

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 96 360

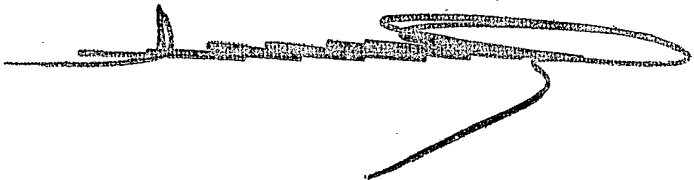
REQUERENTE: Chemetics International Company Ltd., canadiana, estabelecida em 1818 Cornwall Avenue, Vancouver, British Columbia, Canadá V6J 1C7

EPÍGRAFE: "ELECTRODOS METÁLICOS PARA PROCESSOS ELECTROMECHANICOS"

INVENTORES: Raymond E. Alford e Ian H. Warren,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

Estados Unidos da América, em 26 de Dezembro de 1989, sob o número de série 07/456,738.

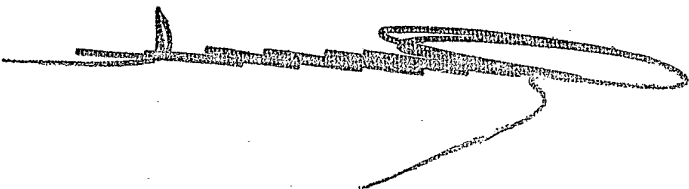


Descrição referente à patente de invenção de Chemetics International Company Ltd., canadiana, industrial e comercial, estabelecida em 1818 Cornwall Avenue, Vancouver, British Columbia, Canadá V6J 1C7, (invenventores: Raymond E. Alford e Ian H. Warren, residentes no Canadá), para "ELECTRODOS METÁLICOS PARA PROCESSOS ELECTROMECHANICOS"

D E S C R I Ç Ã O

A presente invenção refere-se a um tipo aperfeiçoado de revestimento concebido para constituir a energia superficial de um eléctrodo de metal para utilização na electrólise de halogenetos de metais alcalinos e, particularmente, na produção de clorato de sódio a partir da referida electrólise.

Nas células electrolíticas para a produção de cloro, tais como, as do tipo de diafragma e membrana, faz-se a electrólise de uma solução aquosa de um halogeneto de metal alcalino para produzir cloro no ânodo e um hidróxido de metal alcalino e hidrogénio no cátodo. Mantêm-se os produtos da hidrólise separados. Na produção de clorato de sódio, permite-se que o cloro e o hidróxido de metal alcalino se misturem até um pH quase neutro e forma-se o clorato de sódio por intermédio de insuficiência de hipoclorito de sódio formado na mistura anterior.



A patente Norte-Americana Nº.

3 849 282-Deguldre et al., descreve um revestimento para eléctrodos de metal, que inclui um composto ABO_4 possuindo uma estrutura tipo rútilo, em que A representa um elemento no estado trivalente seleccionado do grupo ródio, alumínio, gálio, lantânio e terras raras, enquanto que B representa um elemento no estado pentavalente seleccionado do grupo antimónio, nióbio e tântalo, sendo o composto ABO_4 associado com um óxido do tipo MO_2 em que M representa ruténio e/ou irídio. Os eléctrodos aqui descritos podem utilizar-se em vários processos electroquímicos, tais como, protecção catódica, dessalinização ou purificação da água, electrólise de água ou ácido clorídrico, produção de corrente numa célula de combustível, redução ou oxidação de compostos orgânicos para o fabrico electrolítico de per-sais, e , como ânodo na electrólise de soluções aquosas de halogenetos de metais alcalinos, particularmente, cloreto de sódio, em células de diafragma, células de mercúrio, células de membrana e células de produção de clorato, em que catalizam a descarga de iões cloreto. Os eléctrodos aqui descritos são estabelecidos para aderir ao seu suporte metálico e são estabelecidos para resistir ao ataque electroquímico.

A patente norte-americana Nº.

3 718 551-Martinsons, descreve um revestimento electro-condutor para eléctrodos de metal, que inclui uma mistura de dióxido de titânio amorfo e um elemento do grupo constituido por ruténio e dióxido de ruténio. Os eléctrodos aqui descritos são caracterizados por possuírem uma sobrevoltagem para um baixo conteúdo de oxigénio e cloro, resistência à corrosão e decomposição para revestimentos contendo menos do que 60% em peso de titânio (como óxido) com base no conteúdo metálico total dos revestimentos.

As patentes norte-americanas Nº.

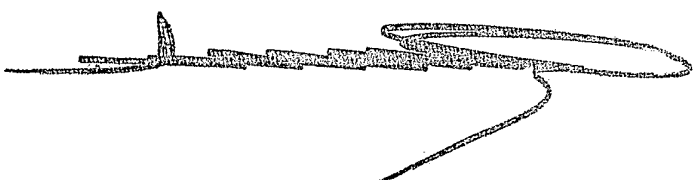
3 718 551 e 3 849 282 não proporcionam quaisquer ensinamentos sobre a eficiência da corrente dos eléctrodos para a oxidação

do cloreto em solução aquosa. Kotowski and Busse, Modern Chlor Alkali Technology, Volume 3, página 321, comenta a relação entre a sobrevoltagem e a libertação de oxigénio para a oxidação de cloreto em solução aquosa utilizando revestimentos do tipo preceituado por N.A. 3 718 551 em que se apresenta uma relação linear entre o sobrepotencial e o log do conteúdo em oxigénio no cloro (aumentando um-reduz-se o outro). Além disso, determina-se o aumento do conteúdo em ruténio para originar um aumento da libertação de oxigénio e reduzir a sobrevoltagem.

Descobriu-se, surpreendentemente, que misturas do tipo $\text{ABO}_4 \cdot \text{TiO}_2$ a RuO_2 produzem uma gama de electrocatalisadores susceptíveis de funcionamento aperfeiçoado (voltagem-eficiência de corrente) relativamente aos ensinamentos anteriores e, além disso, para importantes concentrações de RuO_2 inferiores às aquelas em que anteriormente se consideravam como funcionáveis.

Nem toda a corrente que passa através do electrólito contendo um halogeneto de metal alcalino é utilizada na produção dos produtos desejados. Na electrolise de halogenetos de sódio, uma parte muito pequena da corrente produz oxigénio no ânodo em vez de cloreto e isto diminui a eficiência do processo. Nas células electrolíticas para a produção de cloro, o oxigénio está presente no gás de cloro que sai das células. Isto pode originar processos de tratamento de cloro muito caros para as operações a jusante. Nas células de produção de clorato, uma vez que não existe qualquer separador para confinar separadamente os produtos anódico e catódico, o oxigénio torna a misturar-se com o hidrogénio libertado no cátodo. Devido ao perigo de formação de uma mistura explosiva, não é desejável, em geral, trabalhar com células de produção de clorato com valores de oxigénio superiores a 2,5% no hidrogénio libertado. Assim, a quantidade de oxigénio libertada a partir de um ânodo utilizado para a electrolise de soluções de halogeneto é importante para a eficiência do processo e, além disso, para a produção de clorato, por razões de segurança.

3 R



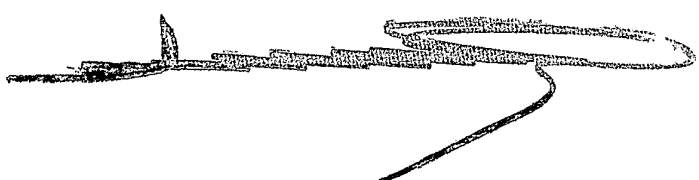
Uma outra fonte de oxigénio nas células de produção de clorato pode aparecer devido a decomposição catalítica do intermediário hipoclorito de sódio por contaminantes metálicos. Infelizmente, os óxidos de metal platina utilizados como revestimentos electro-catalíticos para a oxidação do cloreto são também excelentes catalisadores para a decomposição do hipoclorito. É, assim, importante, não só para um período de funcionamento uniforme mais longo do revestimento do ânodo mas também para minimizar a decomposição catalítica do hipoclorito de sódio que se utilizem revestimentos electro-líticos fortemente aderentes, nos eléctrodos, para a electrolise de soluções de halogeneto.

Além disso, os revestimentos electrocatalíticos produzidos apenas de compostos de metais do grupo platina, podem, de acordo com o metal platina utilizado ser muito caros. É, assim desejável, proporcionar características de funcionamento de baixa libertação de oxigénio, baixa voltagem, e baixa taxa de consumo para uma proporção de metal do grupo platina norevestimento tão baixa quanto possível.

É um objectivo da presente invenção proporcionar um eléctrodo possuindo um revestimento electrocataliticamente activo que seja resistente à corrosão quando utilizado na electrolise de soluções de halogenetos de metais alcalinos.

É ainda objectivo desta invenção proporcionar um eléctrodo para a referida utilização possuindo um revestimento com uma taxa de consumo muito baixa.

É ainda um outro objectivo proporcionar um eléctrodo para a referida utilização possuindo um revestimento que possui um sobrepotencial de oxigénio aperfeiçoado para o cloro, reduzindo, assim, o oxigénio produzido electrocataliticamente como uma função do cloro produzido na electrolise de soluções aquosas de halogeneto.



É ainda um objectivo desta invenção proporcionar um eléctrodo possuindo um revestimento que possui uma baixa sobrevoltagem anódica.

É ainda um objectivo proporcionar um eléctrodo para a referida utilização possuindo um revestimento que contém um conteúdo reduzido de metal precioso caro.

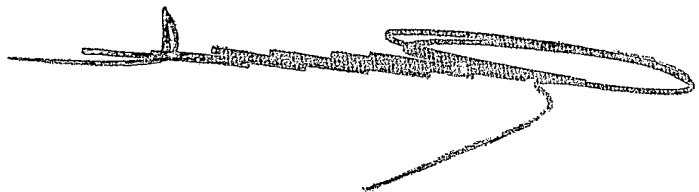
É ainda um objectivo desta invenção proporcionar um eléctrodo possuindo um sobrepotencial de oxigénio melhorado à temperatura de funcionamento e assim reduzir o oxigénio electroliticamente produzido como uma função do aumento da temperatura de funcionamento.

Assim, esta invenção proporciona um eléctrodo metálico para processos electroquímicos constituído por um suporte de metal e, pelo menos, numa porção do referido suporte, um revestimento condutor constituído essencialmente por um composto óxido misto de (i) um composto da fórmula geral ABO_4 possuindo uma estrutura do tipo rútilo, em que A representa um elemento no estado trivalente seleccionado do grupo constituído por Al, Rh, e Cr, e B representa um elemento no estado pentavalente seleccionado do grupo constituído por Sb e Ta, (ii) RuO_2 e (iii) TiO_2 ; em que a fracção molar de ABO_4 está compreendida entre 0,01 e 0,42, a fracção molar de RuO_2 está compreendida entre 0,03 e 0,42 e a fracção molar de TiO_2 está compreendida entre 0,55 e 0,96.

Os electrodos possuem um pequeno conteúdo de metal precioso e proporcionam taxas baixas de consumo e um funcionamento aperfeiçoado de eficiência de corrente-sobre voltagem anódica. Utilizam-se na electrolise de licores contendo cloreto, na produção de, por exemplo, cloro, e particularmente clorato.

É preferível colocar o revestimento con-

1



— dutor de utilização na presente invenção num suporte de metal, pelo menos, feito superficialmente de titânio ou de um metal do grupo do titânio. De preferência, o titânio é revestido nu núcleo de um ou vários metais condutores tais como cobre, alumínio, ferro, ou ligas destes metais.

De preferência, o revestimento para utilização na presente invenção consiste essencialmente dos compostos como atrás definidos nas quantidades relativas definidas; ainda mais preferivelmente, o revestimento é constituído pelos compostos como definido. Assim, os compostos ABO_4 , RuO_2 e TiO_2 têm que estar presentes em conjunto no revestimento nas quantidades relativas definidas, esteja ou não presente um outro constituinte no revestimento.

Verificou-se, contudo, ser vantajoso manter determinadas concentrações dentro dos limites atrás definidos, quando o revestimento condutor é concebido para o fabrico de ânodos metálicos para a electrolise de soluções contendo cloreto, especialmente cloreto de sódio. Descobriu-se, surpreendentemente, que para concentrações particulares de RuO_2 , por exemplo 0,1 fracção molar, inferiores às anteriormente consideradas, para determinadas proporções de ABO_4 e TiO_2 se obtém capacidades de funcionamento electroquímico superiores às que se obtém por aplicação de misturas de RuO_2 com ABO_4 e TiO_2 separadamente e, além disso, é indicada uma estabilidade de revestimento aperfeiçoada para revestimentos desta invenção relativamente às misturas de ABO_4 ou TiO_2 com RuO_2 .

Para que esta invenção possa ser melhor compreendida as formas de realização preferidas são descritas de seguida, por intermédio de exemplo apenas.

Exemplo 1

Este exemplo ilustra a preparação e propriedades de um eléctrodo possuindo um revestimento da fórmula:

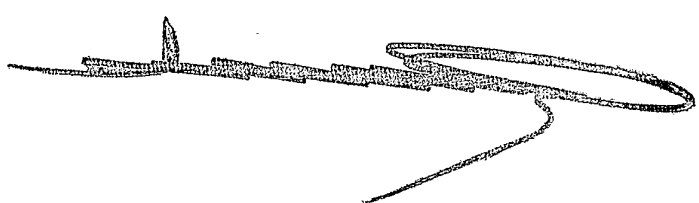


Preparou-se uma solução X por dissolução de 0,54 gramas de AlCl_3 e 1,21 gramas de SbCl_5 em 40 moles de n-butanol e preparou-se uma solução Y por dissolução de 2,0 gramas de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (40,89% Ru) finamente triturado em 40 moles de n-butanol.

Colocaram-se as soluções x e y em contacto, em conjunto com 13,1 moles de $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O})_4\text{Ti}$ e misturaram-se bem. Aplicou-se esta solução em seis camadas em placas de titânio que tinham sido previamente desengordorados a quente em tri-cloro-metileno, seco por vácuo, e depois cauterizado durante sete horas a 80°C em solução a 10% de óxido oxálico. Depois de cada aplicação da mistura de revestimento, secaram-se as placas com lâmpadas de infra-vermelhos e, depois, aqueceram-se ao ar durante quinze minutos a 450°C . Depois da aplicação do sexto revestimento aqueceram-se as placas de titânio, agora completamente revestidas, durante 1 hora a 450°C . A quantidade de material assim depositado foi de aproximadamente 8 g/m^2 .

O revestimento que possuía uma fracção molar de AlSbO_4 de 0,08, de RuO_2 de 0,17 e de TiO_2 de 0,75, apresentou aderência excelente ao substracto de titânio, como demonstrado pelo ensaio de aplicação de tiras com fita adesiva aplicada sob pressão, antes e depois do funcionamento nas células electrolíticas para a produção do clorato de sódio.

Submeterem-se as placas de titânio assim revestidas a quatro tipos de avaliação.



A primeira avaliação refere-se ao funcionamento do eléctrodo relativamente à formação de oxigénio quando utilizado numa célula de produção de clorato de sódio sob condições comerciais.

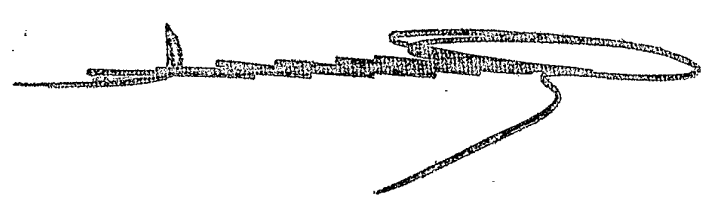
A segunda avaliação refere-se à voltagem anódica quando se utiliza o eléctrodo sob condições normais de produção comercial de clorato de sódio.

A terceira avaliação refere-se ao funcionamento do revestimento em ensaios de consumo acelerado sob condições em que o produto anódico final é o clorato de sódio mas em que as condições de produção são muito mais agressivas do que as encontradas na prática comercial.

A quarta avaliação refere-se ao funcionamento do revestimento sob condições de consumo acelerado em que o produto anódico é cloro mas as condições de produção são muito mais agressivas do que as encontradas na prática comercial.

Efectuou-se o primeiro ensaio com um electrólito a 80°C contendo 500 g/l de NaClO_3 , 110 g/l de NaCl e 5 g/l de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. O electrólito circulou próximo do ânodo de titânio revestido atrás produzido a uma velocidade fixa em termos de litros/Amp-hora e o oxigénio foi medido nos gases de saída da células a uma densidade de corrente compreendida entre 1 e 3 KA/m^2 . (Ver por exemplo, Elements of Chlorate Cell Design, I. H. Warren e N. Tam em Modern Chlor-Alkali Technology, Vol. 3, Editor K. Wall. Ellis Harwood Ltd. Publishers, Chichester England (1985)).

Realizou-se o segundo ensaio com o mesmo aparelho do primeiro ensaio mas com uma sonda capilar Luggin utilizada para medir a voltagem anódica a várias densidades de corrente antes e depois de funcionamento prolongado. (Ver,

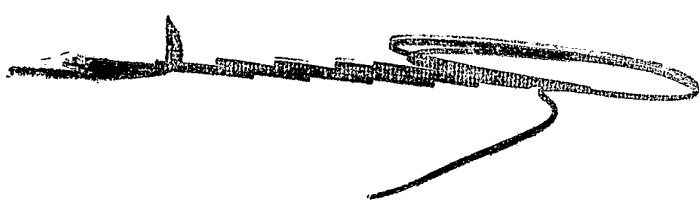


por exemplo, Application of Backside Luggin Capillaries in the Measurement of Non-uniform Polarization, M. Eliserberg, C.N. Tobias e C.R. Wilke, J Electrochem Soc., Julho de 1955, pág. 415-419).

Efectuou-se o terceiro ensaio utilizando um electrólito contendo 500 g/l de NaClO_3 e apenas 20 g/l de NaCl com 5 g/l de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Os eléctrodos funcionavam numa célula de produção de clorato a 80°C e 5 KA/m^2 . (Ver, por exemplo, An Accelerated Method of Testing The Durability of Ruthenium Oxide Anodes for the Electrochemical Process of Producing Sodium Chlerate, L.M. Elina. V.M.Gitneva e V.I. Bystrov., Elektrokimya, Vol. II, No. 8, pág. 1279-1282, Agosto 1975)).

Efectuou-se o quarto ensaio utilizando um electrólito contendo HClO_4 1,85 M e NaCl 0,25 M. Os eléctrodos funcionaram numa célula de produção de cloro a 30°C e a uma voltagem de célula constante utilizando um regulador de potencial. Registou-se a corrente sob voltagem constante até variar significativamente o que indica o período de tempo até à deficiência do eléctrodo de ensaio. (Ver, por exemplo, Electrochemical Behaviour of the Oxide-Coated Metal Anodes F. Hine, M. Yasuda, T. Noda, Setembro de 1979, pág 1439-1445).

O conteúdo de oxigénio dos gases que saíam da célula de produção de clorato no primeiro ensaio foi de 1,5% a 2 KA/m^2 a 80°C para o eléctrodo preparado no exemplo anterior. No segundo ensaio mediu-se a voltagem do ânodo como sendo de 1,14 volts vs. S.C.E. também a 2 KA/m^2 e 80°C . Além disso, verificou-se, de novo, o eléctrodo da amostra depois de funcionamento durante 103 dias sob as mesmas condições de funcionamento como no primeiro ensaio e o resultado não apresentou qualquer alteração na voltagem anódica.



No terceiro ensaio a voltagem da célula começou a aumentar depois de 9 dias de funcionamento sob condições de ensaio de consumo acelerado para a produção de clorato (uma indicação do período de tempo até à definiência), mas o revestimento estava ainda fortemente aderente ao substracto.

No quarto ensaio a resistividade do revestimento aumentou significativamente depois de 2 horas de funcionamento sob condições de ensaio de consumo acelerado para a produção de cloro.

A capacidade de funcionamento deste revestimento nos ensaios 1 e 2 anteriores foi surpreendente relativamente à capacidade de funcionamento do revestimento com o mesmo conteúdo em RuO_2 mas com misturas separadas de TiO_2 e AlSbO_4 , como é evidenciado pelos dados apresentados no quadro 1. Aqui verifica-se que a função voltagem anódica-oxigénio no cloro é benéfica relativamente aos outros revestimentos e contrariamente ao que se poderia esperar (Kotowski and Busse Modern Chlor-Alkali Technology Vol. 3, pág 321) com base no conteúdo em RuO_2 .

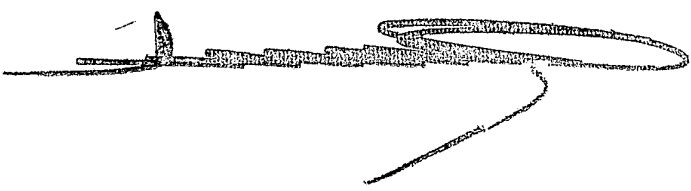
QUADRO 1

Efeito dos Conteúdos Molares de AlSbO_4 e TiO_2

(com conteúdo de RuO_2 fixo)

ou Voltagem Anódica e Libertação de Oxigénio a 2KA/m^2 e 80°C

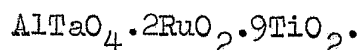
Composição de Revestimento			Voltagem Anódica	Oxigénio em cloro	Estabilidade de Revestimento
Fracção Molar					
<u>AlSbO₄</u>	<u>RuO₂</u>	<u>TiO₂</u>			
0.08	0.17	0.75	1.14	1.5	Boa
0.83	0.17	-	1.32	0.7	Deficiente
-	0.17	0.83	1.14	2.1	Boa



O revestimento de $\text{AlSbO}_4\text{RuO}_2$ foi caracterizado por uma voltagem elevada e uma estabilidade mecânica definiente. O revestimento de $\text{RuO}_2\cdot\text{TiO}_2$ demonstrou uma liberação de oxigênio muito mais elevada e assim menor eficiência e capacidade de funcionamento total deficiente. O revestimento desta invenção demonstrou uma capacidade de funcionamento electroquímico global superior. Além disso, os ensaios acelerados do revestimento misturado desta invenção indicou um período de vida superior ao da mistura de RuO_2TiO_2 e relativamente a isto é de notar que revestimentos comerciais com esta composição geral normalmente contêm mais do que 20% fracção molar de RuO_2 . Foi também surpreendente que o revestimento de $\text{AlSbO}_4\text{RuO}_2$ tenha demonstrado uma tal estabilidade tão deficiente, tendo em vista os preceitos de N.A. 3 849 282.

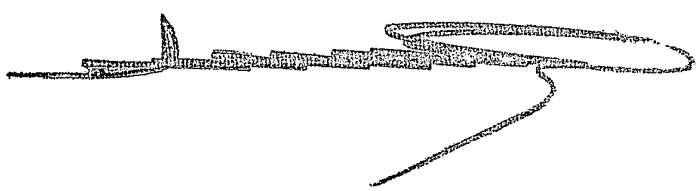
Exemplo 2

Este exemplo ilustra a preparação e propriedades de um eléctrodo possuindo o revestimento da fórmula:



Preparou-se uma solução X por adição de 0,53 gramas de AlCl_3 e 1,44 gramas de TaCl_5 a 40 mls de n-butanol. Preparou-se uma solução Y por dissolução de 2,0 gramas de $\text{RuCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ finamente triturado (40,2% Ru) em 40 moles de n-butanol.

Misturaram-se depois as soluções X e Y com 12,87 mls de ortotitanato de tetrabutilo $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O})_4\text{Ti}$. Aplicou-se a mistura, com escova, em seis revestimentos sucessivos a uma placa de titânio limpa e cauterizada com secagem e aquecimento de cada camada e um tratamento por calor final como no exemplo 1. A quantidade de material depositada foi de aproximadamente 8 g/m^2 . O revestimento apresentou aderência excelente ao substrato, como demonstrado pelos ensaios de



aplicação de tiras com fita adesiva aplicada por pressão, antes e depois de funcionamento nas células electrolíticas para a produção de clorato.

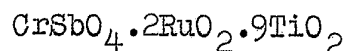
Quando utilizado como um ânodo numa célula de clorato o conteúdo de oxigénio dos gases que saem da célula foi de 1,4% a 2KA/m^2 e 80°C . A voltagem anódica sob as mesmas condições de funcionamento foi de 1,14 voltes v.s. S.C.E.

O ensaio de consumo acelerado, utilizando o electrólito clorato com baixo conteúdo em cloreto, (terceiro ensaio) demonstrou que a voltagem da célula começou a aumentar depois de 14 dias de funcionamento. Além disso, a resistividade do revestimento aumentou significativamente depois de 0,5 horas de funcionamento sob condições de ensaio de consumo acelerado para a produção de cloro, para o eléctrodo anterior.

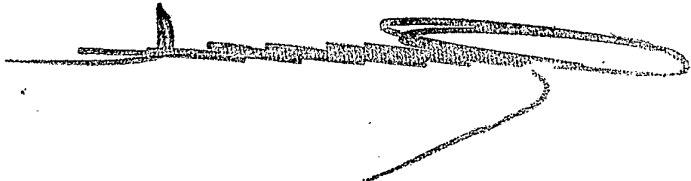
Este revestimento confirma o efeito benéficamente sinérgico da classe de componentes desta invenção.

Exemplo 3

Este exemplo ilustra a preparação e propriedades de um eléctrodo possuindo um revestimento da fórmula:



Preparou-se uma solução X por adição de 1,16 g de CrBr_3 e 1,19 g de SbCl_5 a 40 moles de n-butanol. preparou-se uma solução Y por dissolução de 2 gramas de $\text{RuCl}_3 \cdot 1-3\text{H}_2\text{O}$ finamente triturado (40,2 % de Ru) em 40 moles de n-butanol. Misturaram-se as soluções X e Y com 12,9 moles de ortotitanato de tetrabutilo $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O})_4\text{Ti}$. Revestiu-se a mistura (6x) numa placa de titânio lavada e cauterizada uti-

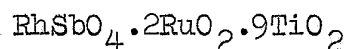


lizando a mesma técnica do exemplo 1. A quantidade de material depositado foi de aproximadamente 8 gms/m².

A estabilidade do revestimento era excelente. A voltagem do ânodo e o conteúdo de oxigénio nos gases que saíam da célula eram de 1,1 voltes v.s. S.C.E. e 2%, respectivamente, sob as mesmas condições de funcionamento do exemplo 2. Este revestimento demonstra um aperfeiçoamento na voltagem relativamente ao encontrado e surpreendentemente inferior ao esperado pelos ensinamentos anteriores.

Exemplo 4

Este exemplo ilustra a preparação e propriedades de um eléctrodo possuindo um revestimento da fórmula:



Preparou-se uma solução X por adição de 0,975 gms de $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (42,68% de Rh) e 1,1 g de SbCl_5 a 40 moles de n-butanol. Preparou-se uma solução Y por dissolução de 2g de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (40,89% Ru) em 40 moles de n-butanol. Misturaram-se as soluções x e y com 13,1 moles de ortotitanato de tetra-butilo. Revestiu-se a mistura (6x) sobre uma placa de titânio lavada e cauterizada utilizando a mesma técnica do exemplo 1. A quantidade de material depositado foi de aproximadamente 8 gms/m².

O revestimento apresentou excelente estabilidade de revestimento, antes e depois do funcionamento na células electrolíticas para a produção de clorato. Sob as mesmas condições de funcionamento do exemplo 2, a voltagem anódica e o conteúdo de oxigénio dos gases que saíam da célula verificou-se serem de 1,13 voltes vs. S.C.E. e 1,33%, respectivamente. A sobrevoltagem do revestimento aumentou significativamente depois de 6,5 horas de funcionamento sob condições de ensaio de consumo acelerado para a produção de cloro.



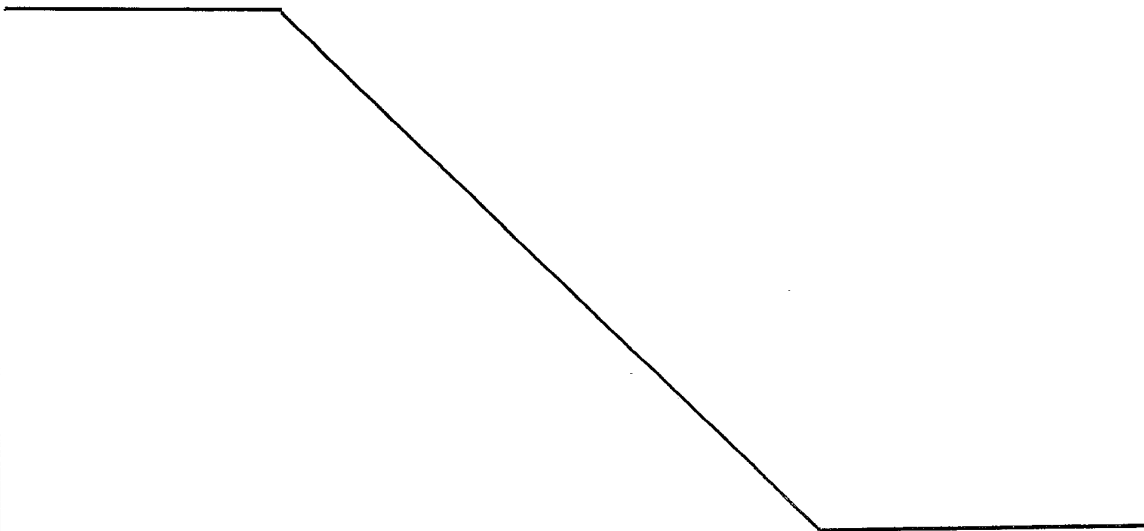
Este revestimento demonstra de novo em relação voltagem-eficiência de corrente significativamente melhor do que seria de esperar e potencialmente apresentou uma vantagem técnica do revestimento desta invenção em que A representa Rh relativamente ao anteriormente exemplificado Al.

Exemplo 5

Este exemplo ilustra a surpreendente boa relação voltagem-eficiência de corrente do revestimentos de fórmula geral $a\text{ABO}_4b\text{RuO}_2c\text{TiO}_2$ relativamente aos revestimentos do tipo $a\text{ABO}_4b\text{RuO}_2$ e $b\text{RuO}_2c\text{TiO}_2$.

Prepararam-se os revestimentos como descrito em geral no exemplo 1 com concentrações apropriadas das espécies necessárias para a formulação do revestimento desejado.

Determinou-se a capacidade de funcionamento do revestimento utilizando os procedimentos apresentados para o exemplo 1 e os resultados obtidos apresentam-se no quadro 2.



QUADRO 2

Efeito de Várias Composições de Revestimento
na Voltagem Anódica e Libertação de Oxigénio $2\text{KA}/\text{m}^2$ e 80°C

Razões Molares			Voltagem Anódica v/s SCE	Oxigénio no gás de saída	Estabilidade do revesti- mento
AlSbO_4	RuO_2	TiO_2			
0	0.03	0.97	2.12	1.4	Good
0.02	0.03	0.95	1.98	1.2	Good
0.16	0.03	0.80	1.38	0.8	Good
0	0.10	0.90	1.22	1.5	Good
0	0.20	0.80	1.14	2.1	Good
0.04	0.20	0.76	1.14	1.9	Good
0.8	0.20	0	1.32	0.7	Poor
0.01	0.30	0.69	1.14	2.6	Good
0.18	0.30	0.52	1.14	1.4	Fair
0.56	0.30	0.14	1.19	1.1	Poor
0	0.50	0.50	1.12	4.9	Fair
0.25	0.50	0.25	1,16	1.1	Fair
0.50	0.50	0	1,13	2.0	Poor

A capacidade de funcionamento destes revestimentos confirma que os revestimentos do tipo RuO_2TiO_2 , em que a fracção molar de RuO_2 é inferior a 0,2 apresenta uma capacidade de funcionamento global deficiente. É surpreendente, a partir do preceituado na patente N.A. 3 849 282 que os revestimentos do tipo $\text{AlSbO}_4\text{RuO}_2$ apresentem estabilidade de revestimento definiente. É surpreendente que misturas de AlSbO_4 e TiO_2 em conjunto com RuO_2 proporcionam capacidades

de funcionamento aperfeiçoadas relativamente às misturas separadas. A redução da sobrevoltagem e do oxigénio nas concentrações dos gases de saída para as misturas de AlSbO_4 e TiO_2 relativamente a RuO_2 , em que a fracção molar de RuO_2 é de 0,03 é particularmente surpreendente tendo em vista o preceituado anteriormente por Kotowski and Busse. Para fracções molares de RuO_2 de 0,2 o funcionamento melhorado para um pequeno conteúdo de AlSbO_4 numa mistura $\text{AlSbO}_4\text{TiO}_2$ relativamente a AlSbO_4 ou TiO_2 sózinhos é de particular importância e é ainda mais importante para quantidades maiores dentro do intervalo óptimo, para fracções molares de RuO_2 superiores.

Exemplo 6

Este exemplo ilustra a preparação e propriedades de outros eléctrodos de acordo com esta invenção. Produziu-se uma série de folhas de titânio revestidas utilizando a técnica do exemplo 1. Contudo, para estas placas as quantidades relativas de soluções x,y e titanato de butilo variavam para proporcionar revestimentos num intervalo de conteúdos de $\text{AlSbO}_4\text{RuO}_2\text{TiO}_2$. As voltagens anódicas e os conteúdos em oxigénio dos gases da célula de várias folhas revestidas apresentam-se nos quadros 3 e 4. As taxas de consumo de todos estes revestimentos antes e depois do funcionamento, como medidas pelo ensaio de fita adesiva eram excelentes.

QUADRO 3

Efeito dos Conteúdos Molares de AlSbO_4 e RuO_2

(com conteúdo de TiO_2 fixo)

Uma Voltagem Anódica e Libertação de Oxigénio a $2\text{KA}/\text{m}^2$ e 80°C

<u>Razões Molares</u>			Voltagem anódica Volts v/s SCE	Oxigénio gás de saída
<u>AlSbO_4</u>	<u>RuO_2</u>	<u>TiO_2</u>		
0.08	0.17	0.75	1.14	1.5
0.125	0.125	0.75	1.15	1.6
0.17	0.08	0.75	1.29	1.1
0.20	0.05	0.75	1.40	0.9

Os ânodos comerciais apresentam voltagens anódicas normalmente de 1,14 volts vs. S.C.E. e concentrações de oxigénio de gás de saída de 2 a 3% sob as condições de funcionamento anteriores. O ânodo de acordo com esta invenção com uma fracção molar de AlSbO_4 de 0,08 e de RuO_2 de 0,17 possui uma voltagem anódica comparável, o que é surpreendente relativamente ao preceituado por Martinsons e, para esta baixa voltagem anódica apresenta uma eficiência relativamente elevada relativamente ao preceituado por Kotowski and Busse.

QUADRO 4

Efeito do Conteúdo Molar de AlSbO_4 , RuO_2 e TiO_2
Uma Voltagem Anódica e Libertação de Oxigénio a $2\text{KA}/\text{m}^2$ e 80°C

Razão Molares			Voltagem Anódica	
AlSbO_4	RuO_2	TiO_2	Volts v/s SCE	Oxigénio de saída
0.03	0.07	0.90	1.23	1.6
0.05	0.10	0.86	1.18	1.5
0.08	0.17	0.75	1.14	1.5
0.13	0.27	0.60	1.14	1.6

Surpreendentemente, relativamente ao preceituado por Kotowski and Busse, a redução do conteúdo em RuO_2 origina revestimentos com libertação de oxigénio constante e sobrevoltagens baixas para os baixos conteúdos de RuO_2 quando comparados com os revestimentos de RuO_2TiO_2 comerciais que contêm RuO_2 , a normalmente, 0,3 em fracção molar e revestimentos de $\text{AlSbO}_4\text{RuO}_2$ que contêm RuO_2 normalmente 0,5 em fracção molar.

Exemplo 7

Este exemplo ilustra o surpreendentemente bom sobrepotencial de oxigénio na libertação de oxigénio relativamente aos eléctrodos de acordo com esta invenção. Fez-se uma folha de titânio revestida utilizando a técnica do exemplo 1. Além disso, fizeram-se folhas de titânio utilizando a técnica descrita em geral no exemplo 1 para proporcionar as misturas separadas de RuO_2TiO_2 e $\text{RhSbO}_4\text{RuO}_2$.

Ensaaiaram-se estes eléctrodos utilizando o primeiro ensaio descrito no exemplo 1 e adicionalmente o segundo ensaio mas com utilização de um electrólito de ácido sulfúrico 1 M para determinar o sobrepotencial do oxigénio. A capacidade de funcionamento das várias composições de revestimento apresentam-se no quadro 5.

QUADRO 5

Efeito de Várias Composições de Revestimento no Sobre Potencial de Oxigénio e Libertação de Oxigénio 2KA/m^2 e 80°C

Razão Molar		Sobre Potencial de Oxigénio Volts			Oxigénio de saída
<u>AlSbO₄</u>	<u>RhSbO₄</u>	<u>RuO₂</u>	<u>TiO₂</u>	2.	
-	-	0.08	0.92	2.09	1.5
-	-	0.10	0.90	2.01	1.7
-	-	0.20	0.80	1.77	2.1
-	-	0.24	0.76	1.65	3.5
-	-	0.50	0.50	1.60	4.9
0.33	-	0.67	-	1.67	2.1
-	0.33	0.67	-	1.63	2.7
0.08	-	0.17	0.75	1.81	1.5
-	0.08	0.17	0.75	1.76	1.3

Para os eléctrodos de titânio revestidos de RuO_2TiO_2 verificou-se uma relação entre o sobrepotencial de oxigénio e o oxigénio no gás de saída que está relacionada com o conteúdo em ruténio, embora não se tenha

verificado uma relação linear do tipo referido por Kotowski and Busse. Verificou-se que os revestimentos do tipo ABO_4RuO_2 funcionaram de forma semelhante à formulação de RuO_2TiO_2 , relativamente a este ensaio, para o conteúdo de RuO_2 presente. Os revestimentos desta invenção apresentaram um funcionamento muito aperfeiçoado para um conteúdo em RuO_2 comparável.

Exemplo 8

Este exemplo ilustra o surpreendentemente bom sobrepotencial de oxigénio dos eléctrodos de acordo com esta invenção como uma função da temperatura de funcionamento. Fizeram-se folhas de titânio revestidas utilizando a mesma técnica do exemplo 1. Fizeram-se mais folhas de titânio utilizando a técnica descrita em geral, no exemplo 1 para proporcionar o revestimento com a composição $\text{AlSbO}_4\text{RuO}_2$. Mediu-se o sobrepotencial de oxigénio destes eléctrodos como descrito no exemplo 7 para um intervalo de temperaturas. Os resultados apresentam-se no quadro 6.

QUADRO 6

Efeito de Revestimento de Composição no Sobre Potencial de Oxigénio com a Temperatura a $2\text{KA}/\text{m}^2$

Razões Molares			Temperatura °C	Sobre Potencial de Oxigénio
AlSbO_4	RuO_2	TiO_2		V v/s NHE
0.33	0.67	-	25	1.98
0.33	0.67	-	60	1.73
0.33	0.67	-	80	1.67
0.08	0.17	0.75	25	2.04
0.08	0.17	0.75	60	1.94
0.08	0.17	0.75	80	1.85

Os eléctrodos desta invenção apresentam um efeito reduzido da temperatura no sobrepotencial de oxigénio e, por seu turno, facilitam a oportunidade para aperfeiçoamentos de processo na capacidade dos revestimentos, desta invenção, para funcionar satisfatoriamente em aplicações de electrólise a temperaturas superiores às tradicionalmente consideradas inoperáveis.

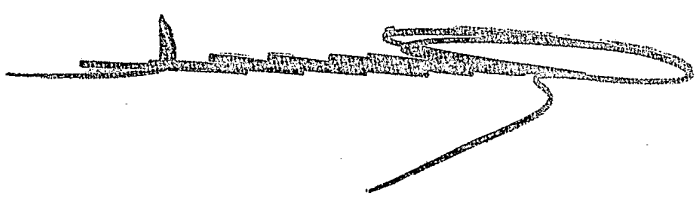
REIVINDICAÇÕES

- 1a -

Electrodo metálico para processos electromecânicos, caracterizado por ser constituído por um suporte metálico e compreender sobre pelo menos uma porção do referido suporte, uma camada condutora constituída essencialmente por um óxido misto de i) um composto de fórmula geral ABO_4 possuindo uma estrutura do tipo rutilo, em que A representa um elemento no estado trivalente seleccionado entre o grupo constituído por Al, Rh e Cr, e B representa um elemento no estado pentavalente seleccionado entre o grupo constituído por Sb e Ta, ii) RuO_2 , e iii) TiO_2 ; em que a fracção molar de ABO_4 está compreendida entre 0,01 e 0,42 e a fracção molar de RuO_2 está compreendida entre 0,03 e 0,42 e a fracção molar de TiO_2 está compreendida entre 0,14 e 0,96.

- 2a -

Electrodo metálico de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por as fracções molares estarem compreendidas entre ABO_4 0,05 - 0,3 RuO_2 0,03 - 0,3 e TiO_2 0,55 - 0,92.



- 3a -

Electrodo metálico de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado por as frações molares estarem compreendidas entre:

ABO_4 0,05 - 0,2, RuO_2 0,03 - 0,2 e TiO_2 0,6 - 0,92.

- 4a -

Electrodo metálico de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por A representar Al trivalente.

- 5a -

Electrodo metálico de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por B representar Sb pentavamente.

- 6a -

Electrodo metálico de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o óxido misto possuir a composição $\text{AlSbO}_4\text{-RuO}_2\text{.7.5TiO}_2$.

- 7a -

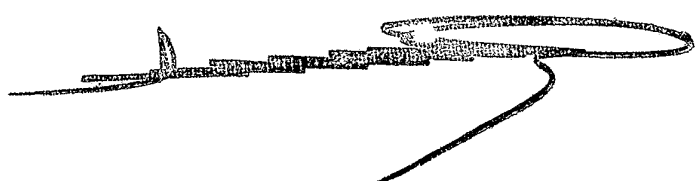
Electrodo metálico de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o óxido misto possuir a fórmula $\text{AlSbO}_4\text{.2RuO}_2\text{.9TiO}_2$.

A requerente reivindica a prioridade do pedido de patente norte-americano apresentado em 26 de Dezembro de 1989, sob o número de série 07/456,738.

Lisboa, 26 de Dezembro de 1990.

O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

A handwritten signature in dark ink, consisting of a series of loops and a long horizontal stroke.



RESUMO

"ELECTRODOS METÁLICOS PARA PROCESSOS ELECTROMECAÑICOS"

A invenção refere-se a electrodos metálicos providos com um revestimento constituído essencialmente por um óxido misto de i) um composto de fórmula geral ABO_4 , possuindo uma estrutura do tipo rutilo, em que A é um elemento no estado trivalente seleccionado entre o grupo constituído por Al, Rh e Cr, e B é um elemento no estado pentavalente seleccionado entre o grupo constituído por Sb e Ta, ii) RuO_2 e iii) TiO_2 ; em que a fracção molar de ABO_4 está compreendida entre 0,01 e 0,42, a fracção molar de RuO_2 está compreendida entre 0,03 e 0,42 e a fracção molar de TiO_2 está compreendida entre 0,55 e 0,96. Os electrodos possuem um conteúdo baixo de metais preciosos, possuem uma durabilidade melhorada e características aperfeiçoadas relativamente à eficiência da sobretensão anódica. São utilizados na electrólise de licores contendo cloreto na produção de, por exemplo, cloro e mais particularmente clorato.