

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 462891	
	22 FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 45 414.8	8 Octubre 1976	Alemania
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C25B	
24 TITULO DE LA INVENCION		
"Procedimiento para la producción de ánodos metálicos, especialmente de ánodos de titanio, para la obtención electrolítica de dióxido de manganeso".		
71 SOLICITANTE (S)		
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT y SIGRI ELEKTROGRAPHIT GmbH.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
D 6230 Frankfurt/Main 80 y D 8901 Meitingen. (ALEMANIA)		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Eberhard Preisler, Dr. Hans Herbst y Dietmar Hönig		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
Carlos Fernández Candelas		

El presente invento concierne a la producción de ánodos metálicos, especialmente de ánodos de titanio para la obtención electrolítica de dióxido de manganeso, cuya base consiste en un metal pasivable, cuya superficie está
5 cubierta por lo menos parcialmente con una capa de cubri-
ción activadora generada por deposición de metales nobles.

Es sabido utilizar ánodos metálicos activados para procesos electrolíticos. Especialmente, para la electrólisis de cloro y metales alcalinos se emplean ya electro-
10 dos de titanio activados mediante un metal noble. No obstante, también para la obtención electrolítica de dióxido de manganeso a escala de laboratorio se ha intentado ya la utilización de dichos ánodos de titanio.

La activación de dichos ánodos metálicos, tales
15 como por ejemplo ánodos de titanio, se efectuaba hasta ahora bien por descomposición térmica de sales de metales nobles sobre la superficie de los metales utilizados como base de los ánodos en presencia del aire a temperaturas de aproximadamente 550°C bien sea mediante deposición galvánica de los metales nobles sobre estas bases.
20

Los ánodos activados de esta manera se acreditaban en los casos en los que resultaban productos de electrólisis gaseosos o solubles en los electrolitos.

Sin embargo, resultaron dificultades en la obtención de dióxido de manganeso, en la cual el producto, tal como es sabido, es depositado sobre el ánodo en forma sólida y debe ser eliminado desde el mismo después de haber-
25

se terminado la electrólisis, ya que las capas de metales nobles, que se adhieren sólo con moderada firmeza, en esta ocasión son conjuntamente arrancadas, al menos parcialmente, desde la superficie de la base. Esto tiene como consecuencia que después de volver a emplear el ánodo en el baño de electrólisis ya no se obtiene la plena actividad, lo cual tras un tiempo de funcionamiento más o menos corto conduce a un crecimiento irregular del ánodo y a un aumento de la tensión media entre bornas, de modo que pronto se supera la tensión entre bornas todavía admisible.

Además de ello, para un empleo económico de ánodos chapados con un metal noble tienen una importancia decisiva tiempos largos de funcionamiento.

Fue misión del presente invento encontrar un modo para la producción de ánodos metálicos activados con metales nobles, cuyas capas de metales nobles activadas, resistan incluso muy intensas cargas mecánicas.

Sorprendentemente se ha encontrado ahora que esta misión puede resolverse si, después de que los metales nobles han sido aplicados sobre la superficie de la base para ánodo, se calcina esta última a temperaturas entre 700 y 1.100°C, preferiblemente entre 800 y 1.000°C. Por debajo de 700°C y por encima de 1.100°C se generan ciertamente también, en ocasiones, capas activadoras sobre las bases para ánodos, pero las velocidades de reacción que resultan en tales casos son tan desfavorables que las capas obtenidas de esta manera no son satisfactorias desde el

punto de vista técnico. Los metales nobles son aplicados por deposición catódica, a partir de sus soluciones de sales, sobre las bases, o tratando las bases con una solución de sales de los metales nobles y calentando a continuación a temperaturas hasta de 650°C, con lo que se descomponen las sales de metales nobles.

Ventajosamente, la calcinación de los ánodos se lleva a cabo bajo atmósfera de gas noble o a presión reducida, que es menor de 10^{-6} bares y, preferiblemente, es de 10^{-7} hasta 10^{-8} bares. Como gas noble es apropiado especialmente argón y como metal noble lo son oro o metales del grupo del platino, tales como por ejemplo platino o rutenio. Con el fin de lograr una mejor adherencia del dióxido de manganeso se utilizan del mejor de los modos, en calidad de bases, chapas metálicas que, a distancias entre ellos, tienen orificios, que permiten un crecimiento conjunto de las deposiciones de dióxido de manganeso junto a ambos lados de las chapas. Para ello se ofrece sobre todo una base en forma de una malla metálica, de una chapa con apéndices dobles o de una chapa con agujeros ranurados (véanse figuras 1a, b y c). También pueden utilizarse piezas moldeadas a base de esponja metálica comprimida y sinterizada en vacío.

Se aconseja activar con los metales nobles sólo la porción de los ánodos que se sumerge en el baño para electrólisis. En otro caso el hidrógeno que se forma durante la electrólisis es absorbido por las capas de meta-

les nobles que se encuentran sobre el baño, lo cual puede conducir prontamente a una fragilización y a una rotura - de los ánodos.

5 Mediante el tratamiento, según el invento, de los ánodos, se produce una difusión de los átomos de metales nobles dentro del substrato metálico, formándose junto a la superficie de los ánodos una aleación del correspondien- te metal con contenido de metales nobles. Esta capa de alea- ción es componente del substrato metálico de modo tan am- 10 plio que la sollicitación mecánica antes mencionada ya no conduce al arranque y separación de la capa de metal no - ble. Mediante examen por rayos X se pueden detectar en las superficies así tratadas fases intermetálicas, por ejemplo del tipo $MeTi$ y $MeTi_3$ con $Me = Pt, Ru$ ó Ir y titanio como 15 metal de la base. Como metales nobles son apropiados oro y los metales del grupo del platino, pudiendo ser aplicados estos últimos también en forma de mezclas. Además de tita- nio son apropiados como metales de la base también tánta- lo, zirconio y niobio.

20 El tratamiento térmico debe llevarse a cabo de manera que se inicie el proceso de difugión; sin embargo, éste no debe progresar tanto que la cantidad principal del metal noble aplicado se incorpore por difusión profundamen- te en el interior del substrato metálico. Cuando esto ocu- 25 rre, se puede empobrecer la superficie tan intensamente en cuanto a metal noble, y tales aleaciones se aproximan en - cuanto a su comportamiento electroquímico cada vez más al

del metal puro de la base.

El contenido de metal noble deberá ascender, -
por lo menos, a 1-2% en moles en una capa superficial de
los ánodos con un espesor de al menos 10^{-2} mm. Las condi-
5 ciones óptimas para la difusión dependen del tipo del hor-
no utilizado, de la temperatura escogida, del tiempo de -
tratamiento, así como de los metales nobles empleados, y
deben ser determinadas empíricamente para cada caso parti-
cular, por ejemplo con ayuda de microsondas. Antes de la
10 aplicación de las capas de metales nobles se aconseja so-
meter a un tratamiento previo a las superficies de los -
ánodos, tratándolos, por ejemplo, con agentes disolventes
de grasas (tales como alcoholes, hidrocarburos halogenados,
sustancias tensioactivas o activas para el lavado) y aven-
15 tualmente con un soplante de chorros de arena.

Como soporte para la capa activa de metal no -
noble de acuerdo con el invento se pueden utilizar, aparte
de las formas ya mencionadas, también otras formas de -
transformación del metal de base, tal como por ejemplo tu-
20 bos, barras, redes, etc. Esto se ajusta a los requisitos
especiales de la estructuración de la celda particular. Co-
mo especialmente conveniente se ha acreditado, no obstan-
te, además de la chapa con agujeros ranurados (véase figu-
ra 1c) una forma de transformación que es conocida como -
25 chapa de apéndices dobles (véase figura 1b). Es importante
que se garantice una buena adherencia del material deposi-
tado.

La calidad de los electrodos es comprobada realizando con ellos una electrólisis, eliminando desde el electrodo el dióxido de manganeso depositado sobre él después de un período de tiempo deseado mediante medidas mecánicas, tales como flexión o en general por golpes, y empleando este electrodo de nuevo para una electrólisis de igual tipo. Este proceso, designado como ciclo, es repetido todas las veces que sean necesarias hasta que la tensión de la celda durante la electrólisis adopte o supere valores que ya no permitan un funcionamiento rentable, o hasta que la deposición de dióxido de manganeso se haya hecho tan irregular que ya no se presente un aprovechamiento rentable del volumen previamente establecido de la celda.

Los electrodos según el invento fueron ensayados en las siguientes condiciones:

- temperatura del electrolito 95°C ;
- concentración de manganeso en el electrolito 0,7 moles/litro;
- concentración de ácido sulfúrico en el electrolito 0,7 moles/litro;
- densidad de corrientes: $1,2 \text{ A/dm}^2$, referido a la superficie formal.

Como tal se entiende el doble de las dimensiones geométricas del ánodo que se ha de sumergir en el baño.

La eficacia y actividad del procedimiento de fabricación según el invento es demostrada mediante los resultados de ensayo recopilados en las figuras 2 hasta 4. La figura 2 demuestra la actividad del recubrimiento con metales nobles en el caso de una base para electrodos, pro

ducida por sinterización a partir de esponja de titanio -
comprimida, para una capa superior de rutenio. Ha de ha -
cerse resaltar a este respecto, que en el presente caso, a
causa del atemperamiento en vacío a las temperaturas uti-
5 lizadas, no se presenta dióxido de rutenio, que se distin-
gue por un color azul-negro, tal como se puede reconocer
en el caso de los ánodos de titanio dimensionalmente esta-
bles producidos a escala técnica para la producción de clo-
ro. Los electrodos de acuerdo con el invento de claridad
10 argentina son en los casos de utilizarse metales del grupo
del platino. La figura 2 muestra la influencia de la canti-
dad aplicada de metal noble sobre la duración en servicio
útil de los electrodos. Esta es aproximadamente proporci-
onal a la cantidad de rutenio (según el siguiente ejemplo 1,
15 con diferentes cantidades de rutenio),

En la figura 3 se compara el transcurso cronológi-
co de la variación de la tensión entre bornas para un elec-
trodo con un recubrimiento de platino por descomposición
de ácido hexacloroplatínico a 550°C en presencia de aire,
20 con la de algunos electrodos según el invento, sobre una
malla metálica de titanio de acuerdo con el ejemplo 2.

La actividad de los diferentes metales nobles -
no es, naturalmente, igual y exige, para duraciones en ser-
vicio útil comparables, cantidades diversas de recubrimien-
25 to. Esto se representa en la figura 4 para electrodos a -
base de chapa con apéndices dobles en calidad de substrato
con recubrimiento de rutenio y con recubrimiento de plati-
no.

El procedimiento de acuerdo con el invento se explicará con ayuda de los siguientes ejemplos:

EJEMPLO 1: Recubrimiento con 10 g/m^2 de una aleación de platino/iridio 70/30.

5 Una chapa de titanio de 1,5 mm de espesor, en la que a intervalos de varios milímetros están troqueladas ranuras longitudinales de 20 mm de longitud y 1,8 mm de anchura (chapa de agujeros ranurados), se lava de modo conocido hasta quedar libre de grasa, y se somete a tratamiento con chorro de arena, Luego, con ayuda de un pincel, se aplica una solución con la siguiente composición:

15

- 140 g de $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$;
- 341 g de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 4,3 \text{ H}_2\text{O}$
- 800 g de ácido clorhídrico concentrado
- 800 g de etanol

A continuación, el electrodo es secado a 120°C y calentado durante 4 horas a 700°C en un horno de vacío a 10^{-7} hasta 10^{-8} bares. Este proceso, del pintado de los ánodos con la solución, del secado y del calentamiento en vacío, se repite todavía 5 veces más. Entonces, la cantidad de metal noble aplicada en total es de 10 g/m^2 . El contenido de metal noble es de 11% en moles en la capa de ánodo más superior, de $5 \cdot 10^{-3}$ mm de espesor.

EJEMPLO 2 : Recubrimiento con 8 g/m^2 de rutenio.

25 Una placa de esponja de titanio sinterizada es desengrasada y pintada con una solución de la siguiente composición:

146 g de $\text{RuCl}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

430 g de ácido clorhídrico concentrado

430 g de etanol

Después de ello la placa es secada a 120°C y luego es calentada con aportación de aire durante 45 minutos a 550°C . El pintado y el tratamiento térmico que le sigue se repiten 3 veces. Luego la placa sinterizada es calcinada durante 4 horas en un vacío de 10^{-7} bares a 900°C .

EJEMPLO 3: Recubrimiento con 10 g/m^2 de platino.

10 Malla metálica de titanio es desengrasada, sometida a tratamiento con chorro de arena y humedecida por inmersión en una solución con la siguiente composición:

220 g de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 4,3 \text{H}_2\text{O}$

445 g de ácido clorhídrico concentrado

15 445 g de etanol

Luego la placa de malla metálica es secada a 120°C y calentada en presencia de aire durante 30 minutos a 550°C . Este proceso, de inmersión, secado y calentamiento en presencia de aire, es repetido todavía 2 veces más. Luego la malla metálica se calcina durante 5 horas bajo argón a 800°C .

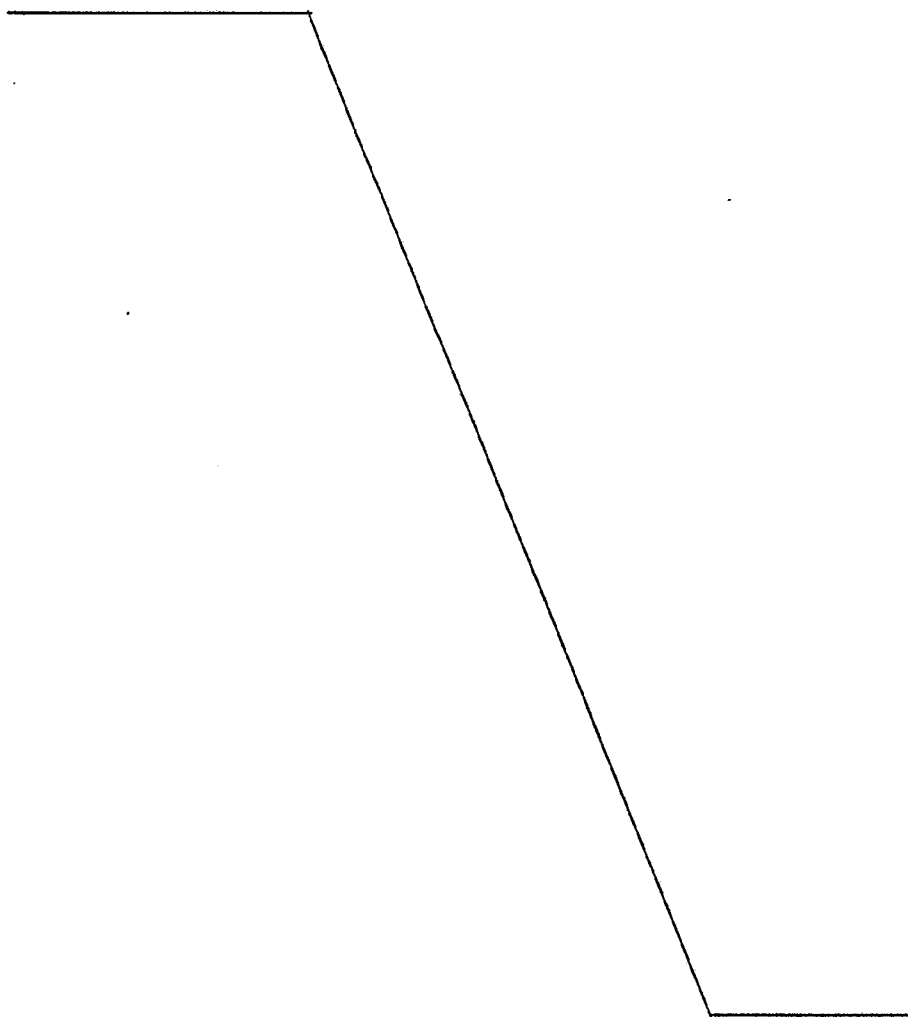
EJEMPLO 4: Recubrimiento con 20 g/m^2 de platino

Placas de titanio sinterizadas, producidas a partir de esponja de titanio, son desengrasadas y sumergidas en una solución de electrolito con la siguiente composición:

25

200 g de H_2PtCl_6 10 litros de agua
1000 g de Na_2HPO_4
200 g de $(NH_4)_2HPO_4$
50 g de NH_4Cl

5 La temperatura del electrolito es de $68^\circ C$ y la densidad de corriente es de $0,5 A/dm^2$ ($1,5 V$). Después de 120 minutos las placas son retiradas del electrolito, secadas y a continuación calentadas a $1.000^\circ C$ durante 3 horas.



- REIVINDICACIONES -

1^a.- Procedimiento para la producción de ánodos metálicos, especialmente de ánodos de titanio, para la obtención electrolítica de dióxido de manganeso, con una base consistente en un metal pasivable y una capa de cobertura activadora generada por deposición de metales nobles, que cubre por lo menos parcialmente a la superficie de la base, caracterizado porque, después de que los metales nobles han sido aplicados sobre la superficie de la base de ánodo, esta última es calcinada a temperaturas entre 700 y 1.100°C.

2^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque se aplican los metales nobles sobre la base por deposición catódica a partir de sus soluciones de sales.

3^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque los metales nobles se aplican sobre la base, tratando a ésta con una solución de sales de los metales nobles, y a continuación calentando a temperaturas hasta de 650°C, con lo que se descomponen las sales de metales nobles.

4^a.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado porque se calcinan los ánodos a temperaturas entre 800 y 1.000°C.

5^a.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque la calcinación se

lleva a cabo bajo presión reducida o en una atmósfera de gas noble.

5 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 5ª, caracterizado porque la calcinación de los ánodos se lleva a cabo a una presión que es menor que 10^{-6} bares.

7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 6ª, caracterizado porque la calcinación de los ánodos se lleva a cabo a una presión que es de 10^{-7} hasta 10^{-8} bares.

10 8ª.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque en calidad de metal noble se utilizan oro o metales del grupo del platino.

9ª.- Procedimiento, según la reivindicación 8ª, caracterizado porque se utilizan platino o rutenio.

15 10ª.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque en calidad de base se utilizan chapas metálicas que, a distancias entre ellos, tienen orificios que permiten un crecimiento conjunto de deposiciones de dióxido de manganeso a ambos lados de las chapas.

20 11ª.- Procedimiento, según la reivindicación 10ª, caracterizado porque se utiliza un ánodo en forma de malla metálica, de una chapa con agujeros ranurados o de una chapa de apéndices dobles.

25 12ª.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque en calidad de ánodos se utiliza una pieza moldeada a base de esponja metálica.

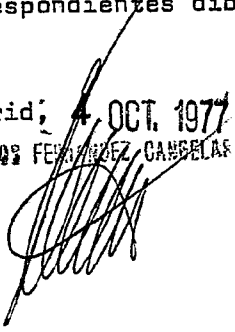
lica comprimida y sinterizada en vacío.

13ª.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1ª a 12ª, caracterizado porque sólo se activa con los metales nobles la porción del ánodo que se sumerge en el baño de electrólisis.

14ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ANODOS METALICOS, ESPECIALMENTE DE ANODOS DE TITANIO, PARA LA OBTENCION ELECTROLITICA DE DIOXIDO DE MANGANESO".

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara y sus correspondientes dibujos.

Madrid, 4 OCT. 1977
CARLOS FERNANDEZ GANDELA
P.P.



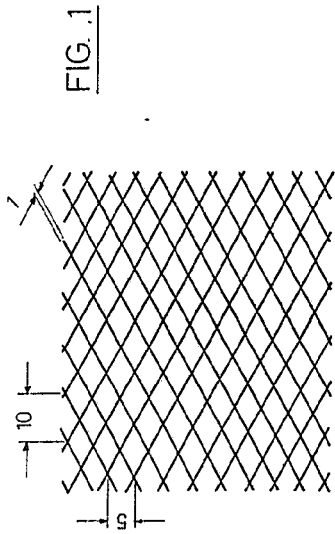
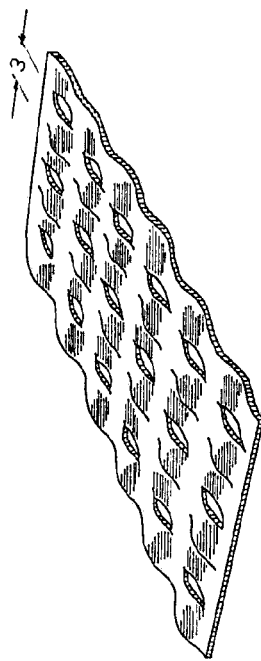
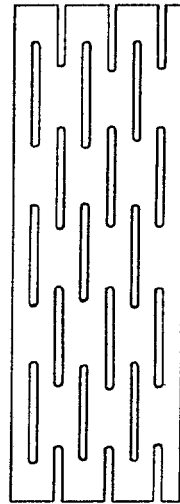


FIG. 1

a) 10x5x1x1



b)



c) Escala variable

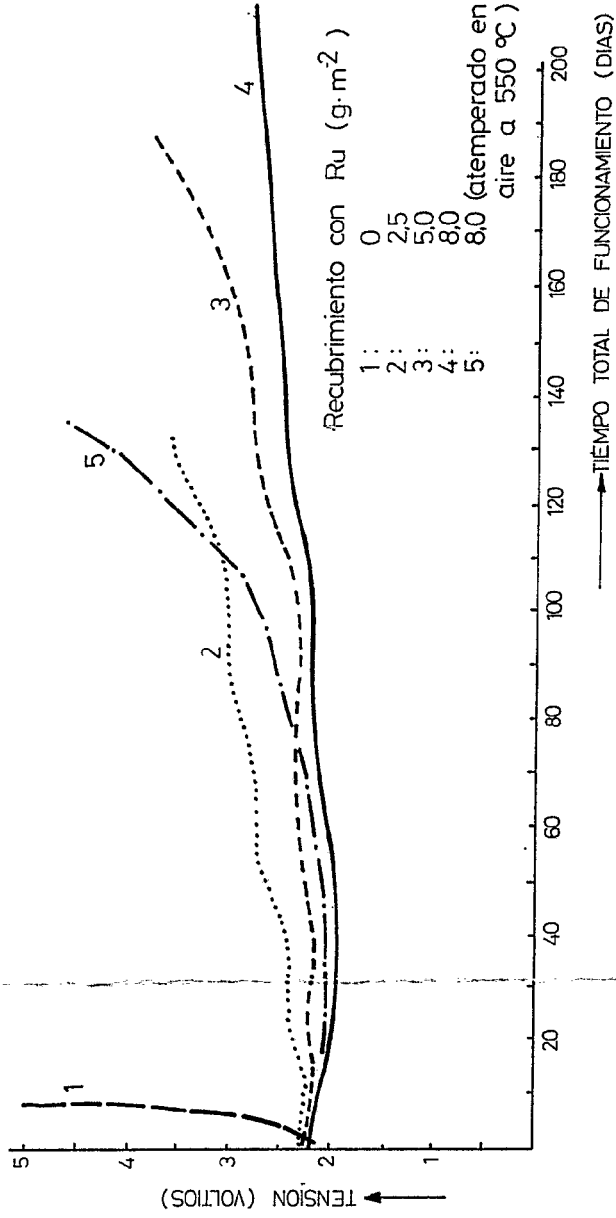


FIG. 2

Madrid, 4 Octubre 1977

CARLOS FERNANDEZ DANIELS

P. P.

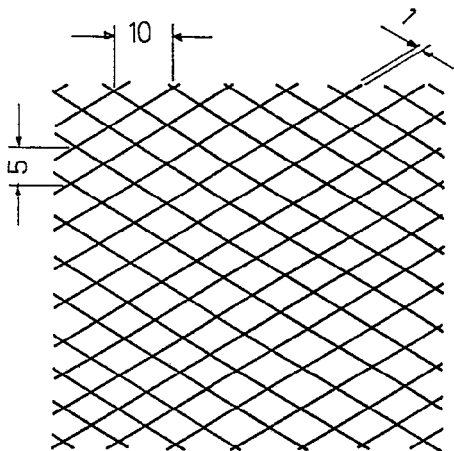
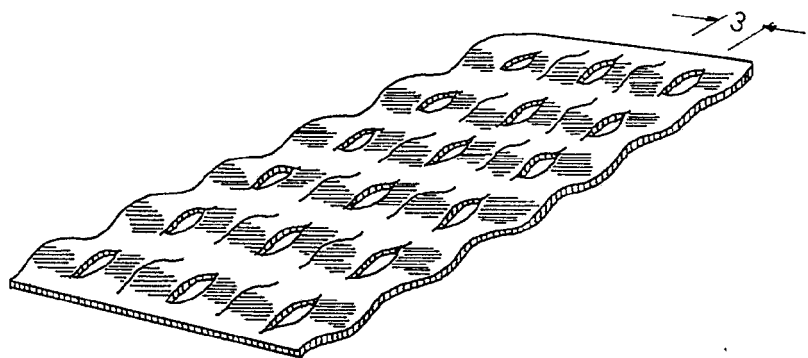
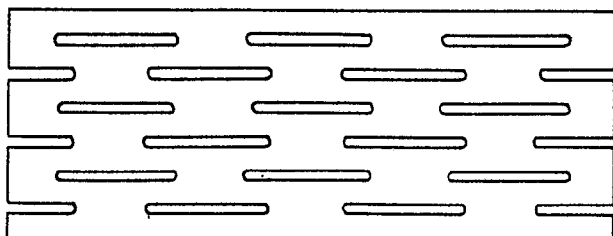
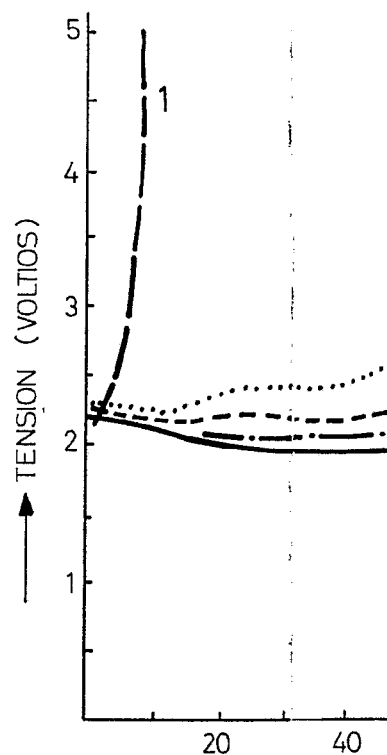
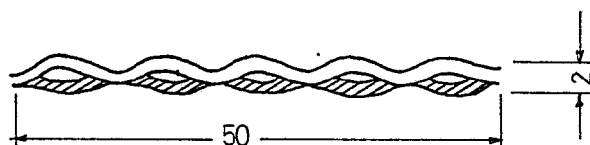


FIG. 1

a) 10x5x1x1



b)



c) Escala variable

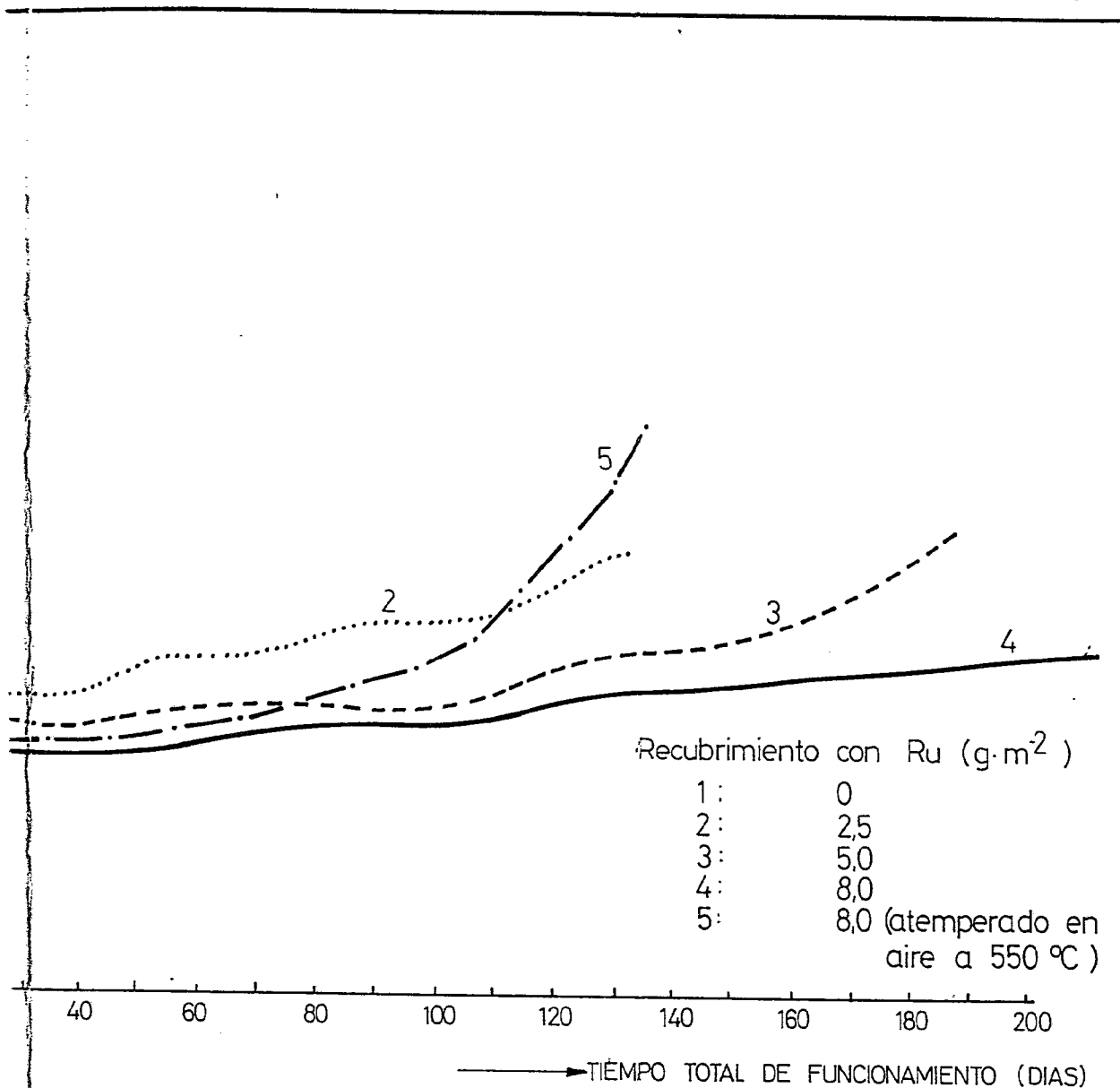


FIG. 2

Madrid, 4 Octubre 1977

CARLOS FERNÁNDEZ GONZÁLEZ
P P

FIG. 3

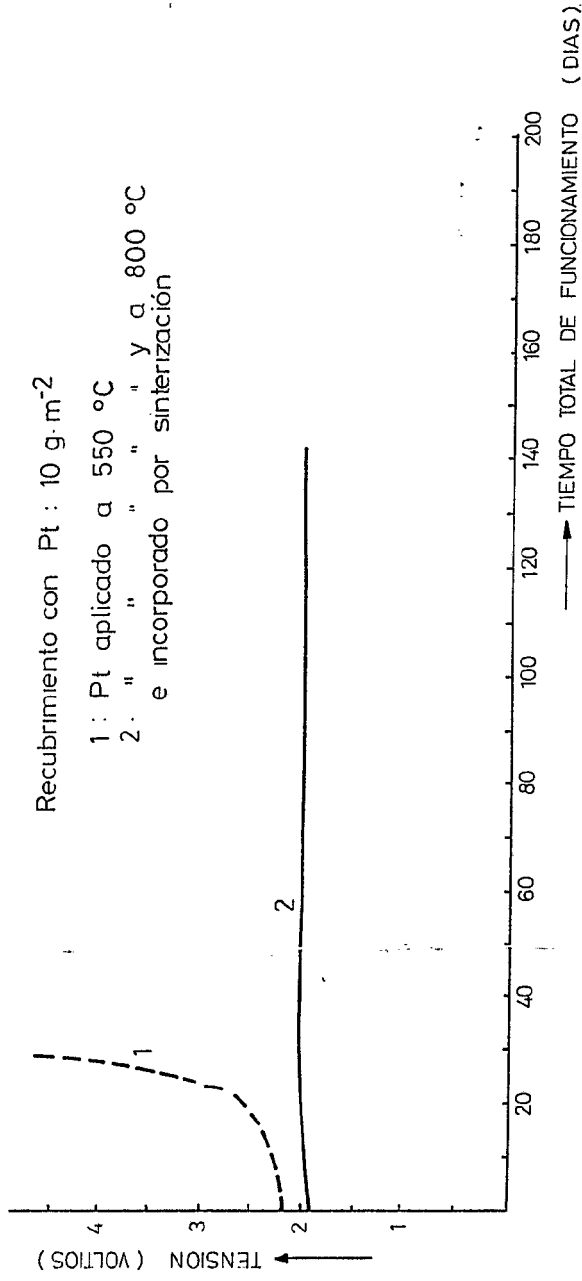
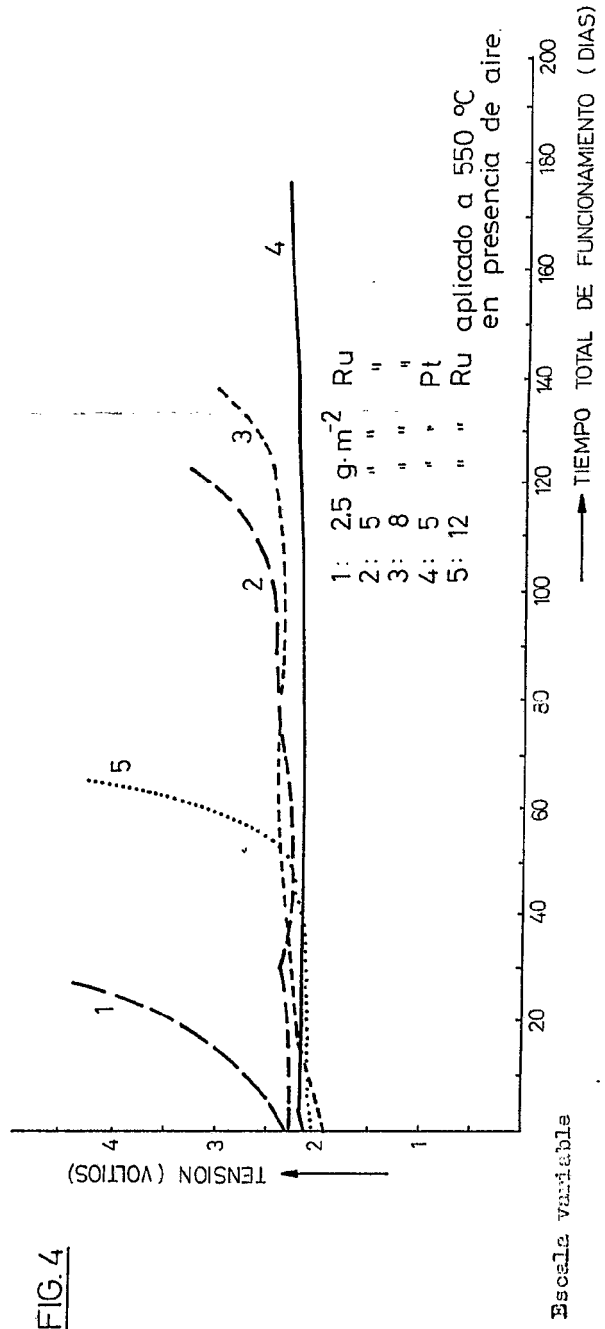


FIG. 4



Madrid, 4 Octubre 1977
 GARCÍA DE MADRUGA
 P. R.

FIG. 3

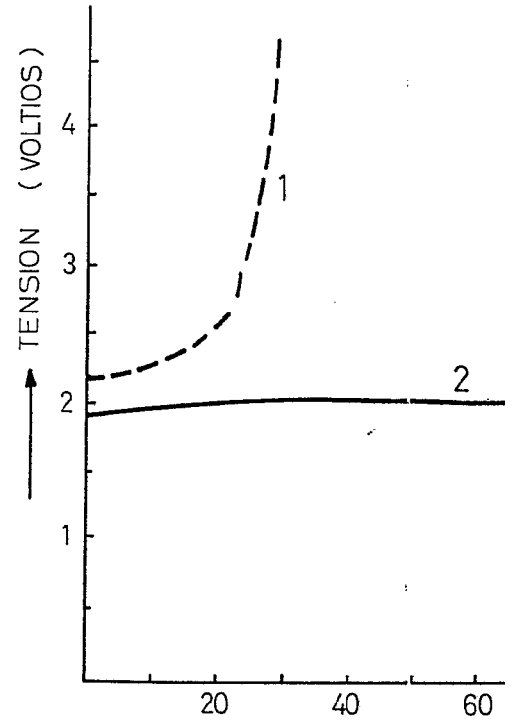
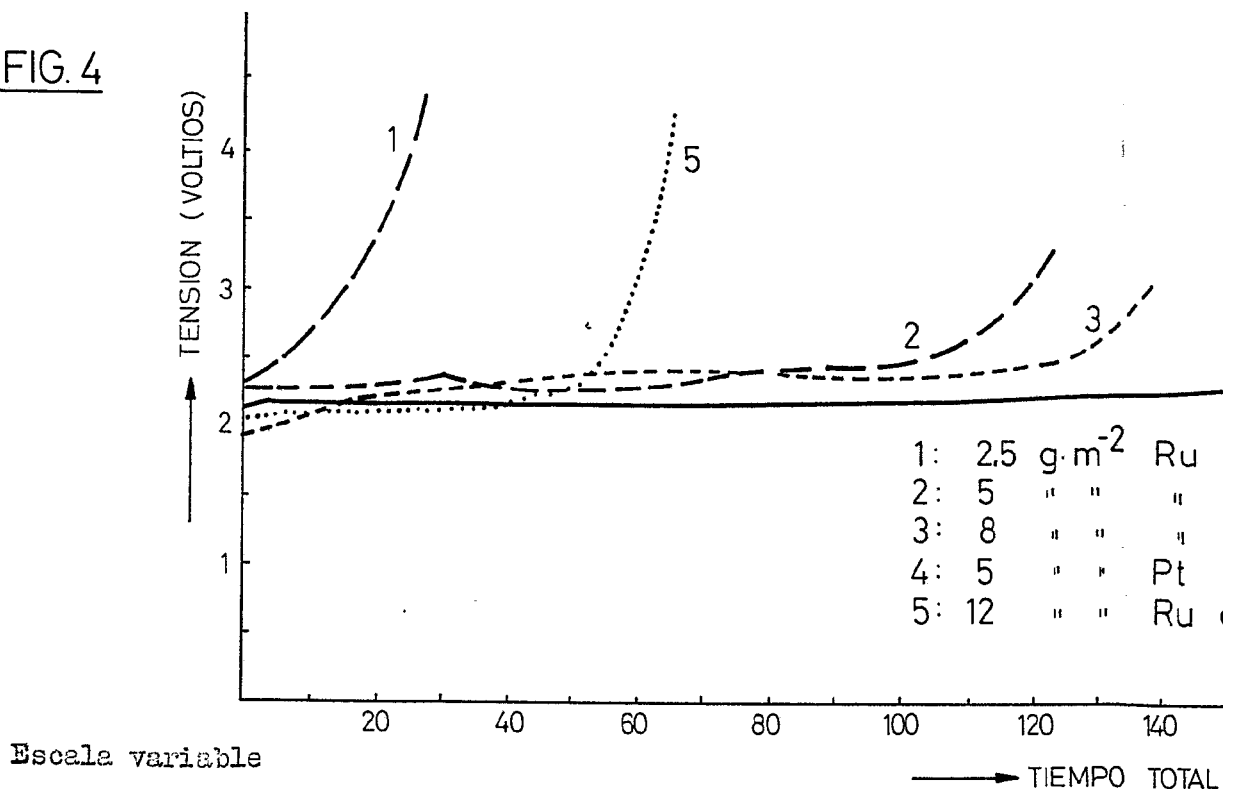


FIG. 4

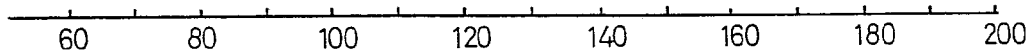


Recubrimiento con Pt : $10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$

1 : Pt aplicado a $550 \text{ }^\circ\text{C}$

2 : " " " " " y a $800 \text{ }^\circ\text{C}$
e incorporado por sinterización

2



→ TIEMPO TOTAL DE FUNCIONAMIENTO (DIAS).

4

Ru

"

"

Pt

Ru aplicado a $550 \text{ }^\circ\text{C}$
en presencia de aire.

Madrid, 4 Octubre 1977

CARLOS FERRAZ GONZALEZ
P.F.



TOTAL DE FUNCIONAMIENTO (DIAS)