

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO	(10) AI
(21)	470032	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	28 Marzo 1979	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO	28 Marzo 1978	GRAN BRETAÑA
12053/78		

**CADUCADO**

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C25B 11/10	

(64) TITULO DE LA INVENCION
ELECTRODO PARA PROCESOS ELECTROLITICOS.

(71) SOLICITANTE (S)
DIAMOND SHAMROCK TECHNOLOGIES S.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

(72) INVENTOR (ES)

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

**BAD ORIGINAL**

AMBITO TECNICO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a electrodos destinados a ser utilizados en procesos electrolíticos, siendo dichos electrodos del tipo que incluye un substrato conductor de la electricidad y resistente a la corrosión dotado de un revestimiento conteniendo dióxido de estaño, y la invención se refiere igualmente a procesos electrolíticos utilizando estos electrodos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Se conocen varios tipos de electrodos revestidos de dióxido de estaño.

En la Patente de los Estados Unidos Nº 3.627.669 se describe un electrodo que incluye un substrato de metal para válvula electrónica que presenta un revestimiento superficial que consiste esencialmente en una mezcla semi-conductora de dióxido de estaño y trióxido de antimonio. Un revestimiento superficial del tipo de solución sólida que incluye dióxido de titanio, dióxido de rutenio y dióxido de estaño se describe en la Memoria de Patente de los Estados Unidos Nº 3.776.834 y un revestimiento de componentes múltiples conteniendo dióxido de estaño, trióxido de antimonio, un óxido de metal para válvula electrónica y un óxido de un metal del grupo del platino, se describe en la Memoria de Patente de los Estados Unidos Nº. 3.875.043.

Otro tipo de revestimiento, descrito en la Memoria de Patente de los Estados Unidos Nº. 3.882.002 utiliza dióxido de estaño como capa intermedia sobre la cual se deposita una capa de un metal noble o de un óxido de metal noble. Finalmente, en la Patente de los Estados Unidos Nº. 4.028,215 se describe un electrodo en el cual una capa semi-conductora de

dióxido de estaño/trióxido de antimonio está presente bajo la forma de una capa intermedia y está cubierto por un revestimiento superior que consiste esencialmente en dióxido de manganeso.

5

DESCRIPCION GENERAL DE LA INVENCION

De manera general, la invención proporciona un electrodo del tipo indicado más arriba, que presenta un revestimiento conteniendo dióxido de estaño mejorado por la adición de trióxido de bismuto.

10

Por tanto, de acuerdo con la invención, un electrodo para procesos electrolíticos incluye un substrato eléctricamente conductor y resistente a la corrosión que tiene un revestimiento conteniendo una solución sólida de óxido de estaño y trióxido de bismuto. Preferentemente, la solución sólida que forma el revestimiento se hace mediante codeposición de una mezcla de compuestos de estaño y bismuto que se transforman en los óxidos respectivos. El dióxido de estaño y el trióxido de bismuto están presentes, de manera ventajosa, en la solución sólida con una relación de aproximadamente 9:1 a 4:1

15

20

en peso de los metales respectivos. Sin embargo, en los revestimientos generalmente útiles, pueden existir relaciones de Sn:Bi incluídas entre 1:10 y 100:1. Eventualmente, existe un exceso de dióxido y por tanto una parte del dióxido de estaño que está sin dopar, es decir que no forma parte de la solución sólida de  $\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ , sino que está presente en una fase distinta.

25

30

La base eléctricamente conductora es preferentemente uno de los metales utilizados en las válvulas electrónicas, por ejemplo titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, o es una aleación conteniendo por lo menos uno de estos

metales para válvula electrónica. Los carburos y boruros metálicos para válvula electrónica son también adecuados. El metal titanio es preferible en razón de su bajo coste y de sus excelentes propiedades.

5                   En un modo de realización preferido de la invención, el revestimiento del electrodo consiste esencialmente en la solución sólida de  $\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$  aplicando en una o varias capas sobre un substrato de metal para válvula electrónica. Este tipo de revestimiento es útil en particular para la producción electrolítica de cloratos y percloratos, pero para otras aplicaciones el revestimiento puede ser modificado convenientemente mediante adición de una pequeña cantidad de uno o varios agentes electrocatalíticos específicos.

10                   En otro modo de realización preferido, un substrato de metal para válvula electrónica se recubre con una o varias capas de la solución sólida de  $\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ , y esta capa o estas capas se cubren a continuación con una o varias capas de un material electrocatalítico tal como (a) uno o varios metales del grupo del platino, por ejemplo rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino, (b) uno o varios óxidos metálicos del grupo del platino, (c) mezclas o cristales mezclados de uno o varios óxidos metálicos del grupo del platino con uno o varios óxidos de metal para válvula electrónica, y (d) óxidos de metales del grupo del cromo, molibdeno, tungsteno, manganeso, hierro, cobalto, níquel, plomo, germanio, antimonio, arsénico, zinc, cadmio, selenio y telurio. Las capas de  $\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$  y el material de recubrimiento electrocatalítico pueden eventualmente contener aglomerantes inertes, por ejemplo materiales como sílice, alúmina o silicato de circonio.

15

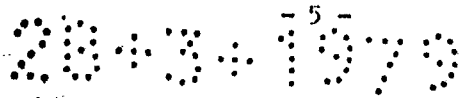
20

25

30



5



Corresponde con la  
Microficha  
10-6-86  
*[Signature]*

5 En otro modo de realización, la solución sólida de  $\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$  se mezcla con uno o varios de los materiales electrocatalíticos mencionados más arriba (a) a (d), con un aglomerante opcional y posibles cantidades pequeñas de otros electrocatalizadores, aplicándose esta mezcla al sustrato eléctricamente conductor en una o varias capas depositadas conjuntamente.

10 Un revestimiento de componentes múltiples preferido de este último tipo tiene propiedades selectivas de iones para desprendimiento de halógenos e inhibición de oxígeno y por tanto es útil para la electrólisis de baños de metales alcalinos para formar halógenos cada vez que existe una tendencia a un desprendimiento indeseado de oxígeno, es decir en particular cuando están presentes iones sulfato en el electrolito o cuando se electrolizan salmueras diluídas, por ejemplo agua de mar.

15 Esta forma preferida de electrodo tienen un revestimiento de componentes múltiples que incluye una mezcla de: (i) dióxido de rutenio como catalizador de halógeno principal, (ii) dióxido de titanio como estabilizador de catalizador, (iii) la solución sólida de dióxido de estaño/trióxido de bismuto como inhibidor de desprendimiento de oxígeno, y (iv) óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) como promotor de halógeno. Es-  
20 tos componentes están ventajosamente presentes en las siguientes proporciones, indicadas en peso del metal o de los metales: (i) 30-50; (ii) 30-60; (iii) 5-15; y (iv) 1-6.

25 Las aplicaciones principales de los electrodos con estos revestimientos de componentes múltiples incluyen la electrólisis del agua del mar, incluso a baja temperatura, la formación de halógeno a partir de aguas residuales diluídas, la electrólisis de la salmuera en células de mer-

curio bajo elevada densidad de corriente (superior a  $10 \text{ KA/m}^2$ ) la electrólisis con membrana o tecnología de célula SPE, y la electrosíntesis orgánica.

5 Para los electrodos utilizados en células de SPE (electrólito de polímero sólido) y la tecnología relacionada, en lugar de aplicarse directamente al substrato, el revestimiento activo se aplica o se incorpora a un separador hidráulicamente y/o iónicamente permeable, típicamente una membrana de intercambio iónico, y el substrato de electrodo  
10 es típicamente una reja de titanio u otro metal para válvula electrónica que está en contacto con el material activo soportado por el separador.

#### DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

En los dibujos adjuntos:

15 La figura 1 representa un gráfico en el cual se representa el potencial de formación de oxígeno en ordenada mientras que se ha representado la densidad de la corriente en abscisa, correspondiendo este gráfico a siete de los ánodos descritos detalladamente en el ejemplo I que sigue;

20 La figura 2 representa un gráfico en el cual se ha representado en ordenada el potencial anódico mientras que se ha representado en abscisa la densidad de corriente, para los mismos siete ánodos;

25 La figura 3 representa un gráfico en el cual se ha representado en ordenada el rendimiento faraday de formación de oxígeno y se ha representado en abscisa la densidad de la corriente, para dos de los ánodos;

30 La figura 4 representa un gráfico similar al de la figura 1 en el cual se ha representado en ordenada el potencial de formación de oxígeno y en abscisa la densidad de

corriente, para cinco de los ánodos descritos detalladamente en el ejemplo I;

La figura 5 representa un gráfico similar a la figura 2 en el cual es representado en ordenada el potencial anódico y en abscisa la densidad de la corriente, para cinco de los ánodos descritos detalladamente en el ejemplo I que sigue.

#### MEJORES MODOS DE LLEVAR A LA PRACTICA LA INVENCION

Los ejemplos que siguen se dan a título ilustrativo de la invención.

#### EJEMPLO I

Se preparó una serie de ánodos de la siguiente manera. Unas piezas de titanio midiendo 10 x 10 x 1 mm se limpiaron con chorro de arena y se sometieron a ataque químico con ácido clorhídrico al 20%, y a continuación se lavaron cuidadosamente en agua. A continuación las piezas se revistieron con brocha con una solución en etanol de cloruro de rutenio y de titanio de ortobutilo (pieza 1), conteniendo igualmente la solución de revestimiento cloruro de estaño y tricloruro de bismuto en el caso de nueve piezas (piezas 2-10), y, además, cloruro de cobalto en el caso de cuatro piezas (piezas 11-14). Cada revestimiento se secó a 95-100°C y la pieza revestida se calentó a continuación a 450°C durante 15 minutos en un horno con ventilación por aire forzado. Esta operación se repitió cinco veces y a continuación se sometieron las piezas a un tratamiento térmico final a 450°C durante 60 minutos. Las cantidades de los componentes contenidos en la solución de revestimiento se cambiaron para dar las composiciones de revestimiento final que se representan en la Tabla I, indicándose en esta todas

las cantidades en porcentaje en peso de los metales respectivos respecto al contenido de metal total.

TABLA I

Pieza/Anodo	RuO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub> /Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sn/Bi	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
1	45	55	-	-	-
2	45	50	5,0	9:1	-
3	45	50	5,0	4:1	-
4	45	50	5,0	1:1	-
5	45	50	5,0	1:9	-
6	45	50	5,0	10:0	-
7	45	50	5,0	0,10	-
8	45	54	1,0	4:1	-
9	45	45	10	4:1	-
10	45	35	20	4:1	-
11	45	44	10	4:1	1,0
12	45	42,5	10	4:1	2,5
13	45	40	10	4:1	5
14	45	39	10	4:1	6

Las piezas 1-7 se comprobaron como ánodos para la electrólisis de una solución acuosa conteniendo 200 g/l de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 60°C y densidades de corriente de hasta 10 kA/m<sup>2</sup>. La figura 1 es una curva de polarización anódica que representa los potenciales medidos de formación de oxígeno. Puede verse que los ánodos 2-5, que incluyen la mezcla de SnO<sub>2</sub>.Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tienen un mayor potencial de formación de oxígeno que el ánodo 1 (sin SnO<sub>2</sub> ni Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), o, que el ánodo 6 (solamente SnO<sub>2</sub>) y que el ánodo 7 (solamente Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Los ánodos 2 y 3 presentan los mayores potenciales de formación de

formación de oxígeno. Se cree que este efecto sinérgico de los cristales mezclados o de las mezclas de  $\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$  puede ser debido al hecho de que el  $\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$  bloquea los radicales OH mediante la formación de complejos de persales estables, inhibiendo la formación de oxígeno.

El potencial de formación de cloro de los ánodos 1-10 ha sido medido en soluciones de NaCl saturadas con una densidad de corriente de hasta  $10 \text{ kA/m}^2$ , y se ha comprobado que no varía en presencia o en ausencia de  $\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ .

La figura 2 representa el potencial anódico de las piezas 1-7 en soluciones diluidas de NaCl/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (10 g/l NaCl; 5 gr/l de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), a  $15^\circ\text{C}$ , con corriente de densidad de hasta aproximadamente  $500 \text{ A/m}^2$ . En estas condiciones, las piezas 2 y 3 presentan una corriente límite de formación de cloro  $i_L(\text{Cl}_2)$ .

La figura 3 representa el rendimiento faraday de formación de oxígeno de los ánodos 1 y 3 en función de la densidad de la corriente en esta solución diluida de NaCl/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $15^\circ\text{C}$ . Este gráfico permite ver claramente que el ánodo 3 tiene un rendimiento faraday de formación de oxígeno inferior al ánodo 1 y por tanto genera preferentemente cloro.

La figura 4 es similar a la figura 1 y presenta los potenciales de formación de oxígeno de los ánodos 1, 3, 8, 9 y 10 en las mismas condiciones que en la figura 1, es decir una solución de 200 g/l de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $60^\circ\text{C}$ . Este gráfico indica que el ánodo 9 en estas condiciones con un contenido de 10% de  $\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$  (metal) tiene un efecto óptimo de inhibición de oxígeno.

La tabla II indica el intervalo de potencial anó

dico entre la reacción auxiliar de formación de oxígeno indeseada y la reacción de formación de cloro deseada, calculado sobre la base de los potenciales anódicos medidos en  $10 \text{ kA/m}^2$  en una solución saturada de NaCl y en una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para los electrodos 1, 8, 3, 9 y 10.

TABLA II

Pieza/nodo	Cantidad de $\text{SnO}_2$ . $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (%) como metal	Potencial de formación $\text{Cl}_2$ V (NHE)	Potencial de formación $\text{O}_2$ V (NHE)	$\Delta(\text{O}_2-\text{Cl}_2)$ (mv)	Observaciones
1	-	1,36	1,52	160	Selectividad Standard
8	1	1,36	1,54	180	Selectividad mejorada
3	5	1,36	1,57	210	"
9	10	1,36	1,61	250	"
10	20	1,36	1,60	240	"

Examinando las curvas de polarización anódica en NaCl saturado con una densidad de corriente de hasta  $10 \text{ kA/m}^2$ , se ve que la presencia de un bajo porcentaje de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (piezas 11-14) reduce el potencial de formación de cloro sin influir en el potencial de formación de oxígeno (notablemente sin aumentarlo), como se mide en la electrólisis de 200 g/l de solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $60^\circ\text{C}$ .

La figura 5 es un gráfico, similar al de la figura 2, que representa el potencial anódico de las piezas 9, 11, 13 y 14 medido en una solución de 10 g/l de NaCl y 5 g/l de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $15^\circ\text{C}$ . En estas condiciones puede verse en el gráfico que la presencia de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  disminuye el potencial hasta la

corriente límite de formación de cloro y pequeñas  $i_L(\text{Cl}_2)$  y por tanto aumenta la relación  $\text{Cl}_2/\text{O}_2$  hasta este límite. Este efecto del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  es el mayor hasta un contenido de umbral de cobalto de aproximadamente 5%.

5                    Se cree que el aditivo  $\text{Co}_3\text{O}_4$  puede cumplir dos misiones. En primer lugar ayuda el  $\text{RuO}_2$  a catalizar la formación de cloro, probablemente mediante la formación y la descomposición de un complejo superficial activo tal como  $\text{Co}^{\text{III}}\text{OCl}$ . En segundo lugar aumenta la conductividad  
10 eléctrica del revestimiento, probablemente mediante una reacción de intercambio de red octahédrica-tetraédrica  $\text{Co}^{\text{III}} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{\text{II}}$ .

#### EJEMPLO II

15                    Se revistieron unas bases de ánodo de titanio utilizando un procedimiento similar al del Ejemplo I, pero con composiciones de recubrimiento conteniendo las sales termodescomponibles adecuadas para formar revestimiento con las composiciones indicadas más adelante en la Tabla III, aplicándose en primer lugar las capas intermedias a las bases de ánodo y a continuación recubriéndolas con las capas  
20 superiores indicadas. Se ha comprobado que todos los revestimientos tienen propiedades selectivas con un sobrepotencial de cloro bajo, un elevado sobrepotencial de oxígeno y una velocidad lenta de envejecimiento del catalizador. Como antes,  
25 todas las cantidades de la Tabla III se indican en porcentaje en peso del metal respectivo con relación al contenido total de metales del revestimiento completo.

TABLA III

Anodo/Pieza	Capa Intermedia	Capa Superior
5 15	$\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ 3,75 (Sn/Bi 6,5:1)	$\text{TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{NiO}$ 50 / 45 / 1,25
16	$\text{SnO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ 10 (Sn/Bi 9:1)	$\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ 45 / 45
10 17	$\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ 10 (Sn/Bi 4:1)	Pt (metal) 90
15 18	$\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ 10 (Sn/Bi 4:1)	Pd (metal) Pt (metal) 10 / 80
19	$\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ 10 (Sn/Bi 4:1)	Pt (metal) / $\text{SnO}_2$ 80 / 10

EJEMPLO III

Las piezas de titanio se cubrieron utilizando el Ejemplo I, pero utilizando una solución  $\text{SnCl}_4$  y  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  para formar revestimientos conteniendo de 10 a 30 g/m<sup>2</sup> de metal de una solución sólida de  $\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$  en la cual la relación Sn/Bi estaba incluida entre 9:1 y 4:1.

Otras piezas de titanio limpias y tratadas con chorro de arena se dotaron de un revestimiento de solución sólida de  $\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ , mediante técnica de chorro de plasma en la atmósfera inerte, utilizando polvos mezclados de  $\text{SnO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y polvos de  $\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$  preformados, con un tamaño de

5 malla de 250 a 350. Los polvos preformados se prepararon bien formando un depósito térmico de  $\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$  sobre un soporte recocido, separándolo y moliéndolo, o bien triturando polvos de  $\text{SnO}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , mezclándolos y calentándolos en una atmósfera inerte, y a continuación triturándolos hasta el tamaño de malla deseado.

10 Los ánodos con un revestimiento de  $\text{SnO}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$  obtenidos con cualquiera de estos procedimientos tiene un elevado sobrepotencial de oxígeno y son útiles para la producción de clorato y perclorato así como para policondensaciones electroquímicas y oxidaciones orgánicas.

En resumen, la presente Patente de invención que se solicita deberá recaer en las siguientes:

REIVINDICACIONES

15 1.) Electrodo para procesos electrolíticos, que incluye un substrato eléctricamente conductor y resistente a la corrosión que presenta en él un revestimiento, caracterizado porque el revestimiento contiene una solución sólida de dióxido de estaño y trióxido de bismuto.

20 2.) Electrodo según la reivindicación 1, caracterizado porque el revestimiento consiste esencialmente en una solución sólida de bióxido de estaño y óxido de bismuto codepositada en una o varias capas sobre un substrato de metal para válvula electrónica.

25 3.) Electrodo según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución sólida de dióxido de estaño y trióxido de bismuto se codeposita en una o varias capas sobre el substrato y se cubre con una o varias capas de un material electrocatalítico diferente.

30 4.) Electrodo según la reivindicación 1, caracte-

rizado porque la solución sólida de dióxido de estaño y trióxido de bismuto se codeposita con otros materiales electrocatalíticos en un revestimiento de componentes múltiples.

5.) Electrodo según la reivindicación 4, caracterizado porque el revestimiento contiene, en partes en peso del metal o de los metales respectivos:

(i) 30-50 partes de dióxido de rutenio,

(ii) 30-60 partes de dióxido de titanio,

10 (iii) 5 -15 partes de la solución sólida de dióxido de estaño y trióxido de bismuto, y

(iv) 1-6 partes de óxido de cobalto.

6.) Electrodo según la reivindicación 1, ó 5, caracterizado porque el material de revestimiento se aplica a o se incorpora en un separador permeable, y el sustrato conductor se pone en contacto con el material de revestimiento soportado por el separador.

7.) Electrodo según una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el dióxido de estaño y el trióxido de bismuto están presentes en una relación incluida entre 9:1 y 4:1 del peso de los metales respectivos.

8.) Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:  
ELECTRODO PARA PROCESOS ELECTROLITICOS.

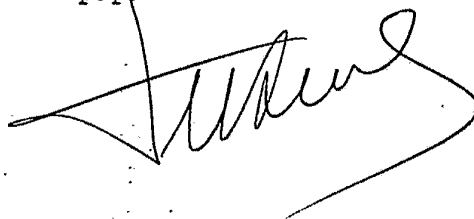
25

30

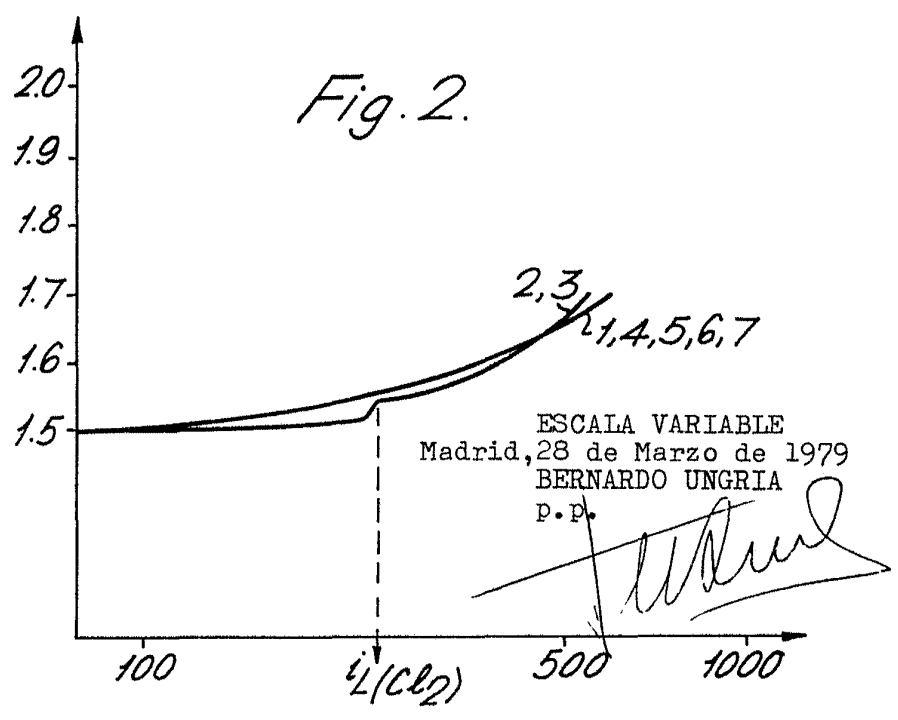
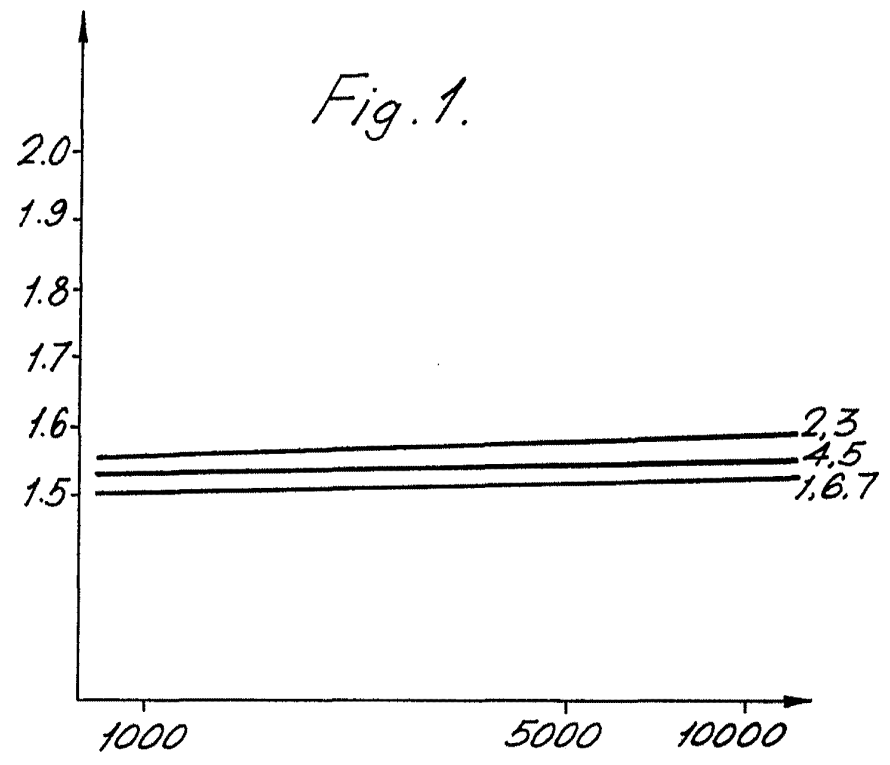
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de quince páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

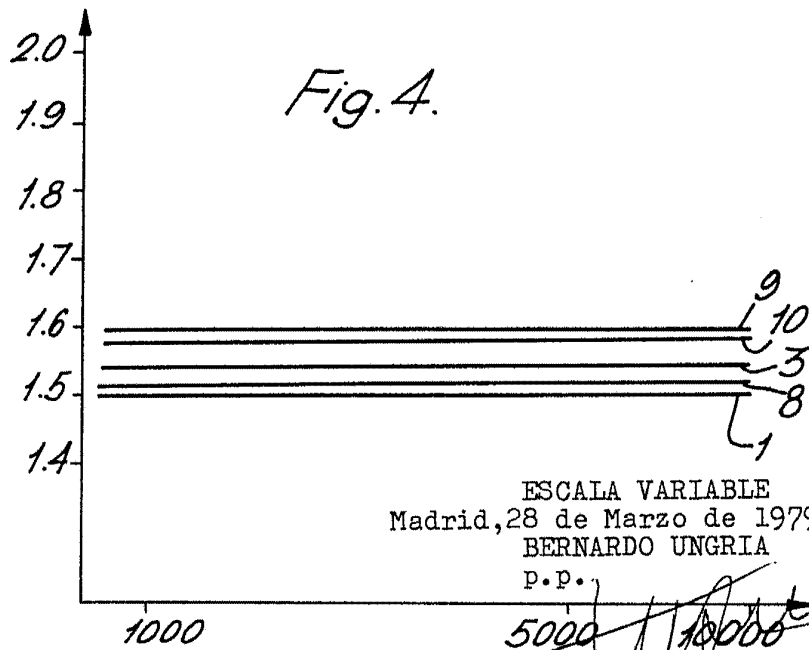
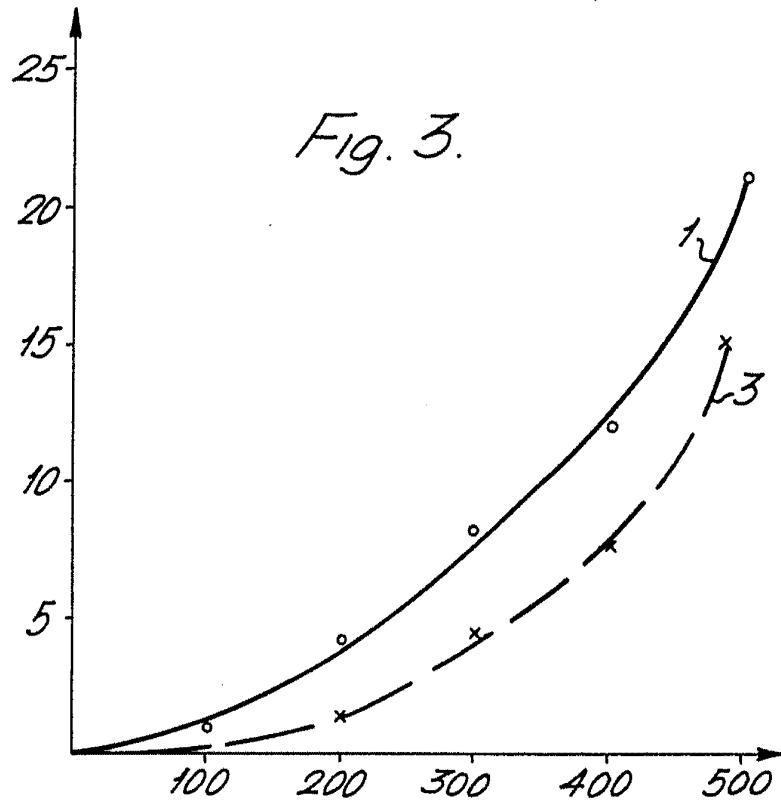
5

Madrid, 28 de Marzo de 1979  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.



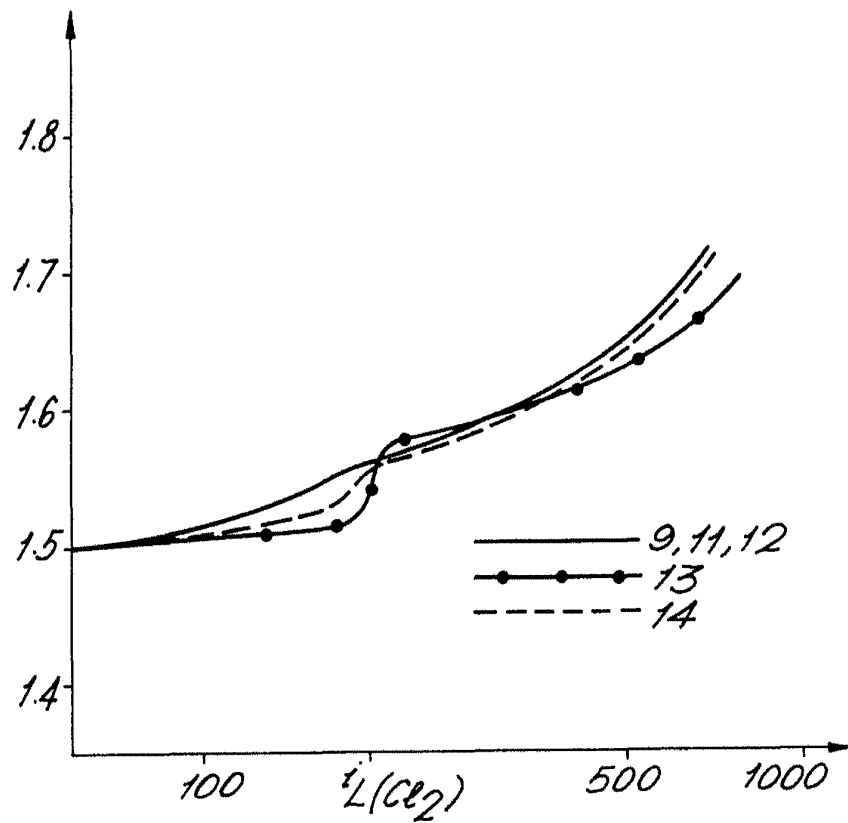
10





ESCALA VARIABLE  
Madrid, 28 de Marzo de 1979  
BERNARDO UNGRIA  
P.P.

Fig. 5.



ESCALA VARIABLE  
Madrid, 28 de Marzo de 1979  
BERNARDO JUNGELA  
p.p.