

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 301**

51 Int. Cl.:

C25B 11/04 (2006.01)

C23C 24/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.05.2013 PCT/EP2013/060177**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.11.2013 WO13174718**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2013 E 13724230 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2852697**

54 Título: **Electrodo para la generación de productos gaseosos y método para fabricarlo**

30 Prioridad:

21.05.2012 IT MI20120873

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

28.11.2017

73 Titular/es:

INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (100.0%)

Via Bistolfi 35

20134 Milano, IT

72 Inventor/es:

GULLÀ, ANDREA FRANCESCO;

PEZZONI, CHIARA y

URGEGHE, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 644 301 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 la generación de productos gaseosos y método para fabricarlo

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un electrodo adecuado para funcionar como ánodo en celdas electrolíticas, por ejemplo como ánodo para la generación de oxígeno en celdas electrolíticas usadas en procesos de electrometalurgia, como ánodo para la generación de cloro en celdas cloro-alcálicas o como ánodo para la generación de hipoclorito en celdas sin separador.

Antecedentes de la invención

Las composiciones subestequiométricas de óxidos de titanio expresados por la fórmula Ti_xO_{2x-1} , donde x varía de 4 a 10, también conocidas como fases Magnéli de titanio, se obtienen por reducción a alta temperatura de dióxido de titanio en una atmósfera de hidrógeno. Estos subóxidos son materiales cerámicos resistentes a la corrosión comparables al grafito en términos de conductividad eléctrica. A la luz de sus características de resistencia a la corrosión y de conductividad, estos materiales, que están fabricados en forma de masa o de polvo, pueden ser utilizados como revestimientos protectores de sustratos metálicos para aplicaciones electroquímicas. Se conoce también la posibilidad de añadir pequeñas cantidades de agentes dopantes a estos materiales cerámicos, tal como por ejemplo óxido de estaño, para aumentar ligeramente su conductividad, estabilidad y resistencia a la corrosión. En general, la deposición de estos materiales cerámicos como protectores de sustratos metálicos se lleva a cabo a partir del material en forma de polvo según técnicas conocidas, como por ejemplo la pulverización térmica por llama, la pulverización de plasma o la pulverización térmica por detonación. Todas estas técnicas comparten la característica común de necesitar de una elevada temperatura operativa (>400 °C) para obtener una adhesión adecuada de las partículas de polvo depositadas sobre el sustrato metálico. Además, la buena adhesión de las partículas de polvo depositadas sobre el sustrato depende también de la correspondiente naturaleza del sustrato y del polvo.

Las técnicas de pulverización anteriormente mencionadas permiten depositar capas muy compactas de material cerámico sobre la superficie de un sustrato metálico. Dicha compactidad es en efecto necesaria para una eficiente función anticorrosiva. Más precisamente, está generalmente aceptado en la técnica que la densidad aparente de la capa cerámica depositada no debe ser menor del 95 % de la densidad teórica total para obtener un material eficiente.

Estos materiales cerámicos pueden utilizarse también como soportes catalíticos. En la fabricación de un electrodo a partir de un sustrato metálico, el catalizador es aplicado en una etapa posterior a la deposición de la fase Magnéli de titanio sobre dicho sustrato, generalmente por descomposición térmica de los precursores. Este modo de aplicación, sin embargo, tiene la desventaja de conducir a la formación de capas cerámicas en las que una fracción importante del catalizador aplicado resulta no suficientemente accesible al electrolito, de modo que el producto final tiene una escasa eficiencia en términos de actividad y vida útil. Normalmente, para obtener electrodos con prestaciones adecuadas para una aplicación industrial, la carga de catalizador soportado sobre una fase Magnéli debe ser no menor de 20-30 g/m².

Además, el uso de las técnicas de deposición de polvo anteriormente mencionadas sobre sustratos metálicos no es aconsejable dado que dichos polvos comprenden también óxidos de metales nobles como catalizadores, porque dichos óxidos no son estables a temperaturas por encima de 400 °C y tienden a descomponerse, impidiendo por lo tanto una deposición apropiada. Por lo tanto, la preparación de mezclas de subóxidos de titanio y óxidos de metales nobles para depositar posteriormente sobre un sustrato por medio de las técnicas anteriormente mencionadas no es fácil de practicar.

El documento US 201 111 47205 A1 describe un método para preparar capas electrocatalíticas de Ti-Ru-Fe-O sobre un sustrato de electrodo tal como titanio mediante pulverización con gas frío. De la patente US 4 422 91 7 A se conoce un material de electrodo preparado por revestimiento de un electrocatalizador sobre un material a granel de subóxido de titanio poroso, el documento GB 2 309 230 A describe un método para preparar un electrodo recubriendo un sustrato metálico de válvula con un revestimiento de subóxido de titanio.

Los inventores han descubierto sorprendentemente un método para fabricar electrodos que comprenden un sustrato metálico de válvula revestido con al menos una capa de metales nobles o sus óxidos soportados sobre subóxidos de titanio que supera los inconvenientes de la técnica anterior.

Sumario de la invención

Diversos aspectos de la invención se exponen en las reivindicaciones adjuntas

65

La invención se refiere a electrodos para la generación de productos gaseosos en celdas electrolíticas que comprende un sustrato metálico de válvula al cual está unida al menos una capa de un revestimiento que tiene una porosidad interconectada, consistiendo la capa en al menos un catalizador que contiene metales nobles o sus óxidos, solos o mezclados, soportado sobre una especie de subóxido de titanio expresada por la fórmula Ti_xO_{2x-1} , variando x de 4 a 10, estando la carga específica de catalizador comprendida entre 0,1 y 25 g/m².

El término interconectada usado en la presente memoria significa una porosidad que consiste principalmente en una red de poros en comunicación fluida mutua y no aislados. Para obtener una capa que tenga una porosidad interconectada, se considera normalmente que la densidad aparente de dicha capa debe ser menor de 95 % de la densidad teórica total que exhibiría una capa compacta sin ninguna porosidad con la misma composición.

En otro aspecto, la invención se refiere a un electrodo para generación de productos gaseosos en celdas electrolíticas que consiste en un sustrato metálico de válvula al cual está unida al menos una capa de revestimiento que tiene porosidad interconectada, comprendiendo dicha al menos una capa al menos un catalizador que consiste en metales nobles o sus óxidos, solos o mezclados, soportado sobre una mezcla de subóxidos de titanio de fórmula Ti_xO_{2x-1} , comprendiendo x de 4 a 10, siendo depositada dicha al menos una capa sobre dicho sustrato por una técnica de pulverización de gas frío. El término pulverización de gas frío se usa en la presente memoria para designar una técnica de deposición de partículas sólidas sobre sustratos, supuestamente conocida por los expertos en la materia, basada en la aceleración de partículas de polvo arrastradas por un gas portador comprimido. A lo largo de su trayectoria, el gas portador y las partículas son separados entre dos caminos distintos, de manera tal que el tiempo de residencia de los polvos en el interior de la fase de gas caliente está limitado, evitando así el calentamiento de los polvos por encima de 200 °C.

Los inventores han observado sorprendentemente que la deposición mediante la técnica de pulverización de gas frío de un polvo cerámico del tipo fase Magnéli, que consiste por ejemplo en un polvo de fase Magnéli de titanio previamente catalizado con óxidos de metales nobles por descomposición térmica de precursores, sobre un sustrato hecho de un metal de válvula tal como titanio, tantalio, circonio o niobio, produce una estructura con una duración sorprendentemente mayor incluso cuando el contenido de catalizador es muy reducido. En particular, la vida útil de un electrodo obtenido como se ha descrito anteriormente en las aplicaciones industriales comunes es mucho más elevada que la de un electrodo con el mismo contenido nominal de catalizador pero preparado por descomposición térmica tradicional.

En una realización, el metal de válvula elegido para el sustrato es el titanio.

En una realización particular, la capa de revestimiento tiene una porosidad interconectada con una densidad aparente mayor de 75 % y menor de 95 % de la densidad teórica total.

En otra realización, el electrodo tiene una capa de revestimiento que contiene una carga específica de catalizador de 0,1 a 10 g/m².

En otra realización más, el catalizador a base de óxidos de metales nobles consiste en óxido de iridio.

En otro aspecto, la invención se refiere a un método para fabricar un electrodo de acuerdo con la invención que comprende las etapas de: preparar un polvo de subóxido de titanio expresado por la fórmula Ti_xO_{2x-1} , variando x entre 4 y 10; impregnar dicho polvo con una solución de precursores de un catalizador a base de óxidos de metales nobles, con la consiguiente descomposición térmica; aplicar el polvo obtenido sobre un sustrato metálico de válvula mediante una técnica de pulverización de gas frío.

En otro aspecto más, la invención se refiere a una celda electrolítica que comprende un compartimento catódico que contiene un cátodo y un compartimento anódico que contiene un ánodo, en el que dicho ánodo de dicho compartimento anódico es un electrodo como antes se ha descrito anteriormente en la presente memoria.

En otro aspecto más, la invención se refiere a un proceso electroquímico industrial que comprende la generación anódica de un gas en un baño electrolítico sobre la superficie de un electrodo como se ha descrito anteriormente en la presente memoria.

Los siguientes ejemplos están incluidos para demostrar realizaciones particulares de la invención cuya viabilidad ha sido ampliamente verificada en el intervalo de valores reivindicado. Los expertos en la materia deberían considerar que las composiciones y técnicas divulgadas en los ejemplos a continuación representan composiciones y técnicas que los inventores han descubierto que funcionan bien en la práctica de la invención, y los expertos en la materia deberían, a la luz de la presente divulgación, considerar que se pueden hacer muchos cambios en las realizaciones específicas divulgadas y aun así obtener un resultado equivalente o similar sin alejarse del alcance de la invención.

Ejemplo 1

Un volumen apropiado de polvo de fase Magnéli de titanio mezclado con óxido de iridio fue pulverizado sobre una lámina de titanio grado 1 de dimensiones 10 cm x 10 cm x 0,2 cm, previamente arenada con granalla de corindón N.º 36 y decapada en ácido clorhídrico hirviendo para obtener una superficie rugosa sin especies de óxido de titanio. Dicho polvo fue obtenido mezclando una cantidad apropiada de polvo de fase Magnéli de titanio - previamente tamizado a un intervalo de tamaño 100 a 400 µm - con una solución ácida que contenía un precursor soluble de iridio, concretamente tricloruro de iridio en HCl acuoso. Dicha mezcla se calcinó a continuación en atmósfera oxidante en un horno rotativo.

Los parámetros de pulverización seleccionados para la aplicación con técnica de pulverización de gas frío fueron los siguientes:

Distancia boquilla-lámina 20 mm
 Gas primario: nitrógeno
 Presión del gas de trabajo (primaria): 30 bar
 Caudal del gas: 6 m³/h
 Caudal del gas de alimentación: 4 %
 Tamaño de tobera: 1 mm
 Velocidad de barrido: 50 mm/s

Como objetivo final del proceso de pulverización de gas frío se obtuvo un revestimiento homogéneo que contenía 10 g/m² de iridio.

El electrodo así obtenido fue identificado como muestra N.º 1.

Ejemplo 2

Un volumen apropiado de polvo de fase Magnéli de titanio mezclado con óxido de rutenio fue pulverizado sobre una lámina de titanio grado 1 de dimensiones 10 cm x 10 cm x 0,2 cm, previamente arenada con granalla de corindón N.º 36 y decapada en ácido clorhídrico hirviendo para obtener una superficie rugosa sin especies de óxido de titanio. Dicho polvo fue obtenido mezclando una cantidad apropiada de polvo de fase Magnéli de titanio - previamente tamizado a un intervalo de tamaño 100 a 400 µm - con una solución ácida que contenía un precursor soluble de rutenio, concretamente tricloruro de rutenio en HCl acuoso. Dicha mezcla se calcinó a continuación en atmósfera oxidante en un horno rotativo.

Los parámetros de pulverización seleccionados para la aplicación con técnica de pulverización de gas frío fueron los siguientes:

Distancia boquilla-lámina 20 mm
 Gas primario: nitrógeno
 Presión del gas de trabajo (primaria): 30 bar
 Caudal del gas: 6 m³/h
 Caudal del gas de alimentación: 4 %
 Tamaño de tobera: 1 mm
 Velocidad de barrido: 50 mm/s

Como objetivo final del proceso de pulverización de gas frío se obtuvo un revestimiento homogéneo que contenía 10 g/m² de rutenio.

El electrodo así obtenido fue identificado como muestra N.º 2.

Contraejemplo 1

Un volumen apropiado de polvo de fase Magnéli de titanio mezclado con óxido de iridio fue pulverizado por plasma sobre una lámina de titanio grado 1 de dimensiones 10 cm x 10 cm x 0,2 cm, previamente arenada con granalla de corindón N.º 36 y decapada en ácido clorhídrico hirviendo para obtener una superficie rugosa sin especies de óxido de titanio. Dicho polvo fue obtenido mezclando una cantidad apropiada de polvo de fase Magnéli de titanio - previamente tamizado a un intervalo de tamaño 100 a 400 µm - con una solución ácida que contenía un precursor soluble de iridio, concretamente tricloruro de iridio en HCl acuoso. Dicha mezcla se calcinó a continuación en atmósfera oxidante en un horno rotativo.

Los parámetros de pulverización aplicados fueron los siguientes:

Distancia boquilla-lámina 90 mm
 Gas primario: argón

Presión del gas de trabajo (primaria): 60 bar
 Tamaño de tobera: 5 mm
 Velocidad de barrido: 200 mm/s

5 Como objetivo final del proceso de pulverización por plasma se obtuvo un revestimiento homogéneo que contenía 10 g/m² de iridio.

Debido a la alta temperatura alcanzada por el polvo durante el proceso de pulverización por plasma, se observó que el óxido de iridio soportado sobre la fase Magnéli se había convertido parcialmente en iridio metálico.

10 El electrodo así obtenido fue identificado como muestra N.º C1.

Contraejemplo 2

15 Un volumen apropiado de polvo de fase Magnéli de titanio, previamente tamizado a un intervalo de tamaño de 100 a 400 pm, fue aplicado por pulverización por plasma sobre una lámina de titanio grado 1 de dimensiones 10 cm x 10 cm x 0,2 cm, previamente arenada con granalla de corindón N.º 36 y decapada en ácido clorhídrico hirviendo para obtener una superficie rugosa sin especies de óxido de titanio.

20 Los parámetros de pulverización aplicados fueron los siguientes:

Distancia boquilla-lámina 90 mm
 Gas primario: argón
 Presión del gas de trabajo (primaria): 60 bar
 25 Tamaño de tobera: 5 mm
 Velocidad de barrido: 200 mm/s

A continuación se preparó una solución ácida que contenía tricloruro de rutenio y tricloruro de iridio en concentraciones y relación estequiométrica apropiadas. La lámina de titanio pulverizada por plasma anterior fue sumergida en dicha solución durante 15 segundos, dejándose que se secase lentamente para después ponerla en un horno de calentamiento discontinuo a 450 °C en una atmósfera oxidante. Para obtener la carga de metal noble requerida (5 g Ru/m² y 2 g Ir/m²) el ciclo de sumersión y descomposición térmica se repitió 4 veces.

35 El electrodo así obtenido fue identificado como muestra N.º C2.

Contraejemplo 3

40 Un volumen conocido de solución ácida que contenía un precursor soluble de rutenio, concretamente tricloruro de rutenio de alta concentración, fue aplicado por pulverización electrostática a una lámina de titanio grado 1 de dimensiones 10 cm x 10 cm x 0,2 cm, previamente arenada con granalla de corindón N.º 36 y decapada en ácido clorhídrico hirviendo para obtener una superficie rugosa sin especies de óxido de titanio. Se dejó que se secase lentamente la solución, la cual se descompuso a continuación en un horno de calentamiento discontinuo a 450 °C en una atmósfera oxidante.

45 Para obtener la carga de metal noble requerida (24 g Ru/m²) el ciclo de pulverización electrostática y descomposición térmica se repitió 18 veces.

El electrodo así obtenido fue identificado como muestra N.º C3.

50 Las muestras obtenidas en los ejemplos y contraejemplos anteriores fueron sometidas a ensayos electrolíticos, como se especifica en la Tabla 1 siguiente:

TABLA 1

ID Muestra	Resistividad (Ωm)	Eficiencia farádica de la producción de hipoclorito* (%)	Vida útil en ensayo acelerado** (horas)	Carga de catalizador (g _{NM} /m ²)
1	5 exp -6	73	1600	10 (Ir)
2	5 exp -6	75	1550	10 (Ru)
C1	5 exp -3	39	240	10 (Ir)
C2	5 exp -6	71	290	5+2 (Ru + Ir)
C3	5 exp -6	78	150	24 (Ru)

*Eficiencia farádica de la producción de hipoclorito: medida de la eficiencia farádica por titulación del cloro activo presente en una muestra de electrolito obtenida de una solución acuosa de NaCl a 30 g/l sometida a electrólisis durante 10 minutos, a 25 °C y a una densidad de corriente de 2 kA/m². La muestra de ensayo es el ánodo de trabajo, mientras que el contraelectrodo consiste en una lámina de titanio.
**Ensayo acelerado: electrólisis realizada en solución de NaCl 5 g/l y Na₂SO₄ 50 g/l, 30 °C, 1 kA/m². El ánodo y el cátodo están hechos del mismo material. La polaridad del electrodo es invertida cada 2 minutos.

La descripción anterior no debe entenderse como limitativa de la invención, que puede ser practicada según diferentes realizaciones sin alejarse de sus objetivos y cuyo alcance está exclusivamente definido por las reivindicaciones anexas.

- 5 En toda la descripción y las reivindicaciones de la presente solicitud, el término “comprende” y sus variaciones tal como “que comprende” y “comprendido” no tienen el objetivo de excluir la presencia de otros elementos, componentes o etapas adicionales del proceso.
- 10 La descripción de documentos, actas, materiales, dispositivos, artículos y similares está incluida en la presente memoria descriptiva con el solo propósito de proporcionar un contexto para la presente invención. No está sugerido ni representado que alguno de estos aspectos formase parte de la técnica anterior o constituyan conocimientos generales comunes en el campo relativo a la presente invención antes de la fecha de prioridad de cada una de las reivindicaciones de esta solicitud.
- 15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Electrodo para la generación de productos gaseosos en celdas electrolíticas, que comprende un sustrato metálico de válvula al cual está unida al menos una capa de un revestimiento que tiene una porosidad interconectada, estando dicha al menos una capa compuesta por subóxidos de titanio expresado por la fórmula Ti_xO_{2x-1} , variando x de 4 a 10, en mezcla con al menos un catalizador a base de metales nobles o sus óxidos, depositándose dicha al menos una capa sobre dicho sustrato por medio de una técnica de pulverización de gas frío.
- 10 2. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho metal de válvula de dicho sustrato es titanio.
3. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicha al menos una capa de revestimiento unida al sustrato tiene una densidad aparente del 75 % a 95 % con respecto a la densidad teórica global de dicha capa.
- 15 4. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la carga específica de catalizador en al menos una capa de revestimiento varía entre 0,1 y 10 g/m².
- 20 5. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho al menos un catalizador a base de óxidos de metal noble consiste en óxido de iridio.
6. Método para fabricar un electrodo de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende las siguientes etapas:
- preparar un polvo de subóxidos de titanio expresado por la fórmula Ti_xO_{2x-1} , variando x entre 4 y 10,
 - impregnar dicho polvo con una solución precursora de un catalizador a base de metal noble o a base de

25 óxido de metal noble;

 - descomposición térmica;
 - depositar dicho polvo sobre un sustrato metálico de válvula mediante una técnica de pulverización de gas frío.
- 30 7. Celda electrolítica que comprende un compartimento catódico que contiene un cátodo y un compartimento anódico que contiene un ánodo, en donde dicho ánodo de dicho compartimento anódico es un electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
8. Proceso electroquímico industrial que comprende la generación anódica de un gas en un electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 a partir de un baño electrolítico.