



SECCION TECNICA
 CLASIFICACION I.P.C.
 CL - B-01
 SUBCLASE H

PATENTE DE INVENCION

Case 173.016-2/A.

361437

Memoria Descriptiva

sobre:

PERFECCIONAMIENTOS EN LA PREPARACION DE ELECTRODOS A BASE
 DE METAL DE VALVULA

Solicitante: OROZIO DE NOVA IMPIANTI ELETTRICHEICI, S.A.S., entidad
 italiana, residente en Via Bistolzi 35, MILAN, Italia.

EXTRACTO

Describe electrodos, particularmente ánodos, con
 un revestimiento semiconductor electrocatalítico de materia
 cerámica rodeando el electrodo, o con un revestimiento semi-
 5. conductor electrocatalítico de materia cerámica en una parte

BAD ORIGINAL



del electrodo y con las demás partes recubiertas con una capa no conductora de forma que la corriente de electrólisis sea llevada al electrólito a través del revestimiento semiconductor de materia cerámica.

5.

Esta solicitud es una continuación en parte de nuestra solicitud pendiente número de serie 690.407, presentada el 14 de diciembre de 1.967.

10. El invento se refiere a electrodos de dimensiones estables que comprenden una base de un metal de válvula del grupo que consiste en titanio, tántalo, columbio, circonio, molibdeno y tungsteno, con un revestimiento semiconductor de materia cerámica que contiene un catalizador de descarga de cloro en las caras conductoras de la base de metal de válvula, siendo el revestimiento conductor cuando se coloca en un electrólito en todas las caras revestidas de las superficies de electrodo activo, particularmente en la cara delantera y trasera del electrodo, si ambas caras se encuentran revestidas. El catalizador de descarga de cloro puede ser cualquier material catalítico capaz de catalizar los iones de cloro liberados en el electrodo para formar cloro sin aumento de material en sobrevoltaje de cloro y descargando las moléculas de cloro del electrodo en el electrólito del que se escapan al espacio de descarga de cloro u otro gas de la célula de electrólisis.

25.

Estos electrodos tienen un grosor aproximadamente del orden de 0,50 a 1,59 mm. y en su forma preferente de realización se hacen con placas de titanio laminadas sólidas, placas de titanio perforadas, placas de titanio ramuradas, placas de titanio reticuladas, malla de titanio, malla o tela metálica de titanio laminada, varillas de titanio, alambre o tela metálica de titanio;

30.

6 MAY 1969

u otra estructura abierta por la que puedan escapar fácilmente las burbujas de gas generadas en el proceso electrolítico, o bien pueden hacerse con otras placas similares de tantalio u otro metal de válvula. El término "malla" según se emplea en la presente memoria comprende todas las formas arriba descritas.

5.

En virtud a su poco grosor comparado con electrodos de grafito anteriores a este invento, nuestros electrodos, si se recubren por ambos lados, permitirán el paso de corriente de ambas superficies delantera y trasera del ánodo a través del

10. electrolito a la superficie catódica más adyacente y tienen más del doble del área de superficie activa de los electrodos de grafito de técnicas anteriores al invento.

No obstante, nuestros electrodos pueden estar recubiertos con una capa o revestimiento semiconductor de materia cerámica solamente en un lado o bien recubrirse parcialmente en un lado si el resto de la superficie del electrodo está provista de un recubrimiento que tenga una mayor resistencia al paso de la corriente a su través que el revestimiento semiconductor. Estos recubrimientos o capas de alta resistencia pueden ser un

15. óxido de la base del metal de válvula, o cualquier otra capa o revestimiento de gran resistencia en las partes del electrodo que no tienen una capa o revestimiento semiconductor de materia cerámica.

20.

Uno de los objetos de nuestro invento es proporcionar electrodos de metal de válvula, particularmente para ser utilizados en procesos de electrólisis que emplean electrolitos en fase líquida, los cuales, cuando se recubren con revestimientos electrocatalíticamente semiconductores de materia cerámica, serán activos en todas las caras recubiertas y que, por ejemplo,

25. en la producción de cloro liberarán iones de cloro y catalizarán

30.



la formación de cloro desde ambas caras delantera y trasera del electrodo, si se encuentran revestidos en ambas caras citadas, y no dejarán pasar corriente electrolizante al electrólito desde las caras que no están provistas del revestimiento semiconductor de materia cerámica.

5.

Otro objeto de nuestro invento es proporcionar una base de electrodo de metal de válvula limpio que, cuando se recubre con un revestimiento electrocatalíticamente semiconductor de materia cerámica, es capaz de conducir corriente al electrólito desde ambas caras delantera y trasera, resiste las condiciones halladas dentro de la célula electrolítica normal, o sea las condiciones halladas en presencia de electrólito de salmuera y cloro u otros gases de la célula, y protegen la base de metal de válvula contra el ataque del electrólito y los gases de la célula y retardan el desarrollo de una capa de óxido pasivamente sobre la base de metal de válvula cubierta con el revestimiento semiconductor de materia cerámica. Los revestimientos de nuestro invento son más resistentes a la destrucción por cortocircuitos que se desarrollen dentro de la célula que otros electrodos con base de titanio revestida de platino anteriores al invento.

10.

15.

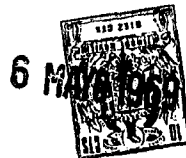
20.

Otro objeto de nuestro invento es proporcionar un electrodo de metal de válvula activo, particularmente un ánodo, que tiene al menos doble, o aún más del doble, de área de superficie activa del cátodo, por lo que se puede producir la misma cantidad de producto de electrólisis con una menor cantidad de consumo de energía debido al uso de menor voltaje, o una mayor cantidad de productos de electrólisis en las mismas condiciones de voltaje y amperaje que las utilizadas con electrodos de grafito anteriores a este invento en célula de electrólisis.

25.

30.

Otro objeto de nuestro invento es proporcionar un elec-



trodo de metal de válvula que tiene un revestimiento electrocatalíticamente semiconductor de materia cerámica en la parte del electrodo utilizada para conducir corriente de electrólisis al electrolito y un revestimiento de una mayor resistencia en la parte de la base del núcleo del electrodo de metal de válvula no utilizada para conducir corriente al electrolito, siendo el revestimiento de mayor resistencia virtualmente no conductor a los voltajes normales de electrólisis en la célula. Otros diversos objetos y ventajas de nuestro invento se harán evidentes en el transcurso de esta descripción.

A pesar de que el electrodo de nuestro invento puede utilizarse en diversos procesos de electrólisis para descomponer el electrolito, para llevar a cabo oxidaciones orgánicas y reducción y otros procesos de electrólisis, nuestro invento se describirá en particular con relación a la producción de cloro y sosa cáustica a partir de salmuera de cloruro de sodio como modalidad de la aplicación de nuestro invento. No obstante, nuestro invento resulta útil en otros procesos de electrólisis, como son la electrólisis de cloruro, bromuros y yoduros de litio, sodio y potasio y generalmente para la electrólisis de yoduros alcalinos, para la producción de cloratos, para la electrólisis de otras sales que experimenten descomposición en condiciones de electrólisis, para la electrólisis de soluciones de HCl, y para muchos otros procesos de electrólisis.

Refiriéndonos ahora a los dibujos:

La figura 1 es una vista de corte transversal de una célula electrolítica normal de mercurio en la que se utilizan nuestros electrodos.

La figura 2 es una vista isométrica de una modalidad de nuestro electrodo perfeccionado.



La figura 3 es una vista detallada de una placa de malla en el electrodo de la figura 2.

5. La figura 4 es una vista detallada, a mayor escala, tomada a lo largo de la línea IV-IV- de la figura 3, que representa el revestimiento semiconductor de materia cerámica alrededor de cada malla de la tela metálica del ánodo.

La figura 5 es una vista esquemática que representa las líneas de corriente procedentes de nuestros ánodos al cátodo cuando los ánodos están revestidos por ambos lados.

10. La figura 6 es una vista detallada, a mayor escala, similar a la figura 4, que representa el revestimiento semiconductor de materia cerámica solamente en una cara de la malla del electrodo y la otra cara se halla revestida de una capa de resistencia más elevada que evita el paso de la corriente de electrólisis a través de la misma.

15. La figura 7 es una vista esquemática que representa las líneas de corriente procedentes de nuestros ánodos al cátodo cuando los ánodos están recubiertos con el revestimiento semiconductor de materia cerámica solamente por un lado.

20. La figura 8 es una vista esquemática de corte transversal de una parte de una célula electrolítica normal de diafragma que ilustra el uso de nuestros ánodos en la misma.

25. La figura 9 es una vista detallada de la sección posterior de uno de nuestros ánodos, que representa las barras conductoras que se utilizan en una célula de diafragma.

La figura 10 es una vista superior tomada a lo largo de la línea X-X de la figura 9, que representa un detalle de las conexiones de barras conductoras con el ánodo.

30. La figura 11 es un detalle de la sección posterior de uno de nuestros ánodos, que representa una forma diferente de ba-



tras conductoras; y

Las figuras 12 y 13 son gráficos que ilustran las curvas de densidad de corriente de caída de voltaje comparativas para ánodos de grafito y ánodos de dimensiones estables a diversas densidades de corriente.

5.

La figura 1 ilustra una célula electrolítica 10, del tipo ilustrado en las patentes estadounidenses número 2.958.635 o número 3.042.602, que comprenden un cátodo de mercurio de flujo continuo 15 o (figura 2) el cual fluye sobre la base de la célula 15 por debajo de ánodos estacionarios 36 sumergidos en una solución de salmuera, como puede ser cloruro de sodio. El nivel de salmuera aproximado está indicado por la línea E - E. No obstante, el nivel de salmuera puede encontrarse en cualquier punto sobre la parte superior de los ánodos y por debajo de la parte inferior de la tapa de la célula. La corriente eléctrica

10.

15.

20.

25.

se suministra a los ánodos y un conductor de vuelta conectado a la base del cátodo de la célula establece una diferencia de potencial o voltaje a través del espacio de separación comprendido entre los ánodos y el cátodo que produce la descarga de iones de cloro en el ánodo en forma gaseosa, y la emigración de iones de sodio al cátodo de mercurio fluido, donde forman una amalgama que se saca de la célula a un separador (no ilustrado). Los iones de cloro se envían a descarga electrolítica en los ánodos y el gas de cloro producido, (Cl_2), sube en burbujas a través de las aberturas de la malla en el ánodo y a través del electrolito por encima del ánodo a un conducto de salida de la célula del que fluye el gas a la instalación de recuperación de cloro.

30.

La célula 10 va montada entre un par de vigas de doble T 11 y se encuentra inclinada para hacer que el mercurio fluya, por la acción de la gravedad, sobre la base de la célula 15 de

6 MAY 1969

- 8 -

- uno a otro extremo de la célula. La célula comprende una pared inferior o de fondo 12 y un par de paredes laterales verticales 13, hechas de hormigón u otro material rígido apropiado. Las paredes laterales 13 están revestidas de un material resistente a la corrosión 14, que puede ser piedra natural, o un revestimiento de goma, resina u otro material apropiado. La base eléctricamente conductiva 15, hecha de acero o material similar, define la cara inferior interior de la célula. Un dispositivo conductor 16 sujeto a la superficie inferior de la pared de fondo 12 comprende conductores separados salientes hacia arriba (no ilustrado) que se conectan con la base metálica 15, y una barra colector normal se conecta a los conductores 16 para completar el circuito. Los conductores 16 forman las conexiones negativas al circuito.
5. Una pluralidad de columnas colocadas transversalmente y separadas 17 se extienden sobre la célula por encima de las vigas de doble T 11 y se montan sobre postes regulables 17a que descansan sobre las viguetas sujetandose a las mismas de una forma desmontable. El ajuste de los postes 17a puede utilizarse para regular el espacio de los ánodos 36 por encima del cátodo 15c. Las columnas 17 sustentan un par de vigas de doble T extendidas longitudinalmente 18 sobre las que va montada una placa alargada superpuesta 19. Separados a lo largo de la placa 19 hay elementos de gancho apropiados 20 que se acoplan a un conjunto elevador normal (no ilustrado) para quitar la estructura de montaje superpuesta a la célula cuando es necesario penetrar en el interior para efectuar reparaciones.
10. Una pluralidad de barras de sustentación del ánodo 21 se extienden en sentido transversal a las vigas de doble T 11 y se sujetan a la cara inferior de las vigas de doble T 18 de un
15. Una pluralidad de barras de sustentación del ánodo 21 se extienden en sentido transversal a las vigas de doble T 11 y se sujetan a la cara inferior de las vigas de doble T 18 de un
20. Una pluralidad de barras de sustentación del ánodo 21 se extienden en sentido transversal a las vigas de doble T 11 y se sujetan a la cara inferior de las vigas de doble T 18 de un
25. Una pluralidad de barras de sustentación del ánodo 21 se extienden en sentido transversal a las vigas de doble T 11 y se sujetan a la cara inferior de las vigas de doble T 18 de un
30. Una pluralidad de barras de sustentación del ánodo 21 se extienden en sentido transversal a las vigas de doble T 11 y se sujetan a la cara inferior de las vigas de doble T 18 de un



- modo normal, como puede ser por soldadura, y se utilizan para sustentar la estructura del ánodo dentro de la célula. Una pluralidad de conductores de entrada salientes hacia abajo 22, hechos de cobre u otro metal muy conductor, se separan a lo largo de las barras de sustentación del ánodo 21 y se sujetan de un modo desmontable a éstas de una forma normal como puede ser por ejemplo por medio de tuercas roscaadas en el conductor a cada lado de las barras de sustentación del ánodo 21. Las conexiones de las barras conductoras 23 y 24, sujetas a una fuente de energía eléctrica positiva (no representada) llevan corrientes a las barras conductoras 25 que se extienden en el sentido transversal de la célula y se sujetan a los conductores de entrada 22. Un elemento flexible de tapa 26, como el que se describe en la patente mencionada número 2,958.635, se superpone a la célula y se sujeta a lo largo de sus bordes longitudinales a las vigas de doble T 11. La tapa comprende aberturas separadas alineadas con los conductores de entrada 22 salientes hacia abajo a los que aloja. Este tipo de construcción se describe con mayor detalle en las patentes número 2.958.635 y 3.042.602.
5. El conjunto del ánodo comprende el ánodo 36 que tiene caras conductoras 38, que comprenden una base de malla de titanio o tántalo, de un grosor de aproximadamente 0,50 mm. a 1,59 mm., cubiertas de un revestimiento electrocatalítico semiconductor de materia cerámica 38a, ilustrado esquemáticamente y a mayor escala rodeando cada malla de la cara del ánodo en la figura 4, capaz de catalizar la descarga de cloro, y que puede consistir en su mayor parte en dióxido de titanio (TiO_2) o pentóxido de tántalo (Ta_2O_5) junto con una composición de adulteración que puede ser un óxido o una mezcla de óxidos de metales del grupo del platino capaces de hacer que el dióxido de titanio sea
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



semiconductor y de catalizar la descarga de cloro de la cara del ánodo. En el término "malla" se pretende comprender láminas delgadas de titanio o tántalo en forma perforada o extendida, malla de alambre y gasa metal de titanio o tántalo laminar perforado y ranurado, láminas reticuladas, varillas separadas o formas semiredondas, etc, y el revestimiento semiconductor de materia cerámica puede ser cualquier forma de óxido de titanio u óxido de tántalo u otro óxido metálico que tenga defectos de retículo que hagan semiconductor el revestimiento y proporcionen aún así un revestimiento de materia cerámica sobre la malla 38 para proteger la malla contra el desarrollo de una capa exterior pasivamente sobre la superficie de la malla.

Según se ilustra en la figura 4, el revestimiento semiconductor de materia cerámica 38a rodea cada malla de la cara del ánodo 38 con una capa del semiconductor de materia cerámica de forma que las caras 38 del ánodo son activas en ambas superficies inferior 38b y superior 38c y en los intersticios comprendidos entre los cordones de la malla. Como la cara del ánodo 38 tiene un grosor de tan solo 0,50 a 1,59 mm., aproximadamente, la corriente fluirá de la cara del ánodo a la superficie del cátodo más próxima desde ambas superficies superior 38c e inferior 38b de la cara del ánodo, según se ilustra por las líneas de flujo de corriente esquemáticas c en las figuras 2 y 5. Cuando el ánodo va montado en posición vertical entre dos superficies del cátodo en una célula de diafragma, la corriente fluirá de ambas superficies delantera y trasera de cada ánodo a la superficie del cátodo más adyacente. El revestimiento 38a no necesita tener el mismo grosor en las dos caras del ánodo. La mayor parte del revestimiento puede aplicarse a la cara dirigida hacia el cátodo y la parte menor a la cara contraria al cátodo.

6 MAY 1969

- El término "semiconductor de materia cerámica" se emplea según la terminología de Breckenridge and Hostler en el artículo titulado "Electrical Properties of Titanium Dioxide Semiconductors" (Propiedades eléctricas de los semiconductores de dióxido de titanio), Physical Review, Volumen 91, número 4, 15 de agosto de 1.953. Comprende semiconductores formados separando oxígeno del retículo cristalino de un óxido metálico para producir defectos de retículo y asimismo semiconductores formados introduciendo átomos adulterantes en el retículo cristalino de los cristales matriz adulterando por ejemplo óxidos metálicos con una composición de adulteración que transforma o perturba el retículo cristalino de los cristales matriz y hace que el óxido sea semiconductor. No solamente comprende semiconductores de materia cerámica de óxido de titanio y tántalo, sino todos aquellos otros semiconductores de óxidos metálicos que se producen introduciendo defectos de retículo en los cristales matriz, como puede ser ocurriendo la composición que forma el semiconductor sobre la cara del ánodo, o separando oxígeno del retículo cristalino de los óxidos para hacerlos semiconductores.
- 5.
- 10.
- 15.
20. El revestimiento semiconductor de materia cerámica contiene un catalizador de descarga de cloro capaz de catalizar la formación de iones de cloro en moléculas de cloro y de descargar las moléculas de cloro de la superficie del ánodo en el electrolito. Se puede emplear cualquier catalizador idóneo de descarga
25. de cloro como son los óxidos de los metales del grupo del platino, grafito, óxidos de hierro, magnetita en particular, dióxido de plomo, óxidos de manganeso, molibdeno, estaño, cobalto, antimonio, renio, vanadio, níquel, oro, plata, lantano, etc. El catalizador de descarga de cloro puede estar presente en el revestimiento semiconductor de materia cerámica en cantidades comprendidas entre una
- 30.



fracción de un 1% de revestimiento semiconductor de materia cerámica hasta el 50%. Deberá ser un material electrocatalítico que sea resistente a las condiciones de la célula en el proceso de electrólisis que se realiza y que tiene las propiedades electrocatalíticas deseadas.

- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.
- En la modalidad ilustrada en las figuras 2 y 3, los frentes o caras de arranque 38 se conectan mediante soldadura, remaches, u otro tipo de unión 39 a una pluralidad de barras conductoras secundarias 36a y las barras 36a se conectan a barras conductoras primarias 30 las cuales, a su vez, se conectan a los conductores de entrada de cobre 22 por medio de collarines de titanio con rosca interior 29 soldados a los conductores primarios o atornillándose en agujeros roscados en las barras conductoras 30. Se han ilustrado ocho barras conductoras secundarias 36a y dos barras conductoras primarias 30 pero el número de barras conductoras primarias y secundarias no es un factor crítico. Durante la cocción del revestimiento sobre la cara del ánodo, las barras conductoras sostienen la cara rígida para que no haya distorsión de la cara del ánodo aún cuando dicha cara del ánodo sea delgada y se emplean temperaturas elevadas de cocción para fijar el revestimiento semiconductor de materia cerámica a la malla del ánodo. Las barras conductoras primarias 30 pueden asentarse sobre las barras conductoras secundarias 36a y soldarse a las mismas o bien machihentrarse en las barras 36a y soldarse a las mismas. Las barras conductoras secundaria y primaria se disponen preferentemente en ángulo recto entre sí para una mejor distribución de corriente pero es permisible la desviación de los 90 grados. Los cuatro casquillos de titanio 28 (dos no se ilustran) dispuestos en el conjunto del ánodo se separan lateralmente por pares y se sujetan a un par de conductores primarios extendi-



dos en sentido longitudinal 30. Los conductores de entrada de cobre 22 atraviesan los casquillos 28 y se protegen de los gases y líquidos dentro de la célula por medio de los casquillos de titanio que los rodean.

5. La malla 38 de lámina de titanio u otro metal de válvula se sujeta al lado inferior de las barras transversales 36a y permite el paso de burbujas de cloro a través de las mismas cuando los iones de cloro emigran a los ánodos y son catalizados a descarga de Cl_2 durante la electrólisis.

10. Después de haberse ensamblado el ánodo según se ha descrito, la cara delantera 38b y la cara trasera 38c de las caras de arranque 38 reciben un revestimiento semiconductor capaz de catalizar descarga de cloro de ambas caras. Se puede utilizar cualquier revestimiento apropiado y se puede aplicar con un grosor desigual en las caras delantera y trasera de los ánodos, por ejemplo un 70% a la cara más próxima al cátodo y un 30% a la cara contraria al cátodo.

- El electrodo así preparado y revestido conducirá corriente al electrolito desde ambas caras delantera (en dirección al cátodo) y trasera (contraria al cátodo), según se ilustra esquemáticamente en la figura 5, en la que se indican en A dos de las mallas del ánodo, y la superficie del cátodo se indica en B. Las líneas de flujo de corriente están indicadas por las líneas discontinuas g. La corriente fluye de ambas superficies superior e inferior de la malla del ánodo A. Estas líneas de flujo de corriente g terminan siempre perpendiculares a la superficie conductora del cátodo. Las líneas sólidas d, e y f representan líneas equipotenciales.
- 20.
- 25.

- Esta construcción y procedimiento de operación de los ánodos (u otros electrodos de dimensiones estables) permiten que
- 30.



ambos tipos de células de cloro de diafragma y de mercurio, cuando los ánodos están revestidos en ambos lados, funcionen a unas densidades de corriente sensiblemente más elevadas (aproximadamente doble que los ánodos normales de grafito) y como resultado de nuestro invento, se puede obtener una capacidad de producción dada con menos células de mayor amperaje o con células de menor tamaño con un ahorro sensible en el costo de las células.

La figura 6 ilustra una estructura de malla del ánodo similar a las figuras 3 y 4 en las que el revestimiento semiconductor de materia cerámica se aplica solamente en la cara inferior 38b del ánodo y el resto de los cordones de la malla del ánodo se recubren con una capa o revestimiento aislante 38D de mayor resistencia que la capa o revestimiento semiconductor de materia cerámica 38B que fluye al electrolito fluya solamente a través del revestimiento semiconductor de materia cerámica 38B.

La figura 7 ilustra esquemáticamente las líneas del flujo de corriente cuando solamente una cara del ánodo está recubierta con el revestimiento semiconductor de materia cerámica de nuestro invento según se ilustra en la figura 6. Dos de las mallas del ánodo se indican en A', estando indicada la superficie del cátodo por B'. La parte superior de la malla del ánodo se recubre con un revestimiento no conductor 38D que actúa como aislante y la parte inferior con un revestimiento semiconductor de materia cerámica 38B según se describe con relación a la figura 6. Las líneas de corriente se indican por medio de líneas discontinuas c'. La corriente fluye solamente de la cara inferior. Las líneas sólidas d', e' y f' representan las líneas equipotenciales que en la modalidad descrita dan vueltas alrededor



de la malla del ánodo y hacen contacto con la superficie superior del ánodo en la parte superior.

La figura 8 ilustra una célula de diafragma del tipo ilustrado y descrito en la patente estadounidense número 2.987.463, en la que se emplean ánodos de dimensiones estables activos en ambas caras, en lugar de los ánodos de grafito descritos en dicha patente. En la figura 8, las mallas del cátodo 40 están cubiertas con un material de diafragma 41 y un ánodo de dimensiones estables 42 activo en ambas caras se coloca equidistante a las mallas del cátodo. La separación del electrodo, o sea la distancia comprendida entre la cara del ánodo y la superficie más próxima del cátodo, es normalmente de 12,7 mm. y el ánodo 42 puede tener un grosor de 0,50 a 1,59 mm. de forma que la distancia comprendida entre superficies adyacentes del cátodo es aproximadamente de 25,4 a 38,1 mm.

Los ánodos 42 se montan sobre barras conductoras primarias de titanio 43 conectadas a elementos de rejilla de cobre 44 empotrado en la base de la célula de diafragma construida según se describe en la citada patente 2.987.463.

Las barras conductoras primarias de titanio 43 se conectan a barras conductoras de titanio secundarias 45 mediante soldadura o por medios similares y las barras conductoras secundarias 45 se conectan a las mallas del ánodo 42 mediante soldadura. Las ranuras 45a en las barras conductoras secundarias 45 permiten que suban burbujas de gas a lo largo de la cara de la malla del ánodo 42 para escapar en sentido ascendente a través del electrólito. La figura 11 ilustra barras conductoras secundarias 46 montadas en las barras conductoras primarias 43 a un ángulo que permite la ascensión de burbujas de gas a lo largo de las barras diagonales 46. El ánodo 42 que puede ser una



criba, malla o placa sólida se suelda a las barras conductoras secundarias 46.

5. Las figuras 12 y 13 ilustran las características de voltaje para la descarga de cloro de nuestros ánodos comparadas con las de los ánodos de grafito utilizados con anterioridad a este invento.

10. La figura 12 de la curva de polarización medida con una punta de Luggin contra el electrodo de referencia. Demuestra que tanto en el grafito como en el revestimiento semiconductor de nuestro invento, la inclinación de la línea de Tafel es de 0,03 voltios. La figura 13 representa curvas comparativas del voltaje en la célula en una célula de amalgama equipada con ánodos de grafito contra nuestros ánodos semiconductores de dimensiones estables (DSA).

15. En las células electrolíticas equipadas con ánodos de grafito, la curva de caída de voltaje-densidad de corriente asciende rápidamente, en células similares equipadas con los ánodos de dimensiones estables (DSA) de nuestro invento, la curva de caída de voltaje-densidad de corriente es mucho menos pronunciada.

A continuación se exponen algunos ejemplos de revestimientos utilizados y que se han encontrado satisfactorios.

25. En todas las aplicaciones, ha resultado preferible limpiar y librar de óxido u otra cascarilla la base de titanio o tantalio. Esta limpieza puede realizarse de cualquier modo, mediante limpieza mecánica o química, como puede ser por chorro de arena, mordentado, decapado u otros métodos. A pesar de que los ejemplos describen el uso de soluciones que, cuando se cuecen sobre las caras del ánodo, forman TiO_2 , Ta_2O_5 u otros
30. óxidos metálicos más composiciones de adulteración, se puede



emplear cualquier solución, compuestos húmedos o secos, que al coerse formen capas electrocatalíticamente semiconductoras sobre los ánodos, como son los cloruros, nitratos, sulfuros, etc., y las soluciones y composiciones indicadas a continuación se dan solamente a título de ejemplo. Los revestimientos pueden aplicarse mediante brocha, deposición electrostática u otros medios apropiados.

EJEMPLO I

Se disolvió tricoloruro de titanio en solución de HCl. En metanol, se convirtió el $TiCl_3$ al pertitanato añadiendo H_2O_2 . Esta conversión queda indicada por un cambio en el color del $TiCl_3$ (púrpura) a Ti_2O_5 (naranja). Se emplea un exceso de H_2O_2 para asegurar la conversión completa al pertitanato. Se disolvió suficiente $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ en metanol para dar la relación molar deseada de TiO_2 a RuO_2 . Se mezclaron las soluciones de ácido pertitanico y tricoloruro de rutenio y la solución resultante se aplicó en ambos lados de una superficie de ánodo de titanio limpia y en las superficies intermedias empleando brocha. El revestimiento se aplicó como una serie de capas con horneado a $350^\circ C$. durante cinco minutos entre cada capa. Después de haberse aplicado un revestimiento del grosor deseado o peso por unidad de área, se dió un tratamiento térmico final al depósito a $450^\circ C$. por espacio de 15 minutos. La relación molar de TiO_2 a RuO_2 puede variar de 1:1 de TiO_2 : RuO_2 a 10:1 de TiO_2 : RuO_2 . Los valores molares corresponden a un porcentaje en peso de 22,3:47 de Ti : Ru y a un porcentaje en peso de 51: 10,8 de Ti : Ru.

Los ánodos producidos según este ejemplo resisten inmersión en amalgama y tienen una enervada actividad electroquímica en células de cloro que continúa sin disminución de material en el curso de una larga vida útil.



- El grosor del revestimiento puede variar según las necesidades electroquímicas. Un revestimiento normal para dar 46 mg. de metal de Ru y 80 mg. de titanio en el recubrimiento de óxido por cada 38,70 cm² de superficie del ánodo puede prepararse utilizando 117,9 g. de RuCl₃·3H₂O (39% de metal de Ru) y 80 mg. de metal de titanio como TiCl₃ (80 mg. de Ti disueltos en HCl diluido suficientemente en exceso para mantener condiciones ácidas). Se añade metanol a la solución de tricloruro de titanio y la solución se oxida con H₂O₂ para producir el pertitanato. La solución resultante se pintó sobre un sustrato de ánodo de titanio en capas múltiples con secado o estufado a 350°C. durante cinco minutos entre cada capa. Fue necesaria la aplicación de 30 capas para poderse aplicar toda la solución. Se dió un tratamiento térmico final a 450°C. para completar el revestimiento semiconductor. La relación molar de Ti a Ru o TiO₂ a RuO₂ fué de 3,65:1.
- 5.
- 10.
- 15.

- El recubrimiento puede aplicarse en cantidades desiguales a las caras delantera y trasera de los ánodos, por ejemplo 5 capas en las caras delanteras por 3 capas en las caras traseras. Aplicando los recubrimientos en ambas caras y en los intersticios de las placas del ánodo se promueve una mejor adherencia del recubrimiento a las placas y una mejor coherencia del revestimiento total alrededor de la placa que cuando se aplica solamente en una cara.
- 20.

25. EJEMPLO II

- Una placa de ánodo de titanio extendida, con una superficie de 50 cm² de área proyectada, se limpió por ebullición a temperatura de reflujo a temperatura de 110°C. en una solución al 20% de ácido clorhídrico por espacio de 40 minutos. Después se aplicó un recubrimiento líquido que contenía los materiales
- 30.



siguientes:

- | | | |
|----|---|----------------|
| | 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) |
| 5. | Formamida (HCONH_2) | 10 a 12 gotas |
| | Peróxido de hidrógeno (H_2O_2 30%) | 3 a 4 gotas |

10. Se preparó el recubrimiento mezclando primero las sales de rutenio e iridio que contenían la cantidad necesaria de Ru e Ir en una solución dimolar de ácido clorhídrico (5 ml. son suficientes para las cantidades citadas) y dejando que se separe la mezcla a una temperatura no superior a 50°C. hasta que se formó un precipitado seco. Después se añadió formamida a la mezcla de sal seca a una temperatura de aproximadamente 40°C. para disolver dicha mezcla. Se disolvió cloruro de titanio, TiCl_3 , en ácido clorhídrico (solución comercial de un 15% de concentración), a la mezcla disuelta de Ru-Ir y se añadieron unas cuantas gotas de peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 30%), suficientes para hacer que la solución se tornara del color azul de la solución comercial de TiCl_3 , a un color naranja.

20. Esta mezcla de recubrimiento se aplicó en ambos lados de la base del ánodo de titanio limpia mediante brocha, en ocho capas subsiguientes, teniendo cuidado de pintar el recubrimiento en los intersticios de la placa extendida. Después de aplicar cada capa, se calentó el ánodo en un horno bajo circulación de aire forzada a una temperatura comprendida entre 300° y 350°C. por espacio de 10 a 15 minutos, seguido de enfriamiento natural rápido en chorro de aire entre cada una de las siete primeras capas, y después de haberse aplicado la octava capa se calentó el ánodo a 450°C. durante una hora bajo circulación de aire forzada y después se enfrió.

25.

30.



Las cantidades de los tres metales en el recubrimiento corresponden a las proporciones en peso de 13,15% de Ru y 73,7% de Ti y la cantidad de metal noble en el recubrimiento corresponde a 0,2 mg. de Ir y 0,2 mg. de Ru por centimetro cuadrado de área del electrodo proyectada. Se cree que las cualidades mejoradas de este ánodo se deben al hecho de que aunque los tres metales de la mezcla de recubrimiento se encuentran presentes originalmente como cloruro, se depositan consecutivamente sobre la base de titanio en forma de óxido. Como en algunos casos pueden utilizarse otras soluciones que depositen los metales en forma de óxido. En las pruebas aceleradas de corrosión en este ejemplo mostró una pérdida de peso de 0,152 mg/cm² después de inversiones de corriente, una pérdida de 0,152 mg/cm² después de tres inmersiones de amalgamo. En un ejemplo similar recubierto con óxido de rutenio. Al cabo de 2,000 horas de funcionamiento, este ánodo mostró un aumento de peso de 0,93 mg/cm², mientras que otros ánodos similares cubiertos con una capa de óxido de platino o rutenio mostraron pérdidas de peso. Aparentemente se había establecido un aumento de peso.

EJEMPLO LVI

Se aplicó una mezcla de rutenio y titanio en la base de un ánodo de titanio limpio de 1 cm² de área. La mezcla de la base del ejemplo II y según el método de aplicación de la mezcla aplicada consistió en las cantidades siguientes:

| | |
|--|---------------|
| Rutenio como RuCl ₃ · 3H ₂ O | 20 mg (metal) |
| Iridio como IrCl ₃ · 3H ₂ O | 20 mg (metal) |
| Titanio como TiCl ₃ · 3H ₂ O | 43 mg (metal) |
| Fosforada (H ₃ PO ₄) | 10 a 12 gotas |



Peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 30%) 3 a 4 gotas

- El procedimiento para mezclar el procedimiento y aplicarlo en la base de titanio fué igual al del ejemplo II. Las cantidades de los tres metales en esta mezcla correspondían a las proporciones en peso de un 22,6% de Ir, 22,6% de Ru y 54,8% de Ti y la cantidad de óxido de metal noble en el recubrimiento activo correspondía a 0,4 mg de Ir, y 0,4 mg de Ru por centímetro cuadrado de área del electrodo activa. Al cabo de 2.300 horas de funcionamiento este ánodo mostró un aumento en peso de 0,9 mg/cm^2 que aparentemente se había estabilizado.

EJEMPLO IV

- Antes de recubrirse, se sumergió un sustrato de ánodo de titanio después de mordentado previo según se describe en el ejemplo II, en una solución compuesta por una solución unimolar de H_2O_2 más una solución unimolar de NaOH a una temperatura de 20 a 30°C. durante dos días. De este modo la superficie del titanio se convirtió en una delgada capa de óxido de titanio negro.

- Se empleó la de recubrimiento de las misma composición que la indicada en el ejemplo II, a excepción de que se utilizó alcohol isopropílico como disolvente en lugar de formamida. El uso de alcohol isopropílico dió por resultado una distribución más uniforme de las películas de recubrimiento sobre el sustrato de óxido de titanio negro que cuando se utilizó formamida como disolvente.

EJEMPLO V

- Una placa de ánodo de titanio extendida del mismo tamaño que en los ejemplos anteriores se sometió al procedimiento de limpieza y mordentado según se ha descrito anteriormente y después se la dió una capa de líquido que contenía los materiales siguientes:



| | | |
|----|---|---------------|
| | Rutenio como $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 10 mg (metal) |
| | Iridio como IrCl_4 | 10 mg (metal) |
| | Tántalo como TaCl_5 | 80 mg (metal) |
| | Alcohol isopropílico | 5 gotas |
| 5. | Acido clorhídrico (20%) | 5 ml. |

El recubrimiento se preparó combinando o mezclando primero las sales de rutenio e iridio en ml. de HCl al 20%. Después se redujo el volumen de esta solución a aproximadamente una quinta parte calentando la mezcla a una temperatura de 85°C. Se disolvió la cantidad necesaria de TaCl_5 en HCl hirviendo al 20% para formar una solución que contenía aproximadamente un 8% en peso de TaCl_5 . Se mezclaron las dos soluciones entre sí y se redujo el volumen general a aproximadamente la mitad calentando la mezcla a 60°C. Después se añadió la cantidad especificada de alcohol isopropílico.

La mezcla de recubrimientos se aplicó a ambos lados de la base del ánodo de titanio limpia en ocho capas subsiguientes después de lo cual se aplicó el mismo procedimiento de calentamiento y enfriamiento entre cada capa y después de la capa final según se describe en el ejemplo II.

Las cantidades de los tres metales en el recubrimiento corresponden a las proporciones en peso de un 10% de Ru, 10% de Ir y 80% de Ta y la cantidad de metal noble en el recubrimiento corresponde a 0,2 mg de Ir y 0,2 mg de Ru/cm^2 de área de electrodo proyectada. En las pruebas aceleradas, este ánodo mostró una pérdida de peso de 0,0207 mg/cm^2 después de tres inversiones de corriente y una pérdida de 0,0138 después de dos inmersiones de amalgama. Al cabo de 514 horas de funcionamiento, este ánodo mostró un aumento de peso de 0,097 mg/cm^2 .



EJEMPLO VI

Una placa de ánodo de titanio extendida del mismo tamaño que en los ejemplos anteriores, una vez limpia y mordentada recibió un recubrimiento de líquido que contenía los materiales que siguen:

| | | |
|-----|---|------------------|
| 5. | Rutenio como $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 11,25 mg (metal) |
| | Oro como $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 3,75 mg (metal) |
| | Titanio como TiCl_3 | 60 mg (metal) |
| | Alcohol isopropílico | 5 a 10 gotas |
| 10. | Peróxido de hidrógeno (30%) | 2 a 3 gotas |

Se preparó el recubrimiento combinando primero las sales de rutenio y oro en la cantidad necesaria en una solución bimolar de ácido clorhídrico (5 ml) y dejando que la mezcla se secase a una temperatura de 50°C. La solución comercial de TiCl_3 se añadió entonces a la mezcla de sales de Ru-Au y se añadieron unas cuantas gotas de peróxido de hidrógeno agitando la solución, suficientes para hacer que la solución se tornara de color azul a un color naranja. Finalmente se añadió alcohol isopropílico en la cantidad necesaria. La mezcla de recubrimiento preparada de este modo se aplicó en ambas caras de la base del ánodo de titanio limpia en ocho capas sucesivas, siguiendo el mismo procedimiento de calentamiento y enfriamiento descrito en el ejemplo II.

Las cantidades de los tres metales en el recubrimiento corresponden a las proporciones en peso de un 15% de Ru, un 5% de Au, 80% de Ti y la cantidad de metal noble en el recubrimiento correspondía a 0,225 mg. de Ru y 0,075 mg. de Au/cm² de área de electrodo proyectada. En las pruebas aceleradas este ánodo mostró una pérdida en peso de 0,030 mg/cm² después de tres inversiones de corriente y una pérdida de 0,043 mg/cm² después de dos inersiones de amalgama. Al cabo de 514 horas de funcionamiento, este



ánodo mostró un cambio de peso de + 0,2 mg/cm².

EJEMPLO VII

Una placa de ánodo de titanio extendida se sometió a un procedimiento de limpieza y mordentado y después recibió un recubrimiento de líquido que contenía los materiales que siguen:

5.

| | |
|--|----------------------------------|
| 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) |
| Tántalo como TaCl_5 | 0,089 mg/cm ² (metal) |

10. Se preparó la mezcla de recubrimiento combinando primero la sal seca de rutenio en solución de ácido clorhídrico comercial que contenía un 15% de TiCl_3 . Después se añadió tántalo en la proporción indicada y en forma de una solución de 50 g/l. de TaCl_5 en HCl al 20%. El color azul de la solución se hizo cambiar a color naranja introduciendo la cantidad necesaria de peróxido de hidrógeno, después de lo cual se añadió alcohol isopropílico como agente espesador.
- 15.

20. La mezcla de recubrimiento se aplicó a ambos lados de la base del ánodo de titanio por medio de brocha en cuatro capas sucesivas. Después de aplicar cada capa, se calentó el ánodo en un horno bajo circulación de aire forzada a una temperatura comprendida entre 300° y 350°C. por espacio de 10 a 15 minutos, seguido por enfriamiento natural rápido en aire entre cada una de las tres primeras capas y después de haberse aplicado la cuarta capa se calentó el ánodo a 450°C. por espacio de una hora bajo circulación de aire forzada y después se enfrió.
- 25.

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

30. En las pruebas aceleradas este ánodo no mostró una pérdida apreciable de peso después de dos ciclos de inversión de



corriente y después de dos inmersiones de amalgama. Cada ciclo de inversión de corriente consistió en una secuencia de cinco polarizaciones anódicas a 1 A/cm^2 , de una duración de 2 minutos cada una seguido de una polarización catódica a la misma densidad de corriente y en el mismo espacio de tiempo. Después de más de 1.500 horas de funcionamiento a 3 A/cm^2 en solución saturada de cloruro de sodio, el potencial del ánodo era de 1,41 V.

EJEMPLO VIII

10. Una placa de ánodo de titanio extendida se sometió a un procedimiento de limpieza y mordentado y después recibió un recubrimiento de líquido que contenía los materiales que siguen:

| | |
|--|------------------------------|
| Rutenio como $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 0,6 mg/cm^2 (metal) |
| Titanio como TiCl_3 | 0,94 " " |
| Estaño como SnCl_4 | 0,17 " " |

15. Se preparó el recubrimiento combinando primero la sal de rutenio en la solución de ácido clorhídrico comercial con un 15% de TiCl_3 . Después se añadió tetracloruro de estaño agitando la mezcla en la proporción indicada, seguido de suficiente peróxido de hidrógeno para hacer que el color azul de la solución

20. se tornara en color naranja. Se añadió alcohol isopropílico como agente espesador. La mezcla de recubrimiento se aplicó en ambos lados de una base de ánodo de titanio previamente limpia y previamente mordentada en cuatro capas sucesivas y cada capa se sometió al tratamiento térmico normal según se describe en el

25. ejemplo VII. Las cantidades de estas tres sales en el recubrimiento corresponden a las proporciones en peso de un 35% de Ru, 55% de Ti, 10% de Sn. En las pruebas aceleradas el ánodo mostró una pérdida en peso de $0,09 \text{ mg/cm}^2$ después de dos ciclos de inversión de corriente según se describe en el ejemplo VII y una pérdida de peso de $0,01 \text{ mg/cm}^2$ después de una inmersión de amalgama.

30.



Al cabo de más de 1.500 horas de funcionamiento en solución de NaCl concentrada a 2 A/cm² y 60°C, el potencial del ánodo era de 1,42 V.

EJEMPLO IX

5. Una placa de ánodo de titanio previamente limpia se recubrió con una mezcla de recubrimiento consistente en una solución de ácido clorhídrico que contenía las sales siguientes:

| | | |
|-----|--|--------------------------------|
| | Rutenio como RuCl ₃ ·3H ₂ O | 0,8 mg/cm ² (metal) |
| | Titanio como TiCl ₃ | 0,96 " " |
| 10. | Aluminio como AlCl ₃ ·6H ₂ O | 0,018 " " |

La mezcla se preparó combinando primero las sales de rutenio y titanio en solución de ácido clorhídrico comercial de TiCl₃, según se ha descrito en los ejemplos anteriores. Se añadió tricloruro de aluminio en la proporción indicada, seguido del tratamiento con peróxido de hidrógeno como en el ejemplo VII y se añadió alcohol isopropílico como agente espesador.

15. La mezcla se aplicó en la base de ánodo de titanio previamente limpia y previamente mordentada en cuatro capas sucesivas, teniendo cuidado de aplicar recubrimiento a ambos lados de la base y a las áreas al descubierto entre las superficies inferior y superior de la base del ánodo. Después de la aplicación de cada capa se siguió el procedimiento de tratamiento térmico descrito en el ejemplo VII.

20. Las cantidades de los tres metales en el recubrimiento corresponde a las proporciones en peso de un 45% de Ru, 54% de Ti y 1% de Al. Después de un ciclo de inversión de corriente y dos inmersiones de amalgama, la pérdida de peso general era de 0,1 mg/cm². Después de más de 1.500 horas de funcionamiento en solución de cloruro de sodio concentrada a 60°C. bajo una densidad de corriente anódica de 3 A/cm² el potencial del ánodo era de 1,42 V.



EJEMPLO X

Una placa de ánodo de tantalio extendida se sometió a un procedimiento de limpieza y mordentado y después recibió un recubrimiento líquido que contenía los materiales que siguen:

- | | | |
|----|-----------------------------------|--------------------------------|
| 5. | Rutenio como $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ | 0,8 mg/cm ² (metal) |
| | Titanio como $TiCl_3$ | 0,89 " " " |
| | Tantalio como $TaCl_5$ | 0,089 " " " |

La mezcla de recubrimiento se preparó combinando primero la sal seca de rutenio en la solución de ácido clorhídrico

10. comercial que contenía un 15% de $TiCl_3$. Después se añadió tantalio en la proporción indicada y en forma de una solución de 50 g/l de $TaCl_5$ en HCl al 20%. El color azul de la solución se hizo cambiar a color naranja introduciendo la cantidad necesaria de peróxido de hidrógeno, a lo que siguió la adición de alcohol isopropílico como agente espesador.

15. La mezcla de recubrimiento se aplicó en ambos lados de la base del ánodo de tantalio empleando brocha y en cuatro capas sucesivas. Después de aplicar cada capa, el ánodo se calentó en un horno bajo circulación de

20. aire forzado a una temperatura comprendida entre 300 y 350°C. por espacio de 10 a 15 minutos, seguido de enfriamiento natural rápido en chorro de aire entre cada una de las tres primeras capas y después de haberse aplicado la cuarta capa se calentó el ánodo a 450°C. por espacio de una hora bajo circulación forzada y después se enfrió.

25. La distribución de los tres metales en el recubrimiento correspondía a las proporciones en peso del 45% de Ru, 50% de Ti, 5% de Ta.

30. El análisis por difracción de rayos X indicó que los recubrimientos en los casos anteriores se encontraban en forma de rutilo semiconductor en el que los óxidos adulterantes habían



quedado difundidos en los cristales de rutilo por solución sólida para dar a la base del ánodo de metal de válvula una cara de rutilo semiconductor con capacidad para oxidar iones de cloro disueltos a gas de cloro molecular. Los recubrimientos pueden aplicarse y fijarse sobre bases de electrodo de tántalo de un modo similar.

EJEMPLO XI

La mezcla del recubrimiento consistía en una solución de HCl que contenía los materiales siguientes:

| | | |
|-----|----------------------------------|--------------------------------|
| 10. | Manganeso como $Mn(NO_3)_2$ | 0,5 mg/cm ² (metal) |
| | Estaño como $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ | 0,5 " " |

La solución se preparó combinando primero las dos sales en 0,5 ml de HCl al 20% por cada mg. de cantidad de sal en general, añadiendo después 0,5 ml. de formamida. La solución se calentó a una temperatura comprendida entre 40 y 45°C. hasta alcanzar la disolución completa, y después se aplicó en seis capas sucesivas sobre la base de titanio previamente mordentada con un tratamiento térmico después de la aplicación de cada capa según se ha descrito anteriormente. El potencial anódico bajo descarga de cloro en salmuera saturada a 60°C era de 1,98 V a la densidad de corriente de 1 A/cm².

EJEMPLO XII

Emploando el mismo procedimiento que se describe en el ejemplo XI se aplicó la mezcla siguiente de sal binaria en el electrodo de base de titanio:

| | | |
|-----|----------------------------------|--------------------------------|
| 25. | Molibdeno como $Mo_2(NH_4)_2O_7$ | 0,5 mg/cm ² (metal) |
| | Hierro como $FeCl_3$ | 0,5 " " |

El potencial anódico medido como en el ejemplo XI era de 2,0 V.



EJEMPLO XIII

Empleando el mismo procedimiento que en el ejemplo XI, se aplicó la mezcla binaria siguiente a un electrodo de base de titanio:

5. Cobalto como CoCl_2 0,5 mg/cm² (metal)
Antimonio como $\text{SbCl}_3 \cdot (\text{COOH})_2(\text{CHOH})_2$ " " "
El potencial anódico medido como en los ejemplos anteriores era de 2,05 V.

EJEMPLO XIV

10. La mezcla binaria aplicada en el electrodo de base de titanio según el procedimiento del ejemplo XI era la que sigue:

Renio como $(\text{NH}_4)_2\text{ReCl}_6$ 0,5 mg/cm² (metal)
Hierro como FeCl_3 0,5 " "

15. El potencial anódico medido como en el ejemplo anterior era de 1,46 V.

EJEMPLO XV

La mezcla binaria aplicada al electrodo de base de titanio consistía en las sales que siguen:

20. Renio como $(\text{NH}_4)_2\text{ReCl}_6$ 0,5 mg/cm² (metal)
Manganeso como $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ " " "

25. La mezcla se preparó y se aplicó siguiendo el mismo procedimiento descrito en los ejemplos anteriores, con capas múltiples y calentamiento entre la aplicación de cada capa y después de la aplicación de la capa final. El potencial anódico en salmuera de cloruro de sodio saturada a 60°C. y a 1 A/cm² era de 1,8 V.

EJEMPLO XVI

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

30. Renio como $(\text{NH}_4)_2\text{ReCl}_6$ 0,5 mg/cm² (metal)



Cinc como $ZnCl_2$ 0,5 mg/cm² (metal)

Se preparó y aplicó según se describe en el ejemplo XI.

El potencial anódico en las mismas condiciones era de 1,40 V.

EJEMPLO XVII

5. Una mezcla de tres sales en solución de HCl se aplicó al electrodo de base de titanio, como sigue:

| | |
|----------------------------------|--------------------------------|
| Renio como $(NH_4)_2ReCl_6$ | 0,4 mg/cm ² (metal) |
| Hierro como $FeCl_3$ | 0,3 " " " |
| Estaño como $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ | 0,3 " " " |

10. Las sales se disolvieron en una mezcla compuesta por 0,5 ml. de HCl al 20% y 0,5 ml. de formamida por cada mg. de cantidad general de metal. La mezcla se aplicó sobre base de titanio previamente mordentada y sobre una base de tántalo previamente mordentada, según se describe en el ejemplo XI. En ambos casos,

15. el potencial anódico en solución saturada de NaCl y a 1 A/cm² era de 1,58 V.

EJEMPLO XVIII

Se prepararon electrodos con 5 tipos de recubrimiento diferentes, cada uno de los cuales consistía en una mezcla de sal de cuatro componentes que comprendían una sal de rutenio.

20.

Muestra número 1

| | |
|--|---------------------------------|
| Titanio como $TiCl_3$ en solución de HCl (comercial) | 1,14 mg/cm ² (metal) |
| Vanadio como $VOCl_2 \cdot 2H_2O$ en solución de HCl (comercial) | 0,071 " " " |
| Tántalo como $TaCl_5$ en solución de HCl (comercial) | 0,017 " " " |
| Rutenio como $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ | 0,53 " " " |

25.

Muestra número 2

| | |
|--|-------------|
| Titanio como $TiCl_3$ en solución de HCl (comercial) | 1,06 " " " |
| Tántalo como $TaCl_5$ en solución de HCl (comercial) | 0,098 " " " |
| Estaño como $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ | 0,088 " " " |

30.



| | | |
|-----|--|---------------------------------|
| | Rutenio como $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ | 0,53 mg/cm ² (metal) |
| | <u>Muestra número 3</u> | |
| | Titanio como $TiCl_3$ en solución de HCl (comercial) | 0,96 mg/cm ² (metal) |
| | Lantano como $La(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$ | 0,071 " " |
| 5. | Estaño como $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ | 0,025 " " |
| | Rutenio como $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ | 0,53 " " |
| | <u>Muestra número 4</u> | |
| | Titanio como $TiCl_3$ en solución de HCl (comercial) | 1,07 " " |
| | Cromo como $Cr(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$ | 0,088 " " |
| 10. | Estaño como $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ | 0,088 " " |
| | Rutenio como $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ | 0,053 " " |
| | <u>Muestra número 5</u> | |
| | Titanio como $TiCl_3$ en solución de HCl (comercial) | 0,88 " " |
| | Aluminio como $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ | 0,088 " " |
| 15. | Estaño como $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ | 0,088 " " |
| | Rutenio como $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ | 0,071 " " |

20. Cada muestra se preparó combinando primero la sal de rutenio en solución de ácido clorhídrico comercial de $TiCl_3$ y añadiendo peróxido de hidrógeno en la cantidad necesaria para obtener un cambio de color azul a rojo. Se añadieron las demás sales a esta mezcla en las proporciones indicadas más 0,56 ml. de isopropanol por cada mg. de cantidad de metal general. Las cinco mezclas se aplicaron en cinco placas de titanio por separado con cinco recubrimientos sucesivos. Se dió un tratamiento térmico a 25. 350°C durante 10 minutos entre cada recubrimiento y el siguiente. Un tratamiento final a 450°C. durante una hora siguió a la aplicación de la última capa.

30. Las pruebas anódicas se realizaron en salmuera de NaCl saturada a 60°C. a una densidad de corriente de 1 A/cm². Los potenciales medidos de los electrodos eran los siguientes:



| | | |
|----|---------------|---------|
| | Muestra No. 1 | 1,42 V. |
| | " No. 2 | 1,40 V. |
| | " No. 3 | 1,39 V. |
| | " No. 4 | 1,44 V. |
| 5. | " No. 5 | 1,39 V. |

EJEMPLO XIX

Se sometieron a prueba cuatro tipos de recubrimiento, cada uno de los cuales consistía en una mezcla de sal de cuatro componentes, que comprendía una sal de metal noble.

10. Muestra No. 1

| | | | |
|--|---------------------------------|---|---|
| Titanio como $TiCl_3$ en solución de HCl (comercial) | 0,07 mg/cm ² (metal) | | |
| Lantano como $La(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$ | 0,088 | " | " |
| Estaño como $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ | 0,15 | " | " |
| Platino como $PtCl_4 \cdot nH_2O$ (comercial) | 0,85 | " | " |

15. Muestra No. 2

| | | | |
|--|-------|---|---|
| Titanio como $TiCl_3$ en solución de HCl (comercial) | 0,7 | " | " |
| Lantano como $La(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$ | 0,088 | " | " |
| Estaño como $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ | 0,15 | " | " |
| Rodio como $(NH_4)_2RhCl_6$ | 0,85 | " | " |

20. Muestra No. 3

| | | | |
|--|-------|---|---|
| Titanio como $TiCl_3$ en solución de HCl (comercial) | 0,7 | " | " |
| Aluminio como $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ | 0,088 | " | " |
| Estaño como $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ | 0,15 | " | " |
| Iridio como $IrCl_4$ | 0,85 | " | " |

25. Muestra No. 4

| | | | |
|--|-------|---|---|
| Titanio como $TiCl_3$ en solución de HCl (comercial) | 0,7 | " | " |
| Aluminio como $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ | 0,088 | " | " |
| Estaño como $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ | 0,15 | " | " |
| Paladio como $PdCl_2$ | 0,85 | " | " |

30. Las cuatro mezclas se aplicaron en cinco placas de si-



tanio por separado y cinco placas de tántalo por separado con cinco recubrimientos sucesivos. Se aplicaron tratamientos térmicos intermedios y finales como en el ejemplo XVIII. Los potenciales anódicos, medidos en las mismas condiciones que en

5. el ejemplo anterior, fueron como siguen:

| | |
|---------------|---------|
| Muestra No. 1 | 1,45 V. |
| " No. 2 | 1,85 V. |
| " No. 3 | 1,37 V. |
| " No. 4 | 1,39 V. |

10. Los ánodos producidos según los ejemplos I a X ofrecieron las ventajas que se indican a continuación cuando se compararon con ánodos de base de titanio cubiertos con metales de grupos del platino por electrodeposición o deposición química.



TABLA I

Pruebas aceleradas de pérdida de peso

| Muestra | Inmersión de corriente mg/cm ² | Inmersión de amalgama mg/cm ² | Total |
|---|--|---|--------|
| 5. <u>B</u> (Ejemplo II) | cero | 0,152 | 0,152 |
| Ir 0,2 mg/cm ² | | | |
| Ru 0,2 " " | | | |
| Ti 1,12 " " | | | |
| <u>C</u> (Ejemplo IV) | cero | 0,068 | 0,068 |
| 10. Ir 0,2 mg/cm ² | | | |
| Ru 0,2 " " | | | |
| Ti 1,12 " " | | | |
| Con tratamiento de óxido negro de base de titanio | | | |
| 15. <u>D</u> (Ejemplo V) | 0,0207 | 0,0138 | 0,0345 |
| Ir 0,2 mg/cm ² | | | |
| Ru 0,2 " " | | | |
| Ta 1,6 " " | | | |
| <u>E</u> (Ejemplo VI) | 0,030 | 0,043 | 0,073 |
| 20. Au 0,075 mg/cm ² | | | |
| Ru 0,225 " " | | | |
| Ti 1,2 " " | | | |
| <u>Solamente recubrimiento de</u> | | | |
| <u>RuO₂</u> | 0,2 | 0,73 | 0,93 |
| sobre base de Ti | | | |
| 25. Ru 1 mg/cm ² | | | |

30. Las pérdidas en peso de las muestras preparadas según el presente invento se determinaron en condiciones simuladas de funcionamiento y se compararon con las pérdidas en peso determinadas bajo las mismas condiciones en muestras a base de titanio revestidas con una aleación de Pt-IR. Las pruebas se realizaron en solución saturada



- de NaCl a 65°C. y bajo una densidad de corriente anódica de 1 A/cm². Los potenciales del ánodo se midieron por medio de una punta Luggin contra un electrodo de cloruro mercurioso saturado y convertido a la escala de electrodo de hidrógeno normal. Los resultados correspondientes se resumen en la tabla II.
5. El cambio de peso integrado, según se indica en la columna siguiente hasta la última columna, era positivo, o sea, aumentó, en la mayoría de las muestras preparadas según el presente invento; lo cual es una indicación de que el recubrimiento, en lugar de desgastarse gradualmente y perder por lo tanto su contenido de óxido de metal precioso, tiende a acumular una cantidad adicional de superficie protectora semiconductor que alcanza la estabilidad al cabo de un corto período de funcionamiento según se indica por medio de la muestra C.
- 10.
15. Por el contrario, los resultados resumidos en la Tabla I indican que aún los mejores revestimientos de aleación de metales nobles experimentan una mayor proporción de desgaste, durante el funcionamiento; a pesar de que esta proporción de desgaste no ha de imputarse necesariamente de una forma exclusiva a la descomposición de los metales nobles, ciertamente implica también una disminución sustancial del contenido de metal noble en el recubrimiento.
- 20.
25. La cantidad de metales nobles en dichos recubrimientos de aleación de metales nobles, que es la cantidad necesaria para obtener una actividad satisfactoria del ánodo y una duración de funcionamiento suficientemente larga, es de 5 a 10 veces mayor que en los revestimientos semiconductores de óxido de tantalato o rutilo preparados según el presente invento.



TABLA II

- (1) Muestra
- (2) Ejemplo
- (3) Composición del revestimiento
- 5. (4) Horas de funcionamiento a 1 A/cm².
- (5) Potencial del ánodo, Voltios (N.H.E.)
- (6) Cambio de peso integrado, mg/cm²
- (7) Proporción de desgaste, g/ tonelada de Cl₂
- (8) Aumento de peso
- 10. (9) Aumento

El grosor por término medio del revestimiento final es de 1,45 micrómetros o 57 micropulgadas y la proporción o relación de metales del grupo del platino a metales no preciosos en los recubrimientos de óxido de los revestimientos semiconductormente catalíticamente activos de los ejemplos I a X pueden variar entre 20 a 100 y 85 a 100.

Los revestimientos sobre la cara trasera de los ánodos pueden ser más delgados que el revestimiento sobre la cara delantera del cátodo.

Los revestimientos de alta resistencia no conductores 38D ilustrados esquemáticamente en la figura 6 pueden formarse sobre los ánodos:

1. Aplicando a la cara posterior de los ánodos un recubrimiento formado disolviendo tricloruro de titanio en solución de HCl en metanol en la que el TiCl₃ se convierte en el pertitanato añadiendo H₂O₂, según se describe en las primeras seis líneas del ejemplo I. Este recubrimiento se aplica a la cara posterior de los ánodos por medio de brocha o por recubrimiento por rociado electrostático al mismo tiempo que el revestimiento electrocatalítico semiconductor de materia cerámica



- descrito en el ejemplo I se aplica a la cara delantera en una sola capa o en múltiples capas y se horna o cuece después de la aplicación de cada capa para desarrollar el revestimiento no conductor de alta resistencia sobre el lado posterior de los ánodos al mismo tiempo que se desarrolla el revestimiento electrocatalítico semiconductor de materia cerámica en los lados delanteros según se describe en el ejemplo I. De una manera similar si solamente se aplica la parte de $TiCl_3$ de los recubrimientos descritos en los ejemplos II a X, XVIII y XIX, a la cara posterior de los ánodos mientras que los revestimientos electrocatalíticos semiconductores de materia cerámica se aplican en la cara delantera, se formará el revestimiento de alta resistencia sobre la superficie de los ánodos no provista de revestimiento electrocatalítico semiconductor de materia cerámica;
5. 2. Calentando los ánodos; parcialmente recubiertos con el revestimiento electrocatalítico semiconductor de materia cerámica 38B, en oxígeno hasta que se ha desarrollado una película de óxido sobre la parte no recubierta o mediante calentamiento mientras se aglomera en Al_2O_3 u otro recubrimiento de óxido según describe Breckenridge y Hostler en la publicación titulada Research Paper 2344, Journal of Research of the National Bureau of Standards (artículo de investigación 2344, Revista de investigación de la oficina nacional de normas), Estados Unidos, volumen 49, No. 2, agosto 1.952; o 3. preparando el electrodo, parcialmente recubierto con el revestimiento catalítico semiconductor de materia cerámica 38B, un ánodo en una célula de cloro y haciendo pasar corriente a su través. De este modo, el titanio sin recubrir queda revestido con un revestimiento virtualmente no conductor que resistirá el paso adicional de corriente a su través a los voltajes normales de una célula de cloro y solamente permanece conduc-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



tivo el revestimiento semiconductor electrocatalítico de materia cerámica haciendo pasar corriente de electrólisis al electrólito.

Se pueden emplear otros óxidos capaces de formar revestimientos electrocatalíticos semiconductores de materia cerámica

5. para la descarga de cloro sobre las caras del ánodo y se pueden formar caras semiconductoras en los ánodos limpios aplicando los óxidos para formar las caras semiconductoras electrocatalíticas en los ánodos y separar oxígeno de acuerdo con los procedimientos descritos en el artículo de Breckenridge y Hostler al que se

10. ha hecho referencia en la presente memoria.

El término "semiconductor electrocatalítico de materia cerámica" comprende todos los semiconductores de materia cerámica formados sobre electrodos de metal de válvula capaces de conducir corriente a la base del electrodo de metal de válvula al líquido circundante que experimenta electrólisis y capaces de catalizar la electrólisis u oxidación que se lleva a cabo.

15.

A pesar de haber expuesto algunas teorías para mejor describir nuestro invento, éstas se han dado a título de explicación solamente por lo que no intentamos quedar limitados por estas teorías en el caso de que se descubra que nuestro invento funciona de un modo diferente a las teorías expuestas.

20.

La palabra "óxido" en las reivindicaciones que siguen pretende comprender óxido de titanio y de tántalo en la forma de TiO_2 y Ta_2O_5 , u otros óxidos de estos metales y óxidos de otros metales capaces de formar revestimientos semiconductores con óxidos de metales de grupos adyacentes de la tabla periódica, y con las palabras "metales nobles" se pretende comprender los metales del grupo de platino y del oro y plata. El dióxido de titanio puede encontrarse en forma de rutilo o anatasa.

25.

30. Los electrodos de nuestro invento pueden utilizarse en



6 MAYO 1969

- cualquier electrólito en fase líquida o en fase gaseosa, particularmente en soluciones de sal acuosas de sales fundidas. Tienen dimensiones estables y no se consumen en el proceso electrolítico y cuando se utilizan en electrólitos de haluros alcalinos como son por ejemplo las soluciones de cloruro sódico utilizadas para la producción de cloro e hidróxido de sodio, nuestros electrodos forman los ánodos y los cátodos pueden ser mercurio, acero u otro material apropiadamente conductor. En las células de mercurio como las expuestas, por ejemplo, en las
- 5.
10. patentes estadounidenses números 3.042.602 ó número 2.958.635, o en célula de diafragma como las indicadas en la patente estadounidense número 2.987.463, nuestros electrodos son los ánodos y se utilizan en lugar de los ánodos de grafito ilustrados en estas patentes y utilizados con anterioridad a este invento en
15. células de este tipo.

Los revestimientos semiconductores conducen la corriente electrolizante de las bases del ánodo al electrólito a través del cual fluye al cátodo.

- Se pueden realizar diversas modificaciones y cambios en las operaciones descritas y en las soluciones y composiciones utilizadas sin desviarse del espíritu de nuestro invento o del alcance de las reivindicaciones adjuntas.
- 20.

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 una solicitud de patente presentada en Norteamérica Ser.
- 25.
30. No. 690.407 de fecha 14 de diciembre de 1.967 y 25 de Noviembre



de 1.968, 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 PREPARACION DE ELECTRODOS A BASE DE METAL DE VALVULA, caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Perfeccionamientos en la preparación de electrodos a base de metal de válvula, caracterizados porque comprenden disponer sobre dicho metal de válvula un recubrimiento semiconductor cerámico, un catalizador de descarga de cloro en el recubrimiento y medios para conducir corriente en dicha base.

15. 2ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, caracterizados porque la base de metal de válvula es titanio en forma de malla, el semi-conductor cerámico es principalmente óxido de titanio, que tiene un encaje de cristal defectuoso que lo hace semiconductor y el catalizador de descarga de cloro se selecciona del grupo que consiste en óxidos de metales del grupo del platino, grafito, óxido de hierro, plomo, manganeso, molibdeno, estaño, cobalto, antimonio, vanadio, níquel, oro, plata y lantano.

20. 3ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, caracterizados porque el recubrimiento semiconductor cerámico se aplica a una porción de la base de metal de válvula y el remanente de la base de metal de válvula se recubre con un recubrimiento que tiene una mayor resistencia que el recubrimiento semiconductor cerámico.

25. 4ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3ª, caracterizados porque el recubrimiento semiconductor cerámico está en una cara de la base de metal de válvula y las otras caras se recubren con un óxido de mayor resistencia de la base.

30.

6 MAYO



de metal de válvula.

5. 5ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3ª, caracterizados porque el recubrimiento semiconductor es de óxido de titanio semiconductor que tiene un catalizador de descarga de cloro incorporado y el recubrimiento de alta resistencia es óxido de titanio.

10. 6ª.- Perfeccionamientos en la preparación de electrodos a base de metal de válvula, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 41 hojas escritas a máquina por una sola cara.

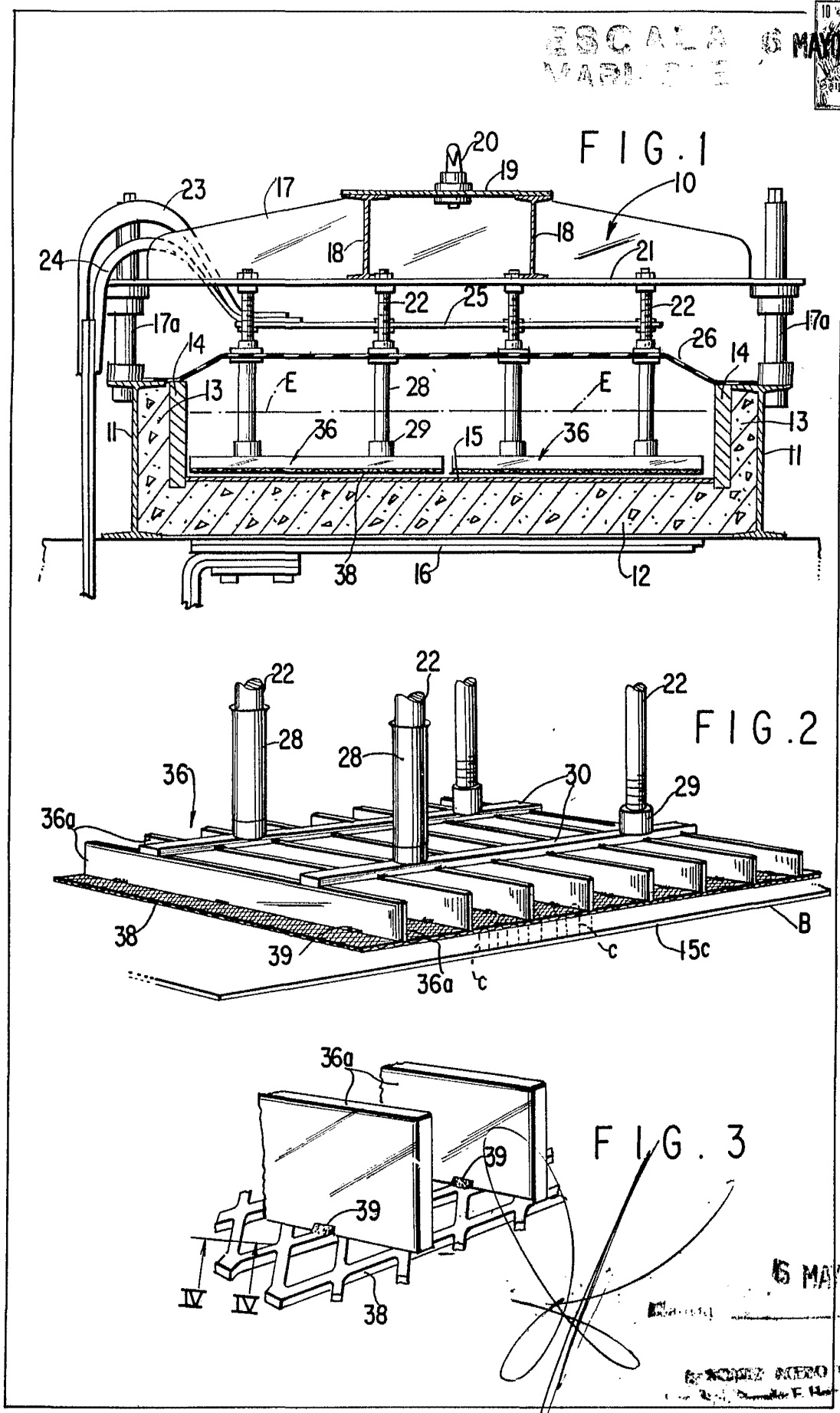
6 MAYO 1969

Madrid,

ORONZIO DE NOVA IMPIANTI ELETTOCHIMICI. S.A.S.

GOMEZ ACEBO Y MODEI
Firmado: F. Hernández Rata

ESCALA 1:10
MAYO 1969



6 MAYO 1969

RODRIGUEZ MERO Y CIA
Calle 24, Quito, Ecuador

FIG. 5

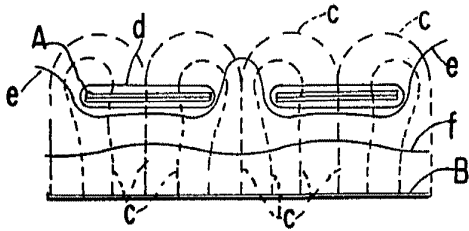


FIG. 7

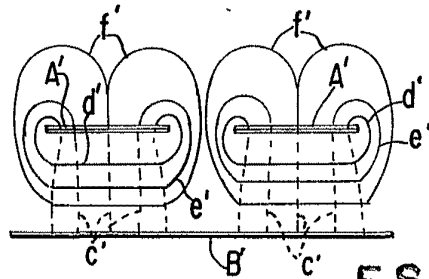


FIG. 4

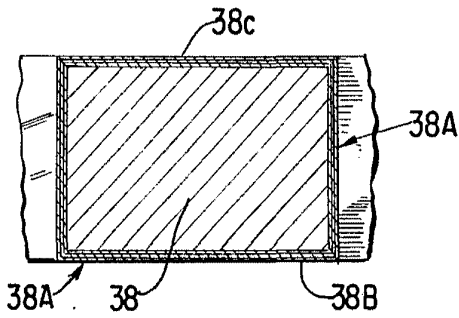


FIG. 6

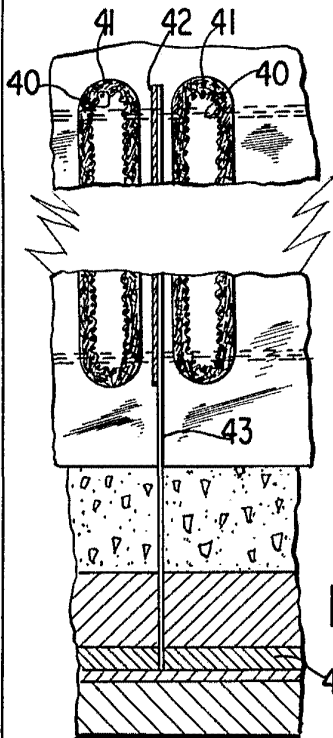
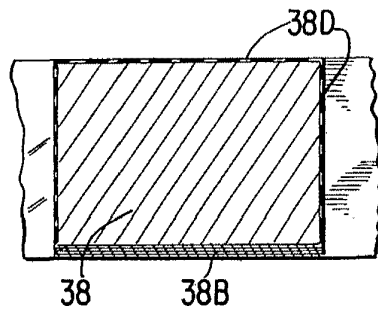


FIG. 8

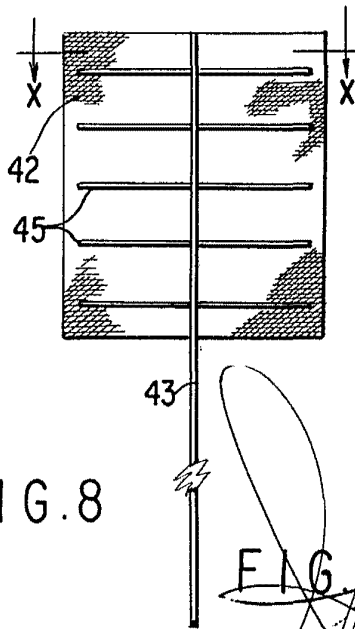


FIG. 9

FIG. 10

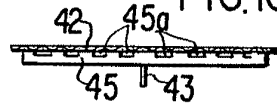
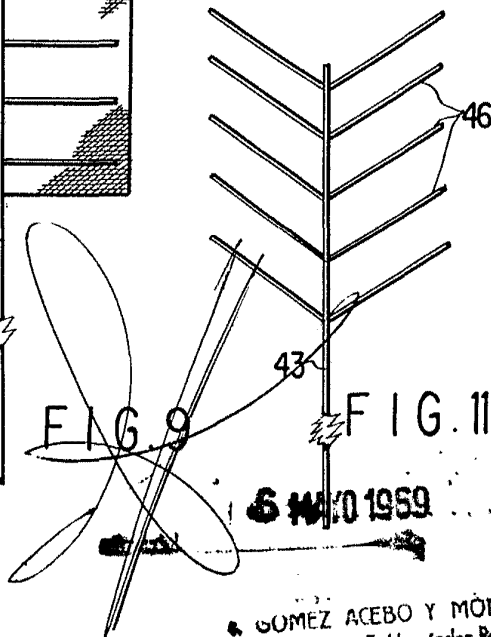


FIG. 11



6 MAR 1959

GOMEZ ACEBO Y MODI
 Firmado E. Hernández Robt.

ESC
 VARI

361437

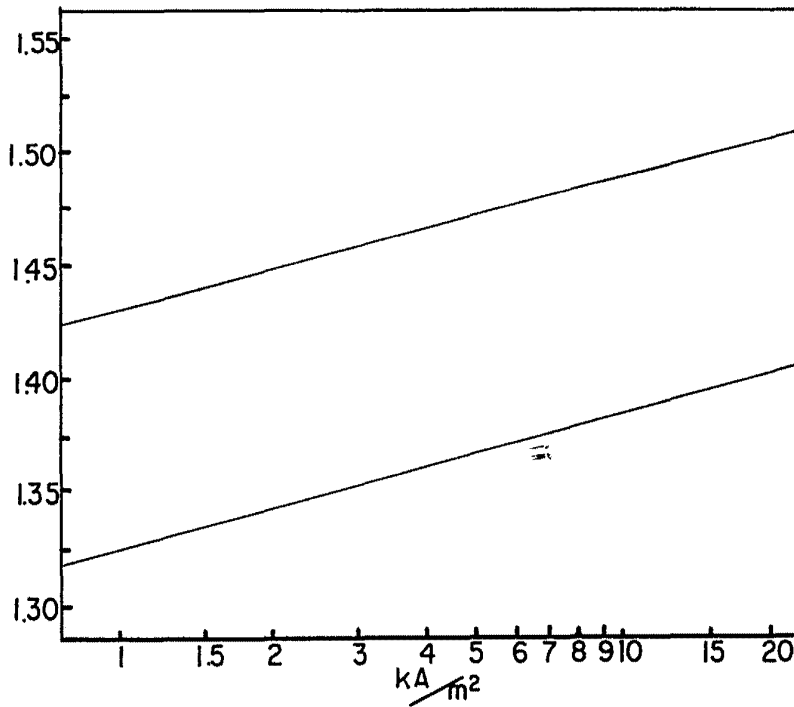


FIG. 12

ESCA
VARIAT

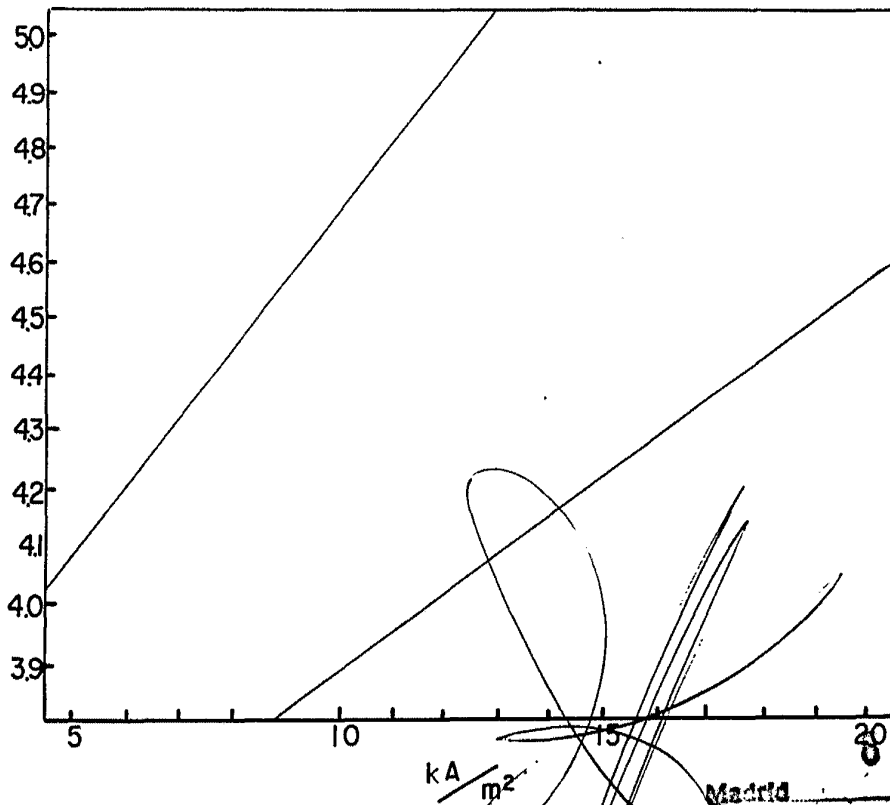


FIG. 13

20 MAYO 1969

Madrid

GOMEZ ACEBO Y MODEY
Firmado: F. Hernández Gil