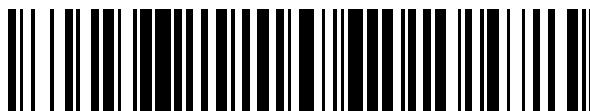


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 889**

51 Int. Cl.:

**C25B 11/06**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2003** **E 03787293 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013** **EP 1616046**

54 Título: **Recubrimiento catalítico con metales del grupo del platino y electrodo fabricado a partir del mismo**

30 Prioridad:

**24.03.2003 US 395939**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.11.2013**

73 Titular/es:

**DE NORA TECH, INC. (100.0%)**  
**7590 Discovery Lane**  
**Concord, OH 44077, US**

72 Inventor/es:

**HARDEE, KENNETH L.**

74 Agente/Representante:

**DURÁN MOYA, Luis Alfonso**

ES 2 428 889 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).



## DESCRIPCIÓN

Recubrimiento catalítico con metales del grupo del platino y electrodo fabricado a partir del mismo

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION1. Sector de la invención

10 La presente invención se refiere a un electrodo electrolítico y un recubrimiento sobre el mismo que tiene cantidades reducidas de metales del grupo del platino con poco o nada de metal válvula para utilizar en la electrólisis de soluciones acuosas cloroalcalinas.

2. Descripción de la técnica relacionada

15 La vida útil de los electrodos, compuestos esencialmente de un recubrimiento activo sobre un sustrato, es función tanto de la cantidad de material activo aplicado al sustrato como de la densidad de corriente. La disminución de la cantidad de recubrimiento o el aumento de la densidad de corriente dan lugar a un deterioro más rápido del electrodo. En general, un deterioro rápido de un electrodo se atribuye a dos factores principales, la pérdida del recubrimiento activo y la disolución, o en el caso de los metales que forman una película, la pasivación del sustrato.

20 Algunas veces, estos factores aparecen de manera simultánea y el electrodo al final de su vida útil puede mostrar algún resto de material activo en el recubrimiento, aunque el sustrato se haya pasivado.

Hasta ahora, una solución habitual para el problema de la pérdida del componente activo en el recubrimiento y la pasivación del sustrato era la utilización de recubrimientos más gruesos, es decir, cargas superiores del compuesto activo. Los recubrimientos más gruesos producidos mediante la aplicación sobre el sustrato de varias capas, por ejemplo, de diez a veinte o más capas, del recubrimiento activo, mostraron ventajas para la vida útil de los electrodos con la misma composición de recubrimiento. La simplicidad de la solución al problema de la vida útil del electrodo hizo que los recubrimientos más gruesos fueran un remedio popular y casi universal. Sin embargo, un incremento del grosor del recubrimiento significaba un incremento significativo del coste debido a la cantidad incrementada de metal del grupo del platino utilizado en el recubrimiento, así como costes laborales incrementados debido al número más elevado de capas aplicadas.

Se han realizado muchos intentos para economizar el contenido de metales preciosos de estos recubrimientos, normalmente, mediante la sustitución parcial del óxido de metal del grupo del platino por un óxido de metal no precioso compatible, tal como dióxido de estaño (véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos No. 3.776.834) u óxidos de estaño y antimonio, (véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos No. 3.875.043).

De manera adicional, se ha intentado la utilización de óxidos de metales válvula en combinación con el recubrimiento de metal precioso. En la patente de Estados Unidos No. 4.070.504 se da a conocer un ánodo para utilizar en procesos electrolíticos, tales como la producción de cloro. El electrodo utiliza un sustrato metálico de titanio o tántalo con un recubrimiento de óxidos metálicos mezclados, de manera preferente, óxidos de metales válvula y óxidos de metales del grupo del platino que se han dopado con un óxido dopante. El óxido de metal válvula está presente en el recubrimiento en una cantidad superior al 25% molar.

El problema de la vida útil del electrodo también es importante con electrodos que desprenden oxígeno utilizados como ánodos en varios procesos electroquímicos industrialmente importantes, por ejemplo, procesos que desprenden oxígeno con una densidad de corriente baja. En estos procesos, se utilizan electrodos con recubrimientos de óxido de metal del grupo del platino como ánodos que desprenden oxígeno. Se ha observado que estos ánodos de óxido de metal del grupo del platino funcionan muy bien en condiciones relativamente difíciles impuestas por estos procesos (por ejemplo, densidades de corriente de hasta 2-3 kA/m<sup>2</sup> en electrolitos agresivos). Sin embargo, para conseguir un rendimiento aceptable en estas condiciones, estos electrodos deben tener cargas de metales del grupo del platino relativamente elevadas (por ejemplo, más de aproximadamente 12-16 g/m<sup>2</sup>). Sin embargo, varias pruebas con ánodos que desprenden oxígeno conocidos han mostrado que aunque los electrodos con óxidos de metales del grupo del platino funcionan satisfactoriamente en estas condiciones, rápidamente se deterioran si la densidad de corriente de trabajo aumenta hasta 5 kA/m<sup>2</sup> o superior. Por lo tanto, la estrategia simple de una mayor carga sólo implica mayores costes, pero no un tiempo de vida útil mejor. En los últimos años, el rápido desarrollo de técnicas de emplacado de alta velocidad (electro galvanizantes) ha amplificado el problema.

Se ha conocido a partir de la patente de Estados Unidos No. 3.711.385 que el recubrimiento electrocatalítico de un óxido de metal del grupo del platino se podía realizar con un grosor de hasta 0,054 micrómetros. Sin embargo, en la práctica, se descubrió que para conseguir un tiempo de vida útil aceptable eran necesarios recubrimientos algo más gruesos. Por lo tanto, se aplican normalmente de diez a veinte recubrimientos delgados de una solución de pintura adecuada a la base metálica que forma la película y se calientan cada vez para producir un recubrimiento electrocatalítico formado a partir del componente descompuesto de la pintura que contenía aproximadamente de 5 a 20 gramos de metal del óxido de metal del grupo del platino por metro cuadrado de la superficie proyectada del electrodo.



En la patente de Estados Unidos No. 4.481.097 se ha dado a conocer un ánodo que desprende oxígeno fabricado mediante el recubrimiento de un sustrato de titanio con óxido de iridio u óxido de iridio/rutenio utilizando una mezcla de óxido de titanio u óxido de estaño y óxido de tántalo u óxido de niobio codepositados con metal platino como subcapa del electrodo. El componente activo del electrodo incluye 1,3 g/m<sup>2</sup> de metal platino en la subcapa y 3,0 g/m<sup>2</sup> de óxido de iridio en la capa superior. Según el documento, el electrodo tiene una vida útil máxima de 80 horas con pruebas de vida útil aceleradas en una solución acuosa con 150 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito a 80°C y una densidad de corriente de 25 kA/m<sup>2</sup>.

Sin embargo, es deseable dar a conocer un electrodo para dicho servicio que tenga un tiempo de vida útil mejorado sin que esto sea compensado por un coste prohibitivo debido a un coste elevado de los materiales de los electrodos o un coste de producción elevado o una combinación de éstos.

### **CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION**

Se ha descubierto ahora un recubrimiento de electrodo que proporciona un tiempo de vida útil mejorado manteniendo una eficacia elevada. El recubrimiento permite además reducir la utilización de metales preciosos y, de este modo, es más rentable. El electrodo es especialmente ventajoso en celdas electroquímicas en las que la oxidación de cloruro a cloro es la reacción principal del ánodo.

### **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

La base de electrodo puede ser una lámina de cualquier metal que forme una película, tal como titanio, tántalo, zirconio, niobio, tungsteno y silicio, y aleaciones que contienen uno o más de estos metales, siendo preferente el titanio por razones de coste. Por "metal que forma una película" se entiende un metal o aleación que tiene la propiedad de que cuando se conecta como un ánodo en el electrolito en el que posteriormente trabajará el ánodo recubierto, se forma rápidamente una película de óxido pasivante que protege el metal subyacente de la corrosión por el electrolito, es decir, aquellos metales y aleaciones a los que se hace referencia a menudo como "metales válvula", así como aleaciones que contienen metales válvula (por ejemplo, Ti-Ni, Ti-Co, Ti-Fe y Ti-Cu), pero que en las mismas condiciones forman una película de óxido no pasivante en la superficie anódica. Como base de electrodo se pueden utilizar placas, varas, tubos, alambres o alambres tejidos y mallas expandidas de titanio u otros metales que forman una película. También se pueden utilizar un revestimiento de titanio u otro metal que forma una película sobre un núcleo conductor. También es posible tratar de la misma manera la superficie de titanio sinterizado poroso con soluciones de pintura diluidas.

Para la mayoría de aplicaciones, se proporcionará rugosidad a la base mediante grabado o limpieza por chorro de granalla, o combinaciones de los mismos, pero, en algunos casos, la base simplemente se puede limpiar y esto proporciona una superficie de electrodo muy lisa. De manera alternativa, el sustrato de metal que forma una película puede tener una película de superficie aplicada previamente de óxido de un metal que forma una película que, durante la aplicación del recubrimiento activo, puede ser atacada por un agente en la solución de recubrimiento (por ejemplo, HCl) y reconstituirse como parte de la película de superficie íntegra.

El proceso electrolítico de la presente invención es particularmente útil en la industria cloroálcali para la producción de cloro. El electrodo descrito en la presente invención cuando se utiliza en dicho proceso prácticamente siempre se utilizará como ánodo. De este modo, la palabra "ánodo" se utiliza a menudo en la presente invención en referencia al electrodo, pero esto es simplemente por conveniencia y no debe interpretarse como limitante de la presente invención.

Se contempla ampliamente que los metales para el electrodo son cualquier metal recubrible. Para la aplicación particular de un recubrimiento electrocatalítico, el metal podría ser, tal como níquel o manganeso, pero serán siempre mayoritariamente metales válvula, que incluyen titanio, tántalo, aluminio, zirconio y niobio. De particular interés por su rugosidad, resistencia a la corrosión y disponibilidad es el titanio. Al igual que los propios metales elementales normalmente disponibles, entre los metales adecuados del sustrato se incluyen aleaciones y mezclas intermetálicas, así como cerámicos y cermets, tales como los que contienen uno o más metales válvula. Por ejemplo, el titanio se puede alear con níquel, cobalto, hierro, manganeso o cobre. De manera más específica, el titanio de grado 5 puede incluir hasta el 6,75% en peso de aluminio y el 4,5% en peso de vanadio, el de grado 6 hasta el 6% de aluminio y el 3% de estaño, el de grado 7 hasta el 0,25% en peso de paladio, el de grado 10, del 10 al 13% en peso más del 4,5 al 7,5% en peso de zirconio, y así sucesivamente.

Por utilización de metales elementales, se entiende más particularmente los metales en su condición disponible normalmente, es decir, que tienen menores cantidades de impurezas. De este modo, para el metal de particular interés, es decir, titanio, están disponibles varios grados del metal, que incluyen aquellos en que otros constituyentes pueden ser aleaciones o aleaciones más impurezas. Los grados del titanio se han establecido de manera más específica en las especificaciones estándar para el titanio detalladas en la norma ASTM B 265-79. Dado que es un metal de particular interés, se hará referencia al titanio a menudo en la presente invención por conveniencia cuando se haga referencia a un metal para la base de electrodo.



Independientemente del metal seleccionado, y la forma de la base de electrodo, antes de aplicar una composición de recubrimiento al mismo, la base de electrodo es de manera ventajosa una superficie limpiada. Ésta se puede obtener mediante cualquiera de los tratamientos utilizados para conseguir una superficie metálica limpia, que incluyen la limpieza mecánica. De manera ventajosa, también se pueden utilizar los procedimientos de limpieza habituales de desengrasado, ya sea químico o electrolítico, u otra operación de limpieza química. Cuando la preparación de la base incluye el templado, y el metal es titanio de grado 1, el titanio se puede templar a una temperatura, como mínimo, de aproximadamente 450°C durante un tiempo, como mínimo, de aproximadamente 15 minutos, pero más a menudo a una temperatura de templado más elevada, por ejemplo, es ventajoso de 600°C a 875°C.

Cuando se ha obtenido una superficie limpia, o una superficie preparada y limpiada, puede ser ventajoso obtener una rugosidad de superficie. Esto se conseguirá por medios que incluyen el grabado intergranular del metal, aplicación de pulverización de plasma, cuya aplicación de la pulverización puede ser de metal válvula en partículas o de partículas de óxido de cerámico, o ambos, y limpieza por chorro de granalla fina de la superficie metálica, de manera opcional seguida por un tratamiento de la superficie para eliminar la granalla incrustada y/o para limpiar la superficie.

El grabado será con una solución para grabado suficientemente activa para desarrollar una rugosidad de superficie y/o morfología de superficie, que incluye un posible ataque agresivo de los límites de grano. Las soluciones de grabado habituales son soluciones ácidas. Éstas se pueden disponer mediante los ácidos clorhídrico, sulfúrico, perclórico, nítrico, oxálico, tartárico y fosfórico, así como mezclas de los mismos, por ejemplo, agua regia. Entre otros grabadores que se pueden utilizar se incluyen grabadores cáusticos, tales como una solución de hidróxido de potasio/peróxido de hidrógeno, o un fundido de hidróxido de potasio con nitrato de potasio. Después del grabado, la superficie metálica grabada se puede someter a continuación a las etapas de enjuagado y secado. La preparación adecuada de la superficie mediante grabado se ha dado a conocer de forma más completa en la patente de Estados Unidos No. 5.167.788, la cual se incorpora en la presente invención por referencia.

En la pulverización de plasma para una superficie metálica con una rugosidad adecuada, se aplicará el material en forma de partículas, tales como gotas de metal fundido. En esta pulverización de plasma, como si se aplicara a la pulverización de un metal, el metal está fundido y se pulveriza en una corriente de plasma generada mediante el calentamiento con un arco eléctrico hasta temperaturas elevadas en un gas inerte, tal como argón o nitrógeno, de manera opcional que contiene una cantidad pequeña de hidrógeno. Por la utilización en la presente invención del término "pulverización de plasma" debe entenderse que aunque es preferente la pulverización de plasma, el término pretende incluir, en general, la pulverización térmica, tal como la pulverización magnetohidrodinámica, la pulverización de llama y la pulverización de arco, de manera que a la pulverización se le puede hacer referencia de manera sencilla como "pulverización fundida" o "pulverización térmica".

El material en partículas utilizado puede ser un metal válvula u óxidos de los mismos, por ejemplo, óxido de titanio, óxido de tántalo y óxido de niobio. También se contempla la pulverización fundida de titanatos, magnetita, óxido de estaño, óxido de plomo, óxido de manganeso y perovskitas. También se contempla que el óxido que se pulveriza puede estar dopado con varios aditivos que incluyen dopantes en forma de iones, tales como de niobio, de estaño o de indio.

También se contempla que dicha aplicación de pulverización de plasma se puede utilizar en combinación con el grabado de la superficie metálica sustrato. O se puede preparar en primer lugar la base de electrodo mediante limpieza por chorro de granalla, tal como se ha descrito anteriormente en la presente invención, a la que le puede seguir o no un grabado.

También se ha descubierto que se puede obtener una superficie metálica con una rugosidad adecuada mediante una limpieza por chorro de granalla especial con granalla fina, de manera opcional seguida por la eliminación de la granalla incrustada en la superficie. La granalla, que contendrá normalmente partículas angulares, cortará la superficie metálica en oposición al granallado de la superficie. Entre la granalla útil para dicho objetivo se puede incluir arena, óxido de aluminio, acero y carburo de silicio. Después de la limpieza por chorro de granalla, se puede utilizar el grabado, u otro tratamiento, tal como la limpieza por chorros de agua, para eliminar la granalla incrustada y/o limpiar la superficie.

Se entenderá a partir de lo anterior que la superficie puede proceder a continuación a través de varias operaciones, que proporcionan un tratamiento previo antes del recubrimiento, por ejemplo, la pulverización de plasma descrita anteriormente de un recubrimiento de óxido de metal válvula. También pueden ser útiles otros tratamientos previos. Por ejemplo, se contempla que la superficie se someta a un tratamiento de hidruración o nitruración. Antes del recubrimiento con un material electroquímicamente activo, se ha propuesto disponer una capa de óxido mediante el calentamiento del sustrato en aire o mediante la oxidación anódica del sustrato, tal como se da a conocer en la patente de Estados Unidos 3.234.110. También se han realizado varias propuestas en las que se deposita una capa externa de material electroquímicamente activo en una subcapa, que principalmente sirve como intermedio protector y conductor. En las patentes de Estados Unidos Nos. 4.272.354, 3.882.002 y 3.950.240 se dan a conocer varias



subcapas de base óxido de estaño. También se contempla que la superficie se puede preparar como con una capa antisivante.

Después de la preparación de la superficie, que podría incluir la disposición de una capa de pretratamiento, tal como se ha descrito anteriormente, se puede aplicar a continuación una capa de recubrimiento electroquímicamente activa al elemento sustrato. Como representantes habituales de los recubrimientos electroquímicamente activos que se aplican a menudo, se encuentran los dispuestos a partir de recubrimientos de óxido activo, tales como óxidos de metales del grupo del platino, magnetita, ferrita, espínela de cobalto o recubrimientos de óxidos metálicos mixtos. Pueden tener una base acuosa, tal como soluciones acuosas, o una base de disolvente, por ejemplo, utilizando un disolvente de alcohol. Sin embargo, se ha descubierto que para el proceso de la presente invención, las soluciones preferentes para la composición de recubrimiento son habitualmente aquellas que comprenden  $\text{RuCl}_3$  e  $\text{IrCl}_3$  y ácido clorhídrico, todas en solución alcohólica, con o sin la presencia de un componente de metal válvula. También se contempla utilizar ácido cloroirídico,  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ . Se entenderá que el  $\text{RuCl}_3$  se puede utilizar de forma similar en una forma, tal como  $\text{RuCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{IrCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ . Por conveniencia, se hará referencia a dichas formas, en general, en la presente invención de manera sencilla como  $\text{RuCl}_3$  e  $\text{IrCl}_3$ . En general, el cloruro de rutenio se disolverá junto con el cloruro de iridio en un alcohol, tal como isopropanol o butanol, todos combinados con o sin pequeñas adiciones de ácido clorhídrico, siendo preferente el n-butanol.

Dicha composición de recubrimiento contendrá suficiente constituyente de rutenio para disponer, como mínimo, del 5% molar, hasta el 50% molar de metal rutenio, en base al 100% molar del contenido de metales del recubrimiento, siendo preferente un intervalo desde el 15% molar hasta el 35% molar de rutenio. Se entenderá que los constituyentes están presentes de manera sustancial como sus óxidos, y la referencia a los metales es por conveniencia, en particular cuando se hace referencia a las proporciones.

Dicha composición de recubrimiento contendrá suficiente constituyente Ir para disponer, como mínimo, del 50% molar de metal iridio, en base al 100% molar de los metales de iridio y rutenio, siendo preferente un intervalo desde el 50% molar hasta el 75% molar de iridio. La proporción molar de Ru:Ir es de 1:1 hasta por debajo de 1:4, siendo preferente una proporción de 1:1.6.

De manera opcional, se puede incluir un componente de metal válvula en la composición de recubrimiento a efectos de estabilizar adicionalmente el recubrimiento y/o después de la eficacia del ánodo. Se pueden utilizar varios metales válvula que incluyen titanio, tántalo, niobio, zirconio, hafnio, vanadio, molibdeno y tungsteno. El componente de metal válvula se puede formar a partir de un alcóxido del metal válvula en un disolvente alcohólico, con o sin la presencia de un ácido. Entre dichos alcóxidos de metales válvula que se contemplan para la utilización en la presente invención se incluyen metóxidos, etóxidos, isopropóxidos y butóxidos. Por ejemplo, pueden ser útiles el etóxido de titanio, propóxido de titanio, butóxido de titanio, etóxido de tántalo, isopropóxido de tántalo o butóxido de tántalo. De manera adicional, se pueden utilizar sales de los metales disueltos, y entre los sustituyentes inorgánicos adecuados se pueden incluir cloruros, yoduros, bromuros, sulfatos, boratos, carbonatos, acetatos y citratos, por ejemplo,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  o  $\text{TaCl}_5$ , en soluciones ácidas o alcohólicas.

Cuando está presente el componente de metal válvula, la composición de recubrimiento contendrá desde el 0,1% molar hasta no más del 25% molar en base al 100% molar del contenido de metales del recubrimientos, conteniendo la composición preferente desde el 5% molar hasta el 15% molar.

Se contempla que cualquiera de las múltiples capas de recubrimiento utilizadas en la presente invención se aplicará mediante cualquiera de los medios que son útiles para la aplicación de una composición de recubrimiento líquida a un sustrato metálico. Entre dichos métodos se incluyen las técnicas de inmersión y centrifugado ("dip spin") e inmersión y drenaje ("dip drain"), aplicación con brocha, recubrimiento con rodillo y aplicación por pulverización, tal como pulverización electrostática. Además, se pueden utilizar la aplicación con pulverización y técnicas de combinación, por ejemplo, inmersión y drenaje con la aplicación con pulverización. Con las composiciones de recubrimiento mencionadas anteriormente para disponer un recubrimiento electroquímicamente activo, la operación de recubrimiento con rodillo puede ser la más útil.

Independientemente del método de aplicación del recubrimiento, de manera convencional, se repite un procedimiento de recubrimiento para proporcionar un peso de recubrimiento uniforme y más elevado que el conseguido mediante únicamente un recubrimiento. Sin embargo, la cantidad de recubrimiento aplicado será suficiente para proporcionar un intervalo desde 0,05 g/m<sup>2</sup> (gramo por metro cuadrado) hasta 3,0 g/m<sup>2</sup>, y de manera preferente, desde 0,2 g/m<sup>2</sup> hasta 1,0 g/m<sup>2</sup> en base al contenido de iridio, como metal, por cara de la base de electrodo.

Después de la aplicación del recubrimiento, la composición aplicada se calentará para preparar el recubrimiento de óxidos mixtos resultante mediante la descomposición térmica de los precursores presentes en la composición de recubrimiento. De este modo, se prepara el recubrimiento de óxidos mixtos que contiene los óxidos mixtos en las proporciones molares, en base a los metales de los óxidos, tal como se ha descrito anteriormente. Dicho calentamiento para la descomposición térmica se realizará a una temperatura, como mínimo, de 350°C durante un tiempo, como mínimo, de 3 minutos. De manera más habitual, el recubrimiento aplicado se calentará a una



temperatura más elevada de hasta 550°C durante un tiempo no superior a 20 minutos. Las condiciones adecuadas pueden incluir calentar en aire u oxígeno. En general, la técnica de calentamiento empleada puede ser cualquiera de las que se pueden utilizar para curar un recubrimiento en un sustrato metálico. De este modo, se puede utilizar el recubrimiento en horno, que incluye los hornos continuos. Además, pueden ser útiles las técnicas de curado en infrarrojo. Después de dicho calentamiento, y antes del recubrimiento adicional como cuando se aplica una aplicación adicional de la composición de recubrimiento, el sustrato calentado y recubierto normalmente se dejará enfriar, como mínimo, hasta sustancialmente temperatura ambiente. En particular, después de completar todas las aplicaciones de la composición de recubrimiento, se puede realizar un horneado posterior. Entre las condiciones de horneado habituales para los recubrimientos se pueden incluir temperaturas desde 400°C hasta 550°C. Los tiempos de horneado pueden variar desde 10 minutos hasta 300 minutos.

Se puede utilizar una capa de recubrimiento superior, por ejemplo, de un óxido de metal válvula, u óxido de estaño, o mezclas de los mismos, para preparar un ánodo para la resistencia a agentes (por ejemplo, aditivos orgánicos) en el electrolito. Los recubrimientos superiores también se pueden utilizar para disminuir la velocidad de oxidación de especies en menor cantidad en solución. La capa del recubrimiento superior normalmente se formará a partir de la sal de un metal disuelto, por ejemplo  $\text{TaCl}_5$  en butanol. Cuando se utiliza óxido de titanio, se contempla que se puede utilizar dicho sustituyente con agentes dopantes.

Cuando la capa de recubrimiento superior deseada es de óxido de estaño, entre los sustituyentes precursores adecuados se pueden incluir  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnSO}_4$ , u otras sales inorgánicas de estaño. El óxido de estaño se puede utilizar con agentes dopantes. Por ejemplo, se puede utilizar una sal de antimonio para disponer de un agente dopante de antimonio. Entre otros agentes dopantes se incluyen rutenio, iridio, platino, rodio y paladio, así como mezclas de cualquiera de los agentes dopantes.

Cuando se utiliza una capa de recubrimiento superior, después de la aplicación de dicho recubrimiento superior, se puede desear hornear posteriormente las capas de recubrimiento, por ejemplo, de la manera descrita anteriormente en la presente invención.

Tal como se ha descrito anteriormente en la presente invención, el recubrimiento de la presente invención es particularmente útil para un ánodo en un proceso electrolítico para la fabricación de cloro e hidróxidos de metal alcalino. Sin embargo, también se contempla que estos electrodos pueden ser útiles en otros procesos, tales como la fabricación de cloratos e hipocloritos. También se contempla la utilización del recubrimiento de la presente invención en varios procesos que implican el desprendimiento de oxígeno con una densidad de corriente baja, que incluyen la electrodeposición, un proceso que implica la producción de circuitos impresos, procesos para llevar a cabo oxidaciones y reducciones orgánicas y para la protección catódica. Los electrodos de la presente invención se pueden utilizar para la electrólisis de los cloruros, bromuros y yoduros de litio, sodio y potasio, y de manera más general, para la electrólisis de halogenuros, para la electrólisis de otras sales que experimentan la descomposición en las condiciones de electrólisis, para la electrólisis de soluciones de HCl y para la electrólisis de agua. En general, se pueden utilizar para otros objetivos, tales como la oxidación o reducción electrolítica de especies disueltas, por ejemplo, oxidación de ion ferroso a ion férrico.

#### EJEMPLO 1

Se limpió por chorro de granalla una placa de titanio plana con agujeros perforados de titanio de grado 1 no aleado, que medía aproximadamente 0,025 pulgadas de grueso y aproximadamente 10 x 10 cm, utilizando alúmina para conseguir una superficie rugosa. A continuación, la muestra se grabó en una solución a 90-95°C de ácido clorhídrico al 18-20% durante 25 minutos.

Se aplicaron las composiciones de recubrimiento, tal como se indican en la tabla 1, a cuatro muestras separadas. Se prepararon las soluciones de recubrimiento A-E mediante la adición de las cantidades de metal, como sales de cloruro, indicadas en la tabla 1, a una solución de 19,2 ml de n-butanol y 0,8 ml de HCl concentrado. Se preparó la solución de recubrimiento F mediante la adición de la cantidad de Ru e Ir, como cloruros, y el Ti, como butóxido de titanio, tal como se indica en la tabla I, a una solución de 5,3 ml de BuOH y 0,3 ml de HCl. Después de mezclar para disolver todas las sales, las soluciones se aplicaron a muestras individuales de placas de titanio preparadas. Se aplicaron los recubrimientos en capas, aplicándose cada recubrimiento por separado y dejándose secar a -110°C durante 3 minutos, seguido de calentamiento en aire hasta 480°C durante 7 minutos. Se aplicaron un total de 3 recubrimientos a cada muestra. Las muestras A y B son según la presente invención. Las muestras C-F se consideran ejemplos comparativos.



TABLA I

<b>Muestra</b>	<b>Cantidad de metal (g)</b>			<b>Composición (% molar)</b>		
	<b>Ru</b>	<b>Ir</b>	<b>Ta</b>	<b>Ru</b>	<b>Ir</b>	<b>Ta</b>
A	0,105	0,2		50	50	
B	0,067	0,201	0,0345	35	55	10
C	0,067	0,83	0,304	10	65	25
D	0,245	0,20		70	30	
E	1,26		2,26	50		50
	<b>Ru</b>	<b>Ir</b>	<b>Ti</b>	<b>Ru</b>	<b>Ir</b>	<b>Ti</b>
F	0,17	0,17	0,359	17	9	75

A continuación, el grupo de muestras A-F trabajaron como ánodos en una prueba acelerada como ánodo que desprende oxígeno a una densidad de corriente de 10 kA/m<sup>2</sup> en una celda electroquímica que contenía H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 150 g/l a 50°C. Se recogieron cada 30 minutos los datos de voltaje en la celda frente al tiempo. Los resultados se resumen en la tabla II como el tiempo transcurrido antes de un aumento de voltaje determinado.

TABLA II

<b>Muestra</b>	<b>Composición (% molar)</b>				<b>Tiempo de vida útil (h/g/m<sup>2</sup>) (Base Ru + Ir)</b>
	<b>Ru</b>	<b>Ir</b>	<b>Ta</b>	<b>Ti</b>	
A	50	50			398
B	35	55	10		346
C	10	65	25		239
D	70	30			48
E	50		50		1,2
F	17	9		75	19

Por lo tanto, es evidente a partir de los resultados de la Tabla II que las muestras preparadas según la presente invención presentan un tiempo de vida útil sustancialmente incrementado frente a los ejemplos de comparación puesto de manifiesto por el alargamiento del tiempo antes de que tenga lugar un aumento significativo del voltaje (> 1 voltio).

### Ejemplo 2

Se preparó un ánodo de aproximadamente 1,5 m<sup>2</sup> para una celda de membrana de cloro comercial y se recubrió con una solución que comprendía Ru:Ir:Ta en una proporción molar de 35:55:10 utilizando sales de cloruro en n-butanol con 13,3 ml de HCl por litro de solución. La concentración total de metal (Ru + Ir + Ta) fue de 15 gpl. Esta solución se aplicó en 10 capas secándose cada capa a aproximadamente 110-150°C, a continuación se calentó hasta 480°C durante 7 minutos. Se cortó una sección del ánodo con un área proyectada de malla de 12,7 x 12,7 cm y se instaló en una celda de membrana de cloro de laboratorio. La unidad funcionó a una densidad de hasta 8 kA/m<sup>2</sup> durante 295 días. La pérdida de Ru e Ir fue inferior al 15%. En comparación, se aplicó un recubrimiento que comprendía Ru:Ir:Ti al 15:10:75% molar (similar a la muestra E en el ejemplo 1) a un ánodo de la celda de membrana de laboratorio y funcionó de una manera similar. Después de 269 días en línea, la pérdida de Ru e Ir fue superior al 30%. En cuanto a la utilización de metales preciosos, el recubrimiento de la presente invención (35:55:10 Ru:Ir:Ta) presentaba una velocidad promedio de desgaste de 0,0015 gramos de metales preciosos por tonelada métrica de cloro producido. La muestra de comparación (15:10:75, Ru:Ir:Ti) presentaba una velocidad de desgaste de 0,016 gramos de metales preciosos por tonelada de Cl<sub>2</sub>, o un factor de 10 veces más que el recubrimiento de la presente invención.

Aunque de acuerdo con las leyes de patentes se ha establecido el modo óptimo y la realización preferente, el alcance de la presente invención no se limita a los mismos, sino por el alcance de las reivindicaciones que se acompañan.



## REIVINDICACIONES

1. Electrodo para utilizar en la electrólisis de una solución cloroalcalina, teniendo dicho electrodo un recubrimiento electrocatalítico sobre el mismo, teniendo dicho recubrimiento cantidades reducidas de óxidos de metales del grupo del platino, manteniendo la durabilidad del recubrimiento, comprendiendo dicho electrodo:
  - una base de electrodo de metal válvula;
  - una capa de recubrimiento de un recubrimiento electroquímicamente activo sobre dicha base de electrodo de metal válvula, comprendiendo dicho recubrimiento una mezcla de óxidos de metales del grupo del platino, y de manera opcional, un óxido de un metal válvula en una cantidad no superior al 25% molar, en base al 100% molar del contenido de metal del recubrimiento, comprendiendo dicha mezcla de óxidos de metales del grupo del platino esencialmente óxido de rutenio y óxido de iridio en una proporción que provee una proporción molar de óxido de rutenio:óxido de iridio de 1:1 a por debajo de 1:4,
  - en el que dicho recubrimiento se aplica con un peso de recubrimiento de 0,05 g/m<sup>2</sup> a 3,0 g/m<sup>2</sup>, en base al contenido de iridio, como metal, por cada cara de dicha base de electrodo.
2. Electrodo, según la reivindicación 1, en el que dicha base de electrodo de metal válvula es una malla, lámina, hoja, tubo, placa perforada o elemento alámbrico de metal válvula.
3. Electrodo, según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicha base de electrodo de metal válvula es uno o más entre titanio, tántalo, aluminio, hafnio, niobio, zirconio; molibdeno o tungsteno, sus aleaciones y mezclas intermetálicas de los mismos.
4. Electrodo, según la reivindicación 3, en el que una superficie de dicha base de electrodo de metal válvula es una superficie que se ha hecho rugosa.
5. Electrodo, según la reivindicación 4, en el que dicha superficie se prepara mediante uno o más entre grabado intergranular, limpieza por chorro de granalla o pulverización térmica.
6. Electrodo, según la reivindicación 4, en el que existe una capa de barrera de óxido cerámico como una capa de tratamiento previo sobre dicha superficie rugosa.
7. Electrodo, según la reivindicación 1, en el que dicho recubrimiento electrocatalítico incluye dicho óxido de metal válvula.
8. Electrodo, según la reivindicación 6, en el que dicho óxido de metal válvula es uno o más entre óxido de titanio, óxido de tántalo, óxido de zirconio, óxido de niobio, óxido de hafnio, óxido de estaño y dicho óxido de metal válvula está presente en una cantidad de 0,1% molar a 25% molar.
9. Electrodo, según la reivindicación 8, en el que dicho óxido de rutenio y óxido de iridio están presentes en una proporción que provee una proporción molar de óxido de rutenio: óxido de iridio de 1:1 a 1:3.
10. Electrodo, según la reivindicación 9, en el que existe sobre dicho recubrimiento electrocatalítico, como mínimo, una capa de recubrimiento superior que contiene un recubrimiento de óxido de metal válvula o un recubrimiento de óxido de estaño, o mezclas de los mismos.
11. Electrodo, según la reivindicación 10, en el que dicha capa de recubrimiento superior de óxido de metal válvula comprende un óxido seleccionado del grupo que comprende titanio, tántalo, niobio, zirconio, molibdeno, aluminio, hafnio o tungsteno.
12. Electrodo, según la reivindicación 10, en el que dicha capa de recubrimiento superior es una capa de recubrimiento de óxido de estaño dopada con uno o más entre Sb, F, Cl, Mo, W, Ta, Ru, Ir, Pt, Rh, Pd, o In y óxidos de los mismos, y dicho agente dopante se encuentra en una cantidad en el intervalo del 0,1% al 20%.
13. Proceso para la producción del electrodo, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende las etapas de:
  - disponer una base de electrodo de metal válvula;
  - recubrir dicha base de electrodo de metal válvula con una capa de recubrimiento de un recubrimiento electroquímicamente activo sobre dicha base de metal válvula, comprendiendo dicho recubrimiento una mezcla de óxidos de metales del grupo del platino, y de manera opcional, un óxido de un metal válvula en una cantidad no superior al 25% molar, en base al 100% molar del contenido de metal del recubrimiento, comprendiendo dicha mezcla de óxidos de metales del grupo del platino esencialmente óxido de rutenio y óxido de iridio en una proporción que provee una proporción molar de óxido de rutenio:óxido de iridio de 1:1 a por debajo de 1:4,
  - en el que dicho recubrimiento se aplica con un peso de recubrimiento de 0,05 g/m<sup>2</sup> a 3,0 g/m<sup>2</sup>, en base al contenido de iridio, como metal, por cada cara de dicha base de electrodo.



14. Proceso, según la reivindicación 13, en el que dicho recubrimiento se aplica mediante una o más entre aplicación por inmersión, que incluye centrifugado e inmersión y drenaje; brocha, recubrimiento con rodillo o aplicación por pulverización, que incluye pulverización electrostática.
- 5 15. Proceso, según la reivindicación 13, que comprende además calentar dicho recubrimiento electroquímicamente activo a una temperatura, como mínimo, de 350°C hasta 550°C durante un tiempo, como mínimo, de 3 minutos hasta 20 minutos.
- 10 16. Proceso para la electrólisis de una solución acuosa cloroalcalina en una celda electrolítica que tiene, como mínimo, un ánodo en la misma, teniendo dicho ánodo un recubrimiento electrocatalítico que contiene cantidades reducidas de óxidos de metales del grupo del platino, manteniendo la durabilidad del recubrimiento, comprendiendo dicho proceso las etapas de:
- 15 disponer una celda electrolítica separada que tiene un separador en la misma;  
establecer en dicha celda un electrolito;  
disponer en dicha celda un ánodo, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, o producido por el proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15;  
imprimir una corriente eléctrica en dicho ánodo; y
- 20 desprender cloro en dicho ánodo.
17. Proceso, según la reivindicación 16, en el que dicho electrolito en dicha celda es uno o más entre cloruro de sodio, cloruro de potasio o cloruro de litio.
- 25 18. Proceso, según la reivindicación 16, en el que dicha celda está separada por un separador de membrana o un separador poroso, que incluye un diafragma.
- 30 19. Utilización del electrodo, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, como electrodo que desprende oxígeno: como ánodo en una celda electrolítica utilizada para la electrodeposición de un metal, deposición de láminas de cobre, o para protección catódica, electrólisis de halogenuros, electrólisis de agua, electrólisis de cloruros para producir cloratos o hipocloritos, o para protección catódica; como ánodo en una celda electrolítica separada; o como ánodo en una celda electrolítica utilizada para la oxidación o reducción de una especie soluble.