



Int. Cl.²: H01M

PATENTE DE INVENCION

Ref: ICI CASE MD.23700 - SPAIN.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la producción de electrodos útiles para procesos electroquímicos.

400915

Salvitante

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

La presente invención se relaciona con un procedimiento para producir electrodos para métodos electroquímicos. Más particularmente se relaciona con un procedimiento para producir electrodos que comprenden un miembro de soporte de un metal filmóge

5.



no que lleva un recubrimiento que es activo para transferir una corriente eléctrica desde el miembro de soporte hacia iones de un electrolito y que es resistente al ataque electroquímico.

5. Se conoce el uso de óxidos de metales del grupo del platino como recubrimientos sobre electrodos del tipo mencionado más arriba, debido a que tienen una elevada resistencia intrínseca a la disolución electroquímica en una variedad de medios corrosivos y son activos en la descarga de iones desde un electrólito. La presente invención provee electrodos mejorados que incorporan recubrimientos que comprenden óxidos de metal del grupo del platino. Los electrodos de la presente invención son muy útiles como ánodos en celdas para la electrolisis de soluciones de cloruro de metal alcalino. Son particularmente útiles celdas que tienen cátodos de mercurio circulante, debido a que los electrodos tienen alta resistencia a daño por contacto de cortocircuito con el cátodo, según puede ocurrir accidentalmente aún durante el curso normal de funcionamiento en estas celdas. Se puede utilizar también los electrodos en otros procedimientos electroquímicos, incluyendo otros procedimientos electrolíticos, electrocatalisis, por ejemplo en celdas de combustible, electrosíntesis y protección catódica.
- 10.
- 15.
- 20.
25. De acuerdo con la presente invención se provee un electrodo para el uso en procedimientos electroquímicos, que comprende un miembro de soporte hecho con un metal filmógeno o una aleación filmógena, y un recubrimiento sobre el mismo que consiste en una capa de una mezcla del óxido u óxidos de por lo menos un metal del grupo
- 30.

400915



- 3 -

del platino en una proporción de 20 a 80 % en peso y un óxido de metal filmógeno y, sobrepuesta sobre dicha capa, una capa de un óxido de metal filmógeno.

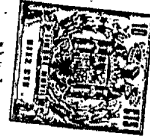
5. En una forma preferida del electrodo, la relación entre óxidos de metal del grupo de platino y óxido de metal filmógeno en la capa de dicha mezcla no es menor de 1:1 pero es menor de 2:1 en peso.

10. Bajo la expresión metal filmógeno debe entenderse aquí uno de los metales titanio, circonio, niobio, tantalio y tungsteno. Bajo la expresión aleación filmógena debe entenderse aquí una aleación que contiene una proporción principal de uno de estos metales y que tiene propiedades de polarización anódica que son similares al metal comercialmente puro. El miembro de soporte del electrodo está hecho de preferencia de titanio o una aleación de titanio que tiene propiedades de polarización anódica similares a las del titanio.

15. Bajo la expresión óxido u óxidos de por lo menos un metal del grupo de platino, debe entenderse aquí el o los óxidos de por lo menos uno de los metales rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino.

20. En una forma preferida del electrodo de acuerdo con la presente invención, la capa de dicha mezcla consiste en bióxido de rutenio y bióxido de titanio, y la capa superpuesta consiste en bióxido de titanio.

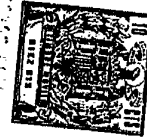
25. El método preferido de formar la capa de óxidos mixtos sobre el miembro de soporte es el siguiente. Se aplica al miembro de soporte un recubrimiento de una composición de pintura que comprende un compuesto térmicamente descomponible de por lo menos de un metal del grupo de
- 30.



- platino y un órgano-compuesto térmicamente descomponible de un metal filmógeno en un vehículo líquido orgánico y opcionalmente comprende también un agente reductor, por ejemplo linalol, se seca el recubrimiento por evaporación del vehículo líquido y se calienta entonces el soporte, así recubierto, en una atmósfera oxidante, por ejemplo en aire, a una temperatura de por lo menos 350°C y de preferencia en la gama de 400 a 550°C de modo de convertir los compuestos de los metales del grupo del platino y el metal filmógeno a óxidos de estos metales. Se puede aplicar entonces otras capas de la composición de pintura al soporte así recubierto, se las seca y se las calienta en la misma manera para aumentar el espesor de la capa de óxido mixto hasta cualquier medida deseada. Por ejemplo, para electrodos que se deben utilizar como ánodos en celdas con cátodos de mercurio para electrolizar soluciones de cloruro de metal alcalino se prefiere acumular un espesor de esta capa en la gama de 10 a 15 g/m² de la superficie recubierta del miembro de soporte. Sin embargo, este espesor de ninguna manera es crítico. Se puede utilizar recubrimientos más delgados o más gruesos, y los espesores se elegirán por lo general teniendo en cuenta el desgaste al cual será sometido el electrodo durante el uso en la celda, lo cual estará por sí mismo relacionado inter alia con la densidad de corriente a la cual deberá trabajar el electrodo.

- El método preferido para formar la capa superpuesta de óxido de metal filmógeno, consiste en aplicar, sobre la capa de óxido mixto, un recubrimiento de un órgano-compuesto térmicamente descomponible del metal filmó-

400915



- 5 -

- geno en un vehículo líquido orgánico, secar el recubrimiento por evaporación del vehículo líquido orgánico, secar el recubrimiento por evaporación del vehículo líquido y calentar entonces el recubrimiento en una atmósfera oxidante, por ejemplo aire, para convertir el órgano-compuesto del metal filmógeno al óxido del metal. El espesor preferido de esta capa superpuesta de óxido de metal filmógeno está comprendido en la gama de 2 a 10 g/m² de la superficie recubierta. Se puede obtener el
- 5.
- 10.
- 15.
- Los órgano-compuestos térmicamente descomponibles de los metales filmógenos utilizados para formar la capa superpuesta de óxido de metal filmógeno de acuerdo con el precedente párrafo, son más convenientemente los titanatos de alquilo, los halotitanatos de alquilo en que el halógeno es cloro, bromo o fluor (que se conocen también como alcóxidos de titanio y alcoxi-halogenuros) y los correspondientes compuestos alquilados de otros metales filmógenos. Otros órgano-compuestos térmicamente descomponibles son resinatos de los metales filmógenos. Los compuestos preferidos son los titanatos de alquilo y halotitanatos, especialmente aquellos en los cuales los grupos alquilo contienen 2 a 4 átomos de carbono cada uno. A los recubrimientos de estos compuestos preferidos, aplicados en un vehículo líquido orgánico de acuerdo con lo
- 20.
- 25.
- 30.

**POOR
QUALITY**



mencionado más arriba, se los seca apropiadamente a una temperatura de 100 a 200°C y se los calienta entonces en una atmósfera oxidante entre 250 y 800°C, y de preferencia entre 350 y 550°C, de modo de convertir los compuestos de titanato a bióxido de titanio.

5.

Se puede utilizar también cualquiera de los compuestos térmicamente descomponibles de los metales filmógenos enumerados en el párrafo precedente, en las composiciones de pintura utilizadas para formar la subcapa de óxidos mixtos sobre el miembro de soporte de electrodo.

10.

También en este caso se prefiere los titanatos de alquilo y los halotitanatos de alquilo en que el halógeno es cloro, bromo o fluor, especialmente aquellos en los cuales los grupos alquilo contienen 2 a 4 átomos de carbono cada uno. Los compuestos térmicamente descomponibles, de

15.

los metales del grupo del platino, utilizados en estas composiciones de pintura, pueden ser convenientemente halogenuros, por ejemplo tricloruro de rutenio, complejos de halógeno y ácido, por ejemplo ácido hexacloroplatínico, o resinatos de estos metales. El compuesto de metal del grupo del platino preferido es el tricloruro de rutenio.

20.

Se ilustra mejor la presente invención mediante los siguientes ejemplos.

25.

EJEMPLO 1

Se ataca químicamente una tira de titanio de una longitud de 35 cm y una sección transversal de 6 x 1 mm, en una solución de ácido oxálico, se la lava, se la seca y se la pinta entonces con una mezcla de 4,3 g de tricloruro de rutenio parcialmente hidratado, 12,0 g de penta-

30.

400915



- 7 -

- nol normal y 6,4 g de orto-titanato de tetrabutilo. Se seca la capa de pintura a 180°C y se la hornea entonces por calentamiento en aire a 450°C durante 15 minutos. Se aplica un total de seis capas de esta pintura, y se seca y se calienta cada capa en la misma manera, de modo de obtener una carga, sobre la superficie de titanio, de 14 g/m² de un recubrimiento que consiste en 60 % de dióxido de rutenio y 40 % de bióxido de titanio, en peso. Sobre este recubrimiento de óxido mixto se pinta una mezcla de
5. 5 g de orto-titanato de tetrabutilo en 5 g de pentanol normal. Se seca también esta pintura a 180°C y se la hornea entonces mediante calentamiento en aire a 450°C durante 15 minutos. Se aplica un total de tres capas de esta segunda pintura, y se seca y se calienta cada capa en la misma manera, de modo de obtener una carga de 4 g/m² de bióxido de titanio sobre la capa de óxido mixto.
10. 15.

- Se ensaya muestras, cortadas de la tira recubierta, como ánodos para la producción de cloro en salmuera de cloruro de sodio que contiene 21,5 % NaCl a pH 2-3 y a una temperatura de 65°C. Las muestras trabajan con bajo sobrepotencial (50 mV a una densidad de corriente de 8 kA/m²) y también demuestran excelente resistencia a los daños cuando entran en contacto con la amalgama catódica en una celda de mercurio para electrolizar salmuera de cloruro de sodio.
20. 25.

EJEMPLO 2

- Durante 16 horas se deja en solución de ácido oxálico un ánodo cuya superficie activa afecta la forma de un enrejado constituido por tiras de titanio y que tiene un área proyectada de 0,1 m², se le lava y se le seca. Se
- 30.



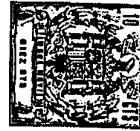
- pulveriza entonces el enrejado anódico con una composición de pintura que consiste en 60,5 g de tricloruro de rutenio y 90,0 g de ortotitanato de tetrabutilo normal en 300 g de pentanol normal. Se seca la capa de pintura en un horno a 180°C y se la convierte entonces a una capa de una composición de 60 % de RuO₂/40 % de TiO₂, en peso, por calentamiento en aire en un horno a 450°C durante 20 minutos. Se pulveriza entonces sobre el ánodo otras cinco capas de la misma composición de pintura, secándose cada capa y horneándola entonces por calentamiento en aire en la misma manera que la primera capa. Se aplica entonces una capa externa, que consiste solamente en bióxido de titanio, al enrejado anódico pulverizando sobre el mismo tres capas de una composición de pintura que consiste en 25 g de titanato de tetrabutilo normal en 75 g de pentanol normal, secándose cada capa a 180°C y horneándola entonces en aire a 450°C durante 20 minutos. La carga total de óxidos depositada sobre el enrejado de titanio representa entonces 32 g/m² de area proyectada.
5. Se instala el ánodo de titanio recubierto en una celda con cátodo de mercurio para electrolizar salmuera de sodio, como reemplazo de un ánodo de grafito y, después de trabajar satisfactoriamente durante 6 meses con una corriente anódica de hasta 900 A, no se observa desgaste aparente ni declinación del rendimiento.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 3

- Como en el ejemplo 2 se recubre un ánodo de enrejado de titanio de un area proyectada de 0,1 m², con la excepción de que la composición de pintura que se utiliza para las 6 primeras capas consiste en 55 g de triolo-
- 30.

400915

- 9 -



- ruro de rutenio y 101 g de orto-titanato de tetrabutilo normal en 300 g de pentanol normal. Después de secarla y hornearla, esta composición produce una subcapa sobre el enrejado de titanio que tiene una composición de 55 %
5. de RuO_2 /45 % de TiO_2 , en peso. Como en el ejemplo 2 se deposita la capa externa que consiste solamente en bióxido de titanio. Se hace trabajar también este ánodo en una celda con cátodo de mercurio para electrolizar salmuera de cloruro de sodio, y tampoco muestra señales de
10. desgaste ni declinación del rendimiento después de 6 meses de uso con una corriente anódica de hasta 900 A.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita, recaerá sobre las siguientes:

- N O T A -

15. 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
20. se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Inglaterra, con fecha 18 de marzo de 1971, bajo el número 7211/71, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la
25. esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ELECTRODOS UTILES PARA PROCESOS ELECTROQUIMICOS; caracterizándose por lo siguiente:
30. *MGE* 1ª.- Procedimiento para la producción de electro-



- dos útiles para procesos electroquímicos, caracterizado porque comprende las etapas de (1) aplicar, sobre un miembro de soporte hecho con un metal filmógeno o una aleación filmógena, por lo menos un recubrimiento de una
5. composición que comprende un compuesto térmicamente descomponible de por lo menos un metal del grupo del platino y un órgano-compuesto térmicamente descomponible de un metal filmógeno en un vehículo líquido orgánico; secar cada recubrimiento por evaporación del vehículo líquido
10. y calentar entonces cada recubrimiento en una atmósfera oxidante a una temperatura de por lo menos 350°C, para convertir los compuestos de los metales del grupo del platino y el metal filmógeno a óxidos de estos metales; y (2) aplicar sobre la capa de óxidos mixtos, así producida sobre el miembro de soporte, por lo menos un recubrimiento de un órgano-compuesto térmicamente descomponible de un metal filmógeno en un vehículo líquido orgánico; secar cada recubrimiento por evaporación del vehículo líquido; y calentar entonces cada recubrimiento en una
15. atmósfera oxidante para convertir el órgano-compuesto del metal filmógeno al óxido del metal.

25. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho miembro de soporte está hecho con titanio o una aleación de titanio que tiene propiedades de polarización anódica que son similares a las del titanio.

30. 3ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en la etapa (1), dicha composición comprende un agente reductor.

- 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivin

400915



- 11 -

dicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la etapa (1) el compuesto térmicamente descomponible, de por lo menos un metal del grupo del platino, es tricloruro de rutenio.

5. 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en la etapa (1), la temperatura a la cual se calienta cada recubrimiento en una atmósfera oxidante, está comprendida en la gama de 400 a 550°C.

10. 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en la etapa (1) la cantidad aplicada de recubrimientos de dicha composición, secados y calentados sobre el miembro de soporte, es suficiente para acumular una capa de óxidos mixtos que alcanza de 10 a 15 g/m² de la superficie recubierta del miembro de soporte.

15. 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en la etapa (1) el órgano-compuesto térmicamente descomponible, de un metal filmógeno, es un titanato de alquilo o un halotitanato de alquilo en que el halógeno es cloro, bromo o fluor.

20. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque los grupos alquilo de dicho titanato de alquilo o halotitanato de alquilo contienen 2 a 4 átomos de carbono cada uno.

25. 9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque las proporciones de los compuestos de metal del grupo de platino y compuesto de metal filmógeno en dicha composición en la etapa (1) se eligen de tal manera que en la relación entre óxidos de metal del grupo del platino y óxido de metal fil-

30. *mce*



mógeno en dicha capa de óxidos mixtos producida en la etapa (1) no es menor de 1:1 pero es menor de 2:1, en peso.

5. 10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la cantidad total de recubrimiento que se aplica sobre dicha capa de óxidos mixtos es suficiente para producir en la etapa (2) una capa de óxido de metal filmógeno que alcanza de 2 a 10 g/m² de la superficie recubierta.
10. 11ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque en la etapa (2) el órgano-compuesto térmicamente descomponible, de un metal filmógeno, es un titanato de alquilo o un halo titanato de alquilo en que el halógeno es cloro, bromo o fluor.
15. 12ª.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque los grupos alquilo de dicho titanato de alquilo o halotitanato de alquilo contienen 2 a 4 átomos de carbono cada uno.
20. 13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 y 12, caracterizado porque en la etapa (2) se seca cada recubrimiento entre 100 y 200°C en una atmósfera oxidante.
25. 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque en la etapa (2) se calienta cada recubrimiento, después de secarlo, entre 350 y 550°C en una atmósfera oxidante.

CE

400915



- 13 -

15ª.- Procedimiento para la producción de electrodos útiles para procesos electroquímicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

10 MAYO 1972

Madrid

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GÓMEZ ACEBO Y MODER
C/ Alameda de Guzmán, 10

m/c