

361889

PATENTE DE INVENCION

ICI 67/11 - Case MD 20 737/
20 763.

Memoria Descriptiva

27



sobre:

"Procedimiento para la fabricación de
un electrodo de electrólisis"

==.==.==.==.==.==.==.==.==.==

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa,
residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres,
S.W.1., Inglaterra.

==.==.==.==.==.==.==.==.==.==

Este invento se refiere a electrodos para procedimientos electroquímicos. Más especialmente, se relaciona con mejoras en la duración de electrodos que contengan una capa de material electródico activo sostenida sobre un material de soporte electro-conductor.

5.

27 DIC 1966



Se conocen electrodos para utilizarse en condiciones electroquímicas corrosivas, que comprenden un soporte electro-conductor constituido por un material resistente al ataque electroquímico en las condiciones imperantes en la cuba electroquímica, y un revestimiento, que puede ser poroso, sobre el soporte; generalmente, el revestimiento o capa es más activo que el material de soporte para el transporte de electrones hacia ó desde los iones de un electrolito. En general, la capa es de uno de los metales del grupo del platino, pero puede ser un compuesto electricamente conductor, por ejemplo, uno o más óxidos de metales del grupo indicado magnetita o nitruro de titanio. El material de soporte, corrientemente, es de uno de los metales llamados "de válvula", a saber: titanio, zirconio, niobio, tantalio o tungsteno, o algunas de sus aleaciones.

Aunque los materiales de revestimiento, electro-conductores citados son muy resistentes al ataque electroquímico en distintos medios corrosivos, se desgastan y llegan a separarse del material de soporte, en grados elevados, durante el uso. Se ha observado que la adherencia de la capa electroconductora a dicho material en electrodos compuestos del tipo citado, puede mejorarse combinando el revestimiento electroconductor con un material inorgánico de vidriado, que se aplica al material de soporte al mismo tiempo que el producto electroconductor, o bien en forma de capa sobre este último, ya depositado sobre el soporte.

Así, de acuerdo con este invento, se proporciona un electrodo que comprende un material de soporte de

27 DIC



- metal "de válvula" como se ha definido, que por lo menos en parte de su superficie, contiene una capa de un material electroódico activo en combinación con un barniz o vidriado inorgánico, preferiblemente un barniz inorgánico, resistente al ácido.
- 5.

- Este invento resulta especialmente útil cuando el material de soporte es un sostén de titanio, como luego se define, y el material electroódico activo, sobre él sostenido, es un metal del grupo del platino y/o óxidos de los mismos y se halla en combinación con un barniz inorgánico resistente al ácido. Se ha comprobado que estos electrodos tienen una resistencia superior a la corrosión por el cloro naciente, una pequeña sobretensión para la liberación del cloro y que cuando se usan como ánodos en cubas de cátodo de mercurio, producen cloro por la electrólisis de soluciones de cloruros de metales alcalinos presentan una excelente resistencia a los deterioros debidos al contacto con el cátodo de mercurio.
- 10.
- 15.

- Hay que tener presente que, en el párrafo anterior, por "un metal del grupo del platino y/o sus óxidos", se indica uno de los metales platino, rodio, iridio, rutenio, cadmio, y paladio, o una aleación de dos o más de ellos y/o sus óxidos y aleaciones. Además, por "un soporte de titanio" se indica un sostén constituido por titanio solo o una aleación sobre la base de este metal y dotada de propiedades de polimerización anódica comparables con las del mismo. Son ejemplos de aleaciones adecuada, las de titanio-circonio que contienen hasta el 14% de éste, las de titanio con hasta el 5% de un me-
- 20.
- 25.
- 30.

27 Dic 1988

tal del grupo del platino tal como platino, rodio o iridio, y las de titanio con niobio o tantalio que contienen hasta el 10% del componente de la aleación.

- Existen dos métodos básicos para preparar la
5. capa de material electrodo activo, en combinación con un barniz inorgánico, sobre la superficie del material de soporte. De acuerdo con uno de ellos, se deposita primero, de modo conocido, una capa de material electrodo activo, -por ejemplo de metal del grupo del platino
 10. y/o un óxido de uno de estos metales-, tal como electrodepositándola encima del material de soporte o revestimiento éste con una pintura preparada que contenga platino e inflamando la pintura para obtener la superficie de metal del grupo del platino y/o de su óxido. Luego
 15. se aplica un barniz sobre la capa de material electrodo activo, por pintura o sumergiendo el electrodo en una suspensión en agua, disolvente o aceite orgánico de una composición inorgánica de barniz y secando luego el revestimiento antes de calentarlo energicamente para fundir el barniz a fin de que penetre a través de los poros
 20. del material electrodo activo y se una al material de soporte, y finalmente dejando enfriar el electrodo. De acuerdo con el segundo método básico, un material electrodo activo, por ejemplo un óxido de un metal del grupo
 25. del platino, en forma de partículas, se mezcla con la composición de barniz inorgánico, y esta preparación combinada, para el revestimiento, por ejemplo en forma de una suspensión en un vehículo líquido, tal como agua o un medio orgánico, se aplica a la superficie del material de
 30. soporte y se seca. El electrodo revestido se calienta a



continuación para fundir el barniz, y hacer que se una al material de soporte, y luego se deja enfriar.

- Como antes se indicó, en los tipos preferidos de este invento, el barniz inorgánico es resistente a los ácidos. Un barniz adecuado de esta naturaleza, puede obtenerse en la superficie del electrodo fundido una mezcla convencional de barnizado resistente a los ácidos o sea, una mezcla de óxidos refractarios que contenga proporción elevada de óxidos ácidos, corrientemente sílice, titanía y zircona. A las elevadas temperaturas de inflamación necesarias para fundir estos barnices, sin embargo, el soporte inferior de metal valvular es rápidamente atacado por el barniz o por el oxígeno atmosférico. Los solicitantes han comprobado que el ataque excesivo de esta naturaleza se opone al paso de corriente eléctrica entre el electrodo agotado y un electrólito. El electrodo revestido ha de calentarse por tanto rápidamente durante un tipo suficiente solamente para fundir el barniz y unir perfectamente el revestimiento al material de soporte. Esto puede conseguirse colocando el electrodo revestido, durante 5 a 10 segundos, en un horno de 800 a 1000°C, o calentándolo durante pocos segundos en un arco de plasma o en un chorro de aire caldeado. Cuando el material activo del electrodo es un óxido de un metal del grupo del platino, por ejemplo óxido de rutenio, la atmósfera de caldeo ha de ser de naturaleza oxidante o sea, no es satisfactoria una llama de gas reductora.

- Otro método para preparar un terminado de barnizado resistente al ácido, consiste en revestir el electrodo



27 DIC. 1955

- do con un silicato acuoso de metal alcalino, por ejemplo silicato sódico, y en inflamar luego el revestimiento. Esto proporciona un barnizado soluble, especialmente en los electrolitos alcalinos que se presentan en algunas cubas de electrólisis. La solubilidad puede reducirse arrastrando por lixiviación el componente de óxido de metal alcalino tratando el electrodo con ácido o con sales metálicas que reaccionen con los óxidos de metal alcalino. La solubilidad puede reducirse también calentando el electrodo a unos 400°C para dar lugar a la difusión del óxido de metal alcalino componente en el material inferior de soporte y/o producir la evaporación de dicho óxido de la superficie del electrodo.

- El tipo de barniz de silicato de metal alcalino, puede además mejorarse añadiendo óxidos formadores de barniz, especialmente titanía, a la solución de silicato de metal alcalino.

Este invento se aclara por los ejemplos siguientes, en los que todas las partes son ponderales.

20. EJEMPLO 1

- Durante una noche se sumergió una tira de titanio en ácido oxálico calientes, para atacar la superficie del metal, y luego se lavó y secó. Con una mezcla formada por, en peso, 1 parte de cloruro de rutenio, 1 parte de alcohol isopropílico, 4 partes de alcohol isopropílico y 1,3 partes de "linacol", se pintó la cara superior del titanio, y la capa de pintura se dejó secar en aire durante 10 minutos y luego se calentó en un horno de aire a 300°C durante igual tiempo, para formar un revestimiento prácticamente de rutenio. Se aplicaron dos



- capas más de pintura, que se secaron y calentaron de igual modo. El titanio revestido de rutenio, se calentó luego en aire a 450°C , durante una hora, para oxidar por lo menos la parte exterior de la capa de rutenio, y luego se dejó enfriar. Se aplicó a la superficie oxidada de rutenio, una lámina de esmalte de vidrio y el electrodo revestido se calentó en aire durante 10 minutos a 590°C , para que el barniz se fundiera sobre la superficie de la capa o cubierta de óxido.
- 5.
10. La lámina de esmalte contenía 20 parte de "frita" de vidrio (composición 45,5% de PbO , 2,2% de B_2O_3 , 36,3% de SiO_2 , 4,3% de CaO , 4,8% de Na_2O , 4,9% de TiO_2 y 2% de Li_2O), 1 parte de caolin, y 20 partes de agua; estos ingredientes se molieron en molino de bolas durante 80 horas.
15. Aunque la capa de vidrio parecía cubrir toda la superficie del electrodo, no impedía el paso de corriente al interior del electrolito cuando el electrodo terminado se ensayó como ánodo en una salmuera de cloruro sódico que contenía 220 g de NaCl por litro en una cuba electrolítica con catodo de mercurio. El ánodo dejaba pasar una corriente de $4\text{KA}/\text{m}^2$ de su superficie, con una sobretensión de 58mV. El ánodo se sumergió luego en la amalgama de sodio de la cuba de ensayo y después de retirarlo de ella funcionó como ánodo, como antes con la misma sobretensión. No se apreciaron daños en la superficie ni se descubrieron pérdidas en los revestimientos del soporte de titanio.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 2

30. Una tira de titanio se sumergió durante una no



- che en una solución caliente de ácido oxálico, para atacar la superficie del metal, y luego se lavó y secó. Una mezcla que contenía 1 parte de cloruro de rutenio, 4 partes de alcohol isopropílico y, como agente reductor, 1,3 partes de linalool se distribuyó, pintando, sobre el titanio. La capa de pintura se dejó secar al aire durante 10 minutos y luego se calentó en un horno de aire a 300°C durante 10 minutos, para formar una capa constituida prácticamente por rutenio. Se aplicaron otras dos capas de pintura, que se secaron y calentaron de igual modo. El titanio revestido de rutenio, se calentó luego al aire a 450°C durante una hora, para oxidar, por lo menos, la parte exterior de la capa de rutenio y luego se dejó enfriar. Se aplicó una capa de preparación de barnizado resistente al ácido, sobre la superficie oxidada de rutenio, y el electrodo revestido se colocó en un horno a 900°C durante 8 segundos para dar lugar a la rápida fusión del barniz y la enérgica unión de la superficie de revestimiento al titanio de base. La preparación de barnizado contenía 17 partes de silicato sódico, 3 partes de dióxido de titanio y 10 partes de agua; la mezcla se molió en molino de bolas para formar una dispersión estable del óxido de titanio en la solución de silicato, antes del uso.

25.

N O T A

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. Tam-

30.



27 DIC. 1968

- bien se hace constar que el invento corresponde a unas solicitudes de patente presentadas en Inglaterra con los números 58669/67 de 27 de Diciembre de 1967 y 1566/68 de 11 de Enero de 1968, acogiendo 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: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN ELECTRODO DE ELECTROLISIS" caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1.- Procedimiento para la fabricación de un electrodo de electrólisis que comprende un material de soporte en forma de un metal valvular tal, dotado sobre parte de su superficie, por lo menos, una capa de un material electródico activo, en combinación con un barniz inorgánico resistente a los ácidos, caracterizado porque comprende el depositar sobre un soporte de metal valvular, una capa de material electródico activo, y sobre ésta, una capa de una composición inorgánica de barnizado, el fundir el barniz calentando el soporte revestido y el dejar que éste se enfríe.
 - 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende aplicar a la superficie de un soporte de metal valvular, una capa de una suspensión en un vehículo líquido, de un material electródico activo en forma de partículas y una composición inorgánica de barnizado, secar dicha capa, fundir la composición de barnizado, calentando el soporte caldeado, y dejar enfriar éste.
 - 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1



27 DIC. 1968

y 2, caracterizado porque el soporte de metal valvular es un soporte de titanio, y el material activo del electrodo es un metal del grupo del platino y/u óxidos del mismo.

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aplica una capa de rutenio a un soporte de titanio, calentando sobre éste un revestimiento que comprende cloruro de rutenio y un agente reductor y por lo menos la parte exterior de la capa de rutenio se oxida caldeando el soporte calentado en aire, antes de aplicarle la capa de composición inorgánica de barnizado.
10. 5.- Procedimiento para la fabricación de un electrodo de electrólisis, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15.

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

Madrid,

27 DIC. 1968

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

W. GOMEZ ACEBO Y MODER
D. Firmado: F. Hernández Rúa