



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

| | |
|---------------------------|------------------------|
| DOMANDA NUMERO | 101994900368057 |
| Data Deposito | 18/05/1994 |
| Data Pubblicazione | 18/11/1995 |

| | |
|-------------------------------|----------|
| Priorità | 5-118348 |
| Nazione Priorità | JP |
| Data Deposito Priorità | |

| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|----------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------|
| B | 01 | J | | |

Titolo

ELETTRODO PER ELETTROLISI



Descrizione dell' invenzione industriale dal titolo:

"Elettrodo per elettrolisi"

della ditta giapponese PERMELEC ELECTRODE LTD., con
sede a KANAGAWA (Giappone)

DESCRIZIONE

Questa invenzione riguarda un elettrodo utile come anodo in una elettrolisi per lo sviluppo di ossigeno, in particolare in un ambiente che provochi la corrosione del titanio, come avviene in presenza di un acido solforico altamente concentrato o di un alogeno come il fluoro.

In una elettrolisi industriale che coinvolge la decomposizione elettrolitica di una soluzione acquosa di cloruro di sodio, si fa largo uso di una base elettrodica metallica insolubile comprendente un metallo formante pellicola, come il titanio, ed avente un rivestimento di catalizzatore contenente un ossido di un metallo del gruppo del platino. Questo elettrodo metallico insolubile ha un' elevata resistenza alla corrosione come anodo per lo sviluppo di cloro e può essere usato stabilmente per un prolungato periodo di tempo.

Negli anni recenti, si è usato un elettrodo di titanio, rivestito con un catalizzatore di metallo nobile, come

anodo per una reazione elettrodica coinvolgente sviluppo di ossigeno, come un' elettrolisi in un bagno di acido solforico o in una soluzione acquosa di solfato. In particolare, un rivestimento di catalizzatore contenente ossido di iridio mostra un consumo estremamente piccolo ed ha le migliori caratteristiche se confrontato con gli altri catalizzatori a base di ossidi di metalli del gruppo del platino.

Il più recente sviluppo coinvolge un elettrodo comprendente una base di titanio, avente un ossido doppio $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ formato su di esso mediante pirolisi.

Tuttavia, questo tipo di elettrodo diventa elettroliticamente inefficiente in acido solforico altamente concentrato in un breve periodo di tempo ed il rivestimento di catalizzatore si distacca quando esso viene immerso in acido solforico esente da ossigeno disciolto. Questi svantaggi risultano dal danneggiamento della giunzione fra la base di titanio ed il rivestimento di catalizzatore. Si crede che la causa principale di questo danneggiamento si presenti quando l' elettrolita entra nella giunzione attraverso difetti del rivestimento di catalizzatore, come forellini, corrodendo la base di titanio nella giuntura e provocando con ciò il distacco del rivestimento di catalizzatore.

Il titanio viene anche corrosivo in presenza di un alogene-

no diverso dal cloro, come nel caso di un bagno contenente ioni fluoruro rappresentato da un bagno di cromatura contenente un silicofluoruro o di un bagno contenente ioni ioduro, per cui l' elettrodo subisce molto presto un danneggiamento nel processo di elettrolisi.

Un anodo per lo sviluppo di ossigeno preparato mediante stampaggio in corpo unico di una resina termoplastica anticorrosiva e di una sostanza catalitica è stato usato come alternativa agli elettrodi composti da una base e da un rivestimento di catalizzatore. Per esempio, un elettrodo preparato mediante stampaggio a compressione a caldo di una polvere di biossido di piombo rivestita con resina termoplastica è descritto in JP-B-39-29748 (il termine "JP-B" come qui usato significa una "domanda di brevetto giapponese pubblicata dopo esame"). Secondo questa tecnica, il contenuto di biossido di piombo viene aumentato in modo sufficiente ad assicurare una sufficiente conduttività attraverso la base elettrodica e la sua superficie. Tuttavia, quando il contenuto di biossido di piombo aumenta, la resistenza meccanica dell' elettrodo si riduce. Un rivestimento di particelle di resina termoplastica con particelle conduttrici, prima della compressione a caldo, è descritto in JP-B-3-6995. Tuttavia, poichè le particelle conduttrici formano una

struttura reticolare, l' elettrodo mostra un' aumentata resistenza elettrica e tende ad esibire un conduttività non uniforme. In aggiunta a ciò, il grande numero di particelle conduttrici presenti nell' elettrodo causa una riduzione della resistenza (meccanica) dell' elettrodo. Inoltre, mentre questi elettrodi hanno eccellenti proprietà anticorrosione a causa dell' uso di biossido di piombo, il biossido di piombo ha una elevata sovratensione di ossigeno e perciò non è adatto come materiale elettrodico per lo sviluppo di ossigeno.

La JP-B-3-6231 descrive un elettrodo di resina stampata avente particelle di un ossido metallico formante pellicola, come ossido di titanio, rivestito di particelle conduttrici di un metallo del gruppo del platino, come iridio o rutenio. Questo elettrodo ha gli stessi problemi elettrici e meccanici come sopra discusso.

Poichè tutti gli elettrodi sopra menzionati vengono prodotti mediante compressione a caldo, vi è la possibilità che le particelle conduttrici' o la base resinosa subiscano un danneggiamento meccanico, come fessure, al momento dello stampaggio.

Conseguentemente, uno scopo della presente invenzione è di fornire un elettrodo comprendente una base elettrodica di un metallo formante pellicola, come il titanio, ed un rivestimento di catalizzatore, in cui si impedi-

sca alla base elettrodica di corrodersi in un ambiente corrosivo ed il rivestimento di catalizzatore non si distacchi.

Un altro scopo della presente invenzione è di fornire un elettrodo utile come anodo per una reazione coinvolgente sviluppo di ossigeno, il cui rivestimento di catalizzatore possa essere facilmente ripristinato quando deteriorato.

Come previamente descritto, un elettrodo tradizionale per lo sviluppo di ossigeno, comprendente titanio eccetera come base con un rivestimento di catalizzatore, viene danneggiato alla giunzione a causa di corrosione o di uno stato di passivazione, il che si traduce in siti non-conduttori e in un distacco del rivestimento di catalizzatore dalla base. I presenti inventori hanno focalizzato la loro attenzione sul fatto che questi svantaggi sono principalmente attribuiti alla penetrazione di una soluzione di elettrolita attraverso forellini o qualsiasi altro difetto del rivestimento di catalizzatore ed hanno così sviluppato un elettrodo la cui base comprendente titanio eccetera non soffre di questi svantaggi, rendendo il rivestimento di catalizzatore impermeabile alla soluzione elettrolitica.

La presente invenzione fornisce un elettrodo per elet-

trolisi comprendente una base elettrodica avente, formato su di essa, uno strato di resina sintetica idrofoba avente un catalizzatore in polvere in essa disperso.

La base elettrodica che può essere usata nella presente invenzione comprende preferibilmente un metallo formante pellicola, come il titanio, o una sua lega, che mostra proprietà anticorrosione in un elettrodo come un anodo in una atmosfera ossidante. Altri esempi di metallo formante pellicola includono tantalio, niobio, zirconio o loro leghe. Si preferisce una base a forma di piastra. Per migliorare l'adesione ad un rivestimento di catalizzatore, si sottopone preferibilmente la base ad una pulitura a getto o ad un attacco chimico, così da avere un'area superficiale incrementata ed una superficie irruvidita.

Il rivestimento di catalizzatore usato nella presente invenzione comprende preferibilmente particelle fini di ossido di iridio aventi eccellenti caratteristiche in fatto di sviluppo di ossigeno in una soluzione elettrolitica contenente per esempio acido solforico. Si può anche usare l'ossido doppio comprendente ossido di iridio e ossido di tantalio o ossido di stagno. Le particelle fini di ossido d'iridio vengono prodotte, per esempio, mediante pirolisi di una soluzione acquosa

di cloruro di iridio in un' atmosfera contenente ossigeno e mediante macinazione. Le particelle hanno preferibilmente una dimensione particellare media di circa 1-10 μm per mantenere una sufficiente conduttività attraverso il rivestimento e per avere una uniforme disperdibilità nella matrice resinosa. Se la dimensione delle particelle è meno di circa 1 μm , la connessione tra le particelle nel rivestimento tende ad essere insufficiente. Se essa eccede approssimativamente i 10 μm , le particelle tendono a non disperdersi uniformemente nella composizione di rivestimento.

La resina sintetica idrofoba che può essere usata nel rivestimento di catalizzatore include preferibilmente resine contenenti fluoro in vista della loro elevata idrorepellenza e delle eccellenti proprietà anticorrosione. Le resine politetrafluoroetileniche sono specialmente preferite.

Le resine contenenti fluoro sono preferibilmente in forma di dispersione acquosa. Le particelle di catalizzatore sopra menzionate vengono disperse in una dispersione acquosa di resina per preparare una composizione di rivestimento. Un opportuno rapporto di miscelazione fra le particelle di catalizzatore e la resina contenente fluoro è da 1:0,6 a 1:0,2 in peso. Se la proporzione della resina è troppo grande, il rivestimento di

catalizzatore tende ad avere una scarsa conduttività. Se essa è troppo piccola, l'effetto di protezione sulla base è insufficiente e si riducono le proprietà di ritenzione della polvere. La composizione di rivestimento preparata viene applicata come rivestimento sulla base suddetta, essiccata ad una temperatura di 50°-60°C per un periodo da 30 a 60 minuti e quindi calcinata ad una temperatura sopra il punto di rammollimento della resina per 1 - 2 ore, per fare aderire fortemente il film di rivestimento alla base, la temperatura di calcinazione preferita essendo sotto la temperatura di decomposizione della resina.

L'uniformità della pellicola e l'effetto di protezione sulla base verranno migliorati ripetendo gli stadi dal rivestimento alla calcinazione o gli stadi di rivestimento ed essiccamento per formare un rivestimento multi-strato. Lo strato di resina sintetica idrofoba è preferibilmente un rivestimento a doppio strato. Si noti che troppi strati hanno come conseguenza una riduzione della conduttività. Lo spessore dello strato di resina sintetica idrofoba va preferibilmente da circa 1 a 100 μm .

Poichè l'elettrodo della presente invenzione ha un rivestimento di catalizzatore comprendente una resina contenente fluoro altamente idrofoba contenente una

polvere di catalizzatore elettrodico, si impedisce alla soluzione elettrolitica di raggiungere la giunzione base-rivestimento catalitico. Pertanto, l' elettrodo può essere usato come anodo anche in una atmosfera che può corrodere una base elettrodica realizzata in un materiale come il titanio. In aggiunta, l' elettrodo della presente invenzione non coinvolge una mutua diffusione fra base elettrodica e rivestimento di catalizzatore, come è stato osservato nel caso in cui un rivestimento di catalizzatore viene formato su una base metallica mediante pirolisi. Perciò quando è necessario un rifacimento del rivestimento di catalizzatore, il rivestimento di catalizzatore deteriorato può essere agevolmente asportato dalla base.

La presente invenzione verrà ora illustrata in maggior dettaglio con riferimento agli esempi, ma si deve intendere che non si può interpretare la presente invenzione come limitata ad essi. Tutti i rapporti vengono dati in peso se non è altrimenti indicato.

ESEMPIO 1

Una soluzione di 5 g di iridio cloruro in 60 ml di acqua pura venne riscaldata all' aria a 480°C per 15-18 minuti, facendo seguire una macinazione per 2 ore. Il riscaldamento e la macinazione vennero ripetuti due volte e la polvere venne infine riscaldata a 480°C per

15 minuti per ottenere una polvere di ossido di iridio avente una dimensione media delle particelle di 5 μm .

La polvere venne miscelata con una dispersione acquosa di politetrafluoroetilene ("Teflon 30J" prodotto da Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Co., Ltd.), secondo un rapporto ossido di iridio:politetrafluoroetilene di 1:0,6 (su base solida), e la miscela venne trattata con ultrasuoni per preparare una composizione di rivestimento.

Si preparò una base elettrodica composta da una piastra di titanio lunga 35 mm, larga 35 mm e spessa 3 mm alla quale venne saldata una barra di titanio di 3 mm di diametro e 150 mm di lunghezza. La base venne sottoposta a sabbiatura e quindi ad attacco chimico in acido cloridrico bollente per 20 minuti.

La composizione di rivestimento preparata come sopra venne applicata alla base con un peso di rivestimento solido di 32 mg, essiccata a 60°C per 30 minuti e calcinata a 350°C per 1 ora producendo un elettrodo con un rivestimento di catalizzatore.

Il singolo potenziale elettrodico dell' elettrodo risultante come anodo venne misurato in acido solforico ad una concentrazione di 150 g/l e con una densità di corrente di 5 A/dm² usando un elettrodo di solfato mercurioso come elettrodo di riferimento. Si trovò che

il potenziale elettrodico era 1,02 V.

L' elettrodo risultante venne immerso in acido solforico 6M degassificato con argon a 40°C per 215 ore. Come risultato non si osservò alcun cambiamento sulla superficie dell' elettrodo.

Quando l' elettrodo venne posto in acido solforico (150 g/litro) a 40°C come anodo e si applicò una corrente di 10 A/dm², l' elettrolisi durò 430 ore.

ESEMPIO COMPARATIVO 1

Una soluzione mista Ir-Ta (Ir:Ta = 65:35) venne applicata con un pennello alla stessa base elettrodica usata nell' esempio 1 e venne calcinata in aria a 520°C per 13 minuti. Il rivestimento e la calcinazione vennero ripetuti 12 volte per preparare un elettrodo di titanio rivestito con ossido doppio IrO₂-Ta₂O₅. Il potenziale elettrodico dell' elettrodo risultante era 1,02 V misurato nello stesso modo dell' esempio 1.

Quando l' elettrodo venne immerso in acido solforico 6M degassificato a 40°C per 215 ore nello stesso modo dell' esempio 1, il rivestimento di ossido doppio si distaccò a chiazze esponendo la base di titanio.

ESEMPIO COMPARATIVO 2

Si preparò un elettrodo nello stesso modo dell' esempio 1, tranne che si variò il rapporto fra la polvere di ossido di iridio e la resina contenente fluoro in 1:1,2

anziché 1:0,6. Il potenziale anodico dell' elettrodo risultante, misurato nello stesso modo dell' esempio 1, era 2,20 V.

ESEMPIO 2

Si preparò un elettrodo nello stesso modo dell' esempio 1, tranne che si usò una polvere di ossido di iridio avente una dimensione media delle particelle di 10 μm , variando il rapporto fra l' ossido di iridio e la resina contenente fluoro in 1:0,4 anziché 1:0,6 e variando le condizioni di calcinazione a 350°C x 90 minuti. Il potenziale elettrodico misurato nello stesso modo dell' esempio 1, con una densità di corrente di 10 A/dm², era 1,19 V.

ESEMPIO COMPARATIVO 3

Si preparò un elettrodo nello stesso modo dell' esempio 1, tranne che si usò una polvere di ossido di iridio avente una dimensione media delle particelle di 100 μm . Il potenziale anodico, misurato nello stesso modo dell' esempio 1, era 1,55 V.

ESEMPIO 3

Si preparò un elettrodo nello stesso modo dell' esempio 1, tranne che si variò il tempo di calcinazione a 90 minuti. Quando si eseguì una prova di elettrolisi di lunga durata usando l' elettrodo risultante come anodo in acido solforico (150 g/litro) a 40°C e con una

densità di corrente di 10 A/dm^2 , fu possibile continuare l'elettrolisi per 150 giorni.

ESEMPIO 4

Una soluzione di 5 g di iridio cloruro in 60 ml di acqua pura venne riscaldata a 480°C per 30 minuti, facendo seguire una macinazione per 2 ore. Il riscaldamento e la macinazione vennero ripetuti due volte e la polvere venne infine riscaldata a 480°C per 90 minuti ottenendo una polvere di ossido di iridio. La polvere venne miscelata con una dispersione acquosa di politetrafluoroetilene secondo un rapporto ossido di iridio:resina contenente fluoro di 1:0,2 (su base solida) per preparare una composizione di rivestimento. La composizione di rivestimento venne applicata alla stessa base elettrodica usata nell'esempio 1 con un peso di rivestimento solido di 26 mg, essiccata a 60°C per 30 minuti e calcinata a 370°C per 90 minuti. Gli stadi di rivestimento, essiccamento e calcinazione vennero ripetuti ancora una volta ottenendo un elettrodo.

Il potenziale elettrodico dell'elettrodo risultante come anodo venne misurato in acido solforico (150 g/litro) con una densità di corrente di 100 A/dm^2 , usando un elettrodo di solfato mercurioso come elettrodo di riferimento. Si trovò che il potenziale elettrodico

era 1,185 V.

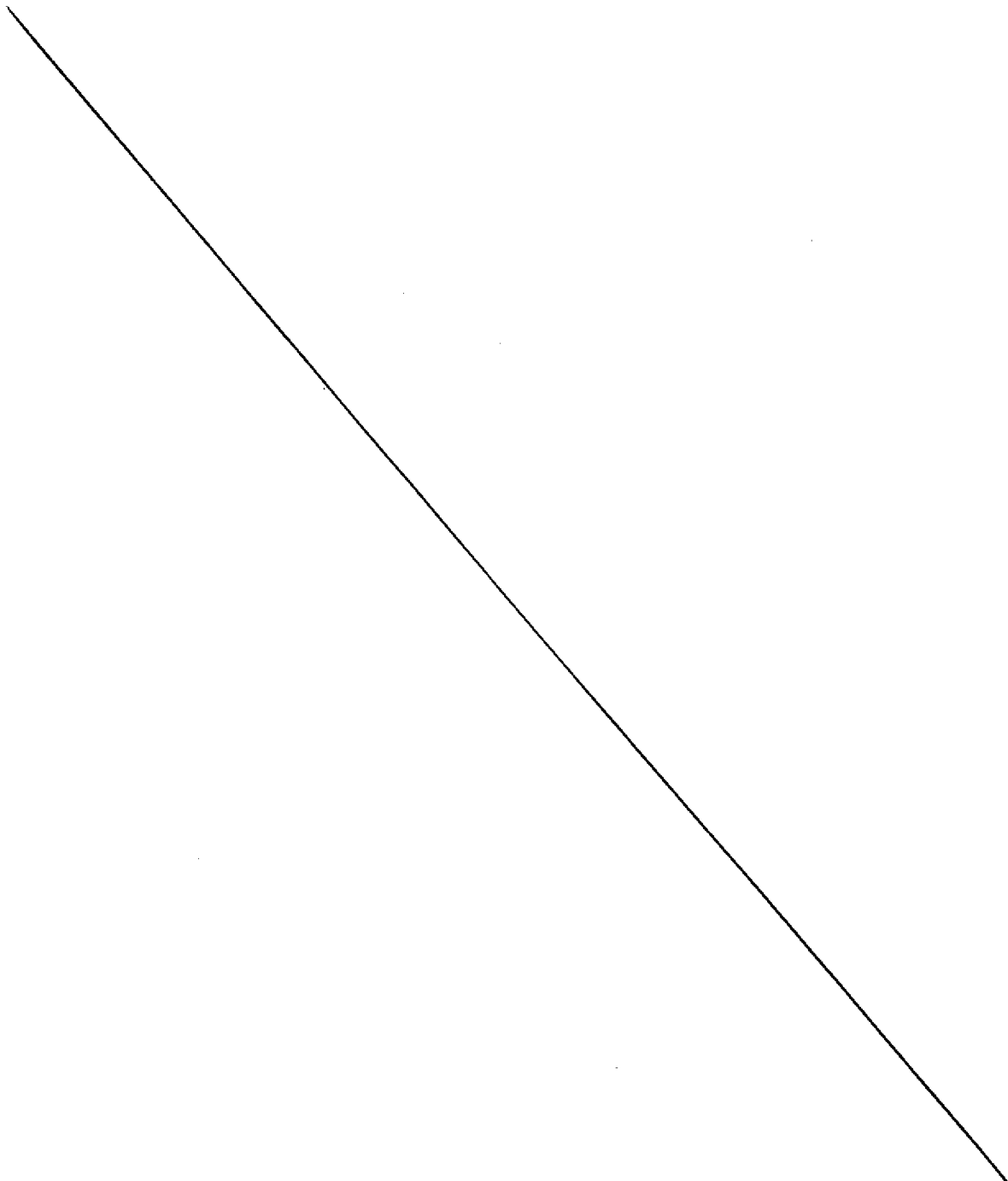
Quando si eseguì una prova di elettrolisi di lunga durata usando l' elettrodo risultante come anodo in acido solforico (150 g/litro) a 40°C e con una densità di corrente di 100 A/dm², fu possibile continuare l' elettrolisi per 140 giorni.

Poichè l' elettrodo della presente invenzione è rivestito con uno strato di resina sintetica idrofoba avente dispersa in sè una sostanza catalitica per elettrodi, esso è impermeabile alla soluzione elettrolitica. Perciò, la base elettrodica, come il titanio, alla giunzione base-rivestimento di catalizzatore, non subisce danneggiamenti del tipo non-conduzione fra il rivestimento di catalizzatore e la base, distacco del rivestimento di catalizzatore e simili. L' elettrodo subisce solo un consumo di ossido di iridio dovuto all' elettrolisi. Inoltre, quando il rivestimento di catalizzatore deve essere rigenerato, la rimozione del rivestimento di catalizzatore deteriorato ed il trattamento della base possono essere effettuati con facilità e la rigenerazione dell' elettrodo può essere eseguita agevolmente.

Mentre l' invenzione è stata descritta in dettaglio e con riferimento a suoi specifici esempi, sarà chiaro ad un esperto del ramo che vi si possono apportare diverse



variazioni e modifiche senza scostarsi dal suo spirito
e dal suo ambito.



R I V E N D I C A Z I O N I

1. Elettrodo per elettrolisi comprendente una base elettrodica avente formato su di essa uno strato di una resina sintetica idrofoba avente disperso in sè un catalizzatore in polvere.

2. Elettrodo per elettrolisi come rivendicato in rivendicazione 1, in cui detto catalizzatore in polvere comprende ossido di iridio in polvere, in cui detta resina sintetica idrofoba è una resina contenente fluoro e in cui il rapporto fra detta polvere di ossido di iridio e detta resina contenente fluoro è da 1:0,6 a 1:0,2 in peso.

3. Elettrodo per elettrolisi come rivendicato in rivendicazione 1, in cui detto catalizzatore in polvere ha una dimensione particellare media da 1 a 10 μ m.

pp. PERMELEC ELECTRODE LTD.

Il Mandatario:

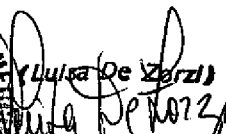

Alberto PELLEGRINI

No. Iscr. Albo 114

(Società Italiana Brevetti S.p.A.)

VA/000273/IN




Luisa De Zerzi