

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

479174

ES

NUMERO

479174

FECHA DE PRESENTACION

- 2 ABR. 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

③① PRIORIDADES: ③② NUMERO		③② FECHA	③③ PAIS
④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL C25e 7/02, 3/12	⑤② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
⑤④ TITULO DE LA INVENCION "ELECTRODO PARA PROCESOS ELECTROQUIMICOS, Y PROCEDIMIENTO PARA SU FABRICACION".			
⑦① SOLICITANTE (ES) SIGRI ELEKTROGRAPHIT GMBH.			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE MEITINGEN BEI AUGSBURG (Alemania) Werner von Siemens-Str 18			
⑦② INVENTOR (ES) Don Günter BEWER, Don Hans HERBST, y Don Dieter LIEBEROTH.			
⑦③ TITULAR (ES)			
⑦④ REPRESENTANTE JULIO DE PABLOS ARRIBAS.		(P. 3.780, A-H). (PA 77/13).	

**POOR
QUALITY**

El invento se refiere a un electrodo sinterizado para procesos electroquímicos, en especial para la obtención de metales por vía electroquímica, consistente en un sustrato o base resistente a la corrosión en las condiciones de una electrólisis, y en un recubrimiento de dióxido de manganeso, que recubre al menos parcialmente la superficie del sustrato, así como a un procedimiento para la fabricación del electrodo.

Como electrodo, en especial como ánodo, en procedimientos para la obtención de metales por vía electroquímica, son apropiados tan solo pocos materiales -debido al fuerte ataque corrosivo en las condiciones de la electrólisis- tales como, por ejemplo, el grafito, el plomo, el níquel y el platino. Por las solicitudes de Patentes alemanas publicadas nº. 1.796.220 y 2.636.447 son conocidos para este fin electrodos, que consisten en un sustrato o base de titanio o de otro metal pasivizable, y en un recubrimiento que contiene en una parte sustancial dióxido de manganeso, y que envuelve la superficie del sustrato. Como la superficie del sustrato de tales electrodos se pasiviza a pesar del recubrimiento activante, y la tensión de la célula sobre con ello al permanecer constante la densidad de la corriente, pueden ser hechos funcionar los electrodos por lo general tan solo con densidades menores de corriente. Es conocido retardar la pasivación del sustrato del electrodo por medio de

- un recubrimiento especial, consistente en varias capas. De acuerdo con la solicitud de Patente alemana publicada número 2.657.979, la capa de recubrimiento aplicada sobre el sustrato de un metal pasivizable, está compuesta por una
- 5.- capa intermedia que contiene óxidos del estaño y del antimonio, y por una capa cubriente, que consiste sustancialmente en dióxido de manganeso. Por la solicitante de Patente francesa publicada nº. 2.236.027 se conoce finalmente un ánodo que, sobre un sustrato sinterizado de titanio metálico, presenta una primera capa de dióxido de manganeso, formada por descomposición térmica, y una segunda capa de dióxido de manganeso, precipitada por vía electroquímica.
- 10.-

- La obtención de las capas de recubrimiento consistentes en varias capas individuales, es relativamente costosa, y aparte de ésto únicamente se puede evitar la pasivación del sustrato cuando se contrarresta totalmente la difusión de iones de oxígeno a través de las capas, o al menos cuando la difusión es muy pequeña. El invento se ha propuesto ahora crear un electrodo, en especial un ánodo, que esté
- 15.- provisto de un recubrimiento de dióxido de manganeso fácilmente obtenible, y cuya caída de tensión no aumente a lo largo de tiempos prolongados de servicio, o que tan solo aumente de manera insignificante.
- 20.-

- El problema se resuelve, de acuerdo con el invento, por medio de un electrodo del tipo mencionado al principio, cuyo sustrato consista en parte en un óxido de titanio TiO_x , con $x = 0,25 - 1,50$.
- 25.-

- La solución se basa en el conocimiento sorprendente de que la capacidad de funcionamiento, en especial la magnitud de la densidad crítica de corriente y la constancia
- 30.-

temporal del potencial del electrodo de ánodos dotados de capas de recubrimiento a base de dióxido de manganeso, viene determinada en una parte sustancial por la composición material del substrato. Los substratos consistentes en tí-

- 5.- tano metálico forman bajo carga anódica una delgada capa superficial de dióxido de titanio, cuyo grueso apenas varía mientras no se sobrepase una densidad crítica de corriente. Las cargas eléctricas son transportadas en estas condiciones exclusivamente por electrones. ahora bien, si se eleva la densidad de la corriente hasta por encima del valor límite crítico, se difunden iones de oxígeno desde la capa de recubrimiento, que contiene dióxido de manganeso, en el material del substrato.



- 15.- El grueso creciente de la capa de TiO_2 origina rápidamente una inactivación total del ánodo.

Los óxidos de titanio TiO_x con $x = 0,25 - 1,50$, ofrece la misma resistencia a la corrosión que el titanio metálico. Ahora bien, su comportamiento de pasivación es sustancialmente diferente. Así, por ejemplo, mientras en la

- 20.- utilización de un electrodo de titanio en calidad de ánodo, el flujo de corriente desciende a cero en el transcurso de unos cuantos segundos, incluso a tensiones elevadas, desciende la corriente en condiciones iguales, al emplearse un ánodo provisto de una capa de TiO_x o consistente totalmente en TiO_x , tan solo de manera lenta, y la actividad del ánodo no varía en una magnitud digna de mención hasta al cabo de un tiempo prolongado de servicio. El efecto es debido posiblemente a la mayor movilidad de los iones de oxígeno en la red cristalograficamente alterada de las fases
- 25.-
- 30.-

de TiO_x , y a la buena conductibilidad de los electrones del subóxido, con lo que se impide la formación de una capa barrera de TiO_2 sobre la superficie del sustrato de titanio.

- Como sustratos para un electrodo de acuerdo con el invento son apropiados en especial elementos de titanio obtenidos por vía polvometalúrgica, cuya configuración irregular de superficie proporciona una base de adherencia especialmente favorable para una capa de un óxido de titanio TiO_x , que se aplica de la manera en sí conocida sobre la superficie del sustrato, bien sea a espátulo, a pincel o a presión, o bien mediante metalización con llama o por plasma, sinterisándose seguidamente a una temperatura elevada. El grueso de la capa de TiO_x asciende por lo menos a 0,1 mm, en especial a 0,1 - 5 mm. De acuerdo con otro perfeccionamiento del invento consiste el sustrato totalmente en un óxido de titanio TiO_x .

- Para la obtención de los compuestos TiO_x se mezclan polvos de metal titanio y de dióxido de titanio en una proporción de 7 : 1 hasta 1 : 3, eventualmente después de agregar un aglomerante, tal como, por ejemplo, una solución acuosa de polialcohol vinílico; la mezcla se prensa en forma de placas o de aglomerados, y los productos prensados se sinterizan en una atmósfera inerte, en una gama de temperatura de entre 900 y 1500° C. Debido al tratamiento térmico de la mezcla comprimida de polvos de Ti y de TiO_2 , se forman fases de TiO_x sustancialmente uniformes, correspondientes a la composición estequiométrica de cada caso, cuya red está alterada considerablemente. Así, por ejemplo, en la gama de $x = 0,6 - 1,25$ se está a la vista de un compuesto del tipo NaCl con puesto de la red ocupados incompletamente; en

- la gama de $x < 0,42$ está la red de α -titanio dilatada por oxígeno depositado, y en la gama de $x = 0,42$ a $0,60$, ó respectivamente de $x = 1,25$ a $1,50$, consiste el producto de la reacción en mezclas de las fases alteradas de α -Ti y TiO , o respectivamente las fases alteradas de TiO y Ti_2O_3 . Los cuerpos prensados se trituran y se muelen en forma de polvo fino, cuyo tamaño de grano asciende aproximadamente a $10 - 75 \mu m$; en esta forma son conducidos a un soplete de plasma, y en una atmósfera de argón se aplican sobre la parte de base del
- 10.- substrato, obtenida a partir de titanio sinterizado. De acuerdo con otro procedimiento preferente, se mezcla el polvo con un aglomerante, tal como, por ejemplo, polialcohol vinílico o metilcelulosa, y mediante aplicación a pincel, a cepillo o pulverización, se aplican sobre un elemento de titanio sinterizado y, mediante calentamiento, se sinterizan sobre el elemento. Conforme a otro procedimiento se recubre una capa de polvo de titanio con una capa de polvo de TiO_x , y las capas se presan entonces para formar un substrato de las dimensiones deseadas, y a continuación se sinterizan.
- 15.- La conformación y composición estequiométrica de la parte de TiO_x del substrato vienen determinadas en especial también por las condiciones de la sinterización. La sinterización se efectúa en una atmósfera inerte, por ejemplo, bajo argón o en el vacío. Las temperaturas de sinterización ascienden a preferentemente $900 - 1400^\circ C$, siendo en la gama de temperaturas de hasta aproximadamente $1250^\circ C$ el tiempo de sinterización preciso en cada caso inversamente proporcional a la temperatura. Por encima de unos $1250^\circ C$ aumenta considerablemente la movilidad del oxígeno, de modo que una
- 20.- mayor parte de oxígeno de la capa de TiO_x se difunde en la
- 25.-
- 30.-

- capa de titanio del sustrato. Este efecto, ventajoso para un anclaje sólido de las dos capas de titanio, puede ser regulado de tal modo mediante una limitación del tiempo de sinterización, que la fórmula aditiva TiO_x de la capa
- 5.- intermedia oscila dentro de los límites $x = 0,25$ y $x = 1,50$. La composición efectiva varía según las condiciones de sinterización en cuanto al grueso de esta capa, disminuyendo el contenido de oxígeno desde la superficie hacia la capa límite. Las capas de TiO_x con un contenido de oxígeno de
- 10.- por encima de 1,50, presentan una resistencia eléctrica inapropiadamente alta para electrodos, y además se dificulta la elaboración debido a la fragilidad del material. Las capas con un contenido de oxígeno de por debajo de 0,25 no pueden en condiciones desfavorables impedir suficientemente
- 15.- la formación de capas de pasivación. Propiedades especialmente favorables presentan las capas de TiO_x con la composición TiO_x con $x = 0,42 - 0,60$.

- Para el recubrimiento del sustrato del electrodo con un revestimiento de dióxido de manganeso son apropiados del
- 20.- mismo modo todos los procedimientos de recubrir conocidos. Así, por ejemplo, se puede impregnar el sustrato con una solución acuosa de una sal de manganeso, tal como nitrato de manganeso, y descomponerse la sal mediante calentamiento a unos $300^{\circ} C$, obteniéndose con ello el óxido en la forma β .
- 25.- De acuerdo con otros procedimientos se aplica sobre la superficie del sustrato dióxido de manganeso por vía electrolítica, a partir de una solución que contiene sulfato de manganeso. La capa de dióxido de manganeso que forma parte del electrodo de acuerdo con el invento, está dotada de una
- 30.- estabilidad excelente, independiente de la carga de corriente

dentro de una amplia gama. Incluso después de múltiples recocidos y de enfriamientos bruscos siguientes, no se observa que la capa se suelte, ni tampoco una disminución de la actividad electroquímica.

- 5.- El invento será explicado a continuación a base de ejemplos.

Ejemplo 1

10.- Trozos de chapa de titanio, de las dimensiones 100 x 20 x 2 cm fueron provistos de un recubrimiento de dióxido de manganeso.

15.- Muestra 1ª - La chapa fué sumergida, sin ningún tratamiento superficial especial, en una solución acuosa de nitrato de manganeso al 20%, se secó y, para descomposición del nitrato de manganeso, se calentó a unos 300°C. Después de repetidas cinco veces estas etapas, el recubrimiento contuvo aproximadamente 1 mg/cm² de MnO₂.

Muestra 2ª - La chapa de titanio fué tratada al chorro de arena y recubierta del mismo modo que la muestra 1ª.

20.- Muestra 3ª - Sobre una chapa de titanio que por lo pronto había sido provista como más arriba de un recubrimiento de dióxido de titanio, se aplicó encima por vía electrolítica una segunda capa de MnO₂ en un baño electrolítico que contenía 100 g de sulfato de manganeso y 10 g de ácido sulfúrico concentrado por litro, siendo la densidad de la corriente de 25.- 2 mA/cm², y la temperatura de 60°C. El recubrimiento contuvo en total unos 2 mg/cm² de MnO₂.

30.- Muestra 4ª - La chapa de titanio fué tratada al chorro de arena y, a pincel, se recubrió con una suspensión acuosa que contenía 50% de polvo de TiO₂ con un tamaño de gramo < 100 μm, y 0,3 % de metilcelulosa. La capa, cuyo espesor

ascendió a aproximadamente 0,5 mm, fué deshidratada a una temperatura de 80° C, y en el vacío, bajo una presión de 10^{-5} bar, se sinterizó mediante calentamiento a una temperatura de 1250° C, formándose una unión insoluble con la chapa. Durante la sin-

- 5.- terización se difundió oxígeno de la capa de óxido en la chapa de titanio, de modo que la composición media de la capa ascendió a $TiO_{0,5}$. La muestra fué provista entonces, del mismo modo que las muestras 1 y 2, de un recubrimiento de dióxido de manganeso que, con relación a la superficie geométrica, con-
- 10.- tuvo aproximadamente 1 mg/cm^2 de MnO_2 .

Las muestras fueron ensayadas como ánodo en una célula que contenía ácido sulfúrico al 10 % en calidad de electrolito. La separación entre electrodos ascendió a 3 mm. y la densidad de la corriente a 50 mA/cm^2 .

15.-	Muestra	Tensión de la célula	(t = a horas)	Duración x)
	1ª	3,1 V		50 h
	2ª	3,0		175
	3ª	2,9		400
	4ª	2,5		>3000

- 20.- x) Duración es el tiempo en que la tensión de la célula asciende a menos de 5 V.

La tensión inicial y la duración de los ánodos se mejoran por el tratamiento mecánico previo de la superficie del sustrato de titanio (muestra 2ª) y por capas de recubrimiento que

25.- contienen varias capas individuales (muestra 3ª). El ánodo 4 obtenido de acuerdo con el invento presenta una tensión de célula aproximadamente 15 % menor, que no varió durante las 3000 horas de tiempo de ensayo.

Ejemplo 2

- 30.- 20 g de esponja de titanio con un tamaño de grano de 0,5

a 2,0 mm se introdujeron en una matriz de presión, y la carga de polvo se recubrió por encima con 6 g de polvo de $TiO_{0,5}$, prensándose las capas superpuestas bajo una presión de 30 kN/cm^2 para obtener un ánodo de dimensiones 20 x 50

5.- x 6 mm. El grueso de la capa de óxido ascendió a aproximadamente 1 mm. La pieza prensada se sinterizó bajo una presión de 10^{-5} bar, a una temperatura de 1250°C .

Sobre una primera placa portadora (muestra 1ª) se aplicó un recubrimiento de dióxido de manganeso de la manera descrita en el ejemplo 1, mediante descomposición térmica de nitrato de manganeso, mientras que una segunda placa portadora (muestra 2ª) fué provista por vía galvánica de una capa de dióxido de manganeso.

Las muestras se ensyaron en calidad de ánodos en un electrólito, que contenía 100 g de ácido sulfúrico, 50 g de iones de cobre y 10 g de iones de níquel por litro. La densidad de la corriente ascendió a 100 mA/cm^2 .

	<u>Tiempo de funcionamiento</u>	<u>Muestra 1ª</u>	<u>Muestra 2ª</u>
	0 h	1,8 V	1,7 V
20.-	500	2,2	2,2
	1000	2,3	2,0
	1500	2,1	2,1
	2000	2,1	2,1
	2500	2,1	2,1

25.- La tensión de la célula es independiente de la clase de procedimiento empleado para la obtención de un recubrimiento de dióxido de manganeso, y permanece practicamente constante después de una subida pequeña en la fase de rodaje.

Ejemplo 3

30.- 61,4 partes en peso de polvo de titanio con un tamaño

- de grano de $< 0,06$ mm, 38,6 partes en peso de polvo de rutilo con un tamaño de grano de $< 0,01$ mm, a los que previamente se habían agregado 5 partes en peso de una solución acuosa de polialcohol vinílico al 2 %, se mezclaron durante 10
- 5.- minutos en una mezcladora rápida, y a continuación se prensaron en una prensa de matriz, bajo una presión de 30 kN/cm^2 , formando elementos cilíndricos de un diámetro de 50 mm. Las piezas prensadas en bruto fueron secadas a una temperatura de 105°C , y después se caldearon en el transcurso de 4 ho-
- 10.- ras, en una atmósfera de argón, hasta 1250°C , para a continuación ser trituradas en una quebrantadora de mandíbulas, y molidas en un molino vibratorio a una granulación de $< 0,06$ mm. El polvo bronco, de color de fundición gris, tuvo una composición de $\text{TiO}_{0,56}$.
- 15.- 100 partes en peso de polvo se adicionaron a 5 partes en peso de una solución de parafina dura en tolueno al 10 %, se mezclaron durante 5 minutos en una mezcladora de remolino, y con una prensa de matriz se prensaron bajo una presión de 25 kN/cm^2 , para obtener porta-electrodos en forma de placas
- 20.- que, después de un tratamiento de secado en un horno empujador, fueron caldeados a 1300°C en una atmósfera de argón. La resistencia eléctrica específica de los portaelectrodos sinterizados asciende a $1,8 \sqrt{\text{mm}^2/\text{m}}$, y el volumen accesible de poros, a aproximadamente 15%.
- 25.- Los porta-electrodos fueron provistos de un recubrimiento de dióxido de manganeso de la manera que ha sido descrita en el ejemplo 1, y se ensayaron como ánodos en las mismas condiciones. La tensión media de la célula ascendió a 2,1 V.

N O T A.-

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

- 5.- 1ª.- Electrodo sinterizado para procesos electroquímicos, con un substrato resistentes a la corrosión y un recubrimiento de dióxido de manganeso, que recubre al menos parcialmente la superficie del substrato, caracterizado porque el substrato consiste al menos en parte en un óxido de titanio TiO_x , con $x = 0,25 - 1,50$.
- 10.- 2ª.- Electrodo de acuerdo con el punto 1ª, caracterizado porque el substrato consiste al menos en parte en óxido de titanio TiO_x , con $x = 0,42$ a $0,60$.
- 15.- 3ª.- Electrodo de acuerdo con los puntos 1ª y 2ª, caracterizado porque el substrato consiste totalmente en un óxido de titanio TiO_x .
- 20.- 4ª.- Electrodo de acuerdo con los puntos 1ª y 2ª, caracterizado porque el substrato consiste en titanio sinterizado y una capa de un óxido de titanio TiO_x aplicada mediante sinterización sobre el substrato.
- 5ª.- Electrodo de acuerdo con los puntos 1ª, 2 y 4ª, caracterizado porque el grueso de la capa aplicada mediante sinterización asciende a $0,1$ hasta 5 mm.
- 25.- 6ª.- Procedimiento para la elaboración de un electrodo de acuerdo con el punto 1ª, caracterizado porque un elemento portador de forma de placa, a base de titanio sinterizado, se recubre con un óxido de titanio TiO_x , con $x = 0,25$ a $1,50$ la capa se une con el elemento portador mediante calentamiento en una atmósfera inerte a una temperatura
- 30.- de 900 a $1400^\circ C$, y se provee de una capa de recubrimiento

que contiene dióxido de manganeso.

7^a.- "ELECTRODO PARA PROCESOS ELECTROQUEMICOS, Y PROCEDIMIENTO PARA SU FABRICACION", todo tal y conforme se describe en la presente Memoria, la cual consta de trece folios mecanografiados por una sola cara.

Madrid - 2-ABR. 1979

