

374540



PATENTE DE INVENCION

| |
|----------------------|
| SECCION TECNICA |
| CLASIFICACION I.P.C. |
| CLASE <u>B-01</u> |
| SUBCLASE <u>h</u> |

ICI 68/15 - Case MD 21 562.

374540

Memoria Descriptiva

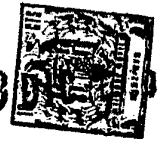
sobre:

Procedimiento para la fabricación de electrodos
útiles en procesos electroquímicos.

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

La presente invención se relaciona con electrodos para células electroquímicas. Más particularmente, se relaciona con electrodos que son especialmente útiles como ánodos en medios corrosivos.

5. En los últimos años, se ha efectuado un gran



- esfuerzo en el desarrollo de electrodos que sean sustancialmente resistentes al desgaste en las condiciones electroquímicas corrosivas, particularmente bajo las condiciones anódicas en la electrólisis de soluciones acuosas de cloruros de metales alcalinos. La mayor parte del esfuerzo ha sido dirigido al empleo de delgadas películas de los metales del grupo del platino depositadas en una variedad de formas sobre estructuras soportes fabricadas de metales formadores de películas (a veces denominados "metales de válvula"), especialmente sobre titanio, a causa de que los metales del grupo del platino poseen un grado muy bajo de desgaste en las condiciones electroquímicas corrosivas y en la mayoría de los electrolitos cualquier área expuesta de los soportes de metal formador de película desarrolla muy rápidamente un revestimiento de óxido resistente que previene de un ataque adicional, por lo menos en las condiciones anódicas, en las que el ataque sobre la mayor parte de otros materiales soporte conductores debería ser más severo.
- 5.
- 10.
- 15.

La presente invención proporciona un electrodo de la variedad de metal formador de película recubierto que evita el empleo de los costosos metales del grupo del platino.

20.

- Se sabe, por ejemplo a partir del texto "Fisico-Química de Semiconductores" de J.P.Suchet (D. Van Nostrand Company Ltd., 1.965), que los compuestos inorgánicos cristalinos que son eléctricamente no conductores, particularmente los óxidos y sulfuros de los metales y metaloides, y los compuestos cristalinos formados entre dos de dichos óxidos ó sulfuros, pueden convertirse en semiconductores por adulteración del material de origen con otros materiales inorgánicos, generalmente elementos, óxidos, sulfuros ó haluros ó combina
- 25.
- 30.

374540



5. ciones de éstos. El semiconductor producido puede ser del tipo de valencia controlada ó del tipo en el que existe no-estequiometría entre los iones de carga eléctrica opuesta en la red cristalina, ó de un tipo híbrido en el que existe el tipo de valencia controlada de semiconductividad junto con el mencionado de no-estequiometría.

10. Para producir un semiconductor por el mecanismo de valencia controlada, el compuesto de origen deberá contener un elemento de valencia variable. Mediante adulteración adecuada, se forma una solución sólida entre el compuesto de origen y el material añadido (adulterante) en la que una menor proporción de los cationes en la red cristalina de origen son reemplazados por cationes del adulterante, los cuales son de una unidad más elevada ó más baja en valencia, por lo cual se induce a que un número igual de los iones del elemento de valencia variable tomen un estado de valencia correspondientemente de una unidad más elevada ó más baja de la normal en la red de origen, con el fin de evitar una neutralidad eléctrica en la red cristalina total.
15. Un semiconductor no-estequiométrico contiene esencialmente defectos en la red y puede producirse por eliminación parcial de aniones ó cationes a partir de una red cristalina ó por adición de un exceso de iones positivos ó negativos del tipo ya presentado ó por adición de átomos extraños de valencia diferente a la de los átomos originales en el material de origen, bajo condiciones en las que no son permisibles cambios controlados de valencia. Los métodos de producción de materiales semiconductores por valencia controlada y no-estequiometría se describen más completamente en el escrito
20. "Semiconductores de Valencia-Controlada" de E.J.W. Verwey
- 25.
- 30.



et al, Philips Research Reports No. 5, 173-187, 1.950.

5. Se ha descubierto ahora que pueden formarse mezclas semiconductoras de dióxido de estaño y óxidos de antimonio, como revestimientos adherentes sobre un soporte de metal formador de película, para producir un electrodo que es particularmente resistente al ataque electroquímico, cuando se conecta como ánodo en el electrolito acuoso de cloruro. En adición, se ha encontrado que el sobrepotencial requerido para la liberación de cloro gaseoso en la electrólisis, en un electrodo producido de esta forma, puede reducirse por incorporación, como catalizador de descarga de cloro, en el revestimiento semiconductor, de una pequeña cantidad de uno ó más de los difluoruros de manganeso, hierro, cobalto y níquel.

10. De acuerdo con la presente invención, se proporciona por consiguiente un electrodo para utilizarse en procedimientos electroquímicos, que comprende un soporte de un metal formador de película, como más adelante se definirá, que porta sobre al menos una parte de su superficie un revestimiento consistente en una mezcla semiconductoras de dióxido de estaño y óxidos de antimonio sólo ó en mezcla con un catalizador de descarga de cloro, en donde la relación en peso de dióxido de estaño: óxidos de antimonio, calculados como Sb_2O_3 , se encuentra comprendida entre 5: 1 y el catalizador de descarga de cloro se encuentra presente en una cantidad de hasta

15. 3 % en peso del revestimiento total y se selecciona entre difluoruros de manganeso, hierro, cobalto, níquel y mezclas de los mismos.

20. Los revestimientos electródicos preferidos contienen 0,1 - 1 % en peso del catalizador de descarga de cloro.

25. El catalizador preferido es fluoruro de manganeso.

30.

374540



- En esta memoria, mediante el término "metal formador de película" se quiere dar a entender uno de los metales titanio, zirconio, niobio, tántalo y tungsteno ó una aleación consistente principalmente de estos elementos y que tiene propiedades de polarización anódica similares a las de los elementos comercialmente puros, como ya se conoce en la técnica. Para la fabricación de electrodos que han de utilizarse como ánodos en la electrólisis de soluciones acuosas de cloruros, los metales formadores de película preferidos son titanio y aleaciones basadas en titanio y que tienen propiedades de polarización anódica comparables con las del titanio.
- 5.
- 10.

- Un revestimiento semiconductor consistente en dióxido de estaño y óxidos de antimonio puede unirse convenientemente a la superficie de un soporte de metal formador de película, mediante revestimiento del soporte químicamente limpio, con una solución de un compuesto orgánico térmicamente descomponible de estaño por ejemplo, un alcoxido de estaño, y un haluro de antimonio, por ejemplo, tricloruro de antimonio, en un disolvente orgánico, secado del revestimiento por calentamiento, por ejemplo, a 100 - 120°C, para evaporar el disolvente, y ulterior calentamiento del revestimiento en una atmósfera oxidante, por ejemplo, aire, a temperatura elevada, convenientemente en la gama de 250 - 800°C, para convertir los compuestos de estaño y antimonio en óxidos de estos elementos. Puede alcanzarse un espesor deseado de la capa semiconductor, por repetición, tanta veces como sea necesario, de este revestimiento, secado y ulteriores etapas de calentamiento. Alternativamente, cuando se alcanza un espesor deseado de la capa semiconductor por aplicación de una
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

374540



pluralidad de revestimientos, la ulterior etapa de calentamiento, para convertir los compuestos de estaño y antimonio en óxidos, puede realizarse después de cada aplicación y secado de un número de revestimientos, por ejemplo después de la aplicación de cada segundo ó tercer revestimiento.

5. Una modificación adecuada de esta técnica de revestimiento, para la incorporación de un catalizador de descarga de cloro, cuando se desea, en el revestimiento electrolítico, consiste en suspender en la mencionada solución de revestimiento de compuestos de estaño y antimonio, un sintetizado preformado finamente particulado de dióxido de estaño, trióxido de antimonio y el catalizador, por ejemplo, fluoruro de manganeso, el cual ha sido obtenido por mezcla conjunta de estos ingredientes en forma particulada, compactación de la mezcla, calentamiento de los compactos, convenientemente a 1000°C aproximadamente, y ulterior reducción de los compactos sinterizados a una forma finamente particulada, por ejemplo, inferior a 5 micras. La relación de compuestos de estaño: compuestos de antimonio, tanto en la solución como en el material sinterizado, se elige de forma que sea la misma aproximadamente y caiga en la gama previamente definida de 5:1 a 100:1. La proporción de catalizador en el material sinterizado se selecciona de forma que proporcione hasta un 3 % en peso, preferiblemente 0,1 - 1 % en peso, de catalizador calculado con respecto a los compuestos de estaño y antimonio totales y catalizador en la composición de revestimiento cuando los compuestos de estaño y antimonio se calculan como SnO₂ y Sb₂O₃ equivalentes. Un procedimiento particularmente adecuado para llevar a cabo esta técnica de revestimiento se hará evidente a partir de los siguientes
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



ejemplos, que ilustran adicionalmente la fabricación de electrodos de acuerdo con la invención y su ensayo como ánodos en la electrólisis de salmuera de cloruro sódico.

EJEMPLO 1.

5. Se preparó una composición adecuada para revestimiento sobre un soporte de electrodo, hirviendo, bajo un condensador de reflujo, durante 12 horas, una mezcla de 15 g de cloruro estánnico, 0,4 g de agua y 55 g de alcohol n-amílico, agitándose a continuación en 5,8 g de la mezcla
10. resultante, 0,125 g de tricloruro de antimonio. Se pintaron 12 revestimientos de esta composición sobre una tira de titanio que se había sumergido durante toda la noche en una solución caliente de ácido oxálico para atacar la superficie, lavándose y secándose a continuación. Cada uno de los revestimientos se secó en un horno a 200°C antes de que se aplicara el próximo revestimiento y, después de cada tercer revestimiento, la estructura se calentó en aire en un horno a
15. 450°C para convertir sustancialmente el revestimiento en los óxidos de antimonio y estaño. El peso total del revestimiento acabado era de 11,0 g/m² de la superficie de titanio.
20. La composición teórica del revestimiento acabado era SnO₂ 90 %, óxidos de antimonio (calculados como Sb₂O₃) 10 % en peso.

25. El titanio revestido se operó con éxito como ánodo en salmuera clorada que contenía 21,5 % p/p de NaCl a pH 3 y 65°C con una densidad de corriente de 8 kA/m². El sobrepotencial de cloro era inicialmente de 470 mV y ascendió a 480 mV después de 5 días.

EJEMPLO 2.

30. Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 pero re-



duciéndose la cantidad de tricloruro de antimonio en la composición de revestimiento, para proporcionar un revestimiento acabado sobre el electrodo de composición teórica SnO_2 99 %, óxidos de antimonio (calculados como Sb_2O_3) 1 % en peso.

5. En las mismas condiciones de ensayo como ánodo descritas en el ejemplo 1, el sobrepotencial de cloro inicial fué superior a 1000 mV.

EJEMPLO 3.

10. Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 pero incrementándose la cantidad de tricloruro de antimonio en la composición de revestimiento, para proporcionar un revestimiento acabado sobre el electrodo de composición teórica SnO_2 85,5 %, óxidos de antimonio (calculados como Sb_2O_3) 14,5 % en peso. El sobrepotencial de cloro registrado en el
15. ensayo fué el mismo que el obtenido con el electrodo del ejemplo 1, tanto inicialmente como después de 5 días.

EJEMPLO 4.

20. Se hirvieron 18 g de trióxido de antimonio en ácido nítrico concentrado hasta que cesó el desprendimiento de óxidos de nitrógeno. Se disolvieron entonces 84 g de estaño metálico en ácido nítrico concentrado con calentamiento, y el precipitado de dióxido de estaño formado se mezcló completamente con el precipitado de óxido de antimonio, calentándose durante un período adicional en ácido nítrico concentra-
25. do. La mezcla precipitada se lavó hasta estar libre de ácido y se secó en aire a 200°C. A los óxidos mezclados secados se añadió 3 % en peso de difluoruro de manganeso. Se comprimió la mezcla resultante en pellets (70 Kg/cm^2) y se cocieron en aire en un horno a 800°C durante 24 horas. Después de la cocción, se molturó la mezcla y el tamaño de par-
- 30.

374540³⁰



tícula se redujo a $< 60 \mu$. Se recompactó ulteriormente en pellets y se coció como anteriormente a 1000°C durante 24 horas. El material resultante se molturó y el tamaño de partícula se redujo a $< 5 \mu$ en un molino de bolas.

5. Se preparó una solución de un compuesto de alcoxi-estaño mediante ebullición a reflujo, durante 24 horas, de una mezcla de 15 g de cloruro estánnico y 55 g de alcohol n-amílico. En la solución resultante se disolvieron 2,13 g de tricloruro de antimonio.

10. Se preparó una composición adecuada para revestimiento sobre un electrodo, mediante suspensión de 0,17 g de la mezcla anterior de fluoruro/óxido en 3,6 g de la solución de tricloruro de alcoxi-estaño. Esta composición de revestimiento se pintó sobre una tira de titanio que se había sumergido durante toda la noche en una solución caliente

15. de ácido oxálico para atacar la superficie, se lavó y secó. El revestimiento de pintura se secó en un horno a 150°C y a continuación se aplicaron dos capas más de la misma composición, secándose del mismo modo, después de lo cual la tira revestida se calentó en un horno en aire a 450°C durante

20. 15 minutos, para convertir sustancialmente el revestimiento en óxidos de antimonio y estaño con fluoruro de manganeso.

Se repitió entonces 3 veces la operación total de revestimiento y calentamiento final en aire a 450°C para incrementar

25. el espesor del revestimiento. El peso total del revestimiento acabado era de $21,2 \text{ g/m}^2$ y la composición teórica del revestimiento fué SnO_2 85,6 %, óxidos de antimonio (calculados como Sb_2O_3) 13,7 %, MnF_2 0,7 % en peso.

30. El titanio revestido se operó con éxito como ánodo en salmuera clorada bajo las mismas condiciones del ensayo

374540



del ejemplo 1. El sobrepotencial de cloro fué de 275 mV inicialmente y se incrementó a 330 mV después de 5 días.

Se revistió del mismo modo otra tira de titanio.

5. Cuando se operó bajo las mismas condiciones como ánodo, excepto que la densidad de corriente se elevó a 10 kA/m^2 , el sobrepotencial inicial de cloro fué de nuevo 275 mV y después de operación durante 30 días el sobrepotencial se encontraba aún estable en 330 mV.

EJEMPLO 5.

10. Mediante el método del ejemplo 4, se preparó un electrodo de titanio revestido, pero con 5 % en peso de difluoruro de cobalto añadido a la mezcla de óxidos de estaño y antimonio con anterioridad a la compresión y cocción, en lugar de 3 % de difluoruro de manganeso. El peso total del
15. revestimiento acabado sobre la tira de titanio era de 12,3 g/m^2 y la composición teórica del revestimiento fué SnO_2 85,2 %, óxidos de antimonio (calculados como Sb O) 13,6 %, CoF_2 1,2 % en peso.

20. El electrodo de titanio revestido se operó con éxito como ánodo en las mismas condiciones del ensayo del ejemplo 1. El sobrepotencial de cloro fué de 330 mV inicialmente y se incrementó a 400 mV después de 3 días de carga.

N O T A

25. 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 se refiere a una solicitud de patente
30. presentada en Inglaterra, con fecha 13 de diciembre de 1.968,



3745403

nº 59450/68, 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: Procedimiento para la fabricación de electrodos útiles en procesos electroquímicos; caracterizándose por lo siguiente:

5.

10.

15.

20.

25.

30.

1.- Procedimiento para la fabricación de electrodos útiles en procesos electroquímicos, caracterizado porque comprende aplicar a un soporte de metal formador de película un revestimiento de una composición consistente en un compuesto orgánico térmicamente descomponible de estaño y un compuesto de haluro de antimonio en solución en un disolvente orgánico, en donde la relación en peso del compuesto de estaño: compuesto de antimonio, calculados como las cantidades equivalentes de SnO_2 y Sb_2O_3 respectivamente, está comprendida entre 5:1 y 100:1, secar el revestimiento; y calentar ulteriormente el revestimiento en una atmósfera oxidante para convertir los citados compuestos de estaño y antimonio en óxidos de estos elementos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la citada composición comprende adicionalmente, suspendida en la misma, una mezcla sinterizada particulada de dióxido de estaño, trióxido de antimonio y un catalizador de descarga de cloro seleccionado entre difluoruros de manganeso, hierro, cobalto, níquel y mezclas de los mismos, siendo la relación en peso de dióxido de estaño: trióxido de antimonio en la mezcla sinterizada aproximadamente la misma que la citada relación calculada de los compuestos de estaño y antimonio en la solución y estando presente el catali



zador de descarga de cloro en una cantidad de hasta el 3 % en peso de la suma de los compuestos de estaño totales calculada como SnO₂ equivalente en la composición, los compuestos de antimonio totales, calculada como Sb₂O₃ equivalente en la composición y el peso del catalizador.

5.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el citado % en peso de catalizador de descarga de cloro se encuentra en la gama de 0,1 - 1 %.

10.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque el catalizador de descarga de cloro es fluoruro de manganeso.

15.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se superpone una pluralidad de dichos revestimientos sobre el soporte de metal formador de película y las etapas de secado y calentamiento en una atmósfera oxidante se llevan a cabo después de cada revestimiento con anterioridad a la aplicación del próximo revestimiento.

20.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se superpone una pluralidad de dichos revestimientos sobre el soporte de metal formador de película, secándose cada revestimiento antes de aplicar el próximo revestimiento y llevándose a cabo la etapa de calentamiento en una atmósfera oxidante después de aplicar y secar cada segundo ó tercer revestimiento.

25.

7.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa de calentamiento en una atmósfera oxidante se lleva a cabo a 250-800°C.

30.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-

374540¹³



dicaciones anteriores, caracterizado porque el soporte de metal formador de película consiste en titanio ó una aleación basada en titanio y que tiene unas propiedades de polarización anódica comparables a las del titanio.

5.

9.- Procedimiento para la fabricación de electrodos útiles en procesos electroquímicos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

13 DIC. 1969

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEI
p. Firmador: F. Hernández Bata