

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 481**

51 Int. Cl.:

C25B 11/08 (2006.01)

C25B 1/26 (2006.01)

C25B 9/00 (2006.01)

C25B 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2011 PCT/JP2011/078952**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2012 WO2012081635**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2011 E 11849115 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2653589**

54 Título: **Electrodo para electrólisis, celda electrolítica y procedimiento de fabricación de un electrodo para electrólisis**

30 Prioridad:

15.12.2010 JP 2010279634

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

17.05.2017

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)
1-105 Kandajinbo-cho
Chiyoda-ku, Tokyo, JP**

72 Inventor/es:

**HANEDA TSUYOSHI;
TSUCHIDA KAZUYUKI y
HACHIYA TOSHINORI**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 612 481 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

Electrodo para electrólisis, celda electrolítica y procedimiento de fabricación de un electrodo para electrólisis

5 Sector técnico

La presente invención hace referencia a un electrodo para electrólisis, una celda electrolítica y un procedimiento de fabricación de un electrodo para electrólisis.

10 Técnica anterior

La electrólisis de agua salada con un procedimiento de membrana de intercambio iónico es un procedimiento para fabricar soda cáustica, cloro e hidrógeno electrolizando (electrólisis) el agua salada con electrodos para electrólisis. En el proceso de agua salada con el procedimiento de membrana de intercambio iónico, es deseable una técnica que pueda mantener una tensión de electrólisis baja durante un largo periodo de tiempo para reducir el consumo de energía. La tensión de electrólisis incluye la tensión producida por la resistencia de una membrana de intercambio iónico o la resistencia estructural de una celda electrolítica, la sobretensión de un ánodo y un cátodo, la tensión provocada por la distancia entre un ánodo y un cátodo, o similar, además de la tensión que teóricamente es necesaria. Es conocido que, cuando se lleva a cabo una electrólisis durante un largo periodo de tiempo, la tensión se eleva debido a varias razones tales como impurezas en el agua salada.

Normalmente, los electrodos denominados dimensionalmente estables (DSA) (Permelec Electrode Ltd., marca registrada) han sido muy utilizados como ánodos (electrodos para electrólisis) para el desprendimiento de cloro. El DSA (marca registrada) es un electrodo insoluble en el que está dispuesto un recubrimiento de un óxido de un metal del grupo del platino tal como rutenio sobre un sustrato de titanio.

Entre los metales del grupo del platino, el paladio en concreto tiene propiedades de baja sobretensión de cloro y alta sobretensión de oxígeno y es conocido, por tanto, como un catalizador ideal para el desprendimiento de cloro en la electrólisis de agua salada con el procedimiento de membrana de intercambio iónico. Un electrodo que utiliza paladio muestra una menor sobretensión de cloro que el DSA (marca registrada) y tiene excelentes propiedades tales como una baja concentración de oxígeno dentro del cloro gaseoso.

Como ejemplos específicos del ánodo descrito anteriormente, los documentos de patente 1 a 3 mostrados a continuación dan a conocer un electrodo para la electrólisis fabricado con una aleación de platino y paladio. El documento de patente 4 mostrado a continuación da a conocer un electrodo en el que el recubrimiento fabricado con óxido de paladio y platino metal o con óxido de paladio y una aleación de platino-paladio se forma mediante descomposición térmica sobre un sustrato de titanio. El documento de patente 5 mostrado a continuación da a conocer un procedimiento de fabricación de un electrodo en el que una solución en la que se dispersa polvo de óxido de paladio conjuntamente con una sal de un compuesto de platino es aplicada a un sustrato conductor y, a continuación, se descompone térmicamente. El documento de patente 6 mostrado a continuación da a conocer un electrodo en el que está dispuesta una primera capa de recubrimiento fabricada con platino o similar sobre un sustrato y, a continuación, se forma una segunda capa de recubrimiento fabricada con óxido de paladio y óxido de estaño mediante descomposición térmica.

45 Lista de referencias

Documentos de patente

[Documento de patente 1] Solicitud de patente japonesa examinada
 50 [Documento de patente 2] Publicación de la solicitud de patente japonesa examinada número S45-11015
 [Documento de patente 3] Publicación de la solicitud de patente japonesa examinada número S48-3954
 [Documento de patente 4] Publicación de la solicitud de patente japonesa sin examinar número S53-93179
 [Documento de patente 5] Publicación de la solicitud de patente japonesa sin examinar número S54-43879
 55 [Documento de patente 6] Publicación de la solicitud de patente japonesa sin examinar número S52-68076

Los documentos JP 2010-065311, JP 2010-059446 y Yi y otros, Ceramics International 33 (2007) 1087-1097 da a conocer electrodos adicionales para electrólisis.

60 Características de la invención

Problema técnico

No obstante, en los electrodos para el desprendimiento de cloro (electrodo para electrólisis) descritos en los documentos de patente 1 a 3, existen casos en los que la sobretensión es elevada y la duración es baja. Asimismo existen casos en los que los procedimientos de fabricación para los electrodos descritos en los documentos de patente 2 y 3 son poco prácticos debido al gran número de etapas. En el electrodo descrito en el documento de

patente 4, existen casos en los que la duración es baja. En los electrodos descritos en los documentos de patente 5 y 6, existen casos en los que la resistencia mecánica es baja y la productividad industrial es reducida. Tal como se ha descrito anteriormente, normalmente es difícil proporcionar duración a largo plazo en un electrodo para electrólisis con una sobretensión baja en el que se utilizan las excelentes propiedades catalíticas del paladio y también es difícil fabricar un electrodo para electrólisis que tenga tanto baja sobretensión como duración a largo plazo con una elevada productividad industrial.

Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención dar a conocer un electrodo para electrolisis que muestra una baja sobretensión y que tiene una excelente duración, un procedimiento de fabricación para el mismo, y una celda electrolítica que incluye el electrodo para electrólisis.

Solución al problema

El electrodo para electrólisis según la presente invención incluye una primera capa formada sobre un sustrato conductor y una segunda capa formada sobre la primera capa, en la que la primera capa contiene al menos un óxido seleccionado de entre el grupo formado por óxido de rutenio, óxido de iridio y óxido de titanio, y la segunda capa contiene una aleación de platino y paladio.

El electrodo para electrólisis de la presente invención descrito anteriormente muestra una baja sobretensión (sobretensión de cloro) y una excelente duración en el caso de ser utilizado como ánodo para el desprendimiento de cloro, por ejemplo, en una electrolisis de agua salada con el procedimiento de membrana de intercambio iónico. Dicho electrodo para electrólisis muestra una baja sobretensión durante un largo periodo de tiempo. Por lo tanto, en la presente invención, se mantienen las excelentes propiedades catalíticas en una reacción de desprendimiento de cloro durante un largo periodo de tiempo. Como resultado, en la presente invención, es posible disminuir la concentración de oxígeno dentro del cloro gaseoso generado y fabricar cloro gaseoso de alta pureza durante un largo tiempo.

La segunda capa contiene, además, óxido de paladio.

Debido a que la segunda capa contiene óxido de paladio, la sobretensión de cloro inmediatamente después de la electrólisis puede disminuirse adicionalmente. En el caso de un electrodo para electrólisis que no contenga óxido de paladio, la sobretensión desde inmediatamente después del inicio de la electrólisis hasta la activación de la aleación de platino y paladio es elevada en comparación al caso en que sí contiene óxido de paladio. Por el contrario, debido a que la segunda capa contiene óxido de paladio, se puede mantener la baja sobretensión desde el periodo inicial de la electrólisis hasta la activación de la aleación de platino y paladio.

La anchura a la mitad de la altura de un pico de difracción de la aleación descrita anteriormente cuyo ángulo de difracción es de $46,29^\circ$ a $46,71^\circ$ en un patrón de difracción de rayos X en polvo es de $0,5^\circ$ o menos.

Si la anchura a la mitad de la altura del pico de difracción de la aleación de platino y paladio es de 1° o menos muestra que la cristalinidad y la estabilidad de la aleación de platino y paladio es elevada. Haciendo que dicha aleación esté contenida en la segunda capa, se puede aumentar adicionalmente la duración del electrodo para electrólisis.

El contenido de platino que contiene la segunda capa es mayor que 4 y menor que 10 moles con respecto a 1 mol del paladio contenido en la segunda capa.

Debido a que el contenido de platino que contiene la segunda capa se encuentra en el intervalo de 4 a 10 moles, la aleación de platino y paladio se puede formar más fácilmente, y se puede aumentar adicionalmente la duración del electrodo para electrólisis. La utilización de paladio como catalizador puede mantenerse en un valor adecuado para disminuir más fácilmente la sobretensión y la tensión de la electrólisis del electrodo para la electrólisis.

La primera capa descrita anteriormente contiene preferentemente óxido de rutenio, óxido de iridio y óxido de titanio. El contenido de óxido de iridio contenido en la primera capa es preferentemente de 1/5 a 3 moles con respecto a 1 mol del óxido de rutenio contenido en la primera capa, y el contenido de óxido de titanio contenido en la primera capa es preferentemente de 1/3 a 8 moles con respecto a 1 mol del óxido de rutenio contenido en la primera capa. Debido a que la primera incluye dicha composición, la duración del electrodo aumenta adicionalmente.

La presente invención también da a conocer una celda electrolítica que incluye el electrodo para electrólisis de la presente invención descrito anteriormente.

Dado que la celda electrolítica de la presente invención descrita anteriormente tiene el electrodo para la electrólisis que tiene una baja sobretensión (sobretensión de cloro) y una excelente duración, es posible producir cloro gaseoso de alta pureza durante largo tiempo en el caso en el que el agua salada se electrolice mediante una electrólisis de agua salada con un procedimiento de membrana de intercambio iónico en la celda electrolítica.

La presente invención también da a conocer un procedimiento de fabricación para el electrodo para electrólisis de la presente invención descrito anteriormente, incluyendo una etapa de horneado, en presencia de oxígeno, de una

5 película de recubrimiento formada mediante la aplicación de una solución que contiene al menos un compuesto seleccionado de entre el grupo formado por un compuesto de rutenio, un compuesto de iridio y un compuesto de titanio sobre un sustrato conductor para formar una primera capa, y una etapa de horneado, bajo en presencia de oxígeno, de una película de recubrimiento formada mediante la aplicación de una solución que contiene un compuesto de platino y un compuesto de paladio sobre la primera capa para formar una segunda capa.

Con el procedimiento de fabricación de la presente invención descrito anteriormente, se puede fabricar el electrodo para electrólisis de la presente invención descrito anteriormente.

10 En el procedimiento de fabricación de la presente invención descrito anteriormente, es preferible que el compuesto de platino sea sal de nitrato de platino, y el compuesto de paladio debe ser nitrato de paladio.

15 La utilización del nitrato de paladio y de la sal de nitrato de paladio permite que aumente la concentración de la solución de recubrimiento y se forme la segunda capa que es uniforme y elevada en cobertura incluso si disminuye el número de veces de aplicación. Además, la anchura a la mitad de la altura del pico de difracción de la aleación de platino y paladio se puede reducir adicionalmente para fabricar un electrodo para electrólisis con una mayor duración.

Efectos ventajosos de la invención

20 Con la presente invención, se puede proporcionar un electrodo para electrólisis que muestra una baja sobretensión y tiene una excelente duración, un procedimiento de fabricación para el mismo y una celda electrolítica que incluye el electrodo para electrólisis.

Breve descripción de los dibujos

25 La figura 1 es un gráfico (patrón de difracción) de un resultado de la medición de la difracción de rayos X en polvo para un electrodo para electrólisis de cada ejemplo y de cada ejemplo comparativo.

30 La figura 2 es una vista parcial a mayor escala de un gráfico (patrón de difracción) del resultado de la medición de la difracción de rayos X en polvo del electrodo para electrólisis de cada ejemplo y de cada ejemplo comparativo.

La figura 3 es una vista parcial a mayor escala de un gráfico (patrón de difracción) del resultado de la medición de difracción de rayos X en polvo para el electrodo para electrólisis de cada ejemplo y de cada ejemplo comparativo.

35 La figura 4 es una vista en sección esquemática de un electrodo para electrólisis según una realización de la presente invención.

La figura 5 es una vista en sección esquemática de una celda electrolítica según una realización de la presente invención.

40 La figura 6 es un gráfico (patrón de difracción) del resultado de la medición de la difracción de rayos X en polvo de un electrodo para electrólisis de cada ejemplo.

45 La figura 7 es una vista parcial a mayor escala de un gráfico (patrón de difracción) del resultado de la medición de la difracción de rayos X en polvo del electrodo para electrólisis de cada ejemplo.

La figura 8 es una vista parcial a mayor escala de un gráfico (patrón de difracción) del resultado de la medición de la difracción de rayos X en polvo del electrodo para electrólisis de cada ejemplo.

50 La figura 9 es una vista parcial a mayor escala de un gráfico (patrón de difracción) del resultado de la medición de difracción de rayos X en polvo del electrodo para electrólisis de cada ejemplo.

Descripción de las realizaciones

55 Se describirá a continuación en detalle una realización preferente de la presente invención haciendo referencia a los dibujos. Se debe observar que la presente invención no está limitada a la realización mostrada a continuación. Se debe observar que, en los dibujos, los mismos componentes están indicados mediante los mismos signos de referencia, y los signos de referencia de dichos componentes se omiten parcialmente. Los dibujos se muestran parcialmente exagerados para una mejor comprensión y la relación de dimensiones no coincide necesariamente con lo que se describe.

60 Tal como se muestra en la figura 4, el electrodo para electrólisis -100- según esta realización incluye un sustrato conductor -10-, un par de primeras capas -20- que recubren ambas superficies del sustrato conductor -10- y un par de segundas capas -30- que recubren las superficies de las primeras capas -20- respectivas. La primera capa -20- recubre preferentemente todo el sustrato conductor -10- y la segunda capa -30- recubre preferentemente toda la primera capa -20-. En consecuencia, la actividad catalítica y duración del electrodo aumenta con facilidad. Se debe

observar que la primera capa -20- y la segunda capa -30- puede ser laminada únicamente sobre una superficie del sustrato conductor -10-.

Sustrato conductor

5 Dado que el sustrato conductor -10- es utilizado en una atmósfera de desprendimiento de cloro gaseoso en el interior de agua salada de elevada concentración cercana a la saturación, el material es preferentemente titanio cuya resistencia a la corrosión es elevada. La forma del sustrato conductor -10- no está limitada particularmente, y se utiliza de manera adecuada un sustrato de una forma expandida o en forma de placa porosa, de rejilla metálica o similar. El grosor del sustrato conductor -10- es preferentemente de 0,1 a 2 mm.

10 En el caso del sustrato conductor -10-, se realiza preferentemente un proceso para aumentar el área de la superficie para provocar la adherencia de la primera capa -20- y la superficie del sustrato conductor -10-. Los procesos para aumentar el área de la superficie incluyen un proceso de granallado utilizando alambre cortado, granalla de acero, granalla de alúmina o similar y un tratamiento con ácido utilizando ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. Es preferente aumentar el área de la superficie realizando el tratamiento con ácido después de que se forme una irregularidad en la superficie del sustrato conductor -10- mediante el proceso de granallado.

Primera capa

20 La primera capa -20- que es una capa de catalizador contiene al menos un óxido entre óxido de rutenio, óxido de iridio y óxido de titanio. Los ejemplos de óxidos de rutenio incluyen RuO_2 . Los ejemplos de óxidos de iridio incluyen IrO_2 . Los ejemplos de óxidos de titanio incluyen TiO_2 . La primera capa -20- contiene preferentemente dos tipos de óxidos, óxido de rutenio y óxido de titanio o contiene tres tipos de óxidos, óxido de rutenio, óxido de iridio y óxido de titanio. En consecuencia, la primera capa -20- resulta una capa más estable y aumenta más la adherencia con la segunda capa -30-.

30 En el caso en que la primera capa -20- contiene dos tipos de óxidos, óxido de rutenio y óxido de titanio, el óxido de titanio contenido en la primera capa -20- tiene preferentemente de 1 a 9 moles y más preferentemente de 1 a 4 moles con respecto a 1 mol del óxido de rutenio contenido en la primera capa -20-. Haciendo que la proporción de composición de los dos tipos de óxidos esté en este intervalo, el electrodo para electrólisis -100- muestra una excelente duración.

35 En el caso en que la primera capa -20- contiene tres tipos de óxidos, óxido de rutenio, óxido de iridio y óxido de titanio, el óxido de iridio contenido en la primera capa -20- es preferentemente de 1/5 a 3 moles y más preferentemente de 1/3 a 3 moles con respecto a 1 mol del óxido de rutenio contenido en la primera capa -20-. El óxido de titanio contenido en la primera capa -20- tiene preferentemente de 1/3 a 8 moles y más preferentemente de 1 a 8 moles con respecto a 1 mol del óxido de rutenio contenido en la primera capa -20-. Haciendo que la proporción de la composición de los tres tipos de óxidos esté en este intervalo, el electrodo para electrólisis -100- muestra una excelente duración.

45 Aparte de la composición descrita anteriormente, se pueden utilizar diversas composiciones siempre que contengan al menos un óxido entre óxido de rutenio, óxido de iridio y óxido de titanio. Por ejemplo, también es posible utilizar, como la primera capa -20-, un recubrimiento de óxido denominado DSA (marca registrada) que contiene rutenio, iridio, tántalo, niobio, titanio, estaño, cobalto, manganeso y platino.

50 La primera capa -20- no es preciso que sea una capa única y puede contener una serie de capas. Por ejemplo, la primera capa -20- puede contener una capa que contenga tres tipos de óxidos y otra capa que contenga dos tipos de óxidos. El grosor de la primera capa -20- es preferentemente de 1 a 5 μm y más preferentemente de 0,5 a 3 μm .

Segunda capa

55 La segunda capa -30- que es una capa de catalizador contiene una aleación de platino y paladio. En un patrón de difracción de rayos X en polvo del electrodo para electrólisis -100-, la anchura a la mitad de la altura (anchura completa a la mitad del máximo) de un pico de difracción de la aleación de platino y paladio cuyo ángulo de difracción -2 θ - es de 46,29° a 46,71° es de 0,5° o menos. Si la anchura a la mitad de la altura es de 1° o menos muestra que el tamaño de las cristalitas de la aleación de platino y paladio es grande y la cristalinidad elevada y muestra que la estabilidad física y química de la aleación es elevada. De este modo, la cantidad de elución del catalizador, particularmente paladio, del electrodo para electrólisis durante la electrolisis disminuye, y aumenta la duración del electrodo. Cuando la anchura a la mitad del pico es de 5° o menos, la duración del electrodo para electrólisis aumenta considerablemente. Se debe observar que, dado que la duración aumenta más con la mitad de la anchura inferior, el límite inferior, aunque no está particularmente limitado, es preferentemente de 0,01° o mayor.

65 Con el electrodo para electrólisis -100-, se supone que disminuye la sobretensión para mostrar actividad catalítica convirtiendo la valencia del paladio a +2. Específicamente, el paladio del interior de la aleación de platino y paladio contenido en la segunda capa -30- se oxida gradualmente bajo una atmósfera anódica y se convierte en paladio con

una valencia de +2 que es catalíticamente activo. Como resultado, se supone que el electrodo para electrólisis -100- continua manteniendo la actividad catalítica.

5 Antes de la conducción (al inicio de la electrólisis de agua salada), la segunda capa -30- contiene además óxido de paladio. Los ejemplos de óxido de paladio incluyen PdO.

10 Debido a que la segunda capa -30- contiene óxido de paladio, la sobretensión de cloro inmediatamente después de la electrólisis puede disminuir más. En el caso de un electrodo para electrólisis que no contenga óxido de paladio, la sobretensión inmediatamente después del inicio de la electrólisis hasta la activación de la aleación de platino y paladio es elevada en comparación a un caso en el que sí contiene óxido de paladio. Por el contrario, debido a que la segunda capa contiene óxido de paladio, se puede mantener una sobretensión baja también desde el periodo inicial de la electrólisis hasta la activación de la aleación de platino y paladio. Se debe observar que el óxido de paladio se reduce y se consume gradualmente cuando la electrólisis se lleva a cabo y, por tanto, en su mayoría no es detectado en el electrodo para electrólisis después de la electrólisis.

15 El contenido de óxido de paladio contenido en la segunda capa -30- es preferentemente de 0,1 a 20 moles en porcentaje y más preferentemente de 0,1 a 10 moles en porcentaje con respecto a la cantidad total de metal contenido en la segunda capa -30-. Cuando el contenido de óxido de paladio es de 20 moles en porcentaje o menos, la duración del electrodo para la electrólisis aumenta. El contenido de la aleación de platino y paladio es preferentemente de 20 mol en porcentaje o mayor y 99,1 mol en porcentaje o menor y más preferentemente de 90 mol en porcentaje o mayor y de 99,1 mol en porcentaje o menor con respecto a la cantidad total de metal contenido en la segunda capa -30-. Dentro de este intervalo de contenido, la duración del electrodo para electrólisis aumenta más.

20 El óxido de paladio contenido en la segunda capa -30- se reduce durante la electrólisis para convertirse en paladio metal, reacciona con un ión cloro (Cl⁻) dentro del agua salada, y se eluye como PdCl₄²⁻. Como resultado, disminuye la duración del electrodo para electrólisis -100-. En particular, cuando una operación de parada para detener la electrólisis de desprendimiento de cloro se lleva a cabo de manera repetida, la reducción (elución) de paladio resulta significativa. Es decir, cuando el porcentaje de óxido de paladio es demasiado elevado, la elución de paladio que es el catalizador aumenta, y la duración del electrodo para la electrólisis -100- disminuye. Estos problemas se evitan más fácilmente si el contenido del óxido de paladio se encuentra dentro del intervalo de valores numéricos descrito anteriormente.

25 El contenido de óxido de paladio contenido en la segunda capa -30- puede ser confirmado con la posición de pico de la aleación de platino y paladio en una medición de difracción de rayos X en polvo. Incluso en el caso en que la presencia de óxido de paladio en una cantidad mínima pueda ser confirmada mediante una medición de la difracción de rayos X en polvo en el electrodo para electrólisis -100- antes de llevar a cabo la electrólisis, existen casos en los que el óxido de paladio no puede ser detectado con la medición de difracción de rayos X en polvo para el electrodo para electrólisis -100- tras la conducción durante un largo periodo de tiempo. El motivo de esto es debido a que parte del paladio derivado del óxido de paladio se eluye tal como se ha descrito anteriormente. Se debe observar que la cantidad de paladio eludida es una cantidad extremadamente pequeña hasta el punto en que no se inhibe el efecto de la presente invención.

35 El contenido de platino que contiene en la segunda capa -30- es mayor que 4 moles y menor que 10 moles con respecto a 1 mol de paladio contenido en la segunda capa -30-. Cuando el contenido descrito anteriormente de platino es menor que 1 mol, es menos probable que se forme la aleación de platino y paladio, se forma gran cantidad de óxido de paladio y se forma una gran cantidad de solución sólida en la que el platino se incorpora al óxido de paladio. Como resultado, existen casos en los que disminuye la duración del electrodo para electrólisis -100- con respecto a la operación de parada descrita anteriormente. Cuando existen más de 20 moles, la cantidad de paladio en la aleación de platino y paladio disminuye, y la utilización de paladio como catalizador disminuye. Por tanto, existen casos en los que disminuyen los efectos decrecientes para la sobretensión y la tensión de la electrólisis. Debido a la utilización de una gran cantidad de platino costoso, existen casos en los que no es económicamente preferente. Con un contenido de platino que supere los 4 moles, la anchura a la mitad de la altura de la aleación de platino y paladio disminuye más y la cristalinidad de la aleación aumenta más.

40 La segunda capa -30- tiene un grosor preferentemente de 0,05 a 1 μm en términos de economía, aunque un mayor grosor puede alargar el periodo en el que se puede mantener el rendimiento de la electrólisis.

Relación entre la primera capa y la segunda capa

60 La segunda capa -30- se forma uniformemente debido a que la primera capa -20- que contiene al menos un óxido de entre óxido de rutenio, óxido de iridio y óxido de titanio está presente bajo la segunda capa -30- que contiene la aleación de platino y paladio (y óxido de paladio). La adherencia del sustrato conductor -10-, la primera capa -20- y la segunda capa -30- es elevada. Por tanto, el electrodo para electrólisis -100- muestra excelentes efectos de elevada duración y baja sobretensión y tensión de electrólisis.

Celda electrolítica

La celda electrolítica de esta realización tiene, como ánodo, el electrodo para electrólisis de la realización descrito anteriormente. La figura 5 es una vista, en sección, esquemática de una celda electrolítica -200- según esta realización. La celda electrolítica -200- incluye un electrolito -210-, un contenedor -220- para alojar el electrolito -210-, un ánodo -230- y un cátodo -240- sumergidos en el electrolito -210-, una membrana de intercambio iónico -250- y cables -260- que conectan el ánodo -230- y el cátodo -240- a una fuente de alimentación. Se debe observar que, en la celda electrolítica -200-, el espacio en el lado del ánodo separado por la membrana de intercambio iónico -250- se denomina cámara anódica, y el espacio en el lado del cátodo cámara catódica.

Como electrolito -210- se puede utilizar, una solución acuosa de cloruro de sodio (agua salada) o una solución acuosa de cloruro de potasio para la cámara anódica y una solución acuosa de hidróxido de sodio, una solución acuosa de hidróxido de potasio o similar para la cámara catódica, por ejemplo. Como ánodo se puede utilizar el electrodo para electrólisis de la realización descrita anteriormente. Como membrana de intercambio iónico, se puede utilizar una membrana de resina de flúor o similar que tenga un grupo de intercambio iónico, y se puede utilizar, por ejemplo, "Aciplex" (marca registrada) F6801 (fabricada por la empresa Asahi Kasei Chemicals Corporation) o similar. Como cátodo, se utiliza un cátodo para el desprendimiento de hidrógeno que es un electrodo o similar en el que se aplica un catalizador sobre un sustrato conductor. Específicamente, un cátodo o similar al que se puede proporcionar un recubrimiento de óxido de rutenio formado sobre un sustrato de malla de metal fabricada con níquel.

El electrodo para electrólisis de la realización descrita anteriormente tiene una baja sobretensión de cloro y una elevada sobretensión de oxígeno y muestra unas excelentes propiedades catalíticas en la reacción de desprendimiento de cloro. De este modo, en el caso en el que se electrolice agua salada mediante una electrólisis de agua salada con el procedimiento de membrana de intercambio iónico utilizando la celda electrolítica de esta realización, se puede disminuir la concentración de oxígeno dentro del cloro gaseoso desprendido en el ánodo. Es decir, con la celda electrolítica de esta realización, se puede generar cloro gaseoso de elevada pureza. Dado que es posible disminuir la tensión de la electrólisis en la electrólisis de agua salada más que antes con el electrodo para electrólisis de la realización descrita anteriormente, se puede disminuir el consumo de energía requerido para la electrólisis de agua salada con la celda electrolítica de esta realización. Dado que el electrodo para la electrólisis de esta realización descrito anteriormente contiene una aleación de platino-paladio cristalina de elevada estabilidad en el interior de la segunda capa, existe una menor elución del componente catalítico (particularmente paladio) del electrodo, y la duración a largo plazo es excelente. De este modo, con la celda electrolítica de esta realización, la actividad catalítica del electrodo se mantiene elevada durante largo tiempo y es posible generar cloro de elevada pureza.

Procedimiento de fabricación del electrodo para electrólisis

A continuación se describirá en detalle una realización de un procedimiento de fabricación del electrodo para la electrólisis -100-. En esta realización, el electrodo para la electrólisis -100- puede ser fabricado mediante la formación de la primera capa -20- y la segunda capa -30- sobre un sustrato conductor mediante horneado (descomposición térmica) de una película de recubrimiento bajo atmósfera de oxígeno. En dicho procedimiento de fabricación de esta realización, el número de etapas es menor que en un procedimiento de fabricación convencional y se puede conseguir una elevada productividad para el electrodo para la electrólisis -100-. Específicamente, se forma una capa de catalizador en un sustrato conductor mediante una etapa de aplicación para aplicar una solución de recubrimiento que contiene un catalizador, una etapa en seco de secado de la solución de recubrimiento y una etapa de descomposición térmica para llevar a cabo la descomposición térmica. En este caso, la descomposición térmica significa calentar una sal metálica como un precursor para descomponer el metal o el óxido de metal en una sustancia gaseosa. Aunque los productos de la descomposición difieren dependiendo del tipo de metal utilizado, el tipo de sal, la atmósfera en la que se lleva a cabo la descomposición térmica, o similar, existe la tendencia de que, en muchos metales, el óxido se forma más fácilmente en una atmósfera oxidante. En un proceso de fabricación industrial en el caso de electrodos para la electrólisis, la descomposición térmica se lleva a cabo al aire y en muchos casos se forma un óxido de metal.

Formación de la primera capa

Etapas de aplicación

La primera capa -20- se obtiene mediante la aplicación de una solución (primera solución de recubrimiento) en la que al menos una sal metálica de rutenio, iridio y titanio es disuelta en un sustrato conductor y es descompuesta térmicamente (horneado) en presencia de oxígeno. El porcentaje del contenido de rutenio, iridio y titanio en la primera solución de recubrimiento es aproximadamente igual al de la primera capa -20-.

La sal metálica puede ser una sal de cloro, un nitrato, un sulfato, un alcóxido metálico o cualquier otra forma. Aunque se puede seleccionar un disolvente de la primera solución de recubrimiento según el tipo de sal metálica, se pueden utilizar agua, alcohol tal como butanol o similar. Como disolvente, es preferente el agua. La concentración de metal total en la primera solución de recubrimiento en la que está disuelta la sal metálica no está particularmente limitada, pero está preferentemente en un intervalo de 10 a 150 g/l, teniendo en cuenta el grosor de la película de recubrimiento formada con una sola aplicación.

Como procedimiento para aplicar la primera solución de recubrimiento sobre el sustrato conductor -10-, se utiliza un procedimiento de inmersión en el que el sustrato conductor -10- es sumergido en la primera solución de recubrimiento, un procedimiento en el que se aplica la primera solución de recubrimiento con un pincel, un procedimiento de rodillo en el que se utiliza un rodillo de esponja impregnado con la primera solución de recubrimiento, un procedimiento de aplicación electrostática en el que el sustrato conductor -10- y la primera solución de recubrimiento están cargados eléctricamente con cargas opuestas para llevar a cabo la pulverización, o similar. De estos, son preferentes el procedimiento de rodillo y el procedimiento de aplicación electrostática que es excelente para la productividad industrial.

Etapa de secado, etapa de descomposición térmica

Se aplica la primera solución de recubrimiento a un sustrato conductor -100-, a continuación es secado a una temperatura de 10 a 90 °C, y es descompuesto térmicamente en un horno de cocción calentado de 300 a 650 °C. Las temperaturas de secado y de descomposición térmica se pueden seleccionar adecuadamente dependiendo de la composición o tipo de disolvente de la primera solución de recubrimiento. El tiempo para cada caso de descomposición térmica es preferentemente largo, preferentemente de 5 a 60 minutos y, más preferentemente, de 10 a 30 minutos en cuanto a productividad del electrodo.

El ciclo de aplicación, secado y descomposición térmica descritos anteriormente son repetidos para formar un recubrimiento (primera capa -20-) de un grosor predeterminado. Cuando se lleva a cabo adicionalmente un horneado posterior que es un horneado durante un largo tiempo según necesidades después de que se haya formado la primera capa -20-, puede aumentar adicionalmente la estabilidad de la primera capa -20-.

Formación de la segunda capa

La segunda capa -30- se obtiene mediante la aplicación de una solución (segunda solución de recubrimiento) que contiene un compuesto de paladio y un compuesto de platino en la primera capa -20- y mediante la descomposición térmica en presencia de oxígeno. En la formación de la segunda capa, la segunda capa -30- que contiene la aleación de platino y paladio y el óxido de paladio en la proporción cuantitativa adecuada puede ser obtenida seleccionando un procedimiento de descomposición térmica. Aunque el óxido de paladio se consume (eluye) en la electrólisis con desprendimiento de cloro tal como se ha descrito anteriormente, el electrodo para la electrólisis -100- tiene una excelente duración siempre que la cantidad de óxido de paladio contenido en la segunda capa -30- sea la adecuada, dado que la aleación de platino y paladio es estable.

Etapa de aplicación

Como compuesto de paladio y compuesto de platino que están disueltos y dispersos en la segunda solución de recubrimiento para ser utilizados como precursor catalítico, son aceptables un nitrato, una sal de cloruro o cualquier otra forma, pero el uso de un nitrato es preferente dado que se forma fácilmente una capa de recubrimiento uniforme (segunda capa -30-) en el momento de la descomposición térmica y la aleación de platino y paladio se forman más fácilmente. Los nitratos de paladio incluyen el nitrato de paladio y el nitrato de tetraaminapaladio (II) y los nitratos de platino incluyen el nitrato de platino dinitrodiamina y el nitrato de tetraaminoplatino (II). La utilización de un nitrato permite que la concentración de la segunda solución de recubrimiento aumente y se obtenga una segunda capa -30- uniforme y elevada en cobertura incluso si el número de veces de aplicación disminuye. La cobertura es preferentemente del 90% o mayor y del 100% o menor. Además, utilizando un nitrato, la anchura a la mitad de la altura de un pico de difracción de la aleación de platino y paladio puede estrecharse y la cristalinidad de la aleación de platino y paladio puede aumentar suficientemente. Como resultado, la duración del electrodo para la electrólisis -100- aumenta más. Por el contrario, en el caso en el que se utilice sal de cloro para la segunda solución de recubrimiento, se produce una acumulación cuando la concentración de la segunda solución de recubrimiento es elevada, y existen casos en los que es difícil obtener una segunda capa -30- uniforme y elevada en cobertura.

Aunque se puede seleccionar un disolvente de la segunda solución de recubrimiento según el tipo de sal metálica, se puede utilizar agua, un alcohol tal como butanol o similar, y es preferente el agua. La concentración metálica total en la segunda solución de recubrimiento en la que están disueltos el compuesto de paladio y el compuesto de platino no está particularmente limitada, pero es preferentemente de 10 a 150 g/l y más preferentemente de 50 a 100 g/l teniendo en cuenta el grosor de una película de recubrimiento formada con una sola aplicación.

Como procedimiento para aplicar la segunda solución de recubrimiento que contiene el compuesto de paladio y el compuesto de platino, se puede utilizar un procedimiento de inmersión en el que el sustrato conductor -10- que tiene la primera capa -20- se sumerge en la segunda solución de recubrimiento, se puede utilizar un procedimiento en el que la segunda solución de recubrimiento se aplica con un pincel, un procedimiento de rodillo en el que se utiliza un rodillo de esponja impregnado con la segunda solución de recubrimiento, un procedimiento de aplicación electrostática en el que el sustrato conductor -10- que tiene la primera capa -20- y la segunda solución de recubrimiento son cargados eléctricamente con cargas opuestas para llevar a cabo la atomización utilizando pulverización o similar, o parecidos. De ellos, son preferentes el procedimiento de rodillo o el procedimiento de

aplicación electrostática que tiene una excelente productividad industrial.

Etapa de secado, etapa de descomposición térmica

5 La segunda solución de recubrimiento se aplica sobre la primera capa -20-, que a continuación es secada a una temperatura de 10 a 90 °C y es descompuesta térmicamente en un horno de cocción calentado de 400 a 650 °C. Para formar una capa de recubrimiento (segunda capa -30-) que contenga la aleación de platino y paladio, es necesaria la descomposición térmica bajo una atmósfera que contenga oxígeno. Habitualmente, en un proceso de fabricación industrial de electrodos para electrólisis, la descomposición térmica se lleva a cabo al aire. En esta realización también, el intervalo de concentración de oxígeno no está particularmente limitado y es suficiente llevarla a cabo en aire. No obstante, el aire puede ser distribuido dentro del horno de cocción para suministrar oxígeno según necesidades.

15 La temperatura de la descomposición térmica es preferentemente de 400 a 650 °C. Por debajo de 400 °C, la descomposición del compuesto de paladio y del compuesto de platino es insuficiente, y existen casos en los que no se obtiene la aleación de platino y de paladio. Por encima de los 650 °C, existen casos en los que la adherencia en los bordes de la primera capa -20- y el sustrato conductor -10- disminuye debido a que el sustrato conductor de titanio o similar sufre una oxidación. El tiempo para cada caso de descomposición térmica es preferentemente largo, preferentemente de 5 a 60 minutos y más preferentemente de 10 a 30 minutos con respecto a la productividad del electrodo.

20 El ciclo de aplicación, secado y descomposición térmica descritos anteriormente es repetido para formar un recubrimiento (segunda capa -30-) de un grosor predeterminado. Después de haberse formado el recubrimiento, el calentamiento posterior que es un horneado durante un largo tiempo puede ser llevado a cabo para aumentar adicionalmente la estabilidad de la segunda capa -30-. La temperatura del calentamiento posterior es preferentemente de 500 a 650 °C. El tiempo del calentamiento posterior es preferentemente de 30 minutos a 4 horas y más preferentemente de 30 minutos a 1 hora. Llevando a cabo el calentamiento posterior, la anchura a la mitad de la altura de un pico de difracción del paladio y del platino disminuye más, y la cristalinidad de la aleación de platino y paladio puede aumentar suficientemente.

30 Cuando se forma un recubrimiento de un metal del grupo del platino directamente sobre la superficie del sustrato conductor formado de titanio, existen casos en los que el óxido de titanio se genera en la superficie del sustrato conductor en el momento de la descomposición térmica y la adherencia de la capa de recubrimiento del metal del grupo del platino y el sustrato conductor disminuye. Además, en el caso en que la capa de recubrimiento del metal del grupo del platino se forme directamente sobre el sustrato conductor, existen casos en los que un fenómeno de pasivación del sustrato conductor que tiene lugar durante la electrólisis no permite utilizarlo como un ánodo.

35 Por el contrario, con el electrodo para la electrólisis -100- de esta realización, se puede aumentar la adherencia del sustrato conductor -10- y la capa de catalizador (la primera capa -20- y la segunda capa -30-) y se puede evitar la acumulación de la sustancia catalítica contenida en la segunda capa -30- o que la segunda capa -30- se convierta en una capa no uniforme formando la primera capa -20- sobre el sustrato conductor -10- y formando la segunda capa -30- sobre la misma.

45 La primera capa -20- formada con el procedimiento descrito anteriormente es extremadamente estable química, física y térmicamente. Por tanto, en una etapa de formación de la segunda capa -30- sobre la primera capa -20-, es inusual que la primera capa -20- sea corroída por la segunda solución de recubrimiento de manera que los componentes de la primera capa -20- sean eludidos o que los componentes de la primera capa -20- inicien una reacción de oxidación o de descomposición debido al calentamiento. Por tanto, es posible formar la segunda capa -30- de manera uniforme y estable sobre la primera capa -20- mediante descomposición térmica. Como resultado, en el electrodo para la electrólisis -100-, la adherencia del sustrato conductor -10-, la primera capa -20- y la segunda capa -30- es elevada y se forma una capa de catalizador (segunda capa -30-) uniforme.

50 **[Ejemplos]**

La presente invención se describirá a continuación con más detalle en base a los ejemplos. No obstante, la presente invención no está limitada a estos ejemplos. Los ejemplos 1, 2 y 4 a 11 hacen referencia a ejemplos que no son según la invención.

Ejemplo 1

60 Se llevó a cabo un tratamiento previo como se describe a continuación. Como sustrato conductor, se utilizó un sustrato expandido fabricado de titanio cuya dimensión más larga (LW) de la abertura es de 6 mm, la dimensión menor (SW) de la abertura es de 3 mm, y el grosor de la placa es de 1,0 mm. Se formó un recubrimiento de óxido sobre la superficie mediante el horneado del sustrato expandido durante 3 horas a 550 °C en atmósfera. A continuación, se proporcionó una irregularidad a la superficie del sustrato mediante granallado utilizando granalla de acero cuyo diámetro medio de partícula es de 1 mm o menos. A continuación, se llevó a cabo un tratamiento mediante ácido durante 4 horas a 85 °C dentro de ácido sulfúrico del 25 % en peso, proporcionando una irregularidad fina a la superficie del sustrato conductor al eliminar una capa de óxido de titanio.

A continuación, se añadió gradualmente tetracloruro de titanio (fabricado por la empresa Kishida Chemical Co, Ltd.) en pequeñas cantidades a una solución de cloruro de rutenio (fabricado por la empresa Tanaka Kikinzoku K.K., con una concentración de 100 g/l de rutenio) mientras se enfriaba a 5 °C o menos con hielo seco, y a continuación una solución de cloruro de iridio (fabricada por la empresa Tanaka Kikinzoku K.K., con una concentración de 100 g/l de iridio) fue añadida gradualmente en pequeñas cantidades para preparar una solución de recubrimiento A (primera solución de recubrimiento), de manera que la relación de moles de rutenio, iridio y titanio es de 25:25:50 y la concentración total de metal es de 100 g/l.

La solución de recubrimiento A se coloca sobre un rodillo, un rodillo de esponja fabricado de etileno propileno dieno (EPDM) gira para absorber la solución de recubrimiento, y el sustrato conductor sometido al tratamiento previo descrito anteriormente pasa a través de un rodillo fabricado de cloruro de polivinilo (PVC) dispuesto para entrar en contacto con una parte superior del rodillo de esponja, por lo tanto el sustrato conductor se recubre con la solución de recubrimiento A. Inmediatamente tras esto, el sustrato conductor pasó entre dos rodillos de esponja fabricados de EPDM que están envueltos con una tela y se limpió la solución de recubrimiento sobrante. A continuación, tras un secado durante 2 minutos en 75 °C, se llevó a cabo el horneado durante 10 minutos a 475 °C en atmósfera. Se llevó a cabo repetidamente una etapa de la secuencia del recubrimiento por rodillo, secado y horneado durante un total de siete veces, se llevó a cabo un horneado final (post horneado) durante una hora a 500 °C y se formó una capa de recubrimiento ennegrecida (primera capa) con un grosor de aproximadamente 2 µm sobre el sustrato del electrodo.

A continuación, se mezcló una solución acuosa de nitrato de platino de dinitrodiamina (fabricada por la empresa Tanaka Kikinzoku K.K., con una concentración de 100 g/l de platino) y una solución acuosa de nitrato de paladio (fabricada por la empresa Tanaka Kikinzoku K.K., con una concentración de 100 g/l de paladio) para preparar una solución de recubrimiento B (segunda solución de recubrimiento), de manera que la relación de moles de platino y de paladio es de 4:1 y la concentración total de metal es de 100 g/l.

El recubrimiento mediante rodillo con la solución de recubrimiento B se realizó de la misma manera que con la solución de recubrimiento A para la superficie de la primera capa formada sobre el sustrato conductor, y se limpió la solución de recubrimiento B sobrante. A continuación, tras un secado durante 2 minutos a 75 °C, se llevó a cabo el horneado durante 10 minutos a 600 °C en atmósfera. Se llevó a cabo la etapa de una secuencia de aplicación, secado y horneado de la solución de recubrimiento B de manera repetida durante un total de tres veces. De esta manera, se preparó un electrodo para la electrólisis del ejemplo 1 que tiene un recubrimiento blanco (segunda capa) con un grosor de 0,1 a 0,2 µm adicional sobre la primera capa.

Ejemplo 2

Se mezcló ácido cloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (fabricado por la empresa Tanaka Kikinzoku K.K., con 100 g/l de concentración de platino) y cloruro de paladio (PdCl_2) (fabricado por la empresa Tanaka Kikinzoku K.K., con 100 g/l de concentración de paladio) para preparar una solución de recubrimiento C, de manera que la relación de moles de platino y de paladio es de 75:25 y la concentración total de metal es de 20 g/l. Como disolvente, se utilizó alcohol butílico. En el ejemplo 2, la solución de recubrimiento C fue utilizada en lugar de la solución de recubrimiento A como una segunda solución de recubrimiento para formar una segunda capa con un procedimiento descrito a continuación.

Se aplicó la solución de recubrimiento C de la misma manera que en el ejemplo 1 a la superficie de una primera capa formada sobre un sustrato conductor de la misma manera que en el ejemplo 1, y se limpió el exceso de solución de recubrimiento. En consecuencia, tras el secado durante 2 minutos a 75 °C, se realizó el horneado durante 5 minutos a 550 °C en atmósfera. Tras llevar a cabo repetidamente la etapa de la secuencia de aplicación, secado y horneado de la solución de recubrimiento C durante un total de ocho veces, la etapa de la secuencia fue realizada adicionalmente un total de dos veces con un tiempo de horneado cambiado a 30 minutos para formar la segunda capa y preparar un electrodo para la electrólisis del ejemplo 2.

Ejemplo comparativo 1

Se preparó un electrodo para la electrólisis del ejemplo comparativo 1 de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto en que no se realizó la aplicación de la solución de recubrimiento B y no se formó una segunda capa en el electrodo en el electrodo para la electrólisis.

Ejemplo comparativo 2

En el ejemplo comparativo 2, no se realizó la aplicación de la solución de recubrimiento A y la solución de recubrimiento B se aplicó directamente a un sustrato conductor para formar una segunda capa. Es decir, se preparó un electrodo para la electrólisis del ejemplo comparativo 2 de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto en que no se formó la primera capa entre el sustrato conductor y la segunda capa.

Ejemplo comparativo 3

En el ejemplo comparativo 3, no se llevó a cabo la aplicación de la solución de recubrimiento A y la solución de recubrimiento C fue aplicada directamente a un sustrato conductor para formar una segunda capa. Es decir, se preparó un electrodo para la electrólisis del ejemplo comparativo 3 de la misma manera que en el ejemplo 2 excepto en que no se formó una primera capa entre el sustrato conductor y la segunda capa.

Ejemplo comparativo 4

Se mezcló una solución acuosa de nitrato de platino de dinitrodiamina (fabricada por la empresa Tanaka Kikinzoku K.K., con una concentración de 100 g/l de platino) y una solución acuosa de nitrato de paladio (fabricada por la empresa Tanaka Kikinzoku K.K., con una concentración de 100 g/l de platino) para preparar una solución de recubrimiento D, de manera que la relación de moles de platino y de paladio es de 33:67 y la concentración total de metal es de 100 g/l.

Se preparó un electrodo para la electrólisis del ejemplo comparativo 4 de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto en que se utilizó la solución de recubrimiento D en lugar de la solución de recubrimiento B.

La composición metálica de la primera capa y de la segunda capa (composición metálica de la solución de recubrimiento utilizada en la formación de la primera capa y de la segunda capa) del electrodo para electrólisis en los ejemplos y los ejemplos comparativos se muestran en la tabla 1. El símbolo “%” en la tabla significa porcentaje molar con respecto a todos los átomos de metal contenidos en cada capa.

[Tabla 1]

	Composición metálica de la primera capa			Composición metálica de la segunda capa	
	Ir	Ru	Ti	Pd	Pt
Ejemplo 1	25%	25%	50%	20%	80%
Ejemplo 2	25%	25%	50%	25%	75%
Ejemplo comparativo 1	25%	25%	50%	-	
Ejemplo comparativo 2	-			20%	80%
Ejemplo comparativo 3	-			25%	75%
Ejemplo comparativo 4	25%	25%	50%	67%	33%

Medición de la difracción de rayos X en polvo

El electrodo para la electrólisis de cada ejemplo y de cada ejemplo comparativo cortado a un tamaño predeterminado se colocó sobre una plataforma para llevar a cabo la medición de difracción de rayos X en polvo. Se utilizó el equipo Ultra X18 (fabricado por la empresa Rigüe Corporation) como un dispositivo para la difracción de rayos X en polvo y se utilizó una radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) como fuente de radiación. La medición se realizó con una tensión de aceleración de 50 kV, una corriente de aceleración de 200 mA, un eje de escaneado de $2\theta/\theta$, un intervalo de etapa de $0,02^\circ$, y una velocidad de escaneado de $2,0^\circ$ por minuto y en un intervalo de $2\theta = 25$ a 60° . La anchura a la mitad de la altura (anchura completa a la mitad del máximo) se calculó con el software de análisis de que dispone el dispositivo de difracción de rayos X.

Para comprobar la presencia o ausencia de paladio, platino y de una aleación de platino y paladio, se comprobaron los cambios en la intensidad y la posición del pico de los mismos. El ángulo de difracción (2θ) correspondiente a la línea de difracción del paladio es de $40,11^\circ$ y $46,71^\circ$ y el ángulo de difracción (2θ) correspondiente a la línea de difracción del platino es de $39,76^\circ$ y $46,29^\circ$. Con respecto a la aleación de platino y paladio, es conocido que la posición del pico cambia continuamente según la composición de la aleación de platino y paladio. Por tanto, se puede determinar si el platino y el paladio están aleados dependiendo de si existe un cambio de la línea de difracción del platino a un lado del ángulo elevado.

Dado que en esta medición se utiliza directamente un electrodo de prueba que se ha recortado para la medición de la difracción de rayos X, se detecta una línea de difracción derivada del metal (titanio en el ejemplo y en el ejemplo comparativo) del sustrato conductor con una intensidad relativamente elevada. El ángulo de difracción (2θ) correspondiente a la línea de difracción del titanio es de $40,17^\circ$, $35,09^\circ$ y $38,42^\circ$. De este modo, la presencia o ausencia de paladio, platino y de la aleación de platino y paladio se determinó a partir de un cambio en la intensidad y la posición del pico de cada línea de difracción en el lado de ángulo amplio de $46,71^\circ$ para el paladio y $46,29^\circ$ para el platino.

Para comprobar la relación molar del óxido de paladio con respecto a la cantidad total de metal, se calculó la composición de platino y paladio de la aleación. La composición de la aleación se calculó a partir de la posición de un pico de la aleación observada entre 46.29° (platino) y 46.71° (paladio). Para obtener de manera precisa la posición del pico, se realizó la medición con un intervalo de etapa de 0.004° , una velocidad de escaneado de 0.4° por minuto y en un intervalo de $2\theta = 38$ a 48° como condiciones de medición para la medición de la difracción de rayos X. El porcentaje de óxido de paladio se calculó a partir de la composición de la aleación obtenida a partir de la posición de pico de la aleación y de la composición en la preparación de platino y paladio.

Además, para comprobar la presencia o la ausencia de óxido de paladio, se comprobó la presencia o la ausencia de una línea de difracción de 33.89° que es el ángulo de difracción (2θ) correspondiente a la línea de difracción del óxido de paladio.

Para comprobar si existe o no oxidación del titanio, es útil comprobar la presencia o la ausencia de una línea de difracción de 27.50° o de 36.10° que es el ángulo de difracción (2θ) correspondiente a la línea de difracción del óxido de titanio. En este momento, el ángulo de difracción (2θ) correspondiente a la línea de difracción de la primera capa que contiene al menos un óxido de rutenio, iridio y titanio es de 27.70° , y se debe observar la proximidad a la línea de difracción del óxido de titanio formado por la oxidación del sustrato conductor. Los ángulos de difracción de los respectivos metales se presentan en la tabla 2.

[Tabla 2]

Composición metálica		Ángulo de difracción		
Paladio	Pd	$40,11^\circ$	$46,71^\circ$	
Platino	Pt	$39,76^\circ$	$46,29^\circ$	
Titanio	Ti	$40,17^\circ$	$35,09^\circ$	$38,42^\circ$
Óxido de paladio	PdO	$33,89^\circ$		
Óxido de titanio	TiO ₂	$27,50^\circ$	$36,10^\circ$	
Primera capa	IrO ₂ , RuO ₂ , TiO ₂	$27,70$		

Los resultados de la medición de la difracción de rayos X en polvo se muestran de la figura 1 a la figura 3. La tabla 3 enumera los porcentajes de la composición de la aleación del electrodo para la electrólisis de los ejemplos y de los ejemplos comparativos calculados a partir de la posición del pico de la aleación de platino y paladio y los porcentajes de un componente de la aleación y de un componente de óxido de platino y paladio. Se debe observar que, en la tabla 3, el porcentaje de Pt (platino) y Pd (paladio) mostrados como la composición que la aleación representa, con una aleación de platino y paladio presente en la segunda capa del electrodo para la electrólisis como referencia, el porcentaje molar de platino y de paladio contenido en la aleación. El porcentaje de Pt (aleación) mostrado como la composición metálica representa el porcentaje molar del platino que forma la aleación, con la cantidad total de átomos de Pt y de átomos de Pd presentes en la segunda capa del electrodo para la electrólisis como referencia. De una manera similar, el porcentaje de Pd (aleación) mostrado como la composición metálica representa el porcentaje molar del paladio que forman la aleación, con la cantidad total de átomos de Pt y de átomos de Pd presentes en la segunda capa del electrodo para la electrólisis como referencia. El porcentaje de Pt (óxido) mostrado como la composición metálica representa el porcentaje molar del platino que forma un óxido, con la cantidad total de átomos de Pt y de átomos de Pd presentes en la segunda capa del electrodo para la electrólisis como referencia. De una manera similar, el porcentaje de Pd (óxido) mostrado como la composición metálica representa el porcentaje molar del paladio que forma un óxido, con la cantidad total de átomos de Pt y de átomos de Pd presente en la segunda capa del electrodo para la electrólisis como referencia.

[Tabla 3]

	Aleación Pd-Pt, posición del pico	Aleación Pd-Pt, anchura a la mitad de la altura del pico	Composición de la aleación		Composición metálica			
			Pt	Pd	Pt (aleación)	Pd (aleación)	Pt (óxido)	Pd (óxido)
Ejemplo 1	$43,362^\circ$	$0,33^\circ$	82%	18%	80%	17%	-	3%
Ejemplo 2	$46,320^\circ$	$0,78^\circ$	92%	8%	75%	6%	-	19%
Ejemplo comparativo 1	-	-	-	-	-	-	-	-
Ejemplo comparativo 2	$46,364^\circ$	$0,32^\circ$	82%	18%	80%	18%	-	2%
Ejemplo comparativo 3	$46,335^\circ$	$0,37^\circ$	89%	11%	75%	10%	-	15%
Ejemplo comparativo 4	-	-	-	-	-	-	33%	67%

Con el electrodo del ejemplo 1, se observó un pico a $46,36^\circ$ (véase la figura 2). Este pico se atribuye a la línea de difracción principal de la aleación de platino y paladio. Aunque se observó un pico atribuido al óxido de paladio (PdO) a $33,89^\circ$ (véase la figura 3), se ha encontrado, a partir de la intensidad del pico en comparación con la aleación de platino y de paladio, que se ha suprimido la formación del óxido de paladio. Aunque se observó un pico atribuido a la primera capa formada de óxido de rutenio, óxido de iridio y óxido de titanio a $27,70^\circ$ (véase la figura 1), un pico de difracción atribuido a la oxidación de un sustrato de titanio fue menos detectado y faltaba el cambio con respecto al patrón de difracción de la primera capa sola del electrodo para la electrólisis del ejemplo comparativo 1. En consecuencia, se ha deducido que existe poca oxidación del sustrato de titanio.

Dado que la anchura a la mitad de la altura a $46,36^\circ$ de la aleación de platino y paladio en el electrodo para la electrólisis del ejemplo 1 es pequeña a $0,33^\circ$, se ha deducido que se forma una aleación de platino y paladio cuyo tamaño de cristalita es grande y la cristalinidad es elevada. Con la composición de la aleación calculada como Pt:Pd = 82:18 a partir de la posición del pico de la aleación, se ha encontrado Pt (metal):Pd (metal):Pd (óxido) = 80:17:3 mediante un cálculo considerando la intensidad de la difracción del óxido de paladio.

Aunque se detectó un pico de la aleación de platino y paladio de la misma manera que en el electrodo para la electrólisis del ejemplo 1 con el electrodo para la electrólisis del ejemplo 2, la anchura a la mitad de la altura de un pico de la aleación es de $0,78^\circ$ y es mayor que en el ejemplo 1, y se ha deducido que se formó una aleación de platino y paladio cuyo tamaño de cristalita es menor y la cristalinidad es menor en comparación con el ejemplo 1. La composición de la aleación se calculó como Pt:Pd = 92:8 a partir de la posición del pico de la aleación, y se dedujo que Pt (metal):Pd (metal):Pd (óxido) = 75:6:19 y que se generó mucho óxido de paladio.

Con el electrodo para la electrólisis del ejemplo comparativo 1, se formó una solución sólida de óxido de rutenio (RuO_2), óxido de iridio (IrO_2) y óxido de titanio (TiO_2), y se encontró que muestra un patrón de difracción similar al del electrodo para la electrólisis del ejemplo 1 excepto en que falta la línea de difracción correspondiente a la segunda capa.

Con el electrodo del ejemplo comparativo 2, se detectó un pico a $46,36^\circ$ (véase la figura 2) de la misma manera que en el electrodo para la electrólisis del ejemplo 1 y fue atribuido a la línea de difracción principal de la aleación de platino y paladio. La anchura a la mitad de la altura en el pico de la aleación de platino y paladio era pequeña a $0,32^\circ$. La composición de la aleación se calculó que era Pt:Pd = 82:18 a partir de la posición del pico de la aleación y se dedujo que Pt (metal):Pd (metal):Pd (óxido) = 80:18:2 y que la cantidad de óxido de paladio es pequeña. Se debe observar que la presencia de óxido de titanio (TiO_2) fue confirmada a $27,50^\circ$ y $36,10^\circ$, y se dedujo que se había oxidado el sustrato de titanio.

Aunque un pico de óxido de paladio y la aleación de platino y paladio fue observada de la misma manera que el electrodo para la electrólisis del ejemplo 1, en el electrodo para la electrólisis del ejemplo comparativo 3, se ha encontrado que se formó mucho óxido de paladio (PdO) en comparación con la intensidad del pico del óxido de paladio y de la aleación. La composición de la aleación se calculó que era Pt:Pd = 89:11 a partir de la posición del pico de la aleación y se dedujo que Pt (metal):Pd (metal):Pd (óxido) = 75:10:15 y que se generó mucho óxido de paladio. Además, también se confirmó la presencia de óxido de titanio (TiO_2).

Con el electrodo para la electrólisis del ejemplo comparativo 4, se formó mucho óxido de paladio (PdO) y no se observó el pico atribuido a la aleación de platino y paladio. En el ejemplo comparativo 4, se formó una solución sólida en la que el platino se incorpora al óxido de paladio formado, y es evidente a partir del hecho de que aparece un pico de difracción a $33,77^\circ$ y cambia a un lado del ángulo bajo del ángulo de difracción ($33,89^\circ$) del óxido de paladio.

Prueba de electrólisis de agua salada con procedimiento de membrana de intercambio iónico

Se recortó un electrodo para la electrólisis a un tamaño ($95 \times 110 \text{ mm} = 1.045 \text{ dm}^2$) de una celda electrolítica y se fijó a una celda anódica mediante soldadura. Para el cátodo, se utilizó un sustrato de malla de metal fabricado de níquel sobre el que se forma un recubrimiento de óxido de rutenio. Se preparó una celda catódica soldando un sustrato expandido fabricado de níquel no sometido a recubrimiento sobre una nervadura catódica, poniendo un colchón amortiguador tejido con alambre formado sobre el mismo, y disponiendo el cátodo sobre el mismo. Se llevó a cabo la electrólisis en una situación en el que la membrana de intercambio iónico está intercalada entre la celda anódica y la celda catódica utilizando una junta de goma fabricada con EPDM. Para la membrana de intercambio iónico, se utilizó Aciplex (marca registrada) F6801 (fabricada por la empresa Asahi Kasei Chemicals) que es una membrana de intercambio de cationes para electrólisis de agua salada.

Para medir la sobretensión de cloro (sobretensión anódica), el alambre de platino recubierto con PFA (copolímero de tetrafluoretileno y éter de vinilo de perfluoroalquilo) en el que aproximadamente 1 mm de una parte de platino que estaba al descubierto se unió con un hilo de Teflon (marca registrada) y se fijó frente a la superficie de un electrodo de prueba (electrodo para la electrólisis en prueba) en un lado en el que no se encontraba presente la membrana de intercambio iónico y se utilizó como electrodo de referencia. Durante la prueba de electrólisis, el potencial del electrodo de referencia se convierte en potencial de desprendimiento de cloro debido a la atmósfera saturada con el cloro gaseoso generado. El potencial del electrodo de prueba menos el potencial del electrodo de referencia es considerado como la sobretensión del ánodo. La tensión de par (tensión de electrólisis) es la diferencia de potencial

entre el cátodo y el ánodo (electrodo de prueba).

Las condiciones de la electrólisis fueron una densidad de corriente de 6 kA/m², una concentración de agua salada de 205 g/l dentro de la celda anódica, una concentración de NaOH de 32% en peso en el interior de la celda catódica y una temperatura de 90°C. Para un rectificador para la electrólisis, se utilizó el equipo PAD36-100LA (nombre de producto, fabricado por la empresa Kikusui Electronics Corp.).

Los resultados de la prueba de electrólisis de agua salada con el procedimiento de membrana de intercambio iónico se muestran en la tabla 4.

[Tabla 4]

	Tensión de electrólisis 6 kA/m ²	Sobretensión del ánodo 6 kA/m ²
Ejemplo 1	2,91 V	0,034 V
Ejemplo comparativo 1	2,99 V	0,046 V
Ejemplo comparativo 2	2,92 V	0,040 V
Ejemplo comparativo 3	2,93 V	0,034 V
Ejemplo comparativo 4	2,92 V	0,032 V

Con el electrodo para la electrólisis del ejemplo 1 y de los ejemplos comparativos 2 a 4, la tensión de la electrólisis a una densidad de corriente de 6 kA/m² fue de 2,91 V a 2,93 V, la sobretensión del ánodo fue de 0,032 a 0,040 V, mostrando un valor menor en comparación con la tensión de la electrólisis (2,99 V) y la sobretensión del ánodo (0,046 V) del electrodo para la electrólisis del ejemplo comparativo 1.

Prueba de parada

Una celda electrolítica que es similar a la de la prueba de electrólisis de agua salada con procedimiento de membrana de intercambio iónico descrita anteriormente excepto en que se utilizó un tamaño de la celda electrolítica de (50 x 37 mm = 0,185 dm²).

Las condiciones de la electrólisis fueron una densidad de corriente de 10 kA/m², una concentración de agua salada de 205 g/l dentro de la celda anódica, una concentración de NaOH del 32% en peso dentro de la celda catódica y una temperatura de 95 °C. Para confirmar la duración de un electrodo de prueba (electrodo para la electrólisis de cada ejemplo y ejemplo comparativo), se llevó a cabo una operación de una secuencia de parada de la electrólisis, lavado (10 minutos) del interior de la celda electrolítica con agua e inicio de la electrólisis una vez cada dos días, y se midieron la sobretensión de cloro (sobretensión del ánodo) y la proporción residual de la segunda capa del electrodo de prueba cada 10 días tras el inicio de la electrólisis. La segunda capa del electrodo de prueba se midió mediante una medición de fluorescencia de rayos X (XRF) de platino y paladio, y se calculó la proporción residual del componente metálico antes y después de la electrólisis. Se debe observar que, como dispositivo de medición de XRF, se utilizó el equipo Niton XL3t-800 (nombre de producto, fabricado por la empresa Thermo Scientific Inc.).

Los resultados de la prueba de parada se muestran en la tabla 5. La "ponderación del agotamiento del Pt/Pd" de la tabla es un valor total del peso de Pt y Pd eluido de la segunda capa de cada electrodo para la electrólisis durante la electrólisis. Una pequeña "ponderación del agotamiento del Pd/Pt" significa una elevada proporción residual del componente metálico.

[Tabla 5]

	Sobretensión del ánodo 10 kA/m ²			Ponderación del agotamiento del Pd/Pt	
	Día 0	Día 20	Día 40	Día 20	Día 40
Ejemplo 1	28 mV	29 mV	30 mV	0,20 g/m ²	0,53 g/m ²
Ejemplo 2	31 mV	30 mV	35 mV	0,25 g/m ²	0,71 g/m ²
Ejemplo comparativo 1	53 mV	51 mV	50 mV	-	-
Ejemplo comparativo 2	34 mV	40 mV	*	0,19 g/m ²	*
Ejemplo comparativo 3	28 mV	51 mV	*	0,26 g/m ²	*
Ejemplo comparativo 4	28 mV	28 mV	30 mV	1,50 g/m ²	2,30 g/m ²
* Se detuvo la evaluación tras 20 días debido al aumento de tensión durante la evaluación de la electrólisis					

La prueba de parada se llevó a cabo durante 40 días, y el electrodo para la electrólisis de los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 y 4 mostraron una sobretensión de ánodo aproximadamente constante incluso después de 40 días de evaluación. Con el electrodo para la electrólisis de los ejemplos 1 y 2 y el ejemplo comparativo 4, la sobretensión del ánodo fue aproximadamente de 30 mV que es menor en comparación con los 51 mV de la sobretensión del ánodo en el ejemplo comparativo 1 y se observó un efecto de sobretensión bajo debido a la segunda capa del electrodo para la electrólisis. No obstante, con el electrodo para la electrólisis de los ejemplos

comparativos 2 y 3 se detuvo la evaluación dado que la sobretensión se elevó al día 20 de la evaluación, aunque la sobretensión del ánodo en el momento del inicio de la evaluación fue baja (véase tabla 5). La subida de la sobretensión fue supuestamente causada porque el sustrato de titanio se oxidó rápidamente sin la protección, dado que el electrodo no tiene una primera capa.

Como resultado de la medición de la magnitud de la disminución de peso de platino y paladio, se ha deducido que el catalizador se pierde rápidamente en el electrodo para la electrólisis del ejemplo comparativo 4. Esto es supuestamente causado porque el óxido de paladio muy presente en el electrodo para la electrólisis del ejemplo comparativo 4 fue reducido por la operación de parada para convertirse en paladio metal, reacciona con un ion cloro (Cl^-) dentro del agua salda, y se eluye como PdCl_4^{2-} . Mediante la comparación con el electrodo para la electrólisis de los ejemplos 1 y 2, quedó claro que el electrodo para la electrólisis del ejemplo 1 tiene una mayor duración de la capa del catalizador (segunda capa).

Medición de la concentración del oxígeno dentro del cloro gaseoso

En la prueba de electrólisis de agua salada con el procedimiento de membrana de intercambio iónico descrita anteriormente, el desprendimiento del cloro gaseoso en el lado del electrodo de prueba fue provocado para ser absorbido en 3,5 litros de una solución acuosa de NaOH al 17% durante una hora durante la operación con una densidad de corriente de 6 kA/m^2 , una concentración de agua salada de 205 g/l dentro de la celda anódica, una concentración de NaOH de 32 % en peso dentro de la celda catódica y una temperatura de 90°C y la cantidad de cloro gaseoso obtenida del procedimiento de valoración química mostrada a continuación y la cantidad de oxígeno obtenido mediante un análisis con un procedimiento de cromatografía de gases para el gas residual fueron comparados para calcular la concentración de oxígeno dentro del cloro gaseoso.

Cuando se inyectó cloro gaseoso en una solución acuosa de NaOH, se generó NaClO. Añadiendo KI y una cierta cantidad de óxido, se acidificó la solución para liberar I_2 . Además, tras añadir un indicador tal como dextrina, se determinó la cantidad de desprendimiento de cloro gaseoso valorando el I_2 liberado en una solución acuosa de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cuya concentración se especificó.

Se muestreó una parte del gas restante una vez el cloro gaseoso fue absorbido con una microjeringuilla y fue inyectado a un dispositivo de cromatografía de gases para obtener la relación de la composición de oxígeno, nitrógeno e hidrógeno. A continuación, se obtuvo la concentración de oxígeno dentro del cloro gaseoso a partir de la cantidad de cloro gaseoso desprendido y la relación de volúmenes del gas restante. Para el dispositivo de cromatografía de gases, se utilizó el equipo GC-8A (con detector de conductividad térmica, fabricado por la empresa Shimadzu Corporation). Se utilizaron tamices moleculares 5A para una columna y helio como gas portador.

Con respecto al agua salada suministrada al lado del ánodo durante la electrólisis, se llevó a cabo la medición en un caso sin la adición de ácido clorhídrico y en un caso en el que se añadió ácido clorhídrico de manera que el pH dentro de la celda fue de 2.

Los resultados de la medición de la concentración de oxígeno dentro del cloro se muestran en la tabla 6. En la tabla, “%” representa “% en volumen”.

[Tabla 6]

	Concentración de oxígeno dentro del cloro (sin añadir HCl)	Concentración de oxígeno dentro del cloro (se añadió HCl, pH = 2)
Ejemplo 1	0,32%	0,21%
Ejemplo comparativo 1	0,75%	0,35%

La concentración de oxígeno dentro del cloro gaseoso desprendido en el electrodo para la electrólisis del ejemplo 1 fue de 0,32% cuando no se añadió ácido clorhídrico y se encontró que fue menor en comparación al 0,75% para el electrodo de la electrólisis del ejemplo comparativo 1. La concentración de oxígeno dentro del cloro gaseoso desprendido en el electrodo para la electrólisis del ejemplo 1 fue menor en comparación con el electrodo para la electrólisis del ejemplo comparativo 1 también cuando se añadió ácido clorhídrico.

Prueba de tolerancia a sustancias orgánicas

En la prueba de electrólisis de agua salada con membrana de intercambio iónico, se añadió una sustancia orgánica dentro del agua salada suministrada a la cámara anódica, y se observó su influencia sobre la sobretensión del ánodo y sobre la tensión de la electrólisis en el electrodo de prueba. Como sustancia orgánica se utilizó acetato sódico. Se preparó agua salada de manera que el TOC (carbono orgánico total) fue de 20 ppm y se suministró a la cámara anódica. Tras 24 horas de electrólisis con una densidad de corriente de 6 kA/m^2 , una concentración de agua salada de 205 g/l dentro de la celda anódica, una concentración de NaOH de 32 % en peso dentro de la celda catódica y una temperatura de 90°C y estabilizada, se observó la sobretensión del ánodo y la tensión de la electrólisis. Se debe observar que, en la prueba de electrólisis de agua salada con procedimiento de membrana de intercambio iónico descrita anteriormente a la cual no se añadió ninguna sustancia orgánica, la concentración de

TOC dentro del agua salada fue de 5 ppm o menos.

Los resultados de la prueba de tolerancia a sustancias orgánicas se muestran en la tabla 7.

5

[Tabla 7]

	Sin añadir acetato sódico		Añadiendo acetato sódico	
	TOC = 5 ppm		TOC = 20 ppm	
	Tensión de la electrólisis 6 kA/m ²	Sobretensión del ánodo 6 kA/m ²	Tensión de la electrólisis 6 kA/m ²	Sobretensión del ánodo 6 kA/m ²
Ejemplo 1	2,93 V	0,032 V	2,93 V	0,032 V
Ejemplo comparativo 1	2,98 V	0,045 V	3,01 V	0,055 V
Ejemplo comparativo 2	2,93 V	0,034 V	2,93 V	0,035 V

10

No se reconoció ningún cambio en la tensión de la electrólisis y en la sobretensión de cloro (sobretensión del ánodo) en función de la presencia o ausencia de la adición de la sustancia orgánica con el electrodo del ejemplo 1, mientras que se reconoció una subida de 0,03 V en la tensión de electrólisis de la electrólisis cuando se añadió sustancia orgánica con el electrodo para la electrólisis del ejemplo comparativo 1.

Ejemplos 3 a 6

15

En los ejemplos 3 a 5, se utilizó una solución de recubrimiento que contenía platino y paladio en la proporción indicada en la columna de "composición metálica de la segunda capa" de la tabla 8 en vez de la solución de recubrimiento B del ejemplo 1. Es decir, cada electrodo en la electrólisis de los ejemplos 3 a 5 fue preparado de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto por la composición de la solución de recubrimiento B.

20

En el ejemplo 6, se utilizó una solución de recubrimiento que contenía rutenio, iridio y titanio en la proporción indicada en la columna de "composición metálica de la primera capa" de la tabla 8 en vez de la solución de recubrimiento A del ejemplo 1. Es decir, cada electrodo en la electrólisis del ejemplo 6 fue preparado de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto por la composición de la solución de recubrimiento A.

25

Con un procedimiento similar al del ejemplo 1, se analizó cada electrodo para la electrólisis de los ejemplos 3 a 6 mediante difracción de rayos X en polvo. Los resultados del análisis de los ejemplos 3 a 6 se muestran en la tabla 8. En la figura 6 y la figura 7, se muestra un gráfico (patrón de difracción) de un resultado de la medición de la difracción de rayos X en polvo para cada electrodo en la electrólisis obtenido en el ejemplo 1 y los ejemplos 3 a 6 y una vista parcial a mayor escala del mismo.

Tabla 8]

	Composición de la primera capa			Composición metálica de la segunda capa		Aleación Pd-Pt, posición del pico	Aleación Pd-Pt, anchura a la mitad de la altura del pico	Composición de la aleación		Composición metálica			
	Ir	Ru	Ti	Pd	Pt			Pt	Pd	Pt (aleación)	Pd (aleación)	Pt (óxido)	Pd (óxido)
Ejemplo 1	25%	25%	50%	20%	80%	46,362°	0,33°	82%	18%	80%	17%	-	3%
Ejemplo 3	25%	25%	50%	10%	90%	46,328°	0,32°	90%	10%	90%	9,5%	-	0,5%
Ejemplo 4	25%	25%	50%	30%	70%	46,339°	0,31°	88%	12%	70%	10%	-	20%
Ejemplo 5	25%	25%	50%	40%	60%	46,323°	0,4°	92%	8%	60%	6%	-	35%
Ejemplo 6	20%	35%	45%	20%	80%	46,41°	0,36°	80%	20%	80%	20%	-	0

5 En todos los electrodos respectivos de los ejemplos 3 a 6, se observó una aleación de paladio y platino. Dado que la anchura a la mitad de la altura de un pico de difracción de cada aleación Pd-Pt es pequeña, se ha deducido que se obtiene una aleación de elevada cristalinidad en el electrodo de cada ejemplo.

Ejemplos 7 a 11

10 En los ejemplos 7 y 8, la temperatura de horneado (temperatura de descomposición térmica al formarse la segunda capa) de la solución de recubrimiento B aplicada a las superficies de las primeras capas se fijó a una temperatura

mostrada en la tabla 9 mostrada a continuación. Excepto por esto, cada electrodo para la electrólisis de los ejemplos 7 y 8 se preparó de la misma manera que en el ejemplo 1.

5 En los ejemplos 9 a 11, la temperatura de horneado (temperatura de descomposición térmica al formar la segunda capa) de la solución de recubrimiento B aplicada a las superficies de las primeras capas se fijó a una temperatura mostrada en la tabla 9 mostrada a continuación. Además, en los ejemplos 9 a 11, se llevó a cabo adicionalmente un proceso de postcalentamiento con respecto a las segundas capas formadas por horneado. La temperatura y el tiempo para el proceso de postcalentamiento de los ejemplos 9 a 11 se muestran a continuación en la tabla 9. Excepto en estos casos, cada electrodo para la electrólisis de los ejemplos 9 a 11 fue preparado de la misma
10 manera que en el ejemplo 1.

Con un procedimiento similar al del ejemplo 1, cada electrodo para la electrólisis de los ejemplos 7 a 11 fue analizado por difracción de rayos X en polvo. Los resultados del análisis de los ejemplos 7 a 11 se muestran en la tabla 9. En la figura 8, se muestra una vista parcial a mayor escala de un gráfico (patrón de difracción) de un resultado de la medición de la difracción por rayos X en polvo para cada electrodo para la electrólisis obtenido en los ejemplos 1, 7 y 8. Además, en la figura 9 se muestra una vista parcial a mayor escala de un gráfico (patrón de difracción) del resultado de la medición de la difracción por rayos X en polvo para cada electrodo para la electrólisis
15 obtenido en los ejemplos 9 a 11.

Tabla 9]

	Segunda capa, temperatura a de horneado	Postcalentamiento		Aleación Pd-Pt, posición de pico	Aleación Pd-Pt, anchura a la mita de la altura del pico	Composición de la aleación		Composición metálica			
		Temperatura	Tiempo			Pt	Pd	Pt (aleación)	Pd (aleación)	Pt (óxido)	Pd (óxido)
Ejemplo 1	650 °C	-		46,362°	0,33°	82%	18%	80%	17%	-	3%
Ejemplo 7	650 °C	-		46,406°	0,29°	80%	20%	80%	20%	-	0%
Ejemplo 8	550 °C	-		46,322°	0,45°	92%	8%	80%	7%	-	13%
Ejemplo 9	475 °C	600 °C	10 minutos	46,34°	0,45°	88%	12%	80%	11%	-	9%
Ejemplo 10	475 °C	600 °C	30 minutos	46,359°	0,34°	83%	17%	80%	16%	-	4%
Ejemplo 11	475 °C	600 °C	60 minutos	46,349°	0,32°	85%	15%	80%	14%	-	6%

En la totalidad de los electrodos respectivos de los ejemplos 7 a 11, se observó una aleación de paladio y platino. Dado que la anchura a la mitad de un pico de difracción de cada aleación Pd-Pt es pequeña, se ha deducido que se obtiene una aleación de elevada cristalinidad en del electrodo de cada ejemplo.

5

Mediante la comparación de los ejemplos 1, 7 y 8, se ha deducido que la anchura a la mitad del pico de difracción de la aleación Pd-Pt disminuye a medida que aumenta la temperatura de la descomposición térmica al formar la

segunda capa (véase la figura 8).

Mediante la comparación de los ejemplos 9 a 11, se ha deducido que la anchura a la mitad de un pico de difracción de la aleación Pd-Pt disminuye cuando aumenta el tiempo en que se realiza el proceso de postcalentamiento (véase la figura 9).

A continuación, con un procedimiento similar al del ejemplo 1 descrito anteriormente, se llevó a cabo una prueba de parada utilizando cada uno de los electrodos para la electrólisis de los ejemplos 1, 2, 3, 6, 7, 10 y 11. Los resultados de la ponderación del agotamiento del metal Pd/Pt del décimo día se muestran en la tabla 10.

[Tabla 10]

	Aleación Pd-Pt anchura a la mitad del pico	Magnitud del agotamiento del metal Pd/Pt décimo día (g/m ²)
Ejemplo 1	0,33°	0,10
Ejemplo 2	0,78°	0,21
Ejemplo 3	0,32°	0,10
Ejemplo 6	0,36°	0,16
Ejemplo 7	0,29°	0,08
Ejemplo 10	0,34°	0,14
Ejemplo 11	0,32°	0,11

A partir de la tabla 10, se ha deducido que la duración de la segunda capa es mayor cuando la anchura a la mitad del pico de difracción del pico de la aleación de Pd-Pt contenida en la segunda capa del electrodo para la electrólisis es menor.

Aplicabilidad industrial

El electrodo para la electrólisis de la presente invención muestra una baja sobretensión y tiene una duración en la parada excelente, por tanto es útil como ánodo para una electrólisis de agua salada, particularmente un ánodo para una electrólisis de agua salada con el procedimiento de membrana de intercambio iónico, y permite que se genere cloro gaseoso de elevada pureza en el que la concentración de oxígeno es baja para ser producido durante un largo periodo de tiempo.

Lista de signos de referencia

-10-... sustrato conductor, -20-... primera capa, -30-... segunda capa, -100-... electrodo para la electrólisis, -200-... celda electrolítica para electrolización, -210-... electrolito, -220-... recipiente, -230-... ánodo (electrodo para la electrólisis), -240-... cátodo, -250-... membrana de intercambio iónico, -260-... cable

REIVINDICACIONES

1. Electrodo para electrólisis (100) que comprende:
- 5 un sustrato conductor (10);
una primera capa (20) formada sobre el sustrato conductor (10); y
una segunda capa (30) formada sobre la primera capa (20),
10 en el que la primera capa (20) contiene al menos un óxido seleccionado de entre el grupo formado por óxido de rutenio, óxido de iridio y óxido de titanio, y
15 la segunda capa (30) contiene una aleación de platino y paladio, y contiene, además, óxido de paladio, en la que el contenido del elemento platino contenido en la segunda capa (30) es mayor de 4 moles y menor de 10 moles con respecto a 1 mol del elemento paladio contenido en la segunda capa (30), y en el que la anchura a la mitad del pico de difracción de la aleación cuyo ángulo de difracción es de $46,29^\circ$ a $46,71^\circ$ en un patrón de difracción de rayos X en polvo es de $0,5^\circ$ o menor,
20 en el que la anchura a la mitad del pico de difracción de la aleación se mide tal como se describe en la descripción en la medición de la difracción de rayos X en polvo.
2. Electrodo para la electrólisis (100), según la reivindicación 1, en el que la primera capa (20) contiene óxido de rutenio, óxido de iridio y óxido de titanio.
25
3. Electrodo para la electrólisis (100), según la reivindicación 2, en el que el contenido de óxido de iridio contenido en la primera capa (20) es de 1/5 a 3 moles con respecto a 1 mol de óxido de rutenio contenido en la primera capa (20), y
30 el contenido de óxido de titanio contenido en la primera capa (20) es de 1/3 a 8 moles con respecto a un mol de óxido de rutenio contenido en la primera capa (20).
4. Celda electrolítica (200) que comprende el electrodo para la electrólisis (100) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
35
5. Procedimiento de fabricación para el electrodo para la electrólisis (100) según se define en la reivindicación 1, comprendiendo dicho procedimiento:
40 una etapa de horneado, en presencia de oxígeno, de una película de recubrimiento formada mediante la aplicación de una solución que contiene al menos un compuesto seleccionado entre el grupo formado por un compuesto de rutenio, un compuesto de iridio y un compuesto de titanio sobre un sustrato conductor (10) para formar una primera capa (20); y
45 una etapa de horneado, en presencia de oxígeno, de una película de recubrimiento formada mediante la aplicación de una solución que contiene un compuesto de platino y un compuesto de paladio sobre la primera capa (20) para formar una segunda capa (30).
6. Procedimiento de fabricación para un electrodo para la electrólisis, según la reivindicación 5, en el que
50 el compuesto de platino es una sal de nitrato de platino, y
el compuesto de paladio es nitrato de paladio.
7. Utilización del electrodo (100) según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 como un ánodo para la
55 electrólisis de agua salada.

Fig.1

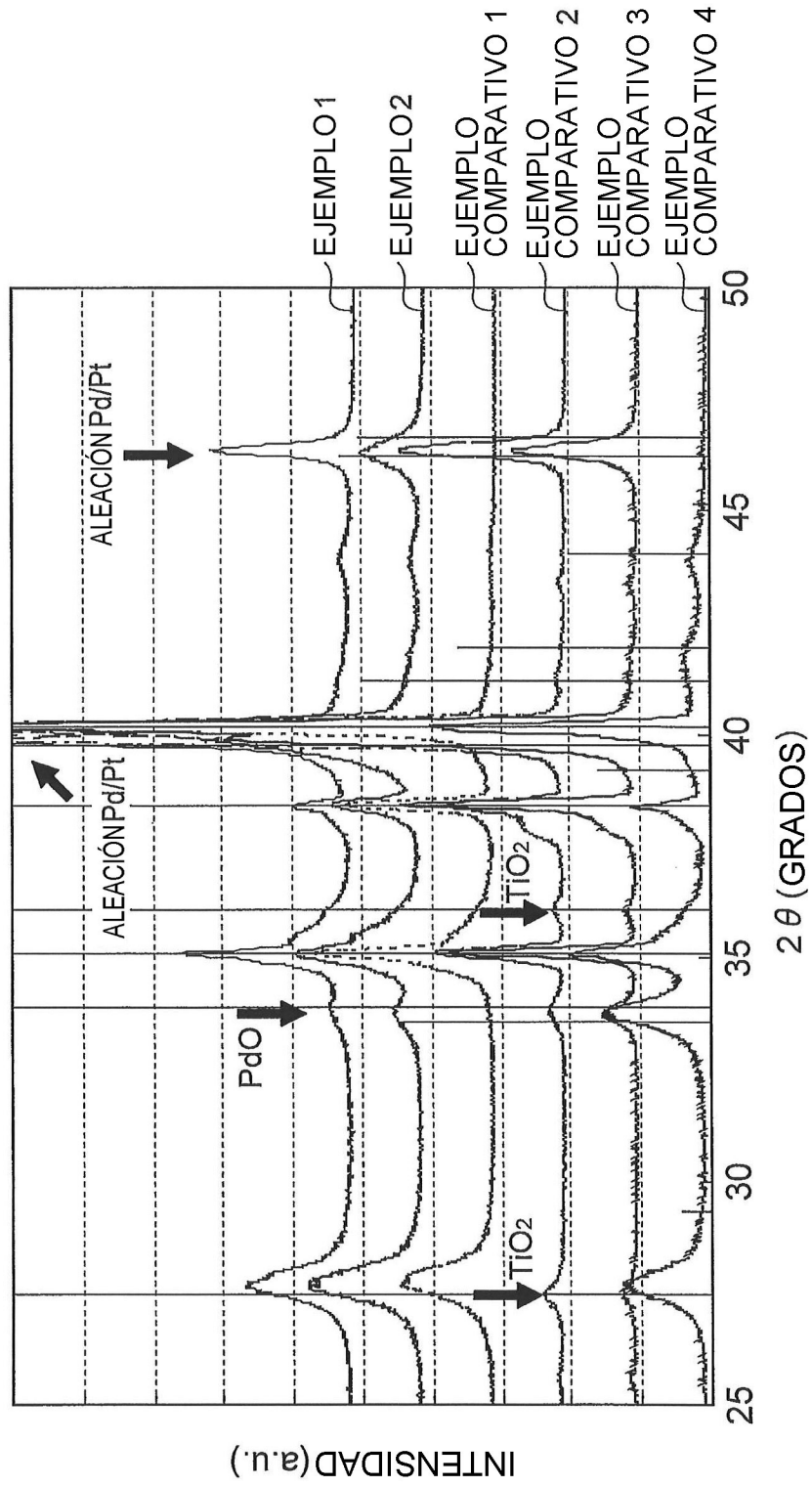


Fig.2

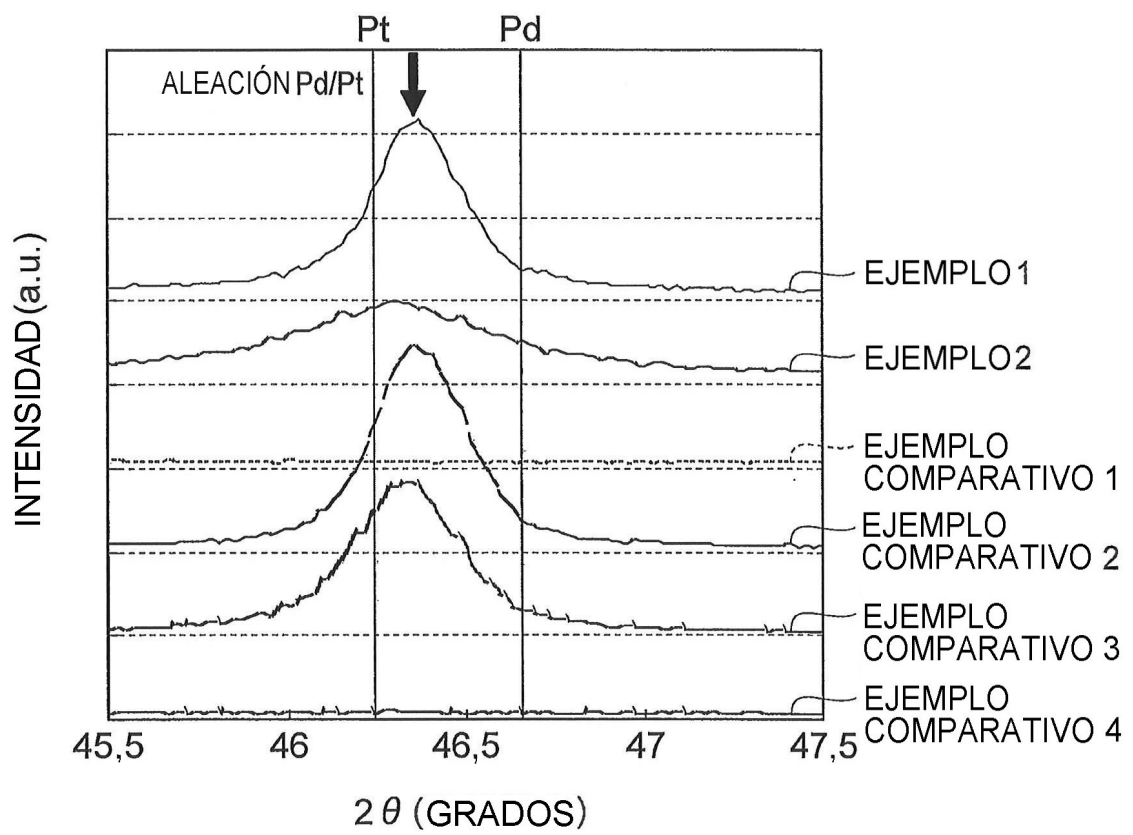


Fig.3

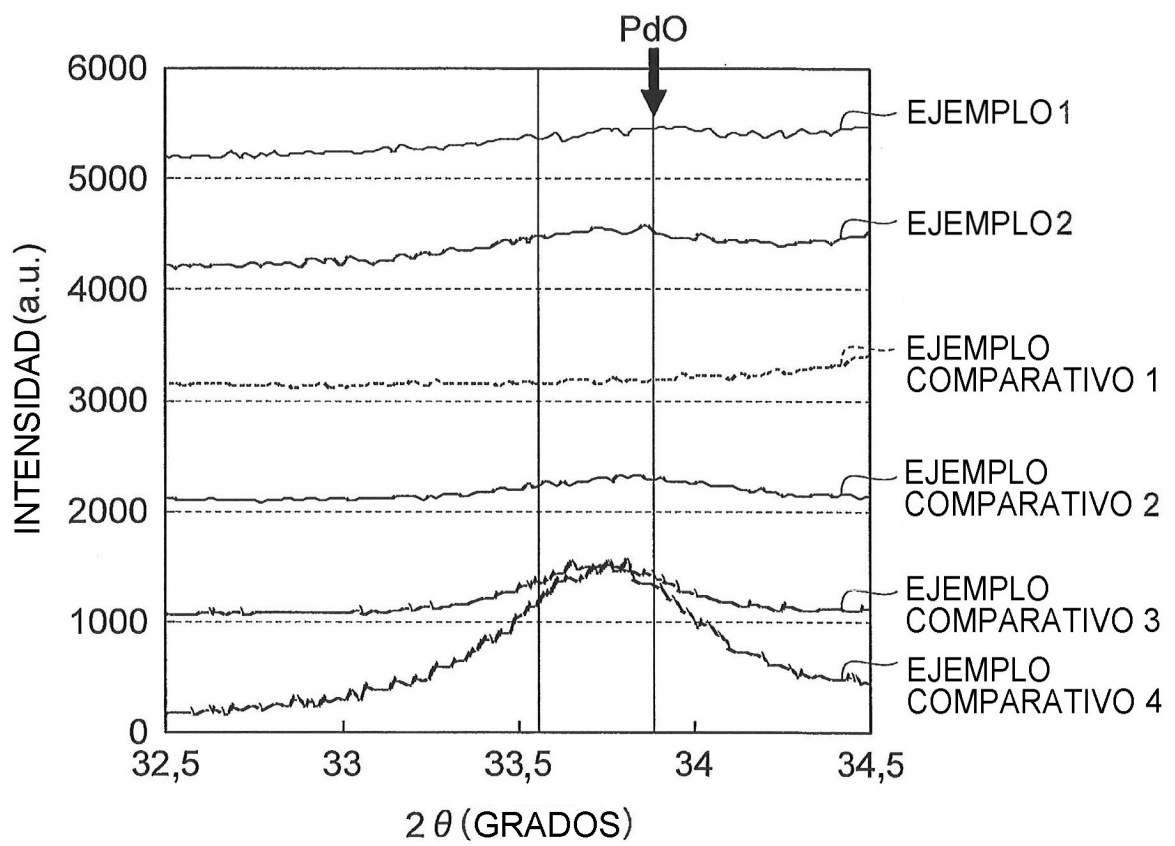


Fig.4

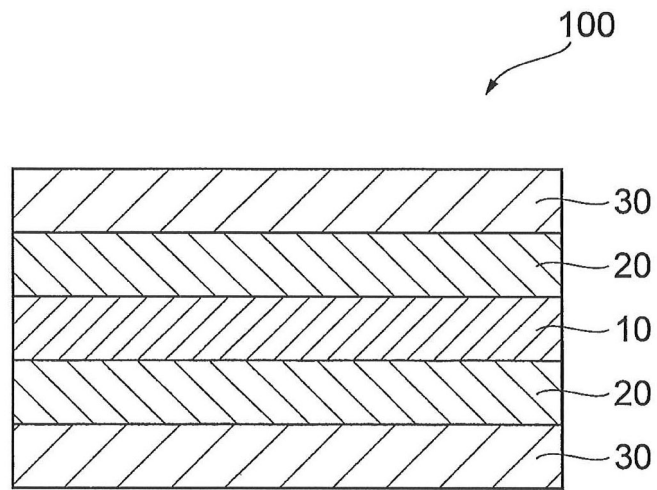


Fig.5

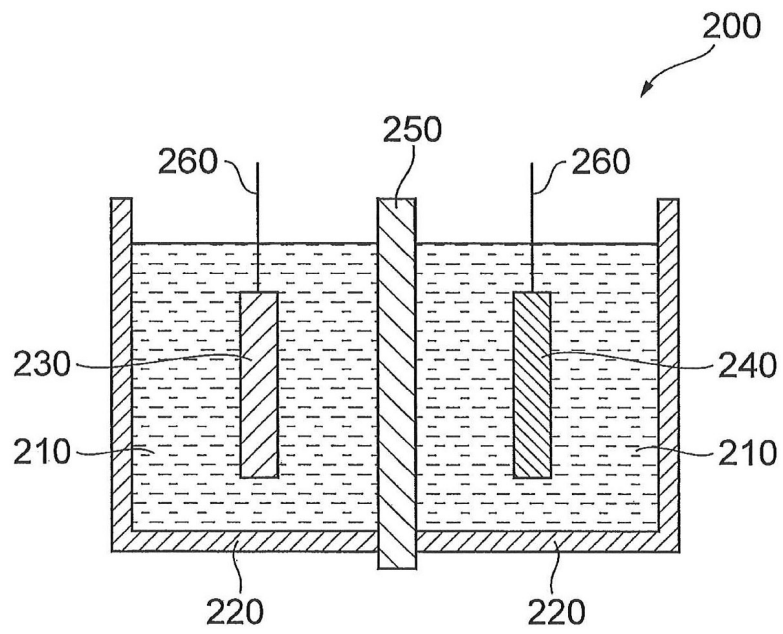


Fig.6

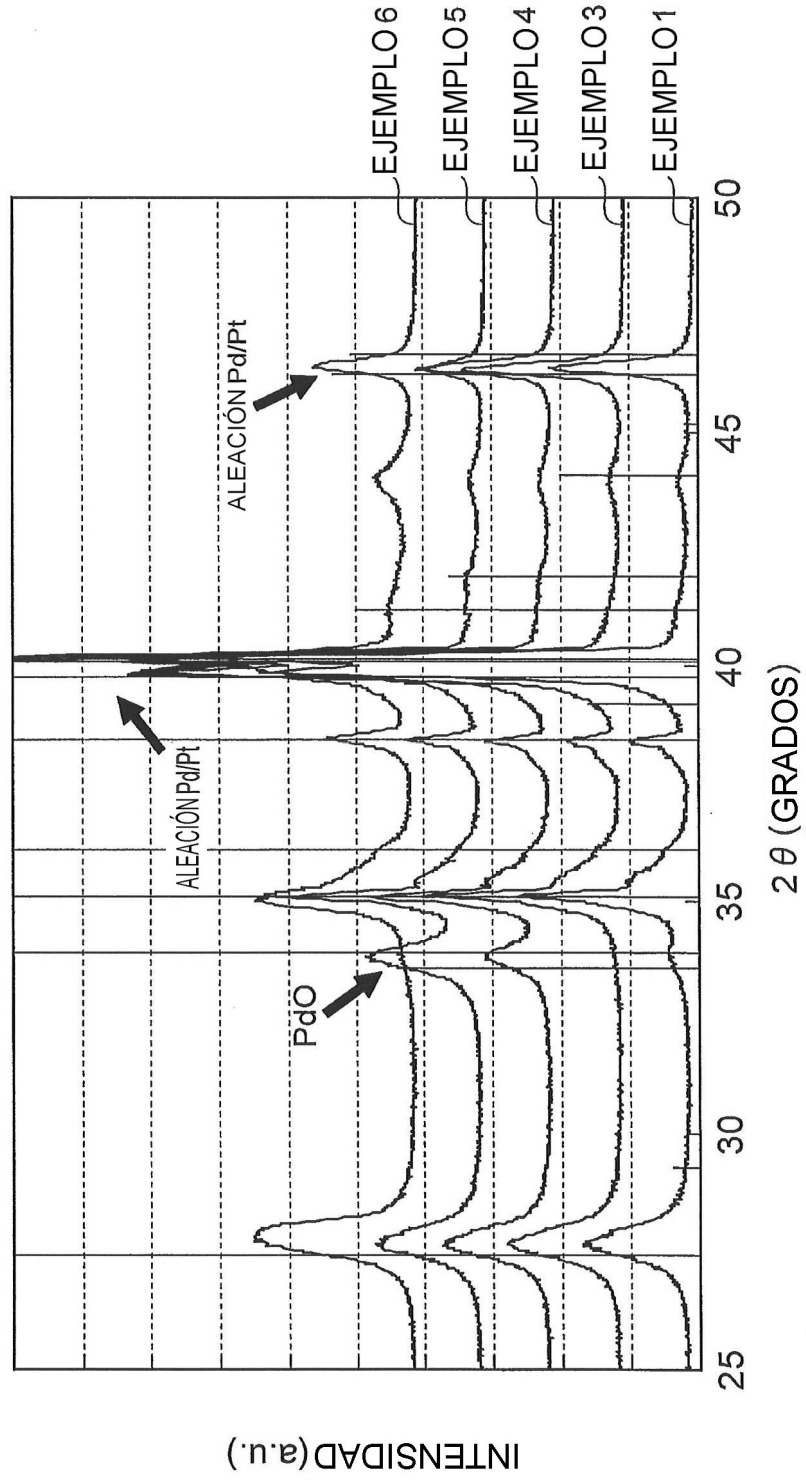


Fig.7

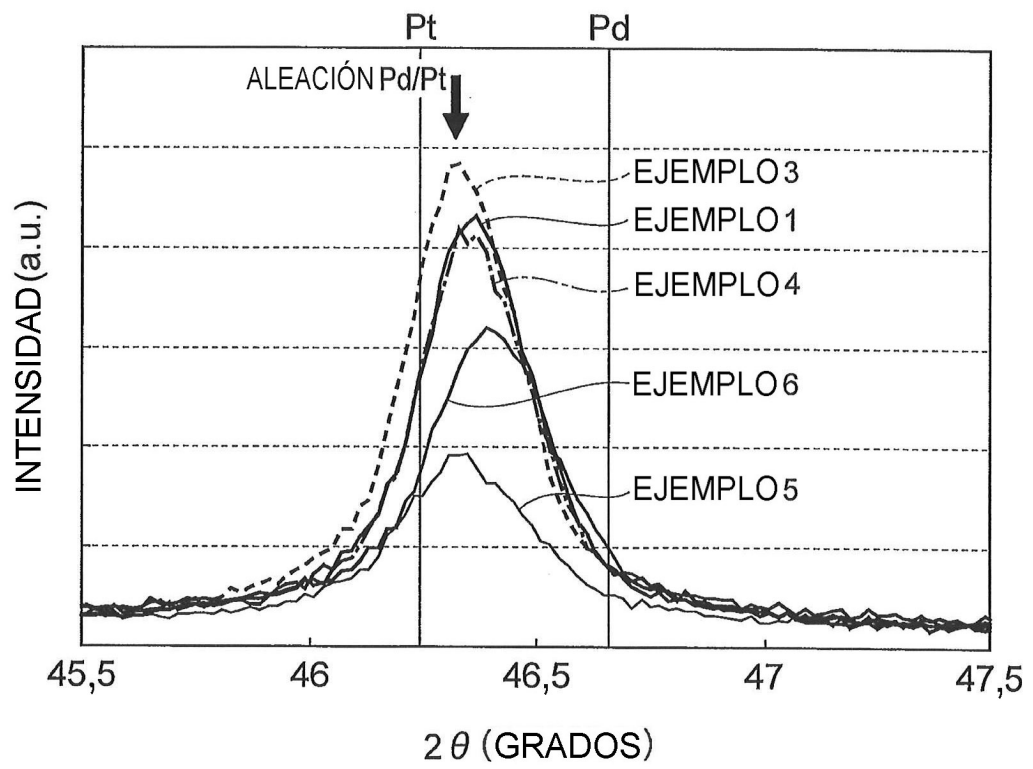


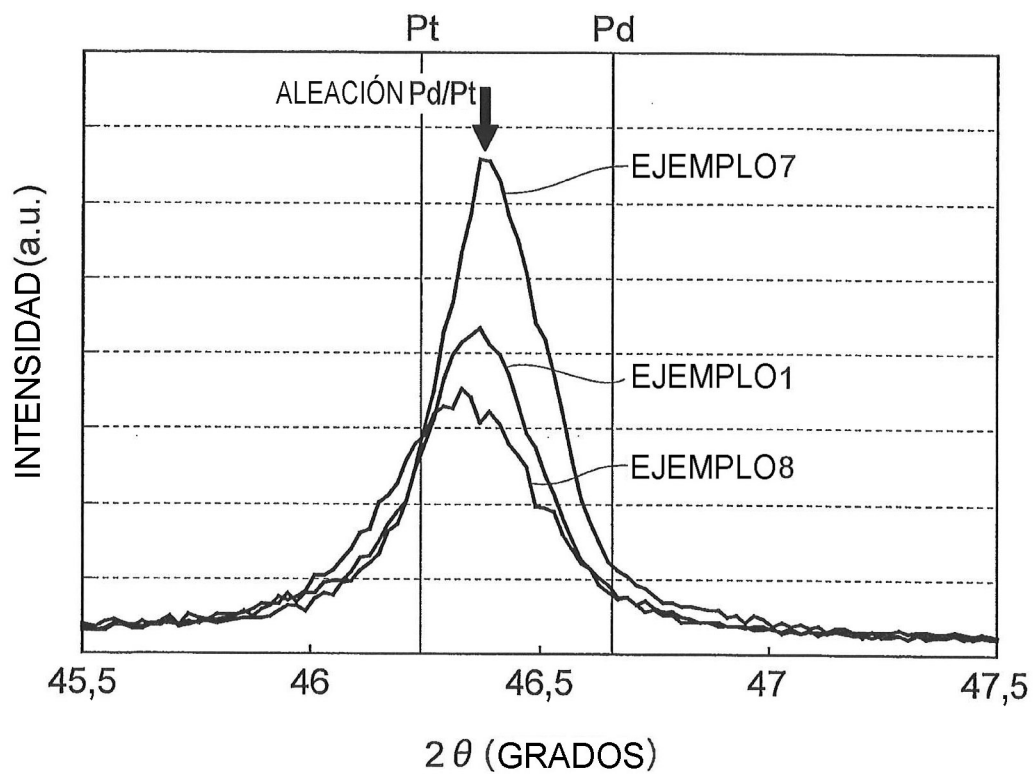
Fig.8

Fig.9

