



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102012902052233
Data Deposito	21/05/2012
Data Pubblicazione	21/11/2013

Classifiche IPC

Titolo

ELETTRODO PER EVOLUZIONE DI PRODOTTI GASSOSI E METODO PER IL SUO OTTENIMENTO
--

ELETTRODO PER EVOLUZIONE DI PRODOTTI GASSOSI E METODO PER IL SUO OTTENIMENTO

DESCRIZIONE DI INVENZIONE INDUSTRIALE

A NOME: INDUSTRIE DE NORA S.p.A.

AMBITO DELL'INVENZIONE

L'invenzione è relativa a un elettrodo adatto al funzionamento come anodo in celle elettrolitiche, ad esempio come anodo per evoluzione di ossigeno in celle elettrolitiche per processi elettrometallurgici o come anodo per evoluzione di cloro in celle cloro-alcali o per generazione di ipoclorito in celle indivise.

ANTECEDENTI DELL'INVENZIONE

Le composizioni substechiometriche di ossidi di titanio di formula Ti_xO_{2x-1} , dove x è compreso tra 4 e 10, anche conosciute col nome di fase Magnéli, sono ottenute tramite riduzione ad alta temperatura di biossido di titanio in atmosfera di idrogeno. Questi subossidi sono materiali di natura ceramica resistenti alla corrosione e aventi una conducibilità elettrica paragonabile a quella della grafite. Per queste loro caratteristiche di resistenza alla corrosione e discreta conducibilità, questi materiali, prodotti sia in forma massiva che in forma di polvere, possono essere utilizzati come rivestimenti protettivi di substrati metallici per applicazioni elettrochimiche. Inoltre, al fine di aumentarne lievemente la conducibilità, la stabilità e la resistenza alla corrosione, è nota la possibilità di aggiungere piccole quantità di agenti dopanti a questi materiali ceramici, come ad esempio ossido di stagno. In generale, la deposizione di questi materiali ceramici come protettivi di substrati metallici viene eseguita partendo dal materiale in forma di polvere tramite tecniche note. Tra queste tecniche si possono citare la *hot flame spraying*, la *plasma spraying* o la *detonation thermal spraying*. Tutte queste tecniche hanno in comune il fatto di operare ad alta

temperatura ($> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) ; questo permette di ottenere una adesione accettabile tra le particelle di polvere spruzzate e il substrato metallico. Inoltre, la buona aderenza tra substrato e particelle di polvere depositata dipende anche dalla reciproca natura del substrato e della polvere.

Queste tecniche di spruzzatura permettono di depositare strati molto compatti di materiale ceramico sulla superficie di un substrato metallico. Questa compattezza è infatti necessaria per una efficace funzione anticorrosiva. Più precisamente, la densità apparente dello strato ceramico, per avere un materiale efficace, non deve non deve essere inferiore al 95% della densità teorica totale.

È anche noto l'utilizzo di questi materiali ceramici come supporto per catalizzatori. Nel caso in cui venga prodotto un elettrodo comprendente un substrato metallico, il catalizzatore viene applicato in un passaggio successivo alla deposizione della fase Magnéli su detto substrato, generalmente per decomposizione termica di precursori. Questa via di applicazione, tuttavia, ha lo svantaggio di portare alla formazione di strati ceramici in cui gran parte del catalizzatore applicato risulta essere poco accessibile all'elettrolita, il prodotto finale è quindi poco efficiente in termini di attività e durata. Solitamente, per poter ottenere elettrodi di prestazioni consone a un'applicazione industriale, il carico di catalizzatore supportato su fasi Magnéli deve essere in quantità non inferiore a $20\text{-}30\text{ g/m}^2$.

Inoltre, l'utilizzo delle sopracitate tecniche di deposizione di polveri su substrati metallici non è consigliabile nel caso in cui le polveri siano composte anche da ossidi di metalli nobili come catalizzatori in quanto tali ossidi non sono stabili alle suddette alte temperature ($> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) e si decomporrebbero non permettendo una adeguata deposizione. La preparazione di miscele di subossidi di titanio e ossidi di metalli nobili da deporre in seguito con le tecniche sopracitate su substrato non è quindi facilmente attuabile.

Gli inventori hanno sorprendentemente trovato un metodo per produrre elettrodi comprendenti un substrato a base di metallo valvola ricoperto con almeno uno strato di metalli nobili o loro ossidi supportati su subossidi di titanio, che supera gli inconvenienti dell'arte nota.

RIASSUNTO DELL'INVENZIONE

Vari aspetti della presente invenzione sono enunciati nelle rivendicazioni annesse.

Sotto un primo aspetto, l'invenzione è relativa a un elettrodo per evoluzione di prodotti gassosi in celle elettrolitiche comprendente un substrato di metallo valvola al quale è legato almeno uno strato di un rivestimento avente una porosità interconnessa costituito da almeno un catalizzatore a base di metalli nobili o loro ossidi, presi singolarmente o miscelati, supportati su subossidi di titanio di formula Ti_xO_{2x-1} , dove x è compreso tra 4 e 10, essendo il carico specifico di catalizzatore compreso tra 0,1 e 25 g/m².

Con il termine interconnessa si intende una porosità formata in massima parte da un reticolo di pori comunicanti e non isolati. Ai fini dell'ottenimento di uno strato avente una porosità interconnessa, normalmente si considera che la densità apparente di detto strato non debba superare il 95% della densità teorica totale che avrebbe uno strato compatto di composizione analoga, del tutto privo di porosità.

Sotto un altro aspetto, l'invenzione è relativa a un elettrodo per evoluzione di prodotti gassosi in celle elettrolitiche costituito da un substrato di metallo valvola e almeno uno strato di rivestimento ad esso legato avente una porosità interconnessa, detto almeno uno strato costituito da almeno un catalizzatore a base di metalli nobili o loro ossidi presi singolarmente o miscelati, supportato su una miscela di subossidi di titanio di formula Ti_xO_{2x-1} , dove x è compreso tra 4 e 10, detto almeno uno strato essendo depositato su detto substrato tramite tecnica *cold gas spray*.

Con tecnica *cold gas spray* si intende una tecnica di deposizione di particelle solide su substrati che si suppone nota al tecnico del ramo, basata sulla sull'accelerazione di particelle di polvere trasportate tramite un gas di trasporto compresso. Durante il percorso il gas di trasporto e le particelle vengono separati in due percorsi diversi in modo tale che il tempo di permanenza delle polveri con il gas caldo sia limitato prevenendo il riscaldamento delle polveri al di sopra dei 200 °C.

Gli inventori hanno sorprendentemente osservato che il deposito via tecnica *cold gas spray* di una polvere di materiale ceramico di tipo fase Magnéli, previamente catalizzata con ossidi di metalli nobili per decomposizione termica di precursori, su di un substrato metallico, come ad esempio titanio, porta a una struttura tale per cui anche a fronte di un carico specifico di catalizzatore considerevolmente minore, il tempo di vita dell'elettrodo in applicazioni elettrochimiche industriali risulta molto superiore a quello di un elettrodo avente lo stesso contenuto nominale di catalizzatore ma preparato per decomposizione termica tradizionale.

In una forma di realizzazione, il metallo valvola del substrato è titanio.

In una particolare forma di realizzazione, lo strato di rivestimento ha una porosità interconnessa con una densità apparente compresa tra il 75 e 95% della densità teorica totale.

In un'altra forma di realizzazione, l'elettrodo ha lo strato di rivestimento contenente un carico specifico di catalizzatore compreso tra 0,1 e 10 g/m².

In una ulteriore forma di realizzazione, il catalizzatore a base di ossidi di metallo nobile è ossido di iridio.

Sotto un altro aspetto l'invenzione è relativa a un metodo per la preparazione di un elettrodo secondo l'invenzione comprendente i seguenti stadi: preparazione di una polvere di subossidi di titanio di formula Ti_xO_{2x-1} , dove x è compreso tra 4 e 10; impregnazione di detta polvere con una soluzione di precursore di un catalizzatore a

base di ossidi di metalli nobili con seguente trattamento di decomposizione termica; deposizione della polvere sin qui ottenuta su di un substrato di metallo valvola tramite tecnica *cold gas spray*.

Sotto un ulteriore aspetto l'invenzione è relativa a una cella di elettrolisi che comprende un compartimento catodico contenente un catodo e un compartimento anodico contenente un anodo, ove detto anodo di detto compartimento anodico è un anodo secondo quanto descritto.

Sotto un ulteriore aspetto l'invenzione è relativa a un processo elettrochimico industriale comprendente l'evoluzione anodica di un gas da un bagno elettrolitico su un elettrodo come descritto.

I seguenti esempi sono inclusi per dimostrare particolari forme di realizzazione dell'invenzione, la cui praticabilità è stata ampiamente verificata nel campo di valori rivendicati. Risulterà evidente al tecnico del ramo che le composizioni e le tecniche descritte negli esempi che seguono rappresentano composizioni e tecniche di cui gli inventori hanno riscontrato un buon funzionamento nella pratica dell'invenzione; tuttavia, il tecnico del ramo apprezzerà altresì che, alla luce della presente descrizione, diversi cambiamenti possono essere apportati alle varie forme di realizzazione descritte dando ancora luogo a risultati identici o simili senza discostarsi dallo scopo dell'invenzione.

ESEMPIO 1

Su di una lamiera di titanio grado 1 di dimensioni 10 x 10 x 0.2 cm precedentemente sabbiata con graniglia di corindone #36 e decapata in acido cloridrico all'ebollizione per ottenere una superficie rugosa e libera da ossidi misti di titanio è stato spruzzato un opportuno volume di polvere di fase Magnéli mista ad ossido di iridio. Per ottenere tale polvere un opportuna massa di polvere di fase Magnéli, preventivamente vagliata dimensionalmente in un range dimensionale tra i 100 e i 400 micron, è stata

mescolata ad una soluzione acida contenente un precursore solubile di iridio. Tale miscela è stata poi calcinata in atmosfera ossidante in una fornace rotativa.

I parametri di spruzzatura selezionati per l'applicazione secondo la tecnica del *cold gas spray* sono stati:

Distanza ugello lamiera: 20 mm

Gas primario: azoto

Pressione del gas (primaria): 30 bar

Flusso del gas: 6 m³/h

Flusso del gas feeder: 4 %

Passo: 1 mm

Velocità di passata: 50 mm/s

Il target finale del processo di spruzzatura è stato l'ottenimento di un ricoprimento omogeneo contenente 10 g di iridio per metro quadro.

L'elettrodo così ottenuto è stato identificato come campione #1.

ESEMPIO 2

Su di una lamiera di titanio grado 1 di dimensioni 10 x 10 x 0.2 cm precedentemente sabbiata con graniglia di corindone #36 e decapata in acido cloridrico all'ebollizione per ottenere una superficie rugosa e libera da ossidi misti di titanio è stato spruzzato un opportuno volume di polvere di fase Magnéli mista ad ossido di rutenio. Per ottenere tale polvere un opportuna massa di polvere di fase Magnéli, preventivamente vagliata dimensionalmente in un range dimensionale tra i 100 e i 400 micron , è stata mescolata ad una soluzione acida contenente un precursore solubile di rutenio. Tale miscela è stata poi calcinata in atmosfera ossidante in una fornace rotativa.

I parametri di spruzzatura selezionati per l'applicazione secondo la tecnica del *cold gas spray* sono stati:

Distanza ugello lamiera: 20 mm

Gas primario: azoto

Pressione del gas (primaria): 30 bar

Flusso del gas: 6 m³/h

Flusso del gas feeder: 4 %

Passo: 1 mm

Velocità di passata: 50 mm/s

Il target finale del processo di spruzzatura è stato l'ottenimento di un ricoprimento omogeneo contenente 10 g di rutenio per metro quadro.

L'elettrodo così ottenuto è stato identificato come campione #2.

CONTROESEMPIO 1

Su di una lamiera di titanio grado 1 di dimensioni 10 x 10 x 0.2 cm precedentemente sabbiata con graniglia di corindone #36 e decapata in acido cloridrico all'ebollizione per ottenere una superficie rugosa e libera da ossidi misti di titanio è stato spruzzato un opportuno volume di polvere di fase Magnéli mista ad ossido di iridio. Per ottenere tale polvere un'opportuna massa di polvere di fase Magnéli, preventivamente vagliata dimensionalmente in un range dimensionale tra i 100 e i 400 micron è stata mescolata ad una soluzione acida contenente un precursore solubile di iridio. Tale miscela è stata poi calcinata in atmosfera ossidante in una fornace rotativa.

I parametri di spruzzatura utilizzati sono stati:

Distanza ugello lamiera: 90 mm

Gas primario: argon

Pressione del gas (primaria): 60 bar

Passo: 5 mm

Velocità di passata: 200 mm/s

Il target finale del processo di spruzzatura è stato l'ottenimento di un ricoprimento omogeneo contenente 10 g di iridio per metro quadro.

A causa dell'elevata temperatura raggiunta dalla polvere durante il processo di spruzzatura plasma, si riscontra che parte dell'ossido di iridio supportato sulla fase Magnéli si è convertito in iridio metallico.

L'elettrodo così ottenuto è stato identificato come campione #C1.

CONTROESEMPIO 2

Su di una lamiera di titanio grado 1 di dimensioni 10 x 10 x 0.2 cm precedentemente sabbiata con graniglia di corindone #36 e decapata in acido cloridrico all'ebollizione per ottenere una superficie rugosa e libera da ossidi misti di titanio è stato spruzzato un opportuno volume di polvere di fase Magnéli, preventivamente vagliata per ottenere un range dimensionale tra i 100 e i 400 micron.

I parametri di spruzzatura utilizzati sono stati:

Distanza ugello lamiera: 90 mm

Gas primario: argon

Pressione del gas (primaria): 60 bar

Passo: 5 mm

Velocità di passata: 200 mm/s

Successivamente è stata preparata una soluzione acida contenente precursori solubili di rutenio e iridio in opportuna concentrazione e rapporto stechiometrico. La lamiera ottenuta dopo spruzzatura plasma della fase Magnéli è stata immersa in tale soluzione per 15 secondi, è stata fatta essiccare lentamente ed infine posta in fornace a *batch* a 450°C, in atmosfera ossidante. Per ottenere il carico di metallo nobile richiesto (5 g Ru/m² e 2 g Ir/m²) il processo di applicazione della soluzione e di decomposizione è stato ripetuto 4 volte.

L'elettrodo così ottenuto è stato identificato come campione #C2.

CONTROESEMPIO 3

Su di una lamiera di titanio grado 1 di dimensioni 10 x 10 x 0.2 cm precedentemente sabbiata con graniglia di corindone #36 e decapata in acido cloridrico all'ebollizione per ottenere una superficie rugosa e libera da ossidi misti di titanio è stato applicato un volume noto di una soluzione acida contenente un precursore solubile di rutenio in opportuna concentrazione (più concentrato della soluzione di cui all'esempio 2). Tale precursore è stato poi fatto essiccare lentamente e decomposto a 450°C in fornace a *batch* in atmosfera ossidante. Per ottenere il carico di metallo nobile richiesto (24 g Ru/m²) il processo di applicazione della soluzione e di decomposizione è ripetuto 18 volte.

L'elettrodo così ottenuto è stato identificato come campione #C3.

TABELLA 1

Efficienza faradica di produzione ipoclorito: misura dell'efficienza faradica tramite titolazione del cloro attivo presente in un campione di elettrolita ottenuto a partire da una soluzione acquosa di NaCl 30 g/l sottoposta ad elettrolisi per 10 minuti, a 25°C e ad una densità di corrente pari a 2 kA/m². L'anodo corrisponde al campione sotto indagine, mentre il contro elettrodo consiste in una lamiera di titanio.

Test accelerato: elettrolisi condotta in una soluzione di NaCl 5 g/l e Na₂SO₄ 50 g/l, 30°C, 1 kA/m². Anodo e catodo sono costituiti dallo stesso materiale. La polarità degli elettrodi viene invertita ogni 2 minuti.

TABELLA 1

Campione n°	Resistività (Ω m)	Efficienza faradica di produzione di ipoclorito (%)	Vita di servizio in test accelerati (ore)	Carico catalizzatore (g _{MN} /m ²)
1	5 e -6	73	1600	10 (Ir)
2	5 e -6	75	1550	10 (Ru)
C1	5 e -3	39	240	10 (Ir)
C2	5 e -6	71	290	5 + 2 (Ru + Ir)
C3	5 e -6	78	150	24 (Ru)

La precedente descrizione non intende limitare l'invenzione, che può essere utilizzata secondo diverse forme di realizzazione senza per questo discostarsi dagli scopi e la cui portata è univocamente definita dalle rivendicazioni allegate.

Nella descrizione e nelle rivendicazioni della presente domanda la parola "comprendere" e le sue variazioni quali "comprendente" e "comprende" non escludono la presenza di altri elementi, componenti o stadi di processo aggiuntivi.

La discussione di documenti, atti, materiali, apparati, articoli e simili è inclusa nel testo al solo scopo di fornire un contesto alla presente invenzione; non è comunque da intendersi che questa materia o parte di essa costituisca una conoscenza generale nel campo relativo all'invenzione prima della data di priorità di ciascuna delle rivendicazioni allegate alla presente domanda.

INDUSTRIE DE NORA S.p.A.

Enrico Ramunni

Intellectual Property Manager

ELETTRODO PER EVOLUZIONE DI PRODOTTI GASSOSI E METODO PER IL SUO OTTENIMENTO

RIVENDICAZIONI

1. Elettrodo per evoluzione di prodotti gassosi in celle elettrolitiche comprendente un substrato di metallo valvola al quale è legato almeno uno strato di un rivestimento avente una porosità interconnessa, detto almeno uno strato costituito da una miscela di subossidi di titanio di formula Ti_xO_{2x-1} , dove x è compreso tra 4 e 10, in miscela con almeno un catalizzatore a base di ossidi di metalli nobili, essendo il carico specifico di catalizzatore compreso tra 0,1 e 25 g/m².
2. Elettrodo per evoluzione di prodotti gassosi in celle elettrolitiche comprendente un substrato di metallo valvola al quale è legato almeno uno strato di un rivestimento avente una porosità interconnessa, detto almeno uno strato costituito da una miscela di subossidi di titanio di formula Ti_xO_{2x-1} , dove x è compreso tra 4 e 10, in miscela con almeno un catalizzatore a base di ossidi di metalli nobili, dove detto almeno uno strato è depositato su detto substrato tramite tecnica *cold gas spray*.
3. L'elettrodo secondo la rivendicazione 1 o 2 dove detto metallo valvola di detto substrato è titanio.
4. L'elettrodo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 3 detto almeno uno strato di rivestimento legato al substrato ha una densità apparente compresa tra il 75 e 95% della densità teorica totale di detto strato.
5. L'elettrodo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 4 ove detto almeno uno strato di rivestimento contiene un carico specifico di catalizzatore compreso tra 0,1 e 10 g/m².
6. L'elettrodo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 5 dove detto almeno un catalizzatore a base di ossidi di metallo nobile è costituito da ossido di iridio.

7. Metodo per la preparazione di un elettrodo secondo la rivendicazione 1 comprendente in seguenti stadi:

- preparazione di una polvere di subossidi di titanio di formula Ti_xO_{2x-1} , dove x è compreso tra 4 e 10,
- impregnazione di detta polvere con una soluzione di un precursore di un catalizzatore a base di ossidi di metalli nobili
- decomposizione termica,
- deposizione di detta polvere su di un substrato di metallo valvola tramite tecnica *cold gas spray*.

8. Cella di elettrolisi che comprende un compartimento catodico contenente un catodo e un compartimento anodico contenente un anodo, ove detto anodo di detto compartimento anodico è un elettrodo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 6.

9. Processo elettrochimico industriale comprendente l'evoluzione anodica di un gas da un bagno elettrolitico su un elettrodo di una delle rivendicazioni da 1 a 6.

INDUSTRIE DE NORA S.p.A.

Enrico Ramunni

Intellectual Property Manager