la base de un revestimiento de hierro de 100 angstroms de espesor aproximadamente, mediante depósito en vacío, como se describe en el ejemplo 1.

10. La base revestida fué sometida a vacío a unos 450°C durante 30 minutos aproximadamente, para difundir parte del contenido en oxígeno de la película de óxido de titanio en el revestimiento de hierro. De esta manera, se produjo un electrodo de muestra provisto de una capa inferior de la que por lo menos un 95% era un óxido de titanio, y un revestimiento sobre la capa inferior que comprendía una mezcla de óxidos de hierro y titanio.

15. Usando el ensayo de conductancia antes descrito, se midieron inicialmente densidades de corriente de 3,1, 2,0 y 0,06 kA/m², de 5 a 60 minutos y de 1 a 10 horas, respectivamente.

20. Ejemplo 5

25. Se atacó químicamente una base de titanio en ácido oxálico usando el procedimiento de ataque anteriormente descrito, dotándose luego de subsiguientes capas de níquel, cobalto y hierro, teniendo cada capa aproximadamente 100 angstroms de espesor. Cada una de las capas se depositó sucesivamente mediante depósito en vacío, como se describe en el ejemplo 1. Luego se aplicó el tratamiento térmico a 450°C del ejemplo 1 para producir un revestimiento sobre la base de titanio, que comprendía una mezcla de óxidos de titanio, níquel, cobalto

30.



y hierro.

5. Se emplearon los ensayos de conductancia descritos, siendo las densidades de corriente de 3,1 y 1,9 kA/m² inicialmente y de 5 a 60 minutos, respectivamente. La sobre-tensión inicial resultó ser de 350 milivoltios.

Ejemplo 6

Se siguieron los procedimientos del ejemplo 1, con el empleo de platino para el depósito en vacío.

10. Después de la oxidación en aire, el revestimiento comprende una mezcla de óxidos de titanio y platino y algo de platino metálico.

Usando el ensayo de conductancia, se midieron inicialmente densidades de corriente de 3,4, 2,9 y 0,3 kA/m², de 10 a 100 horas y de 200 a 300 horas, respectivamente.

15.

Ejemplo 7

Se oxidó en aire una base de titanio como se describe en el ejemplo 4 y luego se revistió con platino y se oxidó con aire, como se describe en el ejemplo 6.

20. Las mediciones de ensayo de conductancia efectuadas en los mismos tiempos que los del ejemplo 6, mostraron 2,5, 2,1 y 1,6 kA/m², respectivamente.

Ejemplo 8

Se anodizó una base de titanio como se describe en el ejemplo 3 y luego se dotó de un revestimiento de platino y se oxidó en aire, como se describe en el ejemplo 6. Las mediciones de los ensayos de conductancia efectuadas inicialmente y de 10 a 100 horas mostraron unas densidades de corriente de 2,5 y 2,1 kA/m², respectivamente.

25.

Ejemplo 9

30. Se anodizó una base de titanio como se describe



en el ejemplo 3, con el uso de un potencial de 100 en lugar de 20. Luego se dotó la base con un revestimiento de platino, como se describe en el ejemplo 6.

5. La base de titanio revestida fué sometida al mismo tratamiento de vacío que se describe en el ejemplo 4.

Las mediciones de los ensayos de conductancia efectuadas inicialmente y de 10 a 100 horas, mostraron unas densidades de corriente de 2,5 y 1,8 kA/m², respectivamente. La sobre-tensión inicial se midió y se observó que era de 580 milivoltios.

Ejemplo 10

15. Se atacó químicamente una base de titanio como se describe en el ejemplo 5 y se dotó de un revestimiento de paladio mediante la evaporación de una muestra de paladio a lo largo de la base, en vacío.

20. El revestimiento fué oxidado en aire a unos 450°C, como se describe en el ejemplo 1. Esto produjo un revestimiento de óxidos mezclados sobre la superficie de la base de titanio y paladio, conteniendo el revestimiento algo de paladio metálico.

Las mediciones de los ensayos de conductancia efectuadas inicialmente, durante 10 a 100 horas y 200 a 300 horas, respectivamente, mostraron densidades de corriente de 3,7, 1,5 y 1,2 kA/m².

25. Ejemplo 11

Se dotó a una base de titanio de un revestimiento como el descrito en el ejemplo 10, con la excepción de que el tratamiento con aire se efectuó a 350°C. La sobre-tensión inicial resultó ser de 340 milivoltios.

30. Ejemplo 12



5. Se atacó químicamente una base de titanio como se describe en el ejemplo 5 y se dotó luego de dos revestimientos de una pintura de paladio orgánica. Para cada capa de pintura, la base fué sometida a un tratamiento térmico en aire durante 10 minutos a 250°C y luego durante 20 minutos a 450°C. Esto produjo un revestimiento sobre la base de titanio que comprendía una mezcla de óxidos de titanio y paladio.

10. Se efectuaron inicialmente mediciones de ensayos de conductancia, durante 10 a 100 horas y 200 a 300 horas, mostrando unas densidades de corriente de 4,6, 3,4 y 1,2 kA/m², respectivamente. La sobre-tensión inicial medida fué de 151 milivoltios.

Ejemplo 13

15. Se atacó químicamente una base de titanio como se describe en el ejemplo 5 y se dotó luego de dos revestimientos de una pintura de paladio orgánica mezclada con una pintura de titanio orgánica. Para cada capa de pintura, la base fué sometida a un tratamiento térmico en
20. aire durante 10 minutos a 250°C y luego durante 20 minutos a 450°C. Esto produjo un revestimiento sobre la base de titanio que comprendía una mezcla de óxidos de titanio y paladio.

25. Se efectuaron inicialmente mediciones del ensayo de conductancia, durante 10 a 100 horas, mostrando unas densidades de corriente de 2,8 y 1,5 kA/m², respectivamente. Se midió la sobre-tensión inicial, que resultó ser de 400 milivoltios.

Ejemplo 14

30. En este ejemplo se siguieron los mismos procedimientos



descritos en el ejemplo 12, con la excepción de que cada capa de pintura se sometió a un solo tratamiento térmico en aire a 650°C durante unos 20 minutos.

5. Se efectuaron inicialmente mediciones de ensayo de conductancia, durante 10 a 100 horas, mostrando unas densidades de corriente de 3,7 y 2,1 kA/m², respectivamente.

Ejemplo 15

10. En este ejemplo se siguieron los mismos procedimientos descritos en el ejemplo 12, con la excepción de usarse una pintura orgánica de rutenio en lugar de una pintura orgánica de paladio.

15. Las mediciones de ensayo de conductancia efectuadas inicialmente, durante 10 a 100 horas y 200 a 300 horas, mostraron unas densidades de corriente de 4,6, 3,7 y 2,5 kA/m², respectivamente. La sobre-tensión inicial resultó ser de 3 milivoltios.

Ejemplo 16

20. En este ejemplo se siguieron los mismos procedimientos descritos en el ejemplo 13, con la excepción de usarse una pintura de rutenio en lugar de una pintura de paladio.

25. Las mediciones del ensayo de conductancia realizadas durante los mismos períodos mostraron unas densidades de corriente de 3,1 y 2,1 kA/m² y la sobre-tensión inicial fué de 190 milivoltios.

30. Con mezclas de pinturas orgánicas, se supone que los óxidos mezclados de los metales constituyentes se forman en los revestimientos sobre las bases de los electrodos.



Ejemplo 17

Se oxidó una base de titanio como se describe en el ejemplo 4 y se dotó de un revestimiento pintado como se describe en el ejemplo 15, de pintura orgánica de rutenio.

5. Se empleó para cada capa un solo tratamiento térmico en aire a 450°C, durante unos 20 minutos.

El electrodo de muestra fué sometido luego a un tratamiento de 20 minutos en una mezcla a partes iguales de amoníaco y butano, a 450°C.

10. La sobre-tensión inicial resultó ser de 28 milivoltios.

Ejemplo 18

En este ejemplo se siguieron los procedimientos del ejemplo 17, con la excepción de que antes del tratamiento con amoníaco y butano, se sumergió el electrodo en un baño oxidante de nitrato sódico de grado comercial fundido, a unos 450°C, durante 30 minutos aproximadamente.

15. La sobre-tensión inicial resultó ser de 190 milivoltios.

Ejemplo 19

En este ejemplo se siguieron los procedimientos del ejemplo 17, con la excepción de que, como pintura orgánica, se usó una solución alcohólica de cloruro de rutenio con un agente reductor. El electrodo no fué sometido al tratamiento con amoníaco-butano.

20. La sobre-tensión inicial resultó ser de 115 milivoltios.

25. tios.

Ejemplo 20

En este ejemplo, se siguieron los procedimientos del ejemplo 19, habiendo una fase de oxidación adicional en la inmersión del electrodo en el baño de nitrato sódico descrito en el ejemplo 18.

30. en el ejemplo 18.



La sobre-tensión inicial resultó ser de 27 milivoltios.

Ejemplo 21

5. Una base de titanio, después de desengrasarse, se dotó de dos capas de una pintura mezclada de titanio orgánico y una solución alcohólica de cloruro de rutenio con un agente reductor. Cada capa fué tratada en aire a 450°C durante unos 20 minutos.

10. El electrodo resultante tenía un revestimiento que comprendía una mezcla de óxidos de rutenio y titanio.

La sobre-tensión inicial resultó ser de 54 milivoltios.

Ejemplo 22

15. En este ejemplo se siguieron los procedimientos del ejemplo 21, con la adición de un tratamiento con baño de nitrato sódico a 450°C durante 30 minutos.

La sobre-tensión inicial fué de 10 milivoltios.

Ejemplo 23

20. Se desengrasó una base de titanio y se dotó de capas alternas de pintura de cloruro de rutenio anteriormente descrita y una pintura de titanio orgánica. Cada capa fué sometida a un tratamiento en aire a 450°C durante 20 minutos aproximadamente. La primera capa era de pintura de titanio, aplicándose en total cuatro capas.

25. La sobre-tensión inicial resultó ser de 17 milivoltios.

Ejemplo 24

30. En este ejemplo se siguieron los procedimientos del ejemplo 23 con la adición de un tratamiento final en un baño de nitrato sódico fundido a 450°C durante



30 minutos aproximadamente.

La sobre-tensión inicial resultó ser de 17 milivoltios.

Ejemplo 25

5. Una base de tántalo fué desengrasada y sometida a proyección de vapor y luego se dotó de cuatro capas de una mezcla de partes iguales de pinturas orgánicas de rutenio y tántalo. La relación de metal a metal entre rutenio y tántalo era aproximadamente de 1:1.
10. Cada capa fué sometida a un tratamiento en aire a unos 250°C durante 10 minutos aproximadamente y a un ulterior tratamiento a 450°C durante 20 minutos, aproximadamente.
15. Se realizó un ensayo de conductancia entre el electrodo de muestra como ánodo y un cátodo de titanio, y con la aplicación de un potencial de 6 voltios la corriente inicial pasada fué de 1,5 amperios y mediciones efectuadas después de 10 y 100 horas, respectivamente, mostraron corrientes de 1,43 y 1,12 amperios.

Ejemplo 26

20. En este ejemplo se siguieron los procedimientos del ejemplo 25, con la excepción de que la pintura tenía una relación entre tántalo y rutenio de 2:1. Así, la relación de metal a metal era de 2:1 aproximadamente.
25. Para el ensayo de conductancia de nuevo a 6 voltios, la corriente inicial pasada fué de 1,3 amperios.
- Los ejemplos 25 y 26 se compararon con un control de una base de titanio electrogalvanizada con platino, de las mismas dimensiones que los electrodos de los ejemplos 25 y 26. En el mismo ensayo de conductancia, el con-
- 30.



trol pasó inicialmente una corriente de 1,3 amperios y la misma corriente fluía todavía al cabo de 10 horas.

5. La sobre-tensión inicial de los electrodos de los ejemplos 25 y 26 admitieron una comparación favorable con la sobre-tensión inicial del control a densidades de corriente habituales de 6 kA/m² aproximadamente.

10. Se desengrasó una base de titanio y se trató en ácido sulfúrico hirviendo al 7%, durante 1 hora aproximadamente. Esto disolvió algo de titanio como iones Ti⁺⁺⁺ y preparó la superficie de titanio para el revestimiento.

15. La solución de ácido sulfúrico fué dotada luego de 100 ml de una solución 0,5 molar en agua de cloruro férrico para proporcionar una fuente de iones Fe⁺⁺⁺ en la solución, lo cual fué inmediatamente seguido de la adición de 75 ml de una solución 0,1 molar en agua de clorato potásico, a la solución. El efecto oxidante del clorato potásico se supone que convierte los iones Ti⁺⁺⁺ y Fe⁺⁺⁺ en iones Ti⁺⁺⁺⁺ y Fe⁺⁺⁺⁺ que, debido a su inestabilidad, reaccionan con agua de la solución para coprecipitar como óxidos mezclados de titanio y hierro, relativamente insolubles, sobre la base de titanio.

20. El electrodo así formado se ensayó en una solución saturada de cloruro sódico a temperatura ambiente, siendo de 1,5 amperios la corriente que pasaba, con aplicación de un voltaje de 8 voltios. Un electrodo de titanio plaqueado con platino de las mismas dimensiones y usado como control, pasó una corriente de 1,2 amperios.

25. La corriente pasada por el electrodo de este ejemplo era todavía del mismo nivel después de más de 30. 70 horas, no habiendo ninguna pérdida de peso, lo que



indicaba que no se estaba produciendo ninguna disolución del electrodo.

- En cada caso, el revestimiento producido sobre el electrodo comprende una mezcla de óxidos de titanio o tántalo y óxidos del metal en cuestión. La porción de óxido del metal no titánico osciló entre el 5 y el 50% de la composición óxida total del revestimiento. En algunos casos, éste comprende también el metal en cuestión como metal y no como óxido.
- 5.
10. En los casos en que se dejó permanecer un revestimiento de rutilo, o se produjo sobre una superficie de titanio, la mezcla de óxidos fué dotada de una capa inferior consistente casi por completo en rutilo-titanio. Se hallaban presentes otras sustancias en esta capa inferior por efecto de contaminación, por ejemplo debido a una impureza original o por difusión desde la mezcla, o bien consistían en metal de titanio.
- 15.
- N O T A
20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha y número siguientes: 26 de septiembre de 1967, nº 43678/67; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor. Siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en
- 25.
30. España sobre: Procedimiento para la fabricación de un electro-



do para electrólisis; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la fabricación de un electrodo para electrólisis, caracterizado porque comprende aplicar sobre una base eléctricamente conductora, cuya superficie está formada por un metal formador de película o una aleación formadora de película, por lo menos a una parte de la superficie de dicha base, un revestimiento eléctricamente conductor que comprende una mezcla que contiene por lo menos un compuesto químico del metal formador de película o por lo menos un compuesto químico de un constituyente metálico de la aleación y, como mínimo, un compuesto químico del otro metal, o de cada uno de ellos, por lo menos.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la base eléctricamente conductora está totalmente constituida por un metal formador de película o una aleación formadora de película.
15. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el metal o aleación de formación de película, se seleccionan del grupo consistente en titanio, tántalo, niobio y zirconio y las aleaciones formadoras de película se basan por lo menos en uno de estos metales.
20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el metal o aleación de formación de película, se trata térmicamente en vacío a unos 700°C durante 30 minutos aproximadamente y luego se expone al aire, antes de la provisión de un revestimiento eléctricamente conductor al mismo.
25. 5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el metal o aleación de formación de pe-
- 30.



lícula se ataca químicamente antes de la provisión de un revestimiento eléctricamente conductor al mismo.

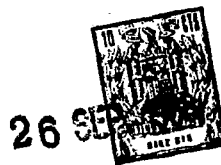
5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el metal formador de película es titanio y el ataque químico se lleva a cabo en una solución al 10% de ácido oxálico, durante 16 horas, a 80°C.

10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el metal o aleación de formación de película es anodizado antes de la provisión de un revestimiento eléctricamente conductor al mismo.

15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el metal o aleación de formación de película se trata térmicamente en aire durante unos 30 minutos, antes de la provisión de un revestimiento eléctricamente conductor al mismo.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el metal de formación de película es titanio y se trata térmicamente en aire a unos 450°C ó 600°C aproximadamente, durante unos 30 minutos.

20. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, caracterizado porque la base se dota de un revestimiento de uno por lo menos de los metales seleccionados entre el grupo consistente en aluminio, cromo, cobalto, germanio, iridio, hierro, plomo, manganeso, níquel, paladio, platino, rutenio, selenio, estaño y tungsteno mediante vaporización del metal de revestimiento en vacío a lo largo de la base, oxidándose seguidamente para proporcionar una mezcla que contiene por lo menos un compuesto químico del metal formador de película o por lo
- 25.
30. menos un compuesto químico de un constituyente metálico



como mínimo de la aleación, y un óxido del metal de revestimiento o de cada uno de ellos.

5. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8, caracterizado porque la base se dota de un revestimiento de una pintura orgánica de uno por lo menos de los metales del grupo del platino, siendo subsiguientemente oxidada para proporcionar una mezcla que contenga como mínimo un compuesto químico del metal formador de película o por lo menos un compuesto químico de un constitutivo metálico como mínimo de la aleación, y un óxido del metal de revestimiento o de cada uno de ellos.

10. 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la pintura orgánica de un metal por lo menos del grupo del platino se usa como mezcla con una pintura orgánica del metal formador de película o de un constituyente metálico de la aleación formadora de película.

15. 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la mezcla de pintura orgánica se compone de cloruro de rutenio y titanio sobre una base, de la que por lo menos su superficie está formada de titanio.

20. 14.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la mezcla de pintura orgánica comprende cloruro de rutenio y tántalo sobre una base de la que, por lo menos, su superficie está formada de tántalo.

25. 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 14, caracterizado porque se trata una base de electrodo, que ha sido sometida a un tratamiento de oxidación y subsiguientemente se dota de un revestimiento, en vacío, a una temperatura de 450 a 800°C y durante unos 30 minutos, para difundir el oxígeno de la película
- 30.



óxida en el revestimiento.

5. 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 14, caracterizado porque la base revestida se calienta en aire a 200-800°C durante unos 30 minutos, para formar un revestimiento que comprende una mezcla de óxidos.

10. 17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 14, caracterizado porque la base revestida es anodizada en ácido sulfúrico para formar un revestimiento que comprende una mezcla de óxidos.

15. 18.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado porque cada capa de pintura se oxida por tratamiento térmico en aire durante unos 10 minutos a 250°C aproximadamente y luego se trata térmicamente en aire durante 20 minutos aproximadamente, a 450°C.

20. 19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 18, caracterizado porque la base se trata durante unos 20 minutos en una mezcla de partes iguales de amoníaco y butano, a 450°C aproximadamente.

25. 20.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la base se trata con un ácido corrosivo para disolver parte del metal o aleación de formación de película, se añade al ácido una fuente de iones del otro metal mencionado, por lo menos, y se precipita sobre la base un óxido mezclado del metal formador de película o un constituyente de la aleación formadora de película y del otro metal mencionado, por lo menos.

30. 21.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque la base es de titanio, el ácido es



ácido sulfúrico hirviente, se añade cloruro férrico al ácido para proporcionar una fuente de iones de hierro y se efectúa la precipitación de un óxido mezclado de titanio y hierro mediante el uso de un agente oxidante.

5. 22.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque el agente oxidante es clorato potásico.

10. 23.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque el agente oxidante se selecciona entre paladio, borbotec de aire a través del ácido o la precipitación se efectúa mediante la aplicación de una corriente externa con el titanio positivo respecto a un cátodo.

24.- Procedimiento para la fabricación de un electrodo para electrólisis; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

26 SEP 1966

IMPERIAL METAL INDUSTRIES (KYNOCHE) LIMITED

GOMEZ ACEBO Y MODEY
o. p. Firmador: F. Hernández Ruiz