

Patente de Invención.

Case 173.016-1/A

361,436

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. G.
CLASE B 01
SUBCLASE K



Memoria Descriptiva

sobre:

'Perfeccionamientos en la construcción
de electrodos'.

Solicitante: ORONZIO DE NORA IMPIANTI ELETTROCHIMICI S.A.S., entidad italiana, residente en Via Bistolfi 35, MILAN, Italia.

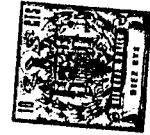
Se describen electrodos de metal resistente a cloro, de preferencia de metales de válvula tal como titanio y tantalio, con recubrimientos de óxidos de metal mixtos, de preferencia óxidos de metal de válvula, que han sido tratados para proveer superficies semi-con-

5.



ductoras en los electrodos, recubrimientos que tienen asimismo la capacidad de catalizar la descarga de cloro desde el electrodo y resistir condiciones corrosivas en una celda de cloro.

5. Esta invención se refiere a electrodos de metal de válvula teniendo una superficie semi-conductiva, de dióxido de titanio o de óxido de tantalio o de otros óxidos de metal, que es suficientemente semi-conductiva para evitar la pasivación que tiene lugar en electrodos de metal de válvula o en electrodos de metal de válvula teniendo un recubrimiento de un metal del grupo del platino sobre los mismos, cuando se usan en procedimientos de electrólisis, tal como, por ejemplo, la producción de cloro, y en que el recubrimiento semi-conductivo de dióxido de titanio o de óxido de tantalio o de distinto óxido de metal es suficientemente conductivo para conducir corriente de electrólisis desde la base de electrodo a un electrolito a amperage alto y sobrevoltaje inferior continuados para descarga de cloro por largos períodos de tiempo.
- 10.
- 15.
20. Los electrodos de la invención pueden usarse para la electrólisis de cloruros, bromuros y yoduros de litio, de sodio y de potasio y de manera más general para la electrólisis de halogenuros, para la electrólisis de otras sales que sufren descomposición bajo condiciones de electrólisis, para la electrólisis de soluciones de HCl y para la electrólisis de agua, etc. Pueden usarse asimismo para otros fines tales como otros procedimientos en que una corriente de electrólisis es pasada a través de un electrolito para el fin de descomponer el electrolito, para realizar oxidaciones y reducciones orgánicas para protección ca-
- 25.
- 30.



- tódica y en otros procedimientos de electrólisis. Pueden usarse en celdas de mercurio o de diafragma y pueden tomar otras formas aparte de las que se describen específicamente. Los electrodos de la invención son particularmente útiles como ánodos para la electrólisis de salmueras de cloruro de sodio en celdas de mercurio y celdas de diafragma en virtud de que tienen la capacidad de liberar cloro a bajos voltajes de ánodo esencialmente por toda la vida del recubrimiento semi-conductor de dióxido de titanio o de óxido de tantalio o de otro óxido de metal y con una baja proporción de desgaste (pérdida de metal conductor por tonelada de cloro producida).
- 5.
- 10.

- Los metales de válvula, tal como titanio, tantalio, zirconio, molibdeno, columbio y tungsteno, tienen la capacidad de conducir corriente en la dirección anódica y resistir el paso de corriente en la dirección catódica y son suficientemente resistentes al electrolito y las condiciones dentro de la celda electrolítica usada, por ejemplo, para la producción de cloro y sos cáustica, para usarse como electrodos en procedimientos electrolíticos. En la dirección anódica, sin embargo, su resistencia al paso de corriente sube rápidamente, debido a la formación de una capa de óxido sobre los mismos, por lo que ya no es posible conducir corriente al electrolito en cualquier cantidad substancialmente sin incremento substancial en voltaje lo que hace ineconómico el uso continuado de ánodos de metal de válvula sin recubrir en el procedimiento electrolítico.
- 15.
- 20.
- 25.

- Cuando los ánodos de metal de válvula son recubiertos con conductores de metal de platino o del grupo del platino, estos también se vuelven pasivados ocasionan-
- 30.



do una alza rápida en potencial después de usarse por un corto tiempo a densidad de corriente suficientemente alta bajo descarga de cloro. Esta alza en potencial indica que la oxidación anódica del ión de cloruro disuelto en gas de cloro molecular procederá solamente a un sobrevoltaje superior en virtud de la actividad catalítica disminuída de la superficie del electrodo.

Los intentos para sobreponerse a esta pasivación (después de un corto período de uso) al proveer ánodos de titanio o de tantalio con un recubrimiento de un metal del grupo del platino aplicado por electro-depositación o por procedimientos térmicos, pero esencialmente cubriendo toda la cara del ánodo de titanio enfrentado al cátodo, no siempre han tenido éxito comercial. Los recubrimientos no siempre fueron adheridos apropiadas y el consumo del metal del grupo del platino fue grande y los resultados insatisfactorios.

Se ha sabido por mucho tiempo que el dióxido de rutilo o de titanio y el óxido de tantalio tienen propiedades semi-conductoras, ya sean tratados con huellas de otros elementos o compuestos que perturban la estructura de celosía y cambian la conductividad del dióxido de titanio o el óxido de tantalio, o cuando la celosía es perturbada por la remoción de oxígeno del cristal de dióxido de titanio o de óxido de tantalio. El dióxido de titanio ha sido tratado con óxidos de tantalio, niobio, cromo, vanadio, estaño, níquel y hierro y otros materiales para cambiar las propiedades eléctricas conductoras o semi-conductoras del dióxido de titanio, o al cambiar el equilibrio estequiométrico al remover oxígeno de la celosía de cristal. Igualmente,



- las películas de Ta_2O_5 han tenido su conductividad alterada por radiación ultravioleta y por otros métodos, pero nadie ha sugerido el uso de dióxido de titanio o de óxido de tantalio suavizados para proveer una cara conductiva o semi-conductiva sobre un electrodo de metal de válvula para uso en reacciones electroquímicas. Otros óxidos de metal cuando se mezclan íntimamente y se calientan juntos tienen la propiedad de formar semi-conductores, particularmente los óxidos mixtos de metales que pertenecen a grupos adyacentes en la Tabla Periódica.
- 5.
- 10.

- Diversas teorías han sido adelantadas para explicar las propiedades conductivas o semi-conductivas de dióxido de titanio suavizado o sin suavizar, así como para Ta_2O_5 . Véase, por ejemplo, Grant, Revista de Física Moderna, Vol. 1, página 646 (1959), Frederikse, Diario de Física Aplicada, Suplemento al Vol. 32, No. 10, página 221 (1961) y Vermilyea, Diario de la Sociedad Electroquímica, Vol. 104, página 212 (1957), pero se desprende que no hay convenio general por lo que se refiere a qué da al dióxido de titanio y el óxido de tantalio suavizados sus propiedades de semi-conducción. Cuando son usados otros óxidos de metal mixtos para producir semi-conductores, es posible que los óxidos de un metal que pertenece a un grupo adyacente en la Tabla Periódica penetren en la celosía de cristal del otro óxido de metal por solución sólida para actuar como un óxido suavizador que perturba la estructura estequiométrica de los cristales de uno de los óxidos de metal para dar al recubrimiento de óxido mixto sus propiedades semi-conductoras.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Uno de los objetos de esta invención es proveer un



electrodo teniendo una base de metal y recubrimiento semiconductor de óxido de metal mixto sobre parte de la base o toda ella de manera suficiente para conducir una corriente de electrólisis desde la base a un electrolito por largos períodos de tiempo sin pasivación.

5.

Otro objeto es proveer un ánodo teniendo una base de metal de válvula con un recubrimiento sobre parte o toda su superficie, que consiste principalmente de dióxido de titanio o de óxido de tantalio con propiedades conductivas o semiconductoras suficientes para conducir una corriente de electrólisis desde la base a un electrolito por largos períodos de tiempo sin pasivación.

10.

Otro objeto de la invención es proveer un electrodo de metal de válvula teniendo una superficie de conducción que consiste principalmente de dióxido de titanio o de dióxido de titanio suavizado o de óxido de tantalio o de óxido de tantalio suavizado o de óxidos de metales mixtos de grupos adyacentes en la Tabla Periódica.

15.

Otro objeto de la invención es proveer un electrodo de metal de válvula teniendo una superficie semiconductoras que consiste principalmente de dióxido de titanio o de óxido de tantalio o de óxidos de metales mixtos en que la superficie semiconductoras tiene las propiedades de catalizar la descarga de cloro desde la superficie del electrodo sin aumentar en sobrevoltaje como se ha definido antes sobre largos períodos de tiempo.

20.

25.

Otro objeto de la invención es proveer un electrodo de metal teniendo una cara semiconductoras de dióxido de titanio suavizado o de óxido de tantalio suavizado o de óxidos de metal suavizados en que el óxido de metal y el

30.



5. óxido suavizado son horneados sobre la cara de electrodo limpia para ocasionar que se forme una solución sólida entre el dióxido de titanio o el óxido de tantalio o el óxido de metal y la composición de suavización que resista la separación de la cara semi-conductiva de la base de electrodo de metal.

10. Otro objeto de la invención es proveer un electrodo de metal de válvula teniendo una cara semi-conductiva de dióxido de titanio suavizado o de óxido de tantalio suavizado o de otro óxido de metal suavizado en que la composición de suavización y el óxido de metal suavizado son horneados sobre la cara limpia del electrodo en capas múltiples para ocasionar que sea formada una solución sólida entre el dióxido de titanio, el óxido de tantalio o distinto óxido de metal y la composición de suavización.

15. Otro objeto de la invención es proveer un electrodo de metal de válvula con un recubrimiento semi-conductor de óxido de metal de válvula que tenga mayor adherencia a la base que los recubrimientos de metal del grupo del platino de la técnica anterior.

20. Diversos otros objetos y ventajas de la invención se desprenderán de la descripción que sigue.

25. En general, se prefiere hacer una solución del metal semi-conductor y la composición de suavización de tal forma que cuando se aplica y se hornea sobre el electrodo limpio de metal de válvula la solución formará TiO_2 más óxido de suavización o Ta_2O_5 más óxido de suavización o distinto óxido de metal más óxido de suavización y hornear esta composición sobre el electrodo de metal de válvula en capas múltiples como para formar una solución sólida

30.



- del TiO_2 , Ta_2O_5 o distinto óxido de metal y el óxido de suavización sobre la cara del electrodo que tendrá las propiedades semi-conductoras deseadas y continuará la descarga de cloro sin aumento en el sobrevoltaje por largos períodos de tiempo. Pueden usarse cualesquiera soluciones o compuestos que al hornearse formen TiO_2 más óxido de suavización, Ta_2O_5 más óxido de suavización o distinto óxido de metal más óxido de suavización, tal como cloruros, nitratos, sulfuros, etc., y las soluciones que dan más adelante solamente como ejemplo.
- 5.
- 10.

El "sobrevoltaje" como se usa antes puede definirse como el voltaje en exceso de la EMF reversible o de equilibrio que debe aplicarse para ocasionar que tenga lugar la reacción de electrodo a la proporción deseada. El sobrevoltaje de cloro varía con el material del ánodo y su condición física. Aumenta con la densidad de corriente de ánodo pero disminuye con un aumento en temperatura.

15.

Las caras semi-conductoras de dióxido de titanio, de óxido de tantalio o de distinto óxido de metal pueden producirse al suavizar los cristales de dióxido de titanio, de óxido de tantalio o de distinto óxido de metal con diversas composiciones de suavización o al perturbar la celosía estequiométrica al remover oxígeno de los mismos para ocasionar que el TiO_2 , Ta_2O_5 o distintos óxidos de metal se hagan semi-conductivos. En virtud de la tendencia del TiO_2 , Ta_2O_5 o distintos óxidos de metal, en su forma cristalina, se hagan reoxidados, se prefiere formar las caras semi-conductivas sobre los electrodos por el uso de composiciones de suavización que al hornearse forman soluciones sólidas con los cristales de TiO_2 , Ta_2O_5 o dis-

20.

25.

30.



tintos óxidos de metal que son más resistentes a cambio durante los procedimientos de electrólisis. Sin embargo, los recubrimientos semi-conductores producidos al retirar oxígeno de las celosías de óxido de TiO_2 , Ta_2O_5 o distintos para ocasionar defectos o deficiencias de celosía pueden usarse en estos electrodos.

- Diversos materiales de suavización que introducen impurezas dentro de los cristales de TiO_2 y Ta_2O_5 para hacerlos semi-conductivos, pueden usarse para incrementar la conductividad y propiedades electrocatalíticas de la capa de TiO_2 y Ta_2O_5 en el electrodo, tal como WO_2 , P_2O_5 , Sb_2O_5 , V_2O_5 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , B_2O_3 , Cr_2O_3 , BeO , Na_2O , CaO , SrO , RuO_2 , IrO_2 , PbO_2 , OsO_2 , PtO_2 , AuO_2 , AgO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 y sus mezclas. Se han obtenido resultados mejores con composiciones de suavización para TiO_2 que tienen la estructura tetragonal tipo rutilo con dimensiones similares de celda unitaria y aproximadamente el mismo radio catiónico (0.68 \AA). De esta manera, RuO_2 (0.65 \AA) e IrO_2 (0.66 \AA) son composiciones suavizantes especialmente apropiadas así como otros óxidos de metales del grupo del platino (v.g., platino, paladio, osmio y rodio). El IrO_2 forma soluciones sólidas en TiO_2 hasta 5 mol por ciento aproximadamente de IrO_2 cuando se calientan juntos a 1040° C . A temperaturas inferiores, la cantidad de IrO_2 que forma soluciones sólidas en TiO_2 es menor pero la cantidad de óxido de metal de platino que no está en solución continúa actuando como catalizador para la descarga de cloro.

Los óxidos de metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica de elementos así como los óxidos de los metales



del Grupo VB, Grupo VIB, óxidos de metales del Grupo IB y los óxidos de elementos del Grupo VA, así como las mezclas de estos óxidos capaces de hornear y formar cristales de solución sólida con TiO_2 y Ta_2O_5 y de interrumpir la celosía de cristal de TiO_2 y Ta_2O_5 pueden usarse para formar los recubrimientos semi-conductores y electrocatalíticos en electrodos de metal de válvula tal como titanio y tantalio.

Al formar recubrimientos semi-conductores para electrodos de metal de válvula de otros óxidos de metal, es preferible usar óxidos mixtos de metales, o materiales que forman óxidos mixtos de metales, de grupos adyacentes de la Tabla Periódica, tal como, por ejemplo, fierro y renio; titanio, tantalio y vanadio; titanio y lántano. Otros óxidos que pueden usarse son de manganeso y estaño; molibdeno y fierro; cobalto y antimonio; renio y manganeso y otras composiciones de óxido de metal.

El por ciento de las composiciones de suavización puede variar desde 0.10 a 50% del TiO_2 , Ta_2O_5 o distinto óxido de metal y pueden obtenerse aumentos sorprendentes en conductividad de la cara de TiO_2 , Ta_2O_5 o distinto óxido de metal con tan poco como 0.25 a 1% de la composición de suavización con respecto al TiO_2 , Ta_2O_5 o distinto óxido de metal en la cara conductora en el electrodo. Se prefiere, sin embargo, usar un exceso suficiente del óxido de metal de suavización para proporcionar un recubrimiento sobre los ánodos que catalice la descarga de cloro sin sobrevoltaje material.

El recubrimiento conductivo de la invención puede aplicarse de diversas maneras y a diversas formas de áno-

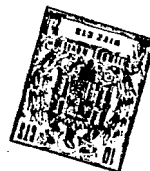


- dos de base de titanio o tantalio, tal como placas de titanio masivas laminadas y sólidas, placas perforadas, ranuradas, reticuladas, placas de titanio, malla de titanio y malla laminada de titanio, alambre o tamiz de titanio tejido, varillas y barras de titanio o placas y formas similares de titanio y distinto metal. El método preferido de aplicación es por depositación química en la forma de soluciones pintadas, sumergidas o rociadas sobre o aplicadas como rocío de cortina o electrostático, horneado sobre la base del ánodo, pero pueden usarse otros métodos de aplicación, incluyendo la depositación electroforética o la electrodeposición. Debe tenerse cuidado que no son atrapadas burbujas de aire en el recubrimiento y que la temperatura de calentamiento es inferior a la que ocasiona combeadura del material de base.
5. titanio tejido, varillas y barras de titanio o placas y formas similares de titanio y distinto metal. El método preferido de aplicación es por depositación química en la forma de soluciones pintadas, sumergidas o rociadas sobre o aplicadas como rocío de cortina o electrostático, horneado sobre la base del ánodo, pero pueden usarse otros métodos de aplicación, incluyendo la depositación electroforética o la electrodeposición. Debe tenerse cuidado que no son atrapadas burbujas de aire en el recubrimiento y que la temperatura de calentamiento es inferior a la que ocasiona combeadura del material de base.
10. titanio tejido, varillas y barras de titanio o placas y formas similares de titanio y distinto metal. El método preferido de aplicación es por depositación química en la forma de soluciones pintadas, sumergidas o rociadas sobre o aplicadas como rocío de cortina o electrostático, horneado sobre la base del ánodo, pero pueden usarse otros métodos de aplicación, incluyendo la depositación electroforética o la electrodeposición. Debe tenerse cuidado que no son atrapadas burbujas de aire en el recubrimiento y que la temperatura de calentamiento es inferior a la que ocasiona combeadura del material de base.
15. titanio tejido, varillas y barras de titanio o placas y formas similares de titanio y distinto metal. El método preferido de aplicación es por depositación química en la forma de soluciones pintadas, sumergidas o rociadas sobre o aplicadas como rocío de cortina o electrostático, horneado sobre la base del ánodo, pero pueden usarse otros métodos de aplicación, incluyendo la depositación electroforética o la electrodeposición. Debe tenerse cuidado que no son atrapadas burbujas de aire en el recubrimiento y que la temperatura de calentamiento es inferior a la que ocasiona combeadura del material de base.

El espectro de muestras de TiO_2 suavizado muestra que el ión extraño reemplaza al ión Ti en un sitio regular de la celosía y ocasiona hendido hiperfino de acuerdo con el giro nuclear del elemento de substitución.

20. En todas las aplicaciones, el titanio, tantalio o distinto metal de base es de preferencia limpiado y libre de óxido o distinta escama. Esta limpieza puede hacerse de cualquier manera, por limpieza mecánica o química, tal como, por chiflón de arena, grabado, baño con ácido o similar.
25. En todas las aplicaciones, el titanio, tantalio o distinto metal de base es de preferencia limpiado y libre de óxido o distinta escama. Esta limpieza puede hacerse de cualquier manera, por limpieza mecánica o química, tal como, por chiflón de arena, grabado, baño con ácido o similar.

30. Los siguientes ejemplos se dan como una ilustración solamente y pueden hacerse diversas modificaciones y cambios en las composiciones y forma de solución y en el procedimiento de horneado usado y en otras etapas dentro del alcance de la invención.



EJEMPLO I

- Tricloruro de titanio en solución de HCl es disuelto en metanol, el $TiCl_3$ es convertido al pertitanato por la adición de H_2O_2 . Esta conversión es indicada por un cambio de color del $TiCl_3$ (morado) a Ti_2O_5 (naranja). Un exceso de H_2O_2 es usado para asegurar la conversión completa al pertitanato. Suficiente $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ es disuelto en metanol para dar la proporción final deseada de TiO_2 a RuO_2 . La solución de ácido pertitánico y tricloruro de rutenio se mezclan y la solución resultante es aplicada a ambos lados de una superficie limpia de ánodo de titanio y a las superficies intermedias por cepillado. El recubrimiento es aplicado como una serie de capas con horneado a $350^\circ C$. aproximadamente por cinco minutos entre cada capa. Después de haberse aplicado un recubrimiento del espesor deseado o peso por unidad de área, el depósito es dado un tratamiento final con calor a $450^\circ C$. aproximadamente por quince minutos hasta una hora. La relación molar de TiO_2 a RuO_2 puede variar desde 1:1 TiO_2 : RuO_2 hasta 10:1 TiO_2 : RuO_2 . Los valores molares corresponden a 22.3:47 por ciento de peso Ti : Ru y 51:10.8 por ciento de peso Ti : Ru.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Los ánodos producidos de acuerdo con este ejemplo resistirán inmersión de amalgama y tiene una alta actividad electroquímica en celdas de cloro que continúa sin disminución material por un largo período de tiempo.
- 25.

- El espesor del recubrimiento puede ser variado de acuerdo con las necesidades electroquímicas. Un recubrimiento típico para dar 46 mg de metal de Ru y 80 mg de titanio en el recubrimiento de óxido por cada 38.71 cm^2 de
- 30.



- superficie de ánodo puede prepararse al usar 117.9 mg de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (39% metal de Ru) y 80 mg de metal de titanio en forma de TiCl_3 (80 mg Ti disuelto en HCl diluido suficientemente en exceso para mantener condiciones acídicas). Se agrega metanol a la solución de tricloruro de titanio y la solución es oxidada con H_2O_2 para producir el pertitanato. La solución resultante es pintada sobre un sustrato de ánodo de titanio en capas múltiples con secado u horneado a 350°C . por cinco minutos entre cada capa. Fueron requeridas trece capas antes de aplicarse toda la solución. Un tratamiento final con calor a 450°C . por una hora fue dado para completar el recubrimiento semi-conductivo. La relación molar de Ti a Ru o de TiO_2 a RuO_2 fue de 3.65:1.
- 5.
- 10.

15.

EJEMPLO II

- Una placa de ánodo de titanio dilatada, con una superficie de 50 cm^2 de área saliente, fue limpiada por ebullición a temperatura de reflujo de 110°C . en una solución al 20% de ácido clorhídrico por 40 minutos. Luego le fue dada un recubrimiento líquido conteniendo los siguientes materiales:
- 20.

Rutenio como $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10 mg. (metal)
Iridio como $(\text{NH}_4)_2 \text{IrCl}_6$	10 mg. (metal)
Titanio como TiCl_3	56 mg. (metal)
Formamida (NCONH_2)	10 a 12 gotas
Peróxido de hidrógeno (H_2O_2 30%)	3 a 4 gotas

25.

- El recubrimiento fue preparado al primero mezlar las sales de rutenio e iridio conteniendo la cantidad requerida de Ru e Ir en una solución 2 molar de ácido clorhídrico (siendo suficiente 5 ml. para las cantidades ante-
- 30.



- riores) y permitiendo a la mezcla secar a una temperatura no superior a 50° C. hasta formarse un precipitado seco. La formamida es luego agregada a la mezcla de sal seca a 40° C. aproximadamente para disolver la mezcla. El cloruro de titanio, $TiCl_3$, disuelto en ácido clorhídrico (solución comercial de 15%), se agrega a la mezcla de sal Ru-Ir disuelta y se agregan unas cuantas gotas de peróxido de hidrógeno (30% H_2O_2 , suficientes para hacer que la solución se torne de un color azul de la solución comercial de $TiCl_3$, en un color naranja.
- 5.
- 10.

- Esta mezcla de recubrimiento fue aplicada a ambos lados de la base de ánodo de titanio limpia, por cepillo, en ocho capas subsecuentes, tomando cuidado aplicar el recubrimiento dentro de los intersticios de la placa dilatada. Después de aplicar cada capa, el ánodo fue calentado en un horno bajo circulación de aire forzada a una temperatura entre 300° y 350° C. por 10 a 15 minutos, seguido por enfriamiento rápido natural en aire entre cada una de las siete primeras capas, y después la octava capa fue aplicada al ánodo calentándose éste a 450° C. por una hora bajo circulación de aire forzada y luego enfriado.
- 15.
- 20.

- Las cantidades de los tres metales en el recubrimiento corresponden a las proporciones de peso de 13.15% Ir, 13.15% Ru y 73.7% Ti y la cantidad de metal noble en el recubrimiento corresponde a 0.2 mg. Ir y 0.2 mg. Ru por centímetro cuadrado de área de electrodo saliente. Se cree que las cualidades mejoradas de este ánodo se deben al hecho de que aún cuando los tres metales en la mezcla de recubrimiento están originalmente presentes como cloruros, son co-depositados sobre la base de titanio en forma
- 25.
- 30.



- de óxido. Otras soluciones que depositen a los metales en forma de óxido pueden usarse desde luego. En pruebas aceleradas, el ánodo de este ejemplo mostró una pérdida de peso de cero después de tres inversiones de corriente, una pérdida de 0.152 mg/cm² después de tres inmersiones en amalgama en contraste con una pérdida de peso de 0.93 mg/cm² de un ánodo de base de titanio similar cubierto con óxido de rutenio. Después de 2,000 horas de operación este ánodo mostró un aumento en peso de 0.7 mg/cm², mientras que ánodos similares recubiertos con una capa de platino o de óxido de rutenio mostraron pérdidas de peso substanciales. El aumento de peso se había estabilizado aparentemente.

EJEMPLO III

15. La mezcla de recubrimiento fue aplicada a una base de ánodo de titanio limpia de las mismas dimensiones como en el Ejemplo II de acuerdo con el mismo procedimiento. La mezcla aplicada consistió de las siguientes cantidades:

20.	Rutenio como RuCl ₃ .H ₂ O	20 mg. (metal)
	Iridio como (NH ₄) ₂ IrCl ₆	20 mg. (metal)
	Titanio como TiCl ₃	48 mg. (metal)
	Formamida (HCONH ₂)	10 a 12 gotas
	Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂ 30%)	3 a 4 gotas

25. El procedimiento para mezclar el recubrimiento y aplicarlo a la base de titanio fue igual como en el Ejemplo II. Las cantidades de los tres metales en esta mezcla correspondieron a las proporciones de peso de 22.6% Ir, 22.6% Ru y 54.8% Ti y la cantidad de óxido de metal noble en el recubrimiento activo correspondió a 0.4 mg Ir y
- 30.



0.4 mg Ru por centímetro cuadrado del área activa de electrodo. Después de 2,300 horas de operación, este ánodo mostró un aumento de peso de 0.9 mg/cm² que aparentemente se había vuelto estabilizado.

5.

EJEMPLO IV

Antes de recubrirse, un sustrato de ánodo de titanio después de pre-grabado como se describe en el Ejemplo II, fue sumergido en una solución compuesta de solución 1 molar de H₂O₂ más una solución 1 molar de NaOH a 20 a 30° C. por dos días. La superficie del titanio fue así convertida en una capa delgada de óxido de titanio negro.

10.

La mezcla de recubrimiento de la misma composición como se da en el Ejemplo II fue usada, con excepción de que alcohol isopropílico fue usado como el disolvente en lugar de la formamida. El uso de alcohol isopropílico resultó en una distribución más uniforme de las películas de recubrimiento en el sustrato de óxido de titanio negro que cuando fue usada la formamida como el disolvente.

15.

EJEMPLO V

20.

Una placa de ánodo de titanio dilatada del mismo tamaño como en los ejemplos anteriores fue sometida al procedimiento de limpieza y grabado como se describe antes y luego dada un recubrimiento líquido conteniendo los siguientes materiales:

25.

Rutenio como RuCl ₃ .H ₂ O	10 mg. (metal)
Iridio como IrCl ₄	10 mg. (metal)
Tantalio como TaCl ₅	80 mg. (metal)
Alcohol isopropílico	5 gotas
Acido clorhídrico (20%)	5 ml

30.

El recubrimiento fue preparado al primero mezlar



las sales de rutenio y de iridio en 5 ml de HCl al 20%.

El volumen de esta solución fue luego reducido a una quinta parte aproximadamente al calentar a una temperatura de 85° C. La cantidad requerida de TaCl₅ fue disuelta en HCl

5. al 20% en ebullición como para formar una solución conteniendo 8% aproximadamente de TaCl₅ por peso. Las dos soluciones fueron mezcladas juntas y el volumen total reducido a la mitad aproximadamente por calentamiento a 60° C. La cantidad especificada de alcohol isopropílico fue luego agregada.
- 10.

La mezcla de recubrimiento fue aplicada a ambos lados de la base de ánodo de titanio limpia en ocho capas subsecuentes y siguiendo el mismo procedimiento de calentamiento y enfriamiento entre cada capa y después de la capa final como se describe en el Ejemplo II.

15. Las cantidades de los tres metales en el recubrimiento corresponden a las proporciones por peso de 10% Ru, 10% Ir y 80% Ta y la cantidad de metal noble en el recubrimiento corresponde a 0.2 mg Ir y 0.2 mg Ru por centímetro cuadrado de área de electrodo saliente. En pruebas aceleradas, este ánodo mostró una pérdida de peso de 0.0207 mg/cm² después de tres inversiones de corriente y una pérdida de 0.0138 después de dos inmersiones en amalgama. Después de 514 horas de operación, este ánodo mostró una disminución de peso de 0.097 mg/cm².
- 20.
- 25.

EJEMPLO VI

Una placa de ánodo de titanio dilatada del mismo tamaño como en los ejemplos anteriores, después de limpieza y grabado, fue dada un recubrimiento líquido conteniendo los siguientes materiales:

- 30.



	Rutenio como $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	11.25 mg (metal)
	Oro como $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{nH}_2\text{O}$	3.75 mg (metal)
	Titanio como TiCl_3	60 mg (metal)
	Alcohol Isopropílico	5 - 10 gotas
5.	Peróxido de hidrógeno (30%)	2 - 3 gotas

El recubrimiento fue preparado al primero mezclar las sales de rutenio y de oro en la cantidad requerida en una solución 2 molar de ácido clorhídrico (5 ml) y permitiendo a la mezcla secar a una temperatura de 50° C. La solución comercial de TiCl_3 fue luego agregada a la mezcla de sales Ru-Au y unas cuantas gotas de peróxido de hidrógeno fueron agitadas dentro de la solución, suficiente para hacer que la solución se torne de azul en naranja. El alcohol isopropílico fue finalmente añadido en la cantidad requerida. La mezcla de recubrimiento así preparada fue aplicada en ambos lados de la base de ánodo de titanio limpia en ocho capas subsecuentes, siguiendo el mismo procedimiento de calentamiento y enfriamiento que se describe en el Ejemplo II.

Las cantidades de los tres metales en el recubrimiento corresponde a las proporciones por peso de 15% Ru, 5% Au, 80% Ti y la cantidad de metal noble en el recubrimiento corresponde a 0.225 mg Ru y 0.075 mg Au por centímetro cuadrado de área de electrodo saliente. En pruebas aceleradas, este ánodo mostró una pérdida de peso de 0.030 mg/cm² después de tres inversiones de corriente y una pérdida de 0.043 mg/cm² después de sumergirse dos veces en amalgama. Después de 514 horas de operación, este ánodo mostró un cambio en peso de +0.2 mg/cm².



EJEMPLO VII

Una placa de ánodo de titanio dilatada fue sometida a un procedimiento de limpieza y grabado y luego dada un recubrimiento líquido conteniendo los siguientes

5. materiales:

Rutenio como $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.8 mg/cm ² (metal)
Titanio como TiCl_3	0.89 mg/cm ² (metal)
Tantalio como TaCl_5	0.089 mg/cm ² (metal)

- La mezcla de recubrimiento fue preparada al primero mezclar la sal seca de rutenio en la solución comercial de ácido clorhídrico conteniendo 15% de TiCl_3 . El tantalio fue luego agregado en la anterior proporción y en la forma de una solución de 50 g/l TaCl_5 en HCl al 20%. El color azul de la solución fue hecho tornarse de azul en naranja al introducir la cantidad necesaria de peróxido de hidrógeno, que fue seguido por una adición de alcohol isopropílico como agente espesador. La mezcla de recubrimiento fue aplicada en ambos lados de la base de ánodo de titanio por recubrimiento por rocío electrostático en cuatro capas subsecuentes. El número de capas puede variarse y algunas veces es preferido aplicar varias capas en el área enfrente al cátodo y solamente una capa, de preferencia la primera capa, en el área apartada del cátodo. Después de aplicar cada capa, el ánodo fue calentado bajo circulación forzada de aire a una temperatura entre 300° y 350° C. de 10 a 15 minutos, seguido por rápido enfriamiento natural en aire entre cada una de las primeras tres capas y después de aplicarse la cuarta capa el ánodo fue calentado a 450° C. por una hora bajo circulación forzada de aire y luego enfriado.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



Las cantidades de los tres metales en el recubrimiento corresponden a las proporciones por peso de 45% Ru, 50% Ti, 5% Ta.

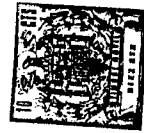
5. En pruebas aceleradas este ánodo no mostró pérdida de peso apreciable después de dos ciclos invertidos de corriente y después de sumergirse dos veces en amalgama. Cada ciclo de inversión de corriente consistió de una secuencia de cinco polarizaciones anódicas a 1 A/cm^2 , cada una durando dos minutos y seguido por una polarización catódica a la misma densidad de corriente y por el mismo tiempo. Después de más de 1500 horas de operación a 3 A/cm^2 en solución saturada de cloruro de sodio, el potencial de ánodo fue 1.41 V.
- 10.

EJEMPLO VIII

15. Una placa de ánodo de titanio dilatada fue sometida a un procedimiento de limpieza y grabado y luego dada un recubrimiento líquido conteniendo los siguientes materiales:

	Rutenio como $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.6 mg/cm^2 (metal)
20.	Titanio como TiCl_3	0.94 mg/cm^2 (metal)
	Estaño como SnCl_4	0.17 mg/cm^2 (metal)

- El recubrimiento fue preparado al mezclar primero la sal seca de rutenio en una solución comercial de ácido clorhídrico con 15% de TiCl_3 . El tetracloruro de estaño fue luego agitado dentro de la mezcla en la anterior proporción, seguido por suficiente peróxido de hidrógeno para ocasionar el tornar el color azul de la solución en naranja. El alcohol isopropílico fue agregado como un agente espesador. La mezcla de recubrimiento fue aplicada en ambos
- 25.
30. lados de la base de ánodo de titanio previamente limpiada



- y grabada en cuatro capas subsecuentes y cada capa fue sometida al tratamiento térmico usual como se describe en el Ejemplo VII. Las cantidades de los tres metales en el recubrimiento corresponden a las proporciones de peso de 35% Ru, 55% Ti y 10% Sn. En pruebas aceleradas, el ánodo mostró una pérdida de peso de 0.09 mg/cm^2 después de dos ciclos de inversión de corriente como se describe en el Ejemplo VII y una pérdida de peso de 0.01 mg/cm^2 después de sumergirse una vez en amalgama. Después de más de 1500 horas de operación en solución concentrada de NaCl a 2 A/cm^2 y 60° C. , la potencial de ánodo fue 1.42 V.

EJEMPLO IX

- Una placa de ánodo de titanio previamente limpiada fue recubierta con una mezcla de recubrimiento consistiendo de una solución de ácido clorhídrico conteniendo las siguientes sales:

Rutenio como $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.8 mg/cm^2 (metal)
Titanio como TiCl_3	0.96 mg/cm^2 (metal)
Aluminio como $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.018 mg/cm^2 (metal)

- La mezcla fue preparada al primero mezclar las sales de rutenio y titanio en la solución comercial de ácido clorhídrico de TiCl_3 , como se describe en los ejemplos anteriores. El tricloruro de aluminio fue agregado en la anterior proporción, seguido por tratamiento con peróxido de hidrógeno como en el Ejemplo VII y se agregó alcohol isopropílico como un agente espesador. La mezcla fue aplicada a la base de ánodo de titanio previamente limpiada y grabada en cuatro capas subsecuentes, tomando cuidado de aplicar el recubrimiento en ambos lados de la base y en las áreas expuestas entre las superficies superior e infe-



rior de la base de ánodo. El procedimiento de tratamiento térmico después de cada capa fue como se describe en el Ejemplo VII.

5. Las cantidades de los tres metales en el recubrimiento corresponden a proporciones por peso de 45% Ru, 54% Ti y 1% Al. Después de un ciclo de inversión de corriente y dos sumergidas en amalgama, la pérdida de peso total fue de 0.1 mg/cm². Después de operar por más de 1500 horas en solución concentrada de cloruro de sodio a 60° C. bajo una densidad de corriente anódica de 3 A/cm², el potencial de ánodo fue 1.42 V.

EJEMPLO X

15. Una placa de ánodo de tantalio dilatada fue sometida a un procedimiento de limpieza y grabado y luego dada un recubrimiento líquido conteniendo los siguientes materiales:

Rutenio como RuCl ₃ .3H ₂ O	0.8 mg/cm ² (metal)
Titanio como TiCl ₃	0.89 mg/cm ² (metal)
Tantalio como TaCl ₅	0.089 mg/cm ² (metal)

20. La mezcla de recubrimiento fue preparada al primero mezclar la sal seca de rutenio en la solución comercial de ácido clorhídrico conteniendo 15% de TiCl₃. El tantalio fue luego agregado en la anterior proporción y en la forma de una solución de 50 g/l TaCl₅ en HCl al 20%. El color azul de la solución fue hecho tornarse de azul en naranja al introducir la cantidad necesaria de peróxido de hidrógeno, lo que fue seguido por una adición de alcohol isopropílico como un agente espesador. La mezcla de recubrimiento fue aplicada en ambos lados de la base de ánodo de tantalio con cepillo en cuatro capas subsecuentes. Des-
- 25.
- 30.



5. después de aplicar cada capa, el ánodo fue calentado en un horno bajo circulación forzada de aire a una temperatura entre 300° y 350° C. por 10 a 15 minutos, seguido por enfriamiento rápido natural en aire entre cada una de las tres primeras capas y después de aplicarse la cuarta capa el ánodo fue calentado a 450° C. por una hora bajo circulación forzada y luego enfriado.

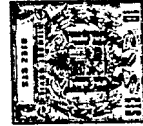
10. Las cantidades de los tres metales en el recubrimiento corresponden a las proporciones por peso de 45 % Ru, 50% Ti y 5% Ta.

15. El análisis de difracción con rayos X indica que los recubrimientos en los ánodos anteriores están en la forma de rutilo semi-conductor en donde los óxidos de suavización se han vuelto difundidos en los cristales de rutilo por solución sólida para dar a la base de ánodo de metal de válvula una cara de rutilo semi-conductor con capacidad para oxidar iones de cloruro disueltos en gas de cloro molecular. Los recubrimientos pueden aplicarse y fijarse sobre bases de electrodo de tantalio de una manera similar.

20. Mientras que pueden aplicarse caras semi-conductoras a las bases de titanio o de tantalio con otras composiciones de suavización, nuestras pruebas hasta ahora han mostrado que al usar las formulaciones y métodos de deposición descritos la presencia del óxido de titanio o de tantalio y el iridio solo, v.g., sin óxido de rutenio, dan una depositación de baja actividad con un potencial de descarga de cloro superior.

EJEMPLO XI

30. La mezcla de recubrimiento consistió de una solu-



ción de HCl conteniendo las siguientes sales:

Manganeso como $Mn(NO_3)_2$	0.5 mg/cm ² (metal)
Estaño como $SnCl_4 \cdot 5H_2O$	0.5 mg/cm ² (metal)

5. La solución fue preparada al primer mezclar las dos sales en 0.5 ml de HCl al 20% por cada mg de cantidad total de sal, y luego agregar 0.5 ml de formamida. La solución fue calentada a 40 - 45° C. hasta alcanzar disolución completa y luego aplicada en seis recubrimientos subsecuentes sobre la base de titanio pre-grabada con un tratamiento térmico después de cada capa como se describe antes. El potencial anódico bajo descarga de cloro en salmuera saturada a 60° C. fue 1.98 V a la densidad de corriente de 1 A/cm².
- 10.

EJEMPLO XII

15. Usando el mismo procedimiento como se describe en el Ejemplo XI, la siguiente mezcla binaria de sal fue aplicada al electrodo de base de titanio:

Molibdeno como $Mo_2(NH_4)_2O_7$	0.5 mg/cm ² (metal)
Hierro como $FeCl_3$	0.5 mg/cm ² (metal)

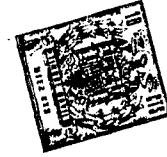
20. El potencial anódico medido como en el Ejemplo XI fue 2.0 V.

EJEMPLO XIII

25. Usando el mismo procedimiento como en el Ejemplo XI, la siguiente mezcla binaria fue aplicada a un electrodo de base de titanio:

Cobalto como $CoCl_2$	0.5 mg/cm ² (metal)
Antimonio como $SbCl_3 \cdot (COOH)_2(CHOH)_2$	2 mg/cm ² (metal)

El potencial anódico medido como en los anteriores ejemplos fue 2.05 V.



EJEMPLO XIV

La mezcla binaria aplicada al electrodo de base de titanio de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo XI anterior fue como sigue:

5. Renio como $(\text{NH}_4)_2\text{ReCl}_6$ 0.5 mg/cm² (metal)
 Hierro como FeCl_3 0.5 mg/cm² (metal)

El potencial anódico medido como en los ejemplos anteriores fue 1.46 V.

EJEMPLO XV

10. La mezcla binaria aplicada al electrodo de base de titanio consistió de las siguientes sales:

- Renio como $(\text{NH}_4)_2\text{ReCl}_6$ 0.5 mg/cm² (metal)
 Manganeso como $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 0.5 mg/cm² (metal)

15. La mezcla fue preparada y aplicada siguiendo el mismo procedimiento como se describe para los ejemplos anteriores, con capas múltiples con calentamiento entre cada capa y después de la capa final. El potencial anódico en salmuera de cloruro de sodio saturado a 60° C. y a 1 A/cm² fue 1.8 V.

20. EJEMPLO XVI

La mezcla binaria aplicada al electrodo de base de titanio consistió de las sales siguientes:

- Renio como $(\text{NH}_4)_2\text{ReCl}_6$ 0.5 mg/cm² (metal)
 Zinc como ZnCl_2 0.5 mg/cm² (metal)

25. Fue preparada y aplicada como se describe en el Ejemplo XI. El potencial anódico bajo las mismas condiciones fue 1.40 V.

EJEMPLO XVII

30. Una mezcla de tres sales en solución de HCl fue aplicada al electrodo de base de titanio, como sigue:



Renio como $(\text{NH}_4)_2\text{ReCl}_6$	0.4 mg/cm ² (metal)
Hierro como FeCl_3	0.3 mg/cm ² (metal)
Estaño como $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.3 mg/cm ² (metal)

5. Las sales fueron disueltas en una mezcla compuesta de 0.5 ml de HCl al 20% y 0.5 ml de formamida por cada mg de la cantidad total de metal. La mezcla fue aplicada sobre una base de titanio pre-grabada y sobre una base de tantalio pre-grabada, como se describe en el Ejemplo XI. En ambos casos, el potencial anódico en solución saturada de NaCl y a 1 A/cm² fue 1.58 V.
- 10.

EJEMPLO XVIII

15. Se hicieron electrodos con cinco diferentes tipos de recubrimiento, de los que cada uno consistió de una mezcla de sal de cuatro componentes, incluyendo una sal de rutenio.

Muestra No. 1

Titanio como TiCl_3 en solución de HCl (comercial)	1.14 mg/cm ² (metal)
Vanadio como $\text{VOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en solución de HCl (comercial)	0.071 mg/cm ² "
20. Tantalio como TaCl_5 en solución de HCl (comercial)	0.017 mg/cm ² "
Rutenio como $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.53 mg/cm ² "

Muestra No. 2

Titanio como TiCl_3 en solución de HCl (comercial)	1.06 mg/cm ² "
25. Tantalio como TaCl_5 en solución de HCl (comercial)	0.088 mg/cm ² "
Estaño como $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0.088 mg/cm ² "
Rutenio como $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.53 mg/cm ² "



Muestra No. 3

	Titanio como $TiCl_3$ en solución de HCl (comercial)	0.96 mg/cm ² (metal)	
	Lántano como $La(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$	0.071 mg/cm ²	"
5.	Estaño como $SnCl_4 \cdot 5H_2O$	0.25 mg/cm ²	"
	Rutenio como $RuCl_3 \cdot 3H_2O$	0.53 mg/cm ²	"

Muestra No. 4

	Titanio como $TiCl_3$ en solución de HCl (comercial)	1.07 mg/cm ²	"
	Cromo como $Cr(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$	0.088 mg/cm ²	"
10.	Estaño como $SnCl_4 \cdot 5H_2O$	0.088 mg/cm ²	"
	Rutenio como $RuCl_3 \cdot 3H_2O$	0.53 mg/cm ²	"

Muestra No. 5

	Titanio como $TiCl_3$ en solución de HCl (comercial)	0.88 mg/cm ²	"
15.	Aluminio como $AlCl_3 \cdot 6H_2O$	0.088 mg/cm ²	"
	Estaño como $SnCl_4 \cdot 5H_2O$	0.088 mg/cm ²	"
	Rutenio como $RuCl_3 \cdot 3H_2O$	0.071 mg/cm ²	"

20. Cada muestra fue preparada al primero mezclar la sal de rutenio en la solución comercial de ácido clorhídrico de $TiCl_3$ y agregar peróxido de hidrógeno en la cantidad requerida para obtener un cambio de color de azul a rojo. A esta mezcla fueron agregadas las otras sales en las proporciones indicadas más 0.56 ml de isopropanol por cada mg de la cantidad total de metal. Las cinco mezclas

25. fueron aplicadas sobre cinco placas de titanio separadas en cinco capas subsecuentes. Se dió tratamiento térmico a 350° C. por 10 minutos entre cada recubrimiento y el siguiente. Un tratamiento final a 450° C. por 1 hora siguió al último recubrimiento.

30. Las pruebas anódicas fueron realizadas en salmuera



saturada de NaCl a 60° C. a una densidad de corriente de 1 A/cm². Los potenciales de electrodo medidos fueron como sigue:

	Muestra No. 1	1.42 V
5.	Muestra No. 2	1.40 V
	Muestra No. 3	1.39 V
	Muestra No. 4	1.44 V.
	Muestra No. 5	1.39 V

EJEMPLO XIX

10. Fueron probados cuatro recubrimientos, de los que cada uno consistió de una mezcla de sal de cuatro componentes, incluyendo una sal de metal noble.

Muestra No. 1

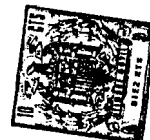
	Titanio como TiCl ₃ en solución de HCl (comercial)	0.7 mg/cm ² (metal)
15.	Lántano como La(NO ₃) ₃ .8H ₂ O	0.088 mg/cm ² "
	Estaño como SnCl ₄ .5H ₂ O	0.15 mg/cm ² "
	Platino como PtCl ₄ .nH ₂ O (comercial)	0.85 mg/cm ² "

Muestra No. 2

20.	Titanio como TiCl ₃ en solución de HCl (comercial)	0.7 mg/cm ² "
	Lántano como La(NO ₃) ₃ .8H ₂ O	0.088 mg/cm ² "
	Estaño como SnCl ₄ .5H ₂ O	0.15 mg/cm ² "
	Rodio como (NH ₄) ₂ RhCl ₆	0.85 mg/cm ² "

Muestra No. 3

25.	Titanio como TiCl ₃ en solución de HCl (comercial)	0.7 mg/cm ² "
	Aluminio como AlCl ₃ .6H ₂ O	0.088 mg/cm ² "
	Estaño como SnCl ₄ .5H ₂ O	0.15 mg/cm ² "
	Iridio como IrCl ₄	0.85 mg/cm ² "



Muestra No. 4

	Titanio como $TiCl_3$ en solución de HCl (comercial)	0.7 mg/cm ² (metal)
	Aluminio como $AlCl_3 \cdot 6H_2O$	0.088 mg/cm ² "
	Estaño como $SnCl_4 \cdot 5H_2O$	0.15 mg/cm ² "
5.	Paladio como $PdCl_2$	0.85 mg/cm ² "

Las cuatro mezclas fueron aplicadas sobre cinco placas de titanio separadas y sobre cinco placas de tantalio separadas en cinco recubrimientos subsecuentes. Se dieron los tratamientos térmicos intermedios y finales como en el Ejemplo XVIII. Los potenciales anódicos, medidos bajo las mismas condiciones como en el ejemplo anterior, fueron los siguientes:

	Muestra No 1	1.45 V
	Muestra No 2	1.85 V
15.	Muestra No 3	1.37 V
	Muestra No 4	1.39 V

Los ánodos producidos de acuerdo con los Ejemplos I a X mostraron las siguientes ventajas al compararse con ánodos de base de titanio cubiertos con metales del grupo del platino por electro-depositación o depositación química.



TABLA I

Pruebas Aceleradas de Pérdida de Peso

Muestra	Inversión Corriente mg/cm ²	Inmersión Amal- gama mg/cm ²	Total
<u>B</u> (Ej. II)	cero	0.152	0.152
Ir 0.2 mg/cm ²			
Ru 0.2 " "			
Ti 1.12 " "			
<u>C</u> (Ej. IV)	cero	0.068	0.068
Ir 0.2 mg/cm ²			
Ru 0.2 " "			
Ti 1.12 " "			
con tratamiento de óxido negro de base de titanio			
<u>D</u> (Ej. V)	0.0207	0.0138	0.0345
Ir 0.2 mg/cm ²			
Ru 0.2 " "			
Ta 1.6 " "			
<u>E</u> (Ej. VI)	0.030	0.043	0.073
Au 0.075 mg/cm ²			
Ru 0.225 " "			
Ti 1.2 " "			
<u>Recubrimiento de RuO₂ solamente</u>	0.2	0.73	0.93
sobre base de Ti Ru 1 mg/cm ²			

25. Las pérdidas de peso en muestras preparadas de acuerdo con la presente invención fueron determinadas bajo operaciones simuladas y comparadas con pérdidas de peso determinadas bajo las mismas condiciones sobre muestras de base de titanio recubiertas con una aleación de Pt-Ir. Las pruebas fueron conducidas en solución saturada de NaCl a 65° C. y bajo una densidad de corriente anódica de 1 A/cm². Los potenciales de ánodo fueron medidos por medio de una punta Luggin contra un electrodo de calomel saturado y con-

30.



- vertido a la escala normal de electrodo de hidrógeno. Los resultados pertinentes son resumidos en la Tabla II. El cambio de peso integrado, como se muestra en la penúltima columna, fue positivo, esto es, aumentó, para la mayoría de las muestras preparadas de acuerdo con la presente invención; que es una indicación de que el recubrimiento, en lugar de desgastarse gradualmente y de este modo disminuir su contenido de óxido de metal precioso, tiende a acumular una cantidad adicional de capa semi-conductora de protección que alcanza estabilidad después de un corto período de operación como se muestra por la Muestra C.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- Por el contrario, los resultados resumidos en la Tabla I muestran que aún los mejores recubrimientos de aleación de metal noble sufren una proporción mayor de desgaste, durante operación; mientras que esta proporción de desgaste no necesariamente ha de imputarse exclusivamente al descascararse de los metales nobles, con certeza implica asimismo una disminución substancial del contenido de metal noble en el recubrimiento. La cantidad de metales nobles en estos recubrimientos de aleación de metales nobles, que es la cantidad necesaria para obtener una actividad de ánodo satisfactoria y una vida de operación suficientemente larga, es desde cinco a diez veces mayor que en los recubrimientos de rutilo semi-conductor o de óxido de tantalio preparados de acuerdo con la presente invención .

TABLA II

Muestra	Composición Recubrimiento	Horas de Operación a 1 A/cm ²	Pot. Anodo Volt. (N.H.E.)	Cambio Peso Integrado, mg/cm ²	Desgaste Gramos por ton.
B (Ej. II)	IrO ₂ (Ir 0.2 mg/cm ²)	0	1.62	0	0.12
	RuO ₂ (Ru 0.2 " ")	792	1.53	+ 0.3 (aum.)	0
	TiO ₂ (Ti 1.12 " ")	2000	1.59	+ 0.7 (aum.)	0
C (Ej. III)	IrO ₂ (Ir 0.4 " ")	0	1.35	- 0.9 (aum.)	0
	RuO ₂ (Ru 0.4 " ")	860	1.36	+ 0.9 " "	0
	TiO ₂ (Ti 0.96 " ")	2300	1.38	+ 0.9 " "	0
D (Ej. IV)	IrO ₂ (Ir 0.2 " ")	0	1.50	- 0.75 " "	0
	RuO ₂ (Ru 0.2 " ")	552	1.44	+ 0.4 " "	0
	TiO ₂ (Ti 1.12 " ")	816	1.50	- 0.097 (dis.)	0.15
E (Ej. V)	IrO ₂ (Ir 0.2 " ")	0	1.45	- 0.2 (aum.)	0
	RuO ₂ (Ru 0.2 " ")	514	1.45	+ 0.2 (aum.)	0
	TaO ₂ (Ta 1.6 " ")				
F (Ej. VI)	Au ₂ O ₃ (Au 0.075 " ")	0	1.48	- 0.25 (dis.)	0.26
	RuO ₂ (Ru 0.225 " ")	514	1.48	- 0.9 " "	0.32
	TiO ₂ (Ti 1.2 " ")				
G	Pt (1.44 " ")	0	1.36	- 0.25 (dis.)	0.26
	Ir (3.36 " ")	1032 2370	1.48 1.58	- 0.9 " "	0.32
H	Pt (3.68 " ")	0	1.39	- 0.6	-
	Ir (0.92 " ")	926 2940	1.35 1.39	- 0.6	0.18

POOR QUALITY



TABLA II

Muestra	Composición Recubrimiento	Horas de Operación a 1 A/cm ²	Pot. A Volt.
B (Ej. II)	IrO ₂ (Ir 0.2 mg/cm ²)	0	1.6
	RuO ₂ (Ru 0.2 " ")	792	1.5
	TiO ₂ (Ti 1.12 " ")	2000	1.5
C (Ej. III)	IrO ₂ (Ir 0.4 " ")	0	1.3
	RuO ₂ (Ru 0.4 " ")	860	1.3
	TiO ₂ (Ti 0.96 " ")	2300	1.3
D (Ej. IV)	IrO ₂ (Ir 0.2 " ")	0	1.5
	RuO ₂ (Ru 0.2 " ")	552	1.4
	TiO ₂ (Ti 1.12 " ")	816	1.5
E (Ej. V)	IrO ₂ (Ir 0.2 " ")	0	1.4
	RuO ₂ (Ru 0.2 " ")	514	1.4
	TaO ₂ (Ta 1.6 " ")		
F (Ej. VI)	Au ₂ O ₃ (Au 0.075 " ")	0	1.4
	RuO ₂ (Ru 0.225 " ")	514	1.4
	TiO ₂ (Ti 1.2 " ")		
G	Pt (1.44 " ")	0	1.3
	Ir (3.36 " ")	1032 2370	1.4 1.5
H	Pt (3.68 " ")	0	1.3
	Ir (0.92 " ")	926 2940	1.3 1.3



Pot. Anodo Volt. (N.H.E.)	Cambio Peso Integrado, mg/cm ²	Desgaste Gramos por ton. Cl ₂
1.62	0	-
1.53	+ 0.3 (aum.)	0
1.59	+ 0.7 (aum.)	0
1.35	-	-
1.36	+ 0.9 (aum.)	0
1.38	+ 0.9 "	0
1.50	-	-
1.44	+ 0.75 "	0
1.50	+ 0.4	0
1.45	-	-
1.45	- 0.097 (dis.)	0.15
1.48	-	-
1.48	+ 0.2 (aum.)	0
1.36	-	-
1.48	- 0.25 (dis.)	0.26
1.58	- 0.9 "	0.32
1.39	-	-
1.35	-	-
1.39	- 0.6	0.18

POOR
QUALITY



El espesor promedio del recubrimiento final es de 1.45 micras de 1.44 mm y la proporción de metales del grupo de platino con respecto a metales no preciosos en los recubrimientos de óxido de los recubrimientos semi-conductores catalíticamente activos de los Ejemplos I a X puede ser entre 20 a 100 y 85 a 100.

Mientras que se han dado algunas teorías para describir mejor el invento, estas son para explicación solamente y no se pretende quedar limitado por estas teorías en el caso que se demuestre que la invención trabaja de manera diferente a las teorías adelantadas.

La palabra "óxido" en las reivindicaciones que siguen se pretende cubrir los óxidos de titanio y de tantalio ya sea en forma de TiO_2 y Ta_2O_5 o distintos óxidos de estos metales y óxidos de otros metales capaces de formar recubrimientos semi-conductores con óxidos de metales de grupos adyacentes de la Tabla Periódica, y las palabras "metales nobles" se pretende incluir a los metales del grupo de platino y oro y plata. El dióxido de titanio puede estar en forma de rutilo o anatasa.

La base del electrodo puede ser un metal de válvula o cualquier metal capaz de resistir las condiciones corrosivas de una celda de cloro electrolítico, tal como hierro de silicio alto (Duriron), magnetita moldeada o prensada, etc. La preferencia, sin embargo, es para una base de titanio o de tantalio.

Los electrodos de la invención pueden usarse en cualquier electrolito de fase líquida o fase gaseosa, particularmente soluciones de sal acuosa o sales fundidas. Son dimensionalmente estables y no se consumen en el pro-



- ceso electrolítico y cuando se usen en electrolitos de halogenuro alcalino, tal como, por ejemplo, soluciones de cloruro de sodio usadas para la producción de cloro e hidróxido de sodio, estos electrodos forman los ánodos y los cátodos pueden ser mercurio, acero o distinto material conductivo apropiado. En las celdas de mercurio tal como se tipifican, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos No. 3,042,602 o No. 2,958,635, o en las celdas de diafragma tal como la Patente de Estados Unidos No. 2,987,463, los electrodos son los ánodos y son usados en lugar de los ánodos de grafito mostrados en estas patentes y hasta ahora usados en celdas de este tipo.

- Los recubrimientos semi-conductores conducen a la corriente electrolizante desde las bases de ánodo hasta el electrolito a través del que fluye al cátodo.

Diversas modificaciones y cambios pueden hacerse en las etapas descritas y las soluciones y composiciones usadas sin apartarse del espíritu de la invención o del alcance de las reivindicaciones que siguen

NOTA

- 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 dos solicitudes de Patentes presentadas en Italia, con fecha y números siguientes: 14 de diciembre de 1.967 nº 690.407, y 29 de octubre de 1.968, nº 771.665, 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 España , sobre "PERFECCIONAMIENTOS EN LA CONSTRUCCION DE ELECTRODOS"; caracterizándose por lo siguiente.

5. 1.- Perfeccionamientos en la construcción de electrodos, caracterizado porque comprende una base de metal resistente al cloro, sobre la que se dispone un recubrimiento semi-conductor que consiste de una mezcla de óxidos de metal.
10. 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el recubrimiento semi-conductor consiste en una mezcla de óxidos de metal horneados sobre la base para formar un recubrimiento semi-conductor sobre dicha base.
15. 3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque la base es un metal de válvula.
- 4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque los óxidos son de metales que pertenecen a grupos adyacentes en la Tabla Periódica.
20. 5.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el recubrimiento se dispone en capas múltiples horneadas separadamente sobre la base de metal.
- 6.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el recubrimiento es aplicado a las caras superior e inferior de la base de metal.
25. 7.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque la base de metal de válvula se clige del grupo que consiste de titanio y tantalio teniendo sobre el mismo un recubrimiento semi-conductor, del que la mayor parte es un óxido de un metal de válvula del grupo
30. que consiste de titanio y tantalio y la parte menor es un



óxido de una composición de suavización formando un semi-conductor con el óxido del metal de válvula.

5. 8.- Perfeccionamientos según la reivindicación 7, caracterizados porque la parte menor incluye un óxido de un metal del grupo del platino.

9.- Perfeccionamientos según la reivindicación 7, caracterizados porque el recubrimiento se dispone en capas múltiples horneadas separadamente sobre la base de metal de válvula.

10. 10.- Perfeccionamientos según la reivindicación 7, caracterizados porque el recubrimiento se aplica a las caras superior e inferior de la base de metal de válvula.

15. 11.- Perfeccionamientos según la reivindicación 7, caracterizados porque la base de metal de válvula es titanio y el recubrimiento es un recubrimiento semi-conductor que consiste principalmente de dióxido de titanio.

20. 12.- Perfeccionamientos según la reivindicación 7, caracterizados porque la base de metal de válvula es un ánodo de titanio y el recubrimiento es un recubrimiento semi-conductor, del que la mayor parte es dióxido de titanio y la menor parte es un óxido de suavización que forma un semi-conductor con el dióxido de titanio.

25. 13.- Perfeccionamientos según la reivindicación 12, caracterizados porque el óxido de suavización contiene un óxido de un metal del grupo del platino en cantidad suficiente para catalizar la descarga de cloro desde el ánodo en una celula de cloro.

30. 14.- Perfeccionamientos según la reivindicación 8, caracterizados porque el óxido del metal del grupo del platino está en exceso de la cantidad requerida para formar un



semi-conductor con el óxido del metal de válvula en el recubrimiento semi-conductor y el óxido de metal del grupo del platino en exceso actúa como catalizador para la descarga de cloro.

5. 15.- Perfeccionamientos según la reivindicación 7, caracterizados porque la parte menor incluye óxidos de dos metales del grupo del platino.

10. 16.- Perfeccionamientos según la reivindicación 15, caracterizados porque los óxidos de metales del grupo del platino son óxidos de rutenio y óxido de iridio.

15. 17.- Perfeccionamientos según la reivindicación 8, caracterizados porque la parte menor incluye un óxido de un metal del grupo del platino y un óxido de un metal del grupo formado por oro, plata, estaño, cromo, tantalio, lantano y aluminio.

18.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el recubrimiento presenta deficiencias de oxígeno en la celosía del cristal.

20. 19.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el recubrimiento se hace semi-conductor al retirar oxígeno de las celosías del cristal del óxido de metal de válvula.

25. 20.- Perfeccionamientos en la construcción de electrodos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de treinta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

14 MAY. 1970

Madrid.

OROLOGIO DE NORA IMPIANTI ELETTROCHIMICI
S.A.S.

I. GOMEZ ACEBO Y MODEI
a. n. Firmado: F. Hernández Ru-