

403379

14 JUL.



P.- 51.096

DCR-B-MDL/AMD S.71/27c

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.²: <u>B01K</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE.

sociedad anónima belga

establecida en rue du Prince Albert 33, B-1050, Bruselas,
Bélgica

por: "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN ELECTRODO"
(Clase Internacional B01k)

=====

6.7.72.

403379



La invención concierne a electrodos para procedimientos electroquímicos, compuestos de un sustrato metálico relativamente inerte hecho, al menos superficialmente, de titanio o de aleación de titanio y que incluye eventualmente un núcleo más conductor, por ejemplo de cobre, hierro, aluminio o de aleación de estos metales, y de un revestimiento protector con propiedades electrocatalíticas que contiene al menos un metal noble y/o su óxido.

Los electrodos conformes a la presente invención pueden ser utilizados en procedimientos electroquímicos diversos, tales como la protección catódica, la desalación o la depuración del agua, la electrolisis del agua o del ácido clorhídrico, la producción de corriente en una pila de combustible, la reducción o la oxidación de compuestos orgánicos o la fabricación electrolítica de persales, pero son muy convenientes en particular como ánodos en la electrolisis de disoluciones acuosas de halogenuros de metales alcalinos, especialmente de cloruro sódico, tanto en cuba de diafragma como en cuba de mercurio, en donde catalizan la descarga de los iones cloro que se efectúa bajo una sobretensión notablemente baja y prácticamente constante a lo largo de toda la vida o duración en servicio del electrodo. En las condiciones reinantes en la cuba, el desgaste de tales ánodos es insignifi-

25
6.7.72.

403379



cante, lo que les asegura una duración prácticamente ilimitada y les dispensa de las operaciones laboriosas de apertura de la cuba y de renovación de los electrodos.

5 Aunque es notablemente resistente al ataque electroquímico por buen número de medios corrosivos, el substrato de titanio puro o aleado no es, sin embargo, totalmente inerte, en particular cuando se utiliza como soporte de ánodo en la electrolisis de disoluciones acuosas de cloruros de metales alcalinos, donde no escapa generalmente a una lenta corrosión subyacente por la salmuera clorada que se infiltra por los defectos, poros o fisuras, presentes en los revestimientos convencionales, lo que, a la larga, causa inexorablemente el desprendimiento del revestimiento de su substrato por desescamado local
10 que aumenta apreciablemente la sobretensión durante el desprendimiento del cloro y reduce de este modo la duración de vida eficaz del electrodo, el cual, tarde o temprano, deberá ser reemplazado.
15

20 La invención tiene por objeto acrecentar considerablemente la resistencia al ataque electrolítico, en particular por la salmuera clorada, del substrato de titanio puro o aleado de un electrodo. Igualmente, tiene por objeto producir en la superficie de este substrato un revestimiento protector y electrocatalítico sensiblemente exento de defectos, poros o grietas, que se adhiera per-
25
6.7.72.



7-11-72

5 defectamente al substrato. Asimismo tiene por objeto producir un electrodo de larga duración y gran estabilidad en el transcurso del tiempo, que presente propiedades electrocatalíticas notables, en particular en la electrolisis de salmueras. Finalmente, tiene por objeto describir un procedimiento que permita la producción de un electrodo semejante.

10 La presente invención concierne a una composición de revestimiento destinada a ser aplicada sobre un substrato conductor y relativamente inerte hecho, al menos superficialmente, de titanio o una aleación de tita-
15 nio, con miras a fabricar un electrodo para procedimientos electroquímicos, conteniendo esencialmente dicha composición compuestos, susceptibles de descomposición térmica, de iridio y de al menos un metal no noble seleccionado en
entre el litio, el boro, el berilio, el magnesio, el galio y el germanio en un vehículo líquido, y estando comprende
da la proporción atómica de iridio/metal no noble entre 1/4 y 8/1.

20 La invención concierne igualmente a un electrodo para procedimientos electroquímicos obtenido con la ayuda de la composición antes mencionada, así como a un procedimiento para fabricar tal electrodo.

25 La sociedad solicitante ha comprobado en particular que tales electrodos poseen una mejorada resis-
6:7:72.

403379



tencia a la corrosión por el cloro naciente, que tienen una sobretensión débil para la liberación del cloro y que, utilizados como ánodos en las cubas de cátodo de mercurio que producen cloro por electrolisis de disoluciones de cloro de metal alcalino, presentan una excelente resistencia al deterioro por contacto con el cátodo de mercurio.

Comparados con electrodos obtenidos por la misma técnica, pero a partir de una composición de revestimiento a base de titanio y rutenio, los electrodos conformes a la invención presentan un estado de superficie enteramente diferente: su revestimiento es liso y homogéneo, y practicamente exento de irregularidades locales, de grietas, huecos u otros defectos presentados por los primeros, como se puede demostrar de manera convincente por medio de fotografías realizadas con el microscopio electrónico de exploración.

Por más que las técnicas de análisis utilizadas no hayan permitido poner en evidencia la presencia del litio y del boro en el revestimiento final después del tratamiento térmico, no es por ello menos manifiesto que, a causa de su presencia junto al iridio en la composición de revestimiento aplicada sobre el substrato, ellos ejercen una acción acentuada sobre la estructura final del depósito y sobre la duración de vida eficaz de los electrodos provistos de tales revestimientos cuando se utilizan

25
6.7.72.

10559



como ánodos en la electrolisis de salmuera.

Investigaciones con miras a estudiar la in
fluencia del litio sobre la estructura y las propiedades
electroquímicas de revestimientos constituidos por otros
5 metales del grupo del platino han llevado a la Sociedad
Solicitante a la comprobación sorprendente de que solo
los revestimientos que contienen iridio o sus óxidos es-
tán influidos substancialmente por la presencia de litio
en la composición.

10 En la presente solicitud de patente, se
entiende por "aleación de titanio" una aleación constituí-
da esencialmente por titanio y que presenta, en el elec-
trolito en donde debe ser utilizado el electrodo, propie-
dades de polarización anódicas comparables a las del me-
15 tal puro, por ejemplo, aleaciones de titanio-zirconio que
contienen hasta 14% de zirconio, aleaciones de titanio-me-
tal noble que contienen hasta 5% de un metal noble tal co-
mo el platino, el rodio, el paladio o el iridio, y alea-
ciones de titanio-niobio o titanio-tántalio que contienen
20 hasta 10% de niobio o de tántalio.

Por "compuesto de iridio susceptible de
descomposición térmica" se entiende todo compuesto de iri-
dio que se descompone en el metal y/o en el óxido en las
condiciones de dicho tratamiento térmico, especialmente
25 los cloruro, bromuro, yoduro, resinatos y sulfo-resinatos
6.7.72.

403379



de iridio y de iridio-carbonilo.

5 Por "metal no noble" se entiende exclusivamente uno por lo menos de los metales Li, B, Mg, Ga y Ge. Aunque los otros elementos no nobles de radio iónico inferior a $0,63 \text{ \AA}$ puedan a priori convenir desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión por el cloro naciente, sin embargo proporcionan al revestimiento una sobretensión demasiado elevada para uso industrial. Los elementos no nobles de radio iónico superior a $0,63 \text{ \AA}$ dan lugar ora a sobretensiones demasiado elevadas, ora a consumos de revestimiento por tonelada de cloro producido mucho más elevados, en todo caso superiores a 50 mg/t de Cl_2 .

15 Por "compuesto susceptible de descomposición térmica de metal no noble" se entiende todo compuesto de uno de estos metales que se pueda descomponer en óxido en las condiciones del tratamiento térmico impuesto después de la aplicación de la composición de revestimiento sobre el sustrato, especialmente el acetato, el citrato, 20 el formiato, el oxalato, el bromuro, el carbonato, el nitrato, el clorato, el permanganato y el wolframato o una grasa que contenga estos metales.

25 Por "vehículo líquido" se entiende todo medio líquido que permite formar una disolución y/o una susensión o dispersión relativamente estable de los compuesg
6.7.72.

403379



5 tos, susceptibles de descomposición térmica, de iridio y de metal no noble y que presenta un poder humectante y una viscosidad compatibles con la técnica utilizada para el recubrimiento del sustrato, particularmente los alcoholes amílico, butílico o isopropílico, el ácido clorhídrico diluído, el carbonato de propileno, la dimetilformamida y el dimetilsulfóxido, solos o en mezclas. Para el litio, se ha comprobado que el alcohol amílico es muy favorable.

10 La proporción atómica de iridio/metal no noble debe estar comprendida entre $1/4$ y $8/1$ en la composición de revestimiento. Si esta proporción es inferior a $1/4$, se obtiene, después del tratamiento térmico, revestimientos de electrodos cuyas propiedades electrocatalíticas se degradan en el transcurso del tiempo, en particular en la electrolisis de salmueras; si sobrepasa de $8/1$, se obtienen revestimientos menos lisos que presentan irregularidades o grietas, y la protección del sustrato se vuelve aleatoria. Las proporciones atómicas de iridio/metal no noble más favorables se sitúan entre $1/1$ y $5/1$ para el litio, por encima de $1/1$ para el boro, el magnesio y el galio, y por encima de $0,5$ para el berilio.

25 En general, se aplica la composición de revestimiento sobre un sustrato que ha sido sometido previamente a una limpieza química. El sustrato se
6.7.72.



14 JUL

desengrasa en lo necesario; después se desoxida o decapa por cualquier método conocido, tal como una electrolisis o una inmersión en un baño de sales fundidas o en una disolución de álcali o de ácido orgánico o inorgánico, pero se prefiere generalmente la inmersión en una disolución acuosa de ácido oxálico o de ácido clorhídrico. Eventualmente, antes de la aplicación de la composición, se puede someter además el sustrato así desoxidado a un tratamiento oxidante con el objeto de formar una delgada capa superficial de óxido de titanio que favorece la fijación.

10 La aplicación de la composición de revestimiento sobre el sustrato puede hacerse por cualquier técnica adecuada, tal como mediante aplicación con cepillo, con brocha, por aspersión, por pulverización o por inmersión. Después de evaporación del vehículo líquido de la
15 composición, el sustrato así revestido se somete a un tratamiento térmico en atmósfera oxidante, preferentemente en aire, entre 350 y 800°C, a fin de descomponer los compuestos de iridio y de metal no noble. En estas condiciones, una parte importante de iridio se encuentra en el
20 revestimiento electrocatalítico en estado de óxido. La duración del tratamiento térmico es función de la temperatura elegida. Para evitar una reacción inoportuna entre el sustrato y su revestimiento o el oxígeno del aire, a una temperatura de 500°C, se limitará, por ejemplo, ventajosamente la duración de calentamiento a 15 minutos; por el

25
6.7.72.

403379

14 JUN



contrario, a una temperatura de 800°C, el tratamiento térmico será netamente más breve y no excederá de unas decenas de segundos.

5 Si se comprueba que ello es necesario, se pueden repetir las etapas de recubrimiento y de secado a fin de obtener el espesor de revestimiento deseado después del tratamiento térmico. En este caso, éste puede efectuarse en una sola etapa después de la aplicación y del secado de la última capa de composición, o bien, en particular cuando las capas sucesivas son relativamente gruesas, se puede efectuar directamente sobre cada capa después del secado de ésta y antes de la aplicación de la capa siguiente, o también después de la aplicación y secado de 2 ó 3 capas. En el caso de un tratamiento térmico de descomposición en varias etapas, se sacará ventaja del hecho de aumentar progresivamente la temperatura del tratamiento de etapa en etapa.

15 Si se desea, el electrodo así obtenido, compuesto por el substrato de titanio o aleación y por su revestimiento protector y electrocatalítico, puede activarse aun más, particularmente para el desprendimiento de cloro, por formación ulterior de una capa externa de materia activa que comprende al menos un metal noble en estado elemental o en combinación, seleccionado(s) entre el platino, el paladio, el rutenio, el rodio, el osmio y

20

25

6.7.72.

403379



el iridio. Esta capa externa de materia activa puede prepararse mediante cualquier técnica apropiada, tal como la descrita en la Patente Belga 760 507 a nombre de la sociedad solicitante; ella puede contener compuestos cualesquiera de metales nobles aptos para mejorar las propiedades electrocatalíticas del electrodo, particularmente los reivindicados en dos Patentes Luxemburguesas presentadas el 29 - 7 - 1970 con los números 61 433 y 61 436, respectivamente, a nombre de la sociedad solicitante.

En una forma preferida de la invención, el substrato es de titanio y la composición de revestimiento consiste en una disolución homogénea de compuestos solubles de iridio y de metal no noble que se aplica en varias capas sobre un substrato de titanio con tratamientos térmicos intermedios a temperatura creciente, a fin de obtener un peso final de revestimiento de 2 a 6 gramos por metro cuadrado de superficie cubierta, después de un tratamiento térmico final prolongado.

En los ejemplos que siguen, los cuales se dan únicamente a título de ilustración o de referencia y no pueden ser considerados como restrictivos, los electrodos obtenidos por recubrimiento de plaquitas de titanio mediante una composición de iridio-metal no noble han sido utilizados tal como están, sin capa suplementaria de activación, como ánodos para la electrolisis de salmuera en

25
6.7.72.

403379



una cuba de cátodo de mercurio en donde ellos han presentado sobretensiones durante el desprendimiento del cloro del orden de 300 mV, en cualquier caso inferiores a 500 mV, bajo una densidad de corriente anódica de 10 kA/m².

5 En todos los casos, los revestimientos sometidos al ensayo del arranque por cinta adhesiva han mostrado una buena adherencia al substrato.

10 En cada ejemplo, se ha expresado el consumo de metal noble de manera convencional por la proporción del peso de revestimiento total en g/m² de superficie anódica activa al peso de cloro producido en t Cl₂/m² de esta misma superficie anódica activa. Se estima que un consumo convencional del orden de 60, y preferentemente inferior a 50 mg/t Cl₂ es aceptable industrialmente. Como se trata de un límite superior, el consumo real de metal noble (iridio) es siempre inferior al consumo convencional indicado anteriormente.

15 El ensayo para cada ánodo se detiene tan pronto como la densidad de corriente cae a menos de 50% de su valor inicial.

20 Las composiciones dadas a continuación, a título de ejemplo, no contienen más que un metal noble seleccionado entre Li, B, Be, Mg, Ga y Ge, pero es evidente que la invención se aplica también a las composiciones que contienen más de uno de estos metales.

25
6.7.72.



Ejemplo 1

Se ha preparado una disolución de 0,1 at-g de Li/l (disolución A) disolviendo nitrato de litio en di metilformamida.

5 Asimismo, se ha preparado separadamente una disolución de 0,1 at-g de Ir/l (disolución B) disolviendo ácido hexacloroirídico en el mismo disolvente.

 Se han mezclado estas dos disoluciones en la proporción requerida para obtener una composición de revestimiento que contenía 1 at-g de Ir por 2 at-g de Li.

10 Se han colocado sobre una placa de calefacción llevada a 70-80°C plaquitas de titanio previamente desoxidadas durante 5 horas a 80°C en una disolución acuosa de ácido oxálico al 10%. Se han aplicado con un pincel sobre estas plaquitas 5 capas de la composición preparada, sometiendo luego a cada una de ellas, después de la evaporación del disolvente sobre la placa de calefacción, a un tratamiento térmico durante 15 minutos al aire a temperaturas respectivas de 350, 375, 400, 425 y 450°C.

15 Finalmente, se han sometido las plaquitas a un tratamiento térmico final durante 5 horas a 475°C en presencia de aire, y después se han dejado enfriar al aire.

20 La cantidad de materia así depositada era de 4,8 g/m².

25
6.7.72.

403379



Las plaquitas de titanio así revestidas han sido sometidas, en calidad de ánodos, a un ensayo de consumo de revestimiento en una cuba de cátodo móvil de mercurio para la electrolisis de una salmuera saturada con cloruro sódico y con cloro, entre 80 y 85°C, bajo una diferencia de potencial ánodo-cátodo mantenida constante.

En estas condiciones, las plaquitas ensayadas han producido 110 y 128 toneladas de cloro por m² de superficie anódica activa, después de 200 y 255 días de funcionamiento ininterrumpido bajo una densidad de corriente anódica media de unos 18 kA/m². El consumo de iridio es inferior a 38 mg por tonelada de cloro producido.

Ejemplo 2

Mezclando en la proporción requerida las disoluciones A y B del Ejemplo 1, se ha obtenido una composición de revestimiento que contenía 2 at-g de Ir por 1 at-g de Li, la cual se ha aplicado sobre plaquitas de titanio en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Los tratamientos térmicos han sido igualmente realizados de la misma manera.

La cantidad de materia así depositada era de 4,8 g/m².

Sometidas al ensayo de consumo de revestimiento, siempre en las mismas condiciones que en el Ejemplo 6.7.72.

4033791



1, las plaquitas así revestidas han producido 119 y
171 toneladas de cloro por m^2 de superficie anódica acti-
va, después de 200 y 300 días de funcionamiento ininte-
rrumpido bajo una densidad de corriente anódica media de
5 unos $20 \text{ kA}/m^2$. El consumo de iridio es inferior a 28 mg
por tonelada de cloro producido.

Ejemplo 3

Mezclando en la proporción requerida las
disoluciones A y B del Ejemplo 1, se ha obtenido una com-
10 posición de revestimiento que contenía 2 at-g de Ir por
1 at-g de Li, la cual se ha aplicado sobre plaquitas de
titanio en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.
Los tratamientos térmicos han sido igualmente realizados
de la misma manera.

15 La cantidad de materia así depositada era
de $4,7 \text{ g}/m^2$.

Sometidas al ensayo de consumo de revesti-
miento, siempre en las mismas condiciones que en el Ejem-
plo 1, las plaquitas así revestidas han producido 78 y
20 138 toneladas de cloro por m^2 de superficie anódica acti-
va, después de 112 y 230 días de funcionamiento ininterrum-
pido bajo una densidad de corriente anódica media de unos
 $22 \text{ kA}/m^2$. El consumo de iridio es inferior a 34 mg por to-
nelada de cloro producido.

6.7.72.



703379

Ejemplo 4

Mezclando en la proporción requerida las disoluciones A y B del Ejemplo 1, se ha obtenido una composición de revestimiento que contenía 3 at-g de Ir por 2 at-g de Li, la cual se ha aplicado sobre plaquitas de Ti en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Los tratamientos térmicos han sido igualmente realizados de la misma manera.

La cantidad de materia así depositada era de 3,7 g/m².

Sometidas al ensayo de consumo de revestimiento, siempre en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, las plaquitas así revestidas han producido 68 y 90 toneladas de cloro por m² de superficie anódica activa, después de 112 y 176 días de funcionamiento ininterrumpido bajo una densidad de corriente anódica media de unos 21 kA/m². El consumo de iridio es inferior a 41 mg por tonelada de cloro producido.

Ejemplo 5

Mezclando en la proporción requerida las disoluciones A y B del Ejemplo 1, se ha obtenido una composición de revestimiento que contenía 1 at-g de Ir por 1 at-g de Li, la cual se ha aplicado sobre plaquitas de Ti en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Los tratamientos térmicos han sido igualmente realizados de la

25
6.7.72.



205553

misma manera.

La cantidad de materia así depositada era de 3,4 g/m².

5 Sometidas al ensayo de consumo de revestimiento, siempre en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, las plaquitas así revestidas han producido 78 y 89 toneladas de cloro por m² de superficie anódica activa, después de 112 y 176 días de funcionamiento ininterrumpido bajo una densidad de corriente anódica media de unos
10 19 kA/m². El consumo de iridio es inferior a 38 mg por tonelada de cloro producido.

Ejemplo 6

Mezclando en la proporción requerida las disoluciones A y B del Ejemplo 1, se ha obtenido una composición de revestimiento que contenía 1 at-g de Ir por
15 2 at-g de Li, la cual se ha aplicado sobre plaquitas de Ti en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Los tratamientos térmicos han sido igualmente realizados de la misma manera.

20 La cantidad de materia así depositada era de 4,0 g/m².

Sometidas al ensayo de consumo de revestimiento, siempre en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, las plaquitas así revestidas han producido 53 y 63
25 toneladas de cloro por m² de superficie anódica activa,
6.7.72.

403379



después de 112 y 140 días de funcionamiento ininterrumpido bajo una densidad de corriente anódica media de unos 18 kA/m². El consumo de iridio es inferior a 63 mg por tonelada de cloro producido.

5

Ejemplo 7

Mezclando en la proporción requerida las disoluciones A y B del Ejemplo 1, se ha obtenido una composición de revestimiento que contenía 1 at-g de Ir por 2 at-g de Li, la cual se ha aplicado sobre plaquitas de Ti en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Los tratamientos térmicos han sido igualmente realizados de la misma manera.

10

La cantidad de materia así depositada era de 3,0 g/m².

15

Sometidas al ensayo de consumo de revestimiento, siempre en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, las plaquitas así revestidas han producido 44 y 65 toneladas de cloro por m² de superficie anódica activa, después de 84 y 150 días de funcionamiento ininterrumpido bajo una densidad de corriente anódica media de unos 18 kA/m². El consumo de iridio es inferior a 46 mg por tonelada de cloro producido.

20

Ejemplo 8

Mezclando en la proporción requerida las disoluciones A y B del Ejemplo 1, se ha obtenido una com-

25
6.7.72.



403379

posición de revestimiento que contenía 2 at-g de Ir por
1 at-g de Li, la cual se ha aplicado sobre plaquitas de
Ti en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Los tra-
tamientos térmicos han sido igualmente realizados de la
5 misma manera.

La cantidad de materia así depositada era
de 2,4 g/m².

Sometidas al ensayo de consumo de revesti-
miento, siempre en las mismas condiciones que en el Ejem-
10 plo 1, las plaquitas así revestidas han producido 54 y 75
toneladas de cloro por m² de superficie anódica activa,
después de 84 y 150 días de funcionamiento ininterrumpi-
do bajo una densidad de corriente anódica media de unos
21 kA/m². El consumo de iridio es inferior a 32 mg por
15 tonelada de cloro producido.

Ejemplo 9

Se ha preparado una disolución, de 0,1
at-g de Li/1 (disolución A) disolviendo nitrato de litio
en alcohol amílico.

20 Asimismo, se ha preparado separadamente
una disolución de 0,1 at-g de Ir/1 (disolución B) disol-
viendo ácido hexacloroirídico en el mismo disolvente.

Se han mezclado estas dos disoluciones en
la proporción requerida para obtener una composición de
25 revestimiento que contenía 3 at-g de Ir por 2 at-g de Li,
6.7.72.

403379



la cual se ha aplicado sobre plaquitas de Ti en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Los tratamientos térmicos han sido igualmente realizados de la misma manera.

5 La cantidad de materia así depositada era de 5,0 g/m².

Sometidas al ensayo de consumo de revestimiento, siempre en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, las plaquitas así revestidas han producido 29 y 233 toneladas de cloro por m² de superficie anódica activa, después de 45 y 390 días de funcionamiento ininterrumpido bajo una densidad de corriente anódica media de unos 22 kA/m². Hasta este momento no se ha alcanzado todavía el límite de utilización del electrodo y se continúa el ensayo de consumo, pero ya se puede desde ahora afirmar
15 que el consumo de iridio será inferior a 21 mg por tonelada de cloro producido.

Ejemplo 10

Mezclando en la proporción requerida las disoluciones A y B del Ejemplo 9, se ha obtenido una composición de revestimiento que contenía 2 at-g de Ir por
20 1 at-g de Li, la cual se ha aplicado sobre plaquitas de Ti en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Los tratamientos térmicos han sido igualmente realizados de la misma manera.

25 La cantidad de materia así depositada era
6.7.72.

103379



de 5,9 g/m².

Sometidas al ensayo de consumo de revestimiento, siempre en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, las plaquitas así revestidas han producido hasta este momento 28 y 221 toneladas de cloro por m² de superficie anódica activa, después de 45 y 390 días de funcionamiento ininterrumpido bajo una densidad de corriente anódica media de unos 21 kA/m². Hasta este momento no se ha alcanzado todavía el límite de utilización del electrodo y se continúa el ensayo de consumo, pero se puede desde ahora afirmar que el consumo de iridio será inferior a 27 mg por tonelada de cloro producido.

Ejemplo de referencia R 1

Por disolución de cloruro de rutenio en dimetilformamida, se ha preparado una disolución de 0,1 at-g de Ru/1 a la cual se ha añadido la proporción requerida de disolución A del Ejemplo 1 para obtener una composición de revestimiento que contenía 2 at-g de Ru por 1 at-g de Ir, que se ha aplicado sobre plaquitas de Ti en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Los tratamientos térmicos han sido igualmente realizados de la misma manera.

La cantidad de materia así depositada era de 4,7 g/m².

Sometidas al ensayo de consumo de revestimiento, siempre en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

25
6.7.72.



450379

5 plo 1, las plaquitas así revestidas han producido en este caso 23 toneladas de cloro por m² de superficie anódica activa, después de 45 días de funcionamiento ininterrumpido bajo una densidad de corriente anódica media de unos 18 kA/m². El consumo de rutenio es inferior a 155 mg por tonelada de cloro producido al cabo de 45 días, pero por haber caído demasiado rápidamente la densidad de corriente, este tipo de ánodo ha sido descartado.

Ejemplo de referencia R 2

10 Por disolución de ácido hexacloroplatínico en dimetilformamida, se ha preparado una disolución de 0,1 at-g de Pt/1 a la cual se ha añadido la proporción requerida de disolución A del Ejemplo 1 para obtener una composición de revestimiento que contenía 3 at-g de Pt
15 por 2 at-g de Li, que se ha aplicado sobre plaquitas de Ti en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Los tratamientos térmicos han sido igualmente realizados de la misma manera.

20 La cantidad de materia así depositada era de 3,0 g/m².

25 Sometidas al ensayo de consumo de revestimiento, siempre en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, las plaquitas así revestidas han presentado una densidad de corriente inestable que no ha cesado de crecer. Por haber descendido la densidad de corriente
6.7.72.

14 JUN 1972



por debajo de 50% de su valor inicial, el ensayo ha sido parado después de 5 días solamente de funcionamiento. En ese momento, la cantidad total de cloro producido en el transcurso de la vida activa del electrodo era de 2 toneladas por m² de superficie anódica activa, lo que da un consumo de metal noble de 1300 mg por tonelada de cloro producido, si se admite que el revestimiento está constituido exclusivamente por PtO₂.

Ejemplo de referencia R 3

Por disolución de hexacloropaladato amónico en dimetilformamida, se ha preparado una disolución de 0,1 at-g de Pd/1 a la cual se ha añadido la proporción requerida de disolución A del Ejemplo 1 para obtener una composición de revestimiento que contenía 3 at-g de Pd por 2 at-g de Li, la cual se ha aplicado sobre plaquitas de Ti en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Los tratamientos térmicos han sido igualmente realizados de la misma manera.

La cantidad de materia así depositada era de 2,7 g/m².

Sometidas al ensayo de consumo de revestimiento, siempre en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, las plaquitas así revestidas han presentado una densidad de corriente inestable que no ha cesado de crecer. Por haber descendido la densidad de corriente por 6.7.72.

403379



5 debajo de 50% de su valor inicial, el ensayo ha sido pa-
rado después de 5 días solamente de funcionamiento. En
ese momento, la cantidad total de cloro producido en el
transcurso de la vida activa del electrodo era de 1,9 to-
neladas por m² de superficie anódica activa, lo que da
un consumo de metal noble de 1200 mg por tonelada de clo-
ro producido, si se admite que el revestimiento está cons-
tituido exclusivamente por PdO.

10 Las características de los Ejemplos ilus-
trativos 1 a 10 y de los Ejemplos de referencia R 1, R 2
y R 3 están resumidas en la Tabla I siguiente.

6.7.72.

00379



TABLA I Ir/Li

Ejempl plo na	Proporción atómica en la composi- ción de re- vestimiento	Disol- vente utiliza- do	Peso de re- vesti- miento g/m ²	Densidad de co- rriente anódica, kA/m ²		Duración de funcionamien- to del ánodo, en días	Producción del ánodo en t de Cl ₂ /m ²	Metal noble con sumido (en mg/t de Cl ₂)
				inicial	última medición			
1	1 Ir/2 Li	DMF(1)	4,8	18	18	200	110	<43
2	2 Ir/1 Li	"	4,8	20	15	255	128,3	<38
3	2 Ir/1 Li	"	4,7	20	21	300	171	<40
4	3 Ir/2 Li	"	3,7	27	19	112	78	<28
5	1 Ir/1 Li	"	3,4	17	24	230	138	<60
6	1 Ir/2 Li	"	4,0	21	21	112	68	<34
7	1 Ir/2 Li	"	3,0	17	20	176	90	<54
8	2 Ir/2 Li	"	2,4	28	18	112	78	<41
9	3 Ir/2 Li	alcohol amílico	5,0	21	20	176	89	<44
10	2 Ir/1 Li	"	5,9	20	15	112	53	<38
R 1	2 Ru/1 Li	DMF	4,7	22	14	140	63	<75
R 2	3 Pt/2 Li	"	3,0	16	12	84	44	<63
R 3	3 Pd/2 Li	"	2,7	22	18	150	65	<68
					16	84	54	<45
					22	150	75	<32
					23	45	29	<170
					23	390	233	<21
					22	45	28	<210
					13	390	221	<27
					7	45	23	<155
					4	5	2	<1 300
						5	1,9	<1 200
								(2)
								(2)

1) dimetilformamida 2) este ánodo ya no está en funcionamiento, por haber descendido su densidad de corriente por debajo de 50% de su valor inicial.



405

Ejemplo 11 : Ir/B = 6

Se han disuelto en alcohol amílico, separadamente y en frío, ácido cloroirídico $H_2IrCl_6 \cdot xH_2O$ y ácido bórico H_3BO_3 a fin de obtener una disolución de 0,05 átomo-gramo de Ir/1 y una disolución de 0,01 átomo-gramo de B/1. Se han mezclado a continuación estas dos disoluciones en las proporciones requeridas para obtener una proporción de Ir/B de 6.

Se han aplicado con pincel varias capas de esta composición sobre plaquitas de titanio previamente desengrasadas en caliente en tricloroetileno y desoxidadas durante 4-5 horas a 90°C aproximadamente por una disolución acuosa de ácido oxálico al 10%.

Ocho capas de esta composición han sido aplicadas en frío sobre plaquitas de titanio que han sido secadas al aire y calentadas a 400°C durante 5 minutos después de cada aplicación. Después de la 8ª aplicación, se las ha sometido a un tratamiento térmico final durante 5 horas a 500°C seguido de un enfriamiento en el horno. Se ha obtenido así un revestimiento de 7,1 g por metro cuadrado de superficie, firmemente adherente al substrato y resistente a los ensayos de arranque por cinta adhesiva aplicada bajo presión. Además, en el ensayo de adherencia, este revestimiento se ha revelado como superior al revestimiento a base de iridio obtenido a partir de una pintura

6.7.72.

403379



ra que contenía únicamente Ir (por consiguiente, sin boro).

Las plaquitas de titanio así revestidas han sido sometidas, en calidad de ánodos, a dos ensayos diferentes: uno para la determinación de la sobretensión de desprendimiento de cloro bajo una densidad de corriente anódica fijada (10 kA/m^2), y el otro para la determinación del consumo de metal noble en función de la cantidad de cloro desprendido.

Para el ensayo de sobretensión, las plaquitas son utilizadas como ánodos en la electrolisis de una salmuera de 250 g NaCl/kg , saturada con cloro a 60°C y a pH 2 aproximadamente. En estas condiciones, las plaquitas de este ejemplo han presentado una sobretensión inicial de 160 mV para una densidad de corriente anódica de 10 kA/m^2 .

Por otra parte, para el ensayo de consumo, las plaquitas son utilizadas como ánodos en una cuba de cátodo móvil de mercurio para la electrolisis de una salmuera saturada con cloruro sódico y con cloro, entre 80 y 85°C , bajo una diferencia de potencial de ánodo-cátodo mantenida constante, siendo detenido el ensayo después de un valor de sobretensión de 500 mV aproximadamente. En estas condiciones, las plaquitas ensayadas han producido 259 toneladas de cloro por metro cuadrado de superficie activa; han acusado un consumo de iridio inferior a 28 mg , es de-

25
6.7.72.

403579



cir del orden de 20 mg por tonelada de cloro producido bajo una densidad de corriente media de 25 kA/m².

Ejemplo 12 : Ir/B = 4

5 Se han utilizado las mismas disoluciones de Ir y de B que en el Ejemplo 11 y se han mezclado a continuación en las proporciones requeridas para obtener una proporción de Ir/B de 4.

10 Doce capas de esta composición han sido aplicadas sobre plaquitas de titanio en las mismas condiciones que en el Ejemplo 11. Se ha obtenido así un revestimiento de 7,7 g/m² que presentaba una buena adherencia en los ensayos de arranque por cinta adhesiva.

15 Frente al ensayo de sobretensión ejecutado en las mismas condiciones que en el Ejemplo 11, las plaquitas así revestidas han presentado una sobretensión de 170 mV bajo una densidad de corriente anódica de 10 kA/m².

20 En el ensayo de consumo ejecutado igualmente en las condiciones definidas en el Ejemplo 11, estas mismas plaquitas han producido 241 toneladas de Cl₂/m² bajo una densidad de corriente anódica media de 25 kA/m², y el consumo de Ir era del orden de 25 mg/tonelada de Cl₂, en todo caso inferior a 32 mg/t Cl₂.

Ejemplo 13 : Ir/B = 1

25 Se ha utilizado la misma disolución de Ir
6.7.72.

40579



de 0,05 átomos-gramo/1, que en el Ejemplo 11 y se ha mezclado con una disolución alcohólica de ácido bórico que contenía 0,01 átomos-gramo de B/1 en las proporciones requeridas para obtener una proporción de Ir/B de 1.

5 Doce capas de esta composición han sido aplicadas sobre plaquitas de titanio dispuestas sobre una placa de calefacción a 90-100 grados C que han sido secadas al aire durante 5 minutos y calentadas a 400°C durante 15 minutos después de cada aplicación. Se las ha sometido a un tratamiento térmico final de 16 horas a 500°C. Se ha obtenido así un revestimiento de 6 g/m² que presentaba una buena adherencia.

10 En el ensayo de sobretensión ejecutado en las mismas condiciones que en el Ejemplo 11, las plaquitas así revestidas han presentado una sobretensión inicial de 176 mV bajo una densidad de corriente de 10 kA/m².

20 En el ensayo de consumo ejecutado igualmente en las condiciones definidas en el Ejemplo 11, estas mismas plaquitas han producido 195 toneladas de Cl₂/m² bajo una densidad de corriente anódica media de 22 kA/m², y el consumo de Ir era del orden de 20 mg/tonelada de Cl₂, en todo caso inferior a 31 mg/t Cl₂.

Las características de los Ejemplos 11 a 13 están resumidas en la Tabla II siguiente.

6.7.72.

403379



TABLA II Ir + B

Ejemplo	Proporción atómica en la composición de revestimiento	Disolvente utilizado	Peso de metal no el revestimiento, g/m ²	Densidad de corriente anódica, kA/m ²		Duración de funcionamiento del ánodo, en días	Producción del ánodo (t/m ²)	Metal no soluble consumido (en mg/t OI ₂)
				inicial	última medición			
11	6 Ir/1 B	alcohol amílico	7,1	25	24	374	259	<28
12	4 Ir/1 B	"	7,7	26	24	359	241	<32
13	1 Ir/1 B	"	6	23	21	318	195	<31

6.7.72.



Ejemplos 14 a 28

Se refieren a composiciones de revestimiento que contienen iridio y un elemento seleccionado entre Be, Mg, Ga y Ge.

5 Se preparan, separadamente, una disolución de 0,1 mol de Ir/1 disolviendo ácido hexacloroirídico, $H_2IrCl_6 \cdot xH_2O$, en dimetilformamida (reemplazada por alcohol isopropílico para la mezcla con el germanio), y respectivamente una disolución:

- 10 - de 0,1 mol de Be/1 disolviendo nitrato de berilio, $Be(NO_3)_2$, en dimetilformamida,
- de 0,1 mol de Mg/1 disolviendo acetato de magnesio tetrahidratado, $Mg(CH_3-COO)_2 \cdot 4H_2O$, en dimetilformamida,
- de 0,1 mol de Ga/1 disolviendo nitrato de galio trihidratado, $Ga(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$, en dimetilformamida,
15 - de 0,1 mol de Ge/1 disolviendo tetracloruro de germanio en alcohol isopropílico (el $GeCl_4$ reacciona con la dimetilformamida).

20 En el momento del empleo, se mezclan las dos disoluciones seleccionadas en proporciones convenientes. Se aplican con pincel varias capas de esta pintura sobre plaquitas de titanio ("Contimet 35") previamente desengrasadas en caliente en tricloroetileno y desoxidadas durante 5 horas a 80°C mediante una disolución acuosa de ácido oxálico al 10%. Cinco capas de pintura son

25
6.7.72.

403379



5 aplicadas sobre plaquitas de titanio dispuestas sobre una placa de calefacción a 70-80°C. Después de cada aplicación, estas plaquitas son secadas al aire durante 5 minutos y tratadas térmicamente durante 15 minutos a las temperaturas respectivas de 350, 400, 425 y 450°C. Por último, las plaquitas son sometidas a un tratamiento térmico final durante 5 horas a 475°C. Los resultados obtenidos con Be, Mg, Ga y Ge están resumidos respectivamente en la Tabla III.

6.7.72.

3379



TABLA III Ir/Be

Ejempl no	Proporción atómica en la composición de revestimiento	Disolvente utilizado	Peso de revestimiento, g/m ²	Densidad de corriente anódica, kA/m ²		Duración de funcionamiento del ánodo, en días	Producción del ánodo en t de Cl ₂ /m ²	Consumo de metal noble (en mg/t de Cl ₂)
				inicial	última medición			
14	4 Ir/1 Be	DMF	2,4	22	16	89	50	48
15	3 Ir/2 Be	"	3,8	24	20	210	139	27,4
16	1 Ir/1 Be	"	3,4	27	19	180	120	<28
17	3 Ir/2 Be	"	3	23	17	150	90	33,5
18	2 Ir/1 Be	"	3,5	23	21	195	122	<28,7
<u>Ir/Mg</u>								
19	1 Ir/1 Mg	DMF	3,7	31	26	125	107	<34
20	1 Ir/1 Mg	"	3,8	28	22	125	94	<40
21	2 Ir/1 Mg	"	6,1	24	22	345	220	<27
22	2 Ir/1 Mg	"	3,2	25	26	125	95	<33
23	2 Ir/1 Mg	"	3,8	32	28	125	113	<33

6.7.72.

403379



TABLA III Ir/Ga
(continuación)

Ejemplo n ^o	Proporción atómica en la composición de revestimiento	Disolvente utilizado	Peso de revestimiento, g/m ²	Densidad de corriente anódica, kA/m ²		Duración de funcionamiento del ánodo, en días	Producción del ánodo en t de Cl ₂ /m ²	Consumo de metal noble (en mg/t de Cl ₂)
				inicial	última medición			
24	2 Ir/1 Ga	DMF	3,9	24	16	147	76	< 51
25	2 Ir/1 Ga	"	6,1	27	27	355	260	< 23
26	2 Ir/1 Ga	"	3,5	23	16	85	71	< 50
<u>Ir/Ge</u>								
27	1 Ir/2 Ge	alcohol isopropílico	10	23	19	390	225	< 44
28	3 Ir/2 Ge	"	11,7	25	18	370	242	< 48

6.7.72.

403379



La presente solicitud, que corresponde a las presentadas en Luxemburgo, el 2 de Junio de 1971, bajo el Nº 63263 y 4 de Mayo de 1972, Nº 65296 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1.- Un procedimiento de fabricación de un electrodo para procedimientos electroquímicos de sustrato conductor y relativamente inerte hecho, al menos superficialmente, de titanio o una aleación de ti-
20 tanio, caracterizado por el hecho de que se somete a este sustrato a una limpieza química, de que se le recubre después con una capa de composición de revestimiento que contiene esencialmente compuestos susceptibles de descomposición térmica, de iridio y de por
25 lo menos un metal no noble elegido entre el litio, el

710073

-73



boro, el berilio, el magnesio, el galio y el germanio en un vehículo líquido estando comprendida la proporción atómica de iridio/metal no noble entre 1/4 y 8/1, y de que se seca el substrato así revestido, el cual
5 se calienta a continuación en atmósfera oxidante entre 350 y 800°C a fin de formar en la superficie del substrato un revestimiento protector y electrocatalítico.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
10 caracterizado por el hecho de que el compuesto de iridio susceptible de descomposición térmica consiste en ácido hexacloroirídico.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1,
15 caracterizado por el hecho de que el compuesto de litio susceptible de descomposición térmica es el nitrato de litio.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1,
20 caracterizado por el hecho de que el vehículo líquido es el alcohol amílico, cuando el metal no noble no es el germanio.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado por el hecho de que el vehículo líquido es la dimetilformamida, cuando el metal no noble no es el germanio.

25 6.- Procedimiento según la reivindicación 1,



100070



caracterizado por el hecho de que proporción atómica de iridio/litio está comprendida entre 1/1 y 5/1.

5 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el compuesto de boro susceptible de descomposición térmica es el ácido bórico, siendo el vehículo líquido el alcohol amílico y siendo la proporción atómica de iridio/boro superior a 1.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el compuesto de germanio susceptible de descomposición térmica es el cloruro de germanio, siendo el vehículo líquido el alcohol isopropílico.

15 9.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el secado y el calentamiento se efectúan al aire.

20 10.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se repiten las operaciones de recubrimiento, de secado y de calentamiento en atmósfera oxidante tantas veces como sea necesario para obtener el espesor deseado de dicho revestimiento protector y electrocatalítico.

25 11.- Un procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que cada capa de composición de revestimiento es sometida a un calen-

V. P. O.

- 7 JUN. 1972



tamiento en atmósfera oxidante a una temperatura más elevada que la capa precedente.

12.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por el hecho de que se completa el revestimiento con una capa externa de materia activa destinada a mejorar aún más las propiedades electrocatalíticas y que contiene por lo menos un metal noble en estado elemental y/o combinado, seleccionado entre el platino, el paladio, el rutenio, el rodio, el osmio y el iridio.

13.- Un procedimiento de fabricación de un electrodo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 JUN. 1972

P.A.