

401080

PATENTE DE INVENCIÓN

=====

Cas ICI 71/3 -

ICI Case MD 23 714

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

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ELECTRODOS
UTILES EN PROCESOS ELECTROQUIMICOS".

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

Int. Cl.: <u>B01K 1/025B</u>

La presente invención se relaciona con un procedimiento para fabricar electrodos útiles en procesos electroquímicos. Más particularmente, se relaciona con un procedimiento para fabricar electrodos del tipo en el que un revesti-



miento electroquímicamente activo se deposita sobre un miembro soporte fabricado a partir de un metal resistente a la corrosión.

En la patente británica Nr.

5. 1.244.650, se ha propuesto el empleo, como electrodo, en procesos electroquímicos, de una estructura en la cual un revestimiento electroquímicamente activo, consistente en una cantidad menor de un óxido de un metal del grupo del platino y una cantidad mayor de los óxidos de uno o más de los elementos estaño, antimonio y germanio, se deposita sobre un soporte fabricado a partir de un metal formador de película, por ejemplo, titanio. La presente invención proporciona un electrodo mejorado del tipo de
10. metal formador de película revestido, en el que el revestimiento comprende un óxido de un metal del grupo del platino y óxido de uno o más de los elementos estaño, antimonio y germanio, como se define en el siguiente párrafo.
15. De acuerdo con la presente invención, se proporciona un electrodo útil en procesos electroquímicos que comprende un miembro soporte fabricado a partir de un metal o aleación, formador de película, y un revestimiento sobre dicho
20. soporte que consiste en una mezcla de los siguientes 3 componentes: (a) dióxido de rutenio, (b) dióxido de titanio y (c) uno o más de los compuestos: dióxido de estaño, dióxido de germanio y óxidos de antimonio siendo la cantidad del componente (a) en dicha mezcla no inferior al 1 % en peso, la cantidad del com-
25. 30.

401080

- 3 -



ponente (b) no superior al 50 % en peso, la cantidad del componente (c) del orden de 1 a 80 % en peso y siendo la relación de componente (a) a componente (b) inferior a 2 : 1.

5. Por el término metal o aleación formador de película se quiere dar a entender titanio, zirconio, niobio, tántalo o tungsteno o una aleación basada en uno de estos metales y que tiene unas propiedades de polarización anódica similares a las propiedades del metal comercialmente puro.
10. El metal preferido para la construcción del miembro soporte es el titanio o una aleación de titanio que tiene propiedades de polarización anódica similares a las del titanio.
15. Los electrodos según la invención son muy útiles como ánodos en células para la electrólisis de soluciones de cloruros de metales alcalinos, en especial para células que tienen cátodos de mercurio fluyente, a causa de que el revestimiento electroódico posee una excelente adhesión al soporte de metal formador de película, tiene un sobrepotencial apropiadamente bajo para la liberación de cloro y tiene una elevada resistencia al daño por el contacto accidental con la amalgama del cátodo, tal como puede ocurrir incluso durante la operación normal de las células de cátodo de mercurio.
20. El electrodo puede emplearse también en otros procesos electroquímicos, incluyendo otros procesos electrolíticos, electrocatálisis, tal como, por ejemplo, en células de combustible, electrosíntesis y pro-
- 25.
- 30.



tección catódica.

- Los electrodos preferidos dentro del alcance de la invención para utilizarse como ánodos en la electrólisis de soluciones de cloruros de metales alcalinos, comprenden un miembro soporte de titanio o aleación de titanio que lleva un revestimiento consistente en 20 - 50 % en peso de dióxido de rutenio, 40 - 50 % en peso de dióxido de titanio y 5 - 25 % en peso de dióxido de estaño.
- 5.
10. Los electrodos según la invención, se fabrican convenientemente mediante la aplicación a un miembro soporte fabricado a partir de un metal o aleación, formador de película, de un revestimiento de una composición de pintura que comprende un compuesto térmicamente descomponible de rutenio, un órgano-compuesto térmicamente descomponible de titanio y como mínimo un compuesto seleccionado entre los organocompuestos térmicamente descomponibles y compuestos inorgánicos térmicamente oxidables de estaño, germanio y antimonio en un vehículo líquido orgánico, tras lo cual se seca el revestimiento mediante evaporación del vehículo líquido y se calienta entonces el miembro soporte revestido en una atmosfera oxidante, por ejemplo, aire
- 15.
20. a una temperatura de por lo menos 350°C, con preferencia del orden de 400 a 550°C, para convertir los citados compuestos de rutenio, titanio, estaño, germanio y antimonio en óxidos de estos elementos. A continuación, pueden aplicarse capas adicionales de
- 25.
30. la composición de pintura al miembro soporte revesti-

401080

22 MAR 1972



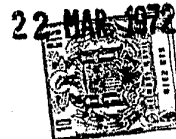
- 5 -

do, secándose y calentándose de la misma forma para incrementar el espesor de la capa de óxido mezclado en cualquier grado deseado.

5. Una composición de pintura preferida consiste en compuestos de rutenio, titanio, y estaño en un vehículo líquido orgánico.

10. El espesor del revestimiento acabado no es de ningún modo crítico y se elegirá generalmente con respecto al desgaste al que ha de estar sometido el electrodo durante su empleo en la célula electroquímica, el cual estará asimismo relacionado inter alia con la densidad de corriente en la cual operará dicho electrodo. Para electrodos que han de emplearse como ánodos en la electrólisis de soluciones de cloruros de metales alcalinos, por ejemplo, es normalmente adecuado un espesor que corresponde a un peso de revestimiento acabado de 5 a 40 g/m² de la superficie revestida del miembro soporte.
15. Sin embargo, pueden emplearse, si se desea, revestimientos más espesos o más delgados.
- 20.

25. En las composiciones de pintura empleadas para depositar los revestimientos electrónicos de acuerdo con el párrafo anterior, el compuesto de rutenio térmicamente descomponible puede ser convenientemente tricloruro de rutenio o un resinato de rutenio. Los órgano-compuestos de titanio térmicamente descomponibles, adecuados, son los alcóxidos de titanio, alcoxi-haluros de titanio en los cuales el halógeno es cloro, bromo o fluor y resinosos de titanio. Los compuestos de titanio preferidos
- 30.



- son los alcóxidos y los citados alcoxi-haluros, alternativamente conocidos como titanatos de alquilo y halotitanatos de alquilo. Más preferidos son los titanatos y halotitanatos de alquilo en los cuales
5. el grupo alquilo contiene de 2 a 4 átomos de carbono. Los órgano-compuestos térmicamente descomponibles de estaño, germanio y antimonio, adecuados, son los alcóxidos y alcoxi-haluros de estos elementos. Alternativamente, pueden emplearse los haluros inorgánicos térmicamente oxidables, en especial los cloruros de estos elementos, El vehículo líquido orgánico es adecuadamente un alcohol inferior o una mezcla de alcoholes inferiores, en particular aquellos que contienen de 3 a 6 átomos de carbono por molécula.
- 10.
- 15.

La invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos:

EJEMPLO 1

20. Una tira de titanio de 35 cm de longitud y una sección transversal de 6 mm x 1 mm, se ataca químicamente con una solución de ácido oxálico, se lava y se seca. Se prepara una composición de pintura disolviendo 3,9 g de tricloruro de rutenio parcialmente hidratado y 9,6 g de ortotitanato de tetrabutilo en 19,5 g de n-pentanol y añadiendo 5 g
25. de una solución preparada disolviendo 20,8 g de cloruro estánnico en 60 g de n-pentanol. Se aplican 9 capas de esta pintura a la tira de titanio, secándose

401080

- 7 -



5. cada capa a 180°C y fogueándose entonces mediante calentamiento en aire, durante 15 minutos, a 450°C con lo cual se proporciona un revestimiento acabado que asciende a 20 g/m² de la superficie de titanio revestida y consistente en 40 % en peso de dióxido de rutenio, 45 % en peso de dióxido de titanio y 15 % en peso de dióxido de estaño.

10. Se cortan diversas muestras de la tira revestida y se utilizan como ánodos en la producción de cloro en salmuera de cloruro sódico, conteniendo 21,5 % de cloruro sódico a pH 2 - 3 y una temperatura de 65°C. Las muestras se hicieron operar con un bajo sobrepotencial (50 a 70 mv con una densidad de corriente de 8 KA/m²) y mostraron
15. una buena resistencia al daño cuando se pusieron en contacto con la amalgama de cátodo de una célula de mercurio que electrolizaba salmuera de cloruro sódico.

EJEMPLO 2

20. Un ánodo cuya superficie de trabajo tiene la forma de una rejilla fabricada a partir de tiras de titanio y que tiene un área proyectada de 0,1 m², se ataca químicamente con una solución de ácido oxálico, durante 16 horas, se lava y
25. se seca. La rejilla anódica se pulveriza entonces con una composición de pintura consistente en 55 g de tricloruro de rutenio, 136 g de ortotitanato de tetra-n-butilo y 29,5 g de octoato estannoso en 264 g

- de n-pentanol. La capa de pintura se seca en un horno a 180°C durante 15 minutos y se foguea entonces mediante calentamiento en aire en un horno a 450°C durante 20 minutos, para producir un revestimiento
5. cuya composición es 40 % RuO_2 /45 % TiO_2 /15 % SnO_2 en peso sobre la superficie de titanio. A continuación, se pulverizan sobre el ánodo 7 capas más de la misma composición de pintura secándose y fogueándose cada capa en la forma descrita para la primera capa,
10. para dar una carga total de óxido mixto sobre la rejilla de titanio que asciende a 32 g/m^2 de área proyectada.

- El ánodo de titanio revestido se instala en una célula de cátodo de mercurio para
15. la electrólisis de salmuera de cloruro sódico y, después de operar satisfactoriamente durante 6 meses con una densidad de corriente de hasta 900 amperios, no se observó ningún desgaste aparente o ninguna disminución del comportamiento.

20.

EJEMPLO 3

- Se reviste como en el ejemplo 2 un ánodo de rejilla de titanio de $0,1 \text{ m}^2$ de área proyectada, excepto que la composición de pintura consiste en 62,5 g de tricloruro de rutenio, 136 g
25. de orto titanato de tetra-n-butilo y 20,1 g de octoato estannoso en 266 g de n-pentanol. Esta composición, después de secar y foguear, produce un revestimiento cuya composición es 45 % RuO_2 /45 % TiO_2 /

401080

22 MAR. 1972



- 9 -

- 10 % SnO_2 y las 8 capas de pintura proporcionan una capa total de óxidos mixtos sobre la rejilla de titanio, que asciende a 32 g/m^2 de área proyectada. Este ánodo se hizo funcionar en una célula de cátodo de mercurio para la electrólisis de salmuera de cloruro sódico y no mostró ningún signo de desgaste o disminución de comportamiento, después de una utilización de 6 meses con una densidad de corriente anódica de hasta 900 amperios.

10.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la forma 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 Inglaterra el 22 de marzo de 1971, con el Nr. 7467/71, 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 una Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ELECTRODOS UTILES EN PROCESOS ELECTROQUIMICOS, caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la fabricación de electrodos útiles en procesos electroquí-

ME



- nicos, caracterizado porque comprende aplicar sobre un miembro soporte, fabricado a partir de un metal o aleación formadora de película, un revestimiento de una composición consistente en un compuesto de
5. rutenio térmicamente descomponible, un órgano-compuesto de titanio térmicamente descomponible y como mínimo un compuesto seleccionado entre órganos-compuestos térmicamente descomponibles y compuestos inorgánicos térmicamente oxidables de estaño, germanio y antimonio, en un vehículo líquido orgánico;
10. secar el revestimiento; y calentar entonces el miembro soporte revestido en una atmósfera oxidante a una temperatura de por lo menos 350°C para convertir los citados compuestos de rutenio, titanio, estaño, germanio y antimonio en óxidos de estos elementos.
- 15.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el citado miembro soporte se fabrica a partir de titanio o una
20. aleación de titanio que tiene propiedades de polarización anódica similares a las del titanio.

- 3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la secuencia de aplicar y secar dicho revestimiento y calentar entonces el miembro soporte revestido, se repite por lo menos una vez para formar una
25. capa más espesa de los citados óxidos.

- 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cantidad total de dicho revestimiento,
30. *mCe*

401080



- 11 -

que se aplica sobre el miembro soporte, es suficiente para producir una capa de dichos óxidos que ascienda a 5 - 40 g/m² de la superficie revestida del miembro soporte.

5. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque cada revestimiento, se calienta, después de secar, en una atmósfera oxidante a una temperatura del orden de 400 a 550°C.
10. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha composición consiste en compuestos de rutenio, titanio y estaño en un vehículo líquido orgánico.
15. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque las proporciones de los compuestos de rutenio, titanio y estaño en dicha composición se eligen de forma que, después de secar y calentar el revestimiento en una atmósfera oxidante, los óxidos producidos se encuentran en cantidades de 20 a 50 % de dióxido de rutenio, 40 a 50 % de dióxido de titanio y 5 a 25 % de óxido de estaño, en una base en peso con respecto al revestimiento convertido.
20. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el órgano-compuesto de titanio térmicamente descomponible es un titanato de alquilo o un halotitanato de alquilo en el que el halógeno es cloro, bromo o fluor.
30. *ME*

401080

- 12 -



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

5.

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

Esta Memoria consta de 12 hojas

10.

escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

22 MAR. 1972

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

GOMEZ ACEBO Y MOUNT
Firmado: F. Hernández Ruiz

ate