



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 268 374**

51 Int. Cl.:
C25B 11/04 (2006.01)
C25D 17/10 (2006.01)
C02F 1/461 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03732450 .6**
86 Fecha de presentación : **23.05.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1507899**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **23.02.2005**

54 Título: **Electrodo para producir gas, y método para su fabricación.**

30 Prioridad: **24.05.2002 IT MI02A1128**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73 Titular/es: **DE NORA ELETTRODI S.p.A.**
Via dei Canzi, 1
20134 Milano, IT

72 Inventor/es: **Mojana, Corrado;**
Nevesi, Ulderico;
Jacobo, Ruben, Ornelas y
Rossi, Paolo

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 268 374 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 producir gas, y método para su fabricación.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un electrodo de varias capas, para desarrollar gas en procesos electroquímicos, y al método para la fabricación de este a partir de un sustrato de metal válvula. El electrodo es utilizado en una variedad de procesos electroquímicos, entre los que se encuentra la electrometalurgia del cobre y el tratamiento de agua del grifo o residual.

Se conoce en el arte, diversos tipos de electrodos que proporcionan el uso de sustratos con una base metálica inerte revestida con capas electrocatalíticas, que constituyen el lugar de las reacciones electroquímicas que implican la producción de gas. Por ejemplo, se da un caso muy común mediante ánodos sobre titanio u otra matriz de metal válvula, revestido con una capa de metales nobles, en su estado elemental o como óxidos, utilizado en procesos de electrolisis con la producción de oxígeno o cloro; otro caso común de ánodos que desarrollan oxígeno, se tiene en las diversas aplicaciones electrometalúrgicas (de extracción electrolítica, refino electrolítico, electro chapado rápido, etc.) en electrolito acuoso. Se revela electrodos de tal clase, por ejemplo en las patentes US 3 428 544, US 3 711 385, y muchas otras. En muchos casos, el entorno de reacción es particularmente agresivo, por ejemplo debido a la elevada acidez del electrolito, o a la presencia de especies corrosivas como son los iones de fluoruro, o de nuevo para la alta densidad de corriente a la que se lleva a cabo el proceso. En estos casos, se tiene el riesgo de que la corrosión o la neutralización del metal válvula utilizado como sustrato, pueda producirse a través de la porosidad o de los posibles defectos del revestimiento catalítico. Aunque algunos metales válvula tales como el tantalio, presentan características de resistencia mejoradas para esta clase de fenómenos, se prefiere el uso de metales más vulnerables como el titanio, por razones de maniobrabilidad y coste. Para evitar, por lo menos en parte, la acción del entorno de la reacción, se conoce la posibilidad de interponer una delgada capa protectora entre el sustrato y el revestimiento catalítico. La capa intermedia protectora es a menudo de naturaleza cerámica, y casi siempre está basada en óxidos de metales de transición capaces de formar superficies compactas a través de un grosor muy limitado, puesto que su conductividad, menor que excelente, impone no excederse con el grosor para evitar pagar un excesivo precio resistivo. En el caso del titanio, se conoce el uso de óxidos de metal valvular mezclados, por ejemplo titanio y óxido de tantalio, en la formulación de una capa intermedia adecuada, a partir del documento EP 0 545 869.

Aunque útil y algunas veces necesaria, la delgada capa intermedia basada en óxidos de metal de transición, puede no ser suficiente para proporcionar la protección deseada, en el caso de unas pocas aplicaciones particularmente críticas. Por tanto se ha propuesto, con el paso de los años, algunas realizaciones de electrodo, con o sin una capa intermedia protectora, provistas con un revestimiento doble, que consiste en una capa catalítica propia, o capa de activación, y una capa protectora externa que tiene la porosidad adecuada, para permitir así que las especies involu-

cradas en la reacciones electroquímicas, alcancen los puntos catalíticos de la capa de activación subyacente, no obstante sin una renovación de electrolito, lo suficientemente eficaces para desarrollar la acción corrosiva del sustrato en su máxima medida, que tiene lugar en el último. Esta técnica no está limitada al uso en el campo de los ánodos: el documento US 4 300 992 revela, por ejemplo, el uso de un cátodo de metal válvula para la producción de cloratos, que comprende un revestimiento consistente en una capa de activación intermedia basada en metales nobles, y una capa protectora exterior basada en óxidos de metal inertes catalíticamente; el documento FR 2 797 646 presenta una solución muy similar, excepto por el hecho de que la capa protectora comprende además, junto a óxidos de metal inertes catalíticamente (en este caso, óxidos de metal válvula), una cierta cantidad de metales nobles, aunque en un grado menor en relación con el contenido en la capa de activación intermedia. Sin embargo, los procesos electrolíticos para la producción de cloratos, no son el único campo de aplicación en el que los fenómenos de corrosión están tan pronunciados como para sugerir el empleo de capas protectoras externas. El documento WO 01/00 905 revela, por ejemplo, el uso de una capa protectora externa que puede comprender, por ejemplo, óxidos de titanio, estaño o tantalio, destinados a ánodos para el recubrimiento electrolítico de cobre, cuya capa de activación comprende normalmente iridio y/o otros metales del grupo del platino. Una capa protectora externa presenta otro importante beneficio, junto a prolongar la vida útil de los ánodos para el recubrimiento electrolítico de cobre y, en general, de los electrodos sometidos a desarrollo de gas: en el caso de los procesos electrometalúrgicos, las inmersiones electrolíticas empleadas por lo general, proporcionan la introducción de sustancias orgánicas, utilizadas por ejemplo como abrillantadores/niveladores o como portadores. El portador, que regula la difusión de iones de cobre hacia la superficie, forma una película delgada próxima a la propia superficie sin co-depositado, mediante lo que controla el crecimiento de los cristales de metal. El abrillantador/nivelador actúa en cambio a un nivel microscópico, inundando las áreas que adquieren un potencial elevado temporalmente y que, de ese modo, actuarían como puntos preferenciales de deposición, forzando al metal a depositarse en cualquier otro lugar. La migración continua de este aditivo, mientras que la distribución local de potencial cambia, favorece por lo tanto la deposición uniforme del metal. Los aditivos orgánicos descritos arriba tienden, sin embargo, a ser destruidos cuando entran en contacto con los puntos catalíticos de desarrollo de oxígeno, necesitando así una reposición continua, implicando así un coste no despreciable. La capa protectora externa de la porosidad adecuada, hace difícil el transporte de aditivos a los puntos catalíticos anódicos, disminuyendo rigurosamente el consumo de estos. Sin embargo, podría verificarse que el electrodo del documento WO 01/00 905, aunque aceptable en términos de potencial electroquímico, independientemente de la presencia de la capa protectora externa que oculta parcialmente los puntos catalíticos, no ofrece en absoluto una solución adecuada en términos de vida útil operativa: la capa protectora, aplicada externamente a la capa de activación acorde con las enseñanzas del documento WO 01/00 905, tiende a ser retirada después de cierto tiempo, probablemente debido a una acción de ero-

sión, ejercida por el gas en desarrollo sobre la capa catalítica subyacente. En un breve periodo (de dos a seis meses, por ejemplo, en las condiciones operativas usuales de las células del recubrimiento electrolítico de cobre), se tiene que son descubiertas grandes partes de la capa de activación, y quedan vulnerables a la acción corrosiva del electrolito, volviendo además a actuar como puntos de destrucción de aditivos orgánicos.

Otro ejemplo de aplicación, en el que resulta ser útil el uso de un electrodo de varias capas para producción de gas, que tiene una capa externa protectora y una capa de activación interpuesta entre aquella y el sustrato, está dado por los ánodos para el tratamiento de aguas residuales. En tal campo, está generalizado el uso de ánodos cerámicos, por ejemplo basados en dióxido de estaño, opcionalmente dopado con otros elementos capaces de impartir la conductividad eléctrica requerida, y de regular el potencial electroquímico de estos, que desarrolla oxígeno a alto potencial, en el agua sometida a tratamiento (hasta 2 V en referencia al Electrodo Normal de Hidrógeno). Las especies desarrolladas por la reacción anódica, como son el oxígeno atómico y el ozono, consiguen en este caso una buena la destrucción de residuos orgánicos, algas, bacterias y otros contaminantes y/o formas biológicas de oxidación. Como los ánodos cerámicos son muy caros y, principalmente, puesto que tienen características mecánicas que limitan fuertemente su geometría y su tamaño, se ha propuesto electrodos alternativos, por ejemplo en el documento US 5 364 509, fabricados de un sustrato de metal válvula, revestido con óxido de estaño modificado en alguna medida, con una capa intermedia de conductividad eléctrica superior, y una capa externa protectora, útil también para regular el potencial de trabajo. Sin embargo, la duración de este tipo de electrodo está extremadamente perjudicada por la escasa adhesión mutua de las diferentes capas.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para la preparación de un electrodo de varias capas para la producción de gas, que comprende un sustrato de metal válvula, una capa de activación intermedia y una capa externa de protección, que supera los inconvenientes del arte previo, y presenta vidas útiles operativas sensiblemente extendidas.

De acuerdo con un aspecto más, se proporciona un método para la preparación de un ánodo para la producción de oxígeno, en procesos de recubrimiento electrolítico de cobre u otro metal, que supera los inconvenientes del arte previo, y presenta vidas útiles operativas sensiblemente extendidas, y un consumo reducido de aditivos orgánicos.

De acuerdo con un aspecto más, se proporciona un método para la preparación de un ánodo para la producción de oxígeno en tratamiento de agua del grifo o residual, que presenta elevados potenciales de producción de oxígeno a baja densidad de corriente, durante vidas útiles alargadas.

El método de la invención comprende la preparación de una primera solución que contiene el precursor de uno o más metales nobles y/u óxidos relacionados, la preparación de una segunda solución que contiene el precursor de, al menos, un óxido de un metal de transición no noble, la aplicación en dos o más ciclos alternos de las dos soluciones en una o más capas por ciclo, con la ejecución de un tratamiento térmico

intermedio después de cada capa, para la conversión de los precursores relacionados y, finalmente, la ejecución de un tratamiento térmico final.

En una realización preferida, la primera solución contiene además el precursor de, al menos, un óxido de metal de transición no noble, a una concentración sustancialmente inferior que en la segunda solución.

En otra realización preferida, la segunda solución contiene además el precursor de uno o más metales nobles y/u óxidos relacionados, a una concentración sustancialmente inferior que en la primera solución.

En otra realización preferida, ambas soluciones comprenden el precursor de, al menos, un óxido de metal de transición no noble, y el precursor de uno o más metales nobles y/u óxidos relacionados, y la proporción de las concentraciones de los precursores es sustancialmente diferente en las dos soluciones.

El electrodo de la invención se obtiene comenzando a partir de un sustrato de metal válvula; por razones de coste y viabilidad, el metal válvula preferido es el titanio, pero puede utilizarse otros como el tantalio, el niobio o el circonio, en función de las necesidades. Puede depositarse una capa intermedia protectora en contacto directo con el sustrato, tal como es conocido en el arte. En caso de que se use electrodos de titanio en un entorno ácido, por ejemplo, la capa intermedia preferida es una mezcla de óxidos de metal válvula, típicamente titanio y tantalio, tal como se revela en el documento EP 0 545 869. En el sustrato, provisto o no con una capa intermedia, están por tanto formadas la capa de activación y la capa protectora. En lugar de depositar las dos capas completas una después de la otra, con los problemas asociados de adhesión mutua evidenciados en el arte previo, se ha constatado con sorpresa que una forma mucho más controlada de depositar dos capas distintas, es formar dos soluciones, una rica en metal noble, la otra rica en metales de transición capaces de formar óxidos protectores, y aplicarlas en ciclos alternos, consistiendo cada uno en una o más capas, ejecutando un tratamiento térmico después de cada capa, que sirve para convertir a los precursores en las dos soluciones, en los componentes finales.

Sorprendentemente, se ha constatado que aunque las dos soluciones sean aplicadas de forma alternativa, incluso en un gran número de ciclos los procesos conducen a la formación de una capa interna rica en metal noble, y relativamente pobre en metal de transición no noble, de composición generalmente constante; y de una capa externa progresivamente rica en metal no noble, donde tal estructura resulta estar provista de una alta estabilidad mecánica.

Sin pretender que la presente invención esté ligada en modo alguno a una teoría concreta, puede presumirse que la solución rica en metal noble, aplicada de acuerdo con el método de la invención, presenta grietas y fracturas que son rellenadas por la segunda solución, reforzándola mecánicamente. Asimismo, puede presumirse que el fenómeno de difusión/migración que sigue al tratamiento térmico final, contribuye a formar el perfil de concentración peculiar detectable por microanálisis. La capa protectora externa queda, en cualquier caso, extremadamente bien anclada a la capa de activación interna, como resultado de un cambio gradual en la composición hacia la superficie, sin discontinuidades bruscas.

Para mejorar la compatibilidad entre la capa intermedia y la capa de activación, puede ser conveniente

insertar una segunda capa intermedia protectora, muy rica en metal noble, entre las dos. Con este objeto, el método de la invención proporciona la aplicación al sustrato de metal válvula, en esta secuencia:

- del precursor entre capas del grado, por ejemplo basado en óxidos de tantalio y titanio,
- de unas pocas capas de una solución rica en metal noble,
- de, al menos, dos ciclos alternos de las dos soluciones, una rica en metal noble, la otra rica en metales de transición no noble, capaz de formar óxidos protectores, comprendiendo cada ciclo la deposición de una o más capas de la solución correspondiente.

La aplicación de la solución puede llevarse a cabo de diferentes formas, por ejemplo por laminación, o por pulverización asistida opcionalmente por un campo electrostático. Después de cada capa, es necesario llevar a cabo un tratamiento térmico, a una temperatura comprendida entre 300 y 700°C, para efectuar la conversión de los precursores en los componentes finales.

Como metales de transición no nobles, capaces de formar óxidos protectores, se prefiere mezclas de tantalio y titanio, y estaño; este último es particularmente preferido en el caso de electrodos destinados a trabajar en baños de recubrimiento electrolítico que contienen fluoruros, una impureza que está presente en muchas aplicaciones metalúrgicas (recubrimiento electrolítico de cromo galvanizado, electrometalurgia primaria de zinc y cobre), capaz de establecer serios fenómenos de desactivación y corrosión en los electrodos, que empiezan a partir de niveles de contaminación de unas pocas partes por millón. El estaño es, además, el típico elemento para la protección de ánodos destinados a trabajar a potencial elevado, en el tratamiento de agua del grifo o residual; en este caso se mezcla típicamente con antimonio, para incrementar su conductividad y sus propiedades catalíticas. Una solución de precursores de metales de transición capaces de formar óxidos protectores, para ánodos destinados al tratamiento de aguas residuales, contiene en una realización preferida, estaño, antimonio, y opcionalmente un conductor seleccionado entre el cobre y/o el iridio; en este caso el estaño típicamente llega hasta por lo menos el 90% de todo el metal, expresado en porcentaje en peso, mientras que el contenido global de cobre y/o iridio está comprendido entre el 0, 1 y 2%.

Como los metales nobles, se utiliza casi todos los elementos del grupo del platino, especialmente el iridio, el propio platino, y además el rutenio, el paladio, y el rodio; un caso típico de solución rica en metal noble, que contiene también metal de transición no noble, puede contener tantalio e iridio, por ejemplo como cloruros, preferentemente en una proporción Ta:Ir comprendida entre 20:80 y 45:55, en peso. La típica carga de metal noble en la capa de activación varía entre el 4 y 30 g/m², excepto en el caso de electrodos para el tratamiento de agua del grifo o residual, donde los altos potenciales necesarios imponen un contenido de metal noble mucho menor, típicamente comprendido entre 0,5 y 3 g/m².

Ejemplo 1

Una lámina de titanio de 1,5 mm de grosor, de grado 1 según ASTM B 265, con una superficie de 35 cm x 35 cm, fue sometida a un tratamiento de desengrase con acetona, seguido de limpieza con chorro de arena de corindón, recocido a 570°C, y decapado en ácido sulfúrico. Después la lámina se pintó con dos capas de una solución de cloruros de titanio y tantalio en una proporción en peso de 1: 4, referida a los metales, y fue sometida a un tratamiento térmico de 10 minutos a 550°C, después de cada capa, dando lugar a una película de óxido correspondiente a 1 g/m², expresado como la suma de tantalio más titanio.

Después se aplicó 4 capas de una solución ácida que contiene cloruros de iridio y tantalio, en una proporción en peso de 35:65 referida a los metales, para aplicar aproximadamente 1 g/m² de metal por capa. Después de cada capa, se llevó a cabo un tratamiento térmico de 10 minutos a 550°C.

La misma solución ácida de cloruros de Ta e Ir aplicada previamente, y una segunda solución ácida que contiene 55 g/l de TiCl₃ en ácido clorhídrico, se aplicó entonces en 6 ciclos alternos de 2 capas cada uno, con un tratamiento térmico de 10 minutos a 550°C después de cada capa.

Se llevó a cabo un tratamiento térmico final a 550°C, de dos horas. La lámina se cortó por la mitad y fue sometida a exploración lineal con una sonda EDAX, en la dirección de su grosor. El análisis evidenció la formación de una capa intermedia de aproximadamente 4 micrómetros de grosor, de composición en general constante, con una proporción en peso de (Ta + Ti):Ir de aproximadamente 1:1, y de una capa externa de aproximadamente 2 micrómetros de grosor, con una proporción en peso de (Ta + Ti):Ir, incrementándose gradualmente desde 1: 1 hasta 3: 1 hacia la superficie.

Ejemplo 2

Una lámina de titanio de 1,5 mm de grosor, de grado 1 según ASTM B 265, con una superficie de 35 cm x 35 cm, fue sometida a un tratamiento de desengrase con acetona, seguido de limpieza con chorro de arena de corindón, recocido a 570°C, y decapado en ácido sulfúrico. Después la lámina se pintó con dos capas de una solución de cloruros de titanio y tantalio en una proporción en peso de 1: 4 referida a los metales, y fue sometida a un tratamiento térmico de 10 minutos a 550°C, después de cada capa, dando lugar a una película de óxido correspondiente a 1 g/m², expresado como la suma de tantalio más titanio.

Después se aplicó 4 capas de una solución ácida que contiene cloruros de iridio y tantalio, en una proporción en peso de 35:65 referida a los metales, para aplicar aproximadamente 1 g/m² de metal por capa. Después de cada capa, se llevó a cabo un tratamiento térmico de 10 minutos a 550°C.

La misma solución ácida de cloruros de Ta e Ir aplicada previamente, y una segunda solución ácida que contiene 55 g/l de TiCl₃ en ácido clorhídrico, se aplicó entonces en 10 ciclos alternos de 2 capas cada uno, con un tratamiento térmico de 10 minutos a 550°C después de cada capa.

Se llevó a cabo un tratamiento térmico final a 550°C, de dos horas. La lámina se cortó por la mitad y fue sometida a exploración lineal con una sonda EDAX, en la dirección de su grosor. El análisis evidenció la formación de una capa intermedia de apro-

ximadamente 6 micrómetros de grosor, de composición en general constante, con una proporción en peso de Ta:Ir de aproximadamente 1:1, y de una capa externa de aproximadamente 2 micrómetros de grosor, con una proporción en peso de Ta:Ir incrementándose gradualmente desde 1: 1 hasta 2,5: 1 hacia la superficie.

Contraejemplo 1

Una lámina de titanio de 1,5 mm de grosor, de grado 1 según ASTM B 265, con una superficie de 35 cm x 35 cm, fue sometida a un tratamiento de desengrase con acetona, seguido de limpieza con chorro de arena de corindón, recocido a 570°C, y decapado en ácido sulfúrico. Después la lámina se pintó con dos capas de una solución de cloruros de titanio y tantalio, en una proporción en peso de 1: 4 referida a los metales, y fue sometida a un tratamiento térmico de 10 minutos 550°C después de cada capa, dando lugar a una película de óxido correspondiente a 1 g/m², expresado como la suma de tantalio más titanio.

Después se aplicó 14 capas de una solución ácida que contiene cloruros de iridio y tantalio en una proporción en peso de 35:65 referida a los metales, para aplicar aproximadamente 1 g/m² de metal en total (iridio más tantalio) por capa. Después de cada capa, se llevó a cabo un tratamiento térmico de 10 minutos a 550°C.

Finalmente se aplicó finalmente 4 capas de una solución ácida que contiene 55 g/l de TaCl₅ en ácido clorhídrico, con un tratamiento térmico de 10 minutos al 550°C después de cada capa. Después de estas aplicaciones, la cantidad global de metal depositado, expresado como la suma de tantalio más iridio, resultó ser de aproximadamente 15 g/m².

Se llevó a cabo un tratamiento térmico final a 550°C, de dos horas. La lámina se cortó por la mitad y fue sometida a exploración lineal con una sonda EDAX, en la dirección de su grosor. El análisis evidenció la formación de una capa intermedia de aproximadamente 5 micrómetros de grosor, de composición variable, con una proporción en peso de Ta:Ir incrementándose gradualmente desde 1:2 hasta 2: 1 hacia la superficie, y de una capa externa de 2 micrómetros de grosor, libre de iridio.

Contraejemplo 2

Una lámina de titanio de 1,5 mm de grosor, de grado 1 según ASTM B 265, con una superficie de 35 cm x 35 cm, fue sometida a un tratamiento de desengrase con acetona, seguido de limpieza con chorro de arena de corindón, recocido a 570°C, y decapado en ácido sulfúrico. Después la lámina se pintó con dos capas de una solución de cloruros de titanio y tantalio, en una proporción en peso de 1: 4 referida a los metales, y fue sometida a un tratamiento térmico de 10 minutos a 550°C, después de cada capa, dando lugar a una película de óxido correspondiente a 1 g/m², expresado como la suma de tantalio más titanio.

Después se aplicó 24 capas de una solución ácida que contiene cloruros de iridio y tantalio, en una proporción en peso de 1:1 referida a los metales, para aplicar aproximadamente 1 g/m² de metal en total por cada capa. Se llevó a cabo un tratamiento térmico final a 550°C, de dos horas. La lámina se cortó por la mitad y fue sometida a exploración lineal con una sonda EDAX, en la dirección de su grosor. El análisis evidenció la formación de una capa intermedia de aproximadamente 6 micrómetros de grosor, de composición en general constante, con una proporción en

peso de Ta:Ir de aproximadamente 1:1, y de una capa externa de 2 micrómetros de grosor, con una proporción de Ta:Ir incrementándose gradualmente desde 1:1 hasta 2,5:1, hacia la superficie

Ejemplo 3

Las cuatro muestras de los ejemplos y contraejemplos previos fueron sometidas a un ensayo de duración acelerado, consistente en utilizarlas como ánodos de producción de oxígeno, a elevada densidad de corriente, en un electrolito agresivo, midiendo el tiempo de desactivación expresado como el número de horas de trabajo necesarias para hacer que la sobreten-sión del electrodo crezca por encima de un valor pre-determinado. El valor de duración obtenido en este tipo de prueba, en la que las condiciones del proceso están extremadamente acentuadas respecto a las de la practica industrial, permite extrapolar con cierta fiabilidad la duración en los procesos reales para los que están destinados, como es conocido por los expertos en este campo.

La prueba de vida media utilizada, consiste en usar la muestra como ánodos de producción de oxígeno, en una célula de prueba que lleva a cabo la electrolisis de una solución acuosa de ácido sulfúrico con una concentración de 150 g/l a 60°C, a una densidad de corriente anódica de 30 kA/m². Como electrodo de referencia, se utiliza un cátodo de circonio que desarrolla hidrógeno, de gran superficie, cuyo potencial es sustancialmente constante en el curso de la prueba. La tensión inicial de la célula en estas condiciones es de aproximadamente 4,5 V; el ánodo se considera desactivado cuando tal voltaje de la célula alcanza el valor convencional de 8 V.

Las muestras de los ejemplos 1 y 2 mostraron una duración de 2 250 y 2 400 horas, las del contraejemplo 1 una duración de 1 815 horas; en el caso del contraejemplo 2, se detectó una tensión inicial de la célula superior (4,7 V), con una duración de 990 horas.

Sin pretender que la presente invención esté ligada a ninguna teoría concreta, puede presumirse que el último ejemplo, aunque casi indistinguible respecto del ejemplo 2 por medio de un análisis EDAX, tiene de hecho una conductividad electrónica insuficiente, puesto que consiste en una mezcla de óxido de tantalio apenas conductor, que contiene una dispersión de óxido de iridio conductor; con una composición en peso de 1:1, la cantidad de partículas de óxido de iridio es insuficiente para conferir a la capa una conducción eléctrica óptima: las partículas de óxido de iridio están dispersas de forma casi homogénea, y están por lo tanto separadas y no son capaces de formar filas continuas. A la inversa, los electrodos de los ejemplos 1 y 2 consisten análogamente en capas de óxido de iridio, fracturadas pero eléctricamente continuas, cuya porosidad está rellena con óxido de tantalio que lleva a cabo su función protectora sin alterar los puentes locales de conducción; aunque el EDAX no tiene una resolución suficiente para distinguir las dos fases, éstas están menos compenetradas y la funcionalidad del electrodo no se pone en peligro en ningún modo, permitiendo un voltaje de célula equivalente al del electrodo del contraejemplo 1, y no muy superior que el que se obtendría con un electrodo no provisto con una capa protectora.

Ejemplo 4

Las muestras de los ejemplos 1 y 2 y del contraejemplo 1, fueron sometidas a una prueba en condiciones de funcionamiento industrial, en un proceso de re-

cubrimiento electrolítico de cobre. Se utilizó un electrolito acuoso que contenía 140 g/l de CuSO_4 y 200 g/l de H_2SO_4 , con un total de 100 ppm de cloruros y con la adición de 50 cc/l de un nivelador comercializado como SBH por Shipley Company, L.L.C., Malborough, MA/ USA. El cátodo de cobre se conformó como una lámina delgada, y el proceso de recubrimiento electrolítico se llevó a cabo una densidad de corriente de 3 kA/m^2 . La neutralización de la acidez debida a la evolución anódica del oxígeno, y la reposición del cobre depositado, se llevaron a cabo mediante la adición de óxido cuproso. Durante los tres primeros meses de funcionamiento, los electrodos de los ejemplos 1 y 2 necesitaron una reintegración de 650 cc de niveladores por cada 100 l de solución, frente a 800 cc por 100 l del electrodo del contraejemplo 1. Después de tres meses, la reintegración de nivelador requerida por el electrodo del contraejemplo 1 se incrementó en el 100%, mientras que la necesaria con los electrodos de los ejemplos 1 y 2 permaneció sustancialmente constante.

Ejemplo 5

Dos láminas de titanio de 1,5 mm de grosor, de grado 1 según ASTM B 265, con una superficie de 35 cm x 35 cm, fueron sometidas a un tratamiento de desengrase con acetona, seguido de limpieza con chorro de arena de corindón, recocido a 570°C, y decapado en ácido sulfúrico. Después ambas láminas fueron pintadas con dos capas de una solución de cloruros de titanio y tantalio en una proporción en peso de 1: 4, referida a los metales, y fueron sometidas a un tratamiento térmico de 10 minutos a 550°C después de cada capa, dando lugar a una película de óxido correspondiente a 1 g/m^2 , expresado como la suma de tantalio más titanio.

En la primera lámina, se aplicó después 20 capas de una solución ácida que contenía cloruros de iridio y tantalio en una proporción de peso de 35:65, referida a los metales, para depositar aproximadamente 1 g/m^2 de metal en total (iridio más tantalio) por capa. Después de cada capa, se llevó a cabo un tratamiento térmico de 10 minutos a 530°C, seguido de un tratamiento térmico final a 550°C durante dos horas.

En la segunda lámina se aplicó, en 10 ciclos alternos de dos capas cada uno, y con un tratamiento térmico a 530°C después de cada capa, la misma solución ácida de cloruros de Ta e Ir aplicada la primera lámina, y una segunda solución ácida que contenía 20 g/l de oxalato de estaño en solución nítrica, correspondientes a un depósito final de 14 g/m^2 de metal, en total. Después se llevó a cabo un tratamiento térmico final, de dos horas a 550°C. La segunda lámina se cortó en mitades, y fue sometida a exploración lineal con una sonda EDAX, en la dirección de su grosor. El análisis evidenció la formación de una capa intermedia de aproximadamente 6 micrómetros de grosor, de composición en general constante, con una proporción de (Ta + Sn):Ir de aproximadamente 1:1, y de una capa externa de aproximadamente 2 micrómetros de grosor, con una proporción (Ta + Ir):Ir incrementándose gradualmente desde 1:1 hasta 4:1, hacia la superficie.

Los dos electrodos así obtenidos, fueron sometidos al mismo ensayo de duración del ejemplo 3, siendo la diferencia que se añadieron 5 ppm de fluoruros, al electrolítico de sulfúrico.

El electrodo obtenido a partir de la primera lámina, activado con tantalio e iridio, mostró una duración de 275 horas; el electrodo obtenido a partir de la se-

gunda lámina, que contenía estaño, evidenció una duración de 1 320 horas.

Contraejemplo 3

Una lámina de titanio de 1,5 mm de grosor, de grado 1 según ASTM B 265, con una superficie de 35 cm x 35 cm, fue sometida a un tratamiento de desengrase con acetona, seguido de limpieza con chorro de arena de corindón, recocido a 570°C, y decapado en ácido sulfúrico. Después la lámina se pintó con dos capas de una solución de cloruros de titanio y tantalio en una proporción en peso de 1: 4, referida a los metales, y fue sometida a un tratamiento térmico de 10 minutos a 550°C, después de cada capa, dando lugar a una película de óxido correspondiente a 1 g/m^2 , expresado como la suma de tantalio más titanio.

Después se aplicó 10 capas de una solución ácida que contiene cloruros de iridio y tantalio, en una proporción en peso de 35:65 referida a los metales, para depositar aproximadamente 1 g/m^2 de metal, en total, por capa. Después de cada capa, se llevó a cabo un tratamiento térmico de 10 minutos a 550°C.

A continuación se aplicó 4 capas, con tratamiento térmico a 530°C después de cada capa, de la misma solución nítrica de oxalato de estaño del ejemplo previo, correspondiente a un depósito final de 14 g/m^2 de metal, en total.

Se llevó a cabo a continuación un tratamiento térmico final a 550°C, durante dos horas.

La lámina se cortó en mitades, y fue sometida a exploración lineal con una sonda EDAX, en la dirección de su grosor. El análisis evidenció la formación de una capa intermedia de aproximadamente 6 micrómetros de grosor, de composición variable, con una proporción de Ta:Ir incrementándose gradualmente desde 1:2 hasta 2:1, hacia la superficie, y de una capa externa de 2 micrómetros de grosor, consistiendo fundamentalmente en dióxido de estaño.

El electrodo fue sometido a la misma prueba del ejemplo 5, a continuación de la cual se detectó una duración de 400 horas.

Ejemplo 6

Dos láminas de titanio de 1,5 mm de grosor, de grado 1 según ASTM B 265, con una superficie de 35 cm x 35 cm, fueron sometidas a un tratamiento de desengrase con acetona, seguido de limpieza con chorro de arena de corindón, recocido a 570°C, y decapado en ácido sulfúrico. Después ambas láminas fueron pintadas con dos capas de una solución de cloruros de titanio y tantalio en una proporción en peso de 1: 4, referida a los metales, y fueron sometidas a un tratamiento térmico de 10 minutos a 550°C después de cada capa, dando lugar a una película de óxido correspondiente a 1 g/m^2 , expresado como la suma de tantalio más titanio.

Después se aplicó sobre la primera lámina, en 10 ciclos alternos de 2 capas cada uno, y con un tratamiento térmico a 530°C después de cada capa, una solución ácida muy diluida que contenía cloruros de tantalio e iridio, en una proporción en peso de 35:65 referida a los metales, para depositar aproximadamente 0,1 g/m^2 de metal por cada capa, y una segunda solución ácida que contenía 22 g/l en total, de oxalato de estaño, cloruro de antimonio y cloruro de iridio (IV) en solución nítrica, en una proporción en peso de 92,5% de Sn, 4,5% de Sb, y 2% de Ir.

La segunda lámina fue pintada de la misma manera, excepto por cuanto que la segunda solución ácida contenía oxalato de estaño, cloruro de antimonio,

hexahidrato de nitrato cúprico en solución nítrica, en una proporción en peso de 92,5% de Sn, 4,5% de Sb, y 2% de Cu. Después se llevó a cabo un tratamiento térmico final durante dos horas a 550°C. Las láminas se cortaron por la mitad y fueron sometidas a exploración lineal con una sonda EDAX, en la dirección de su grosor. El análisis evidenció: en el primer caso, la formación de una capa intermedia de aproximadamente 5 micrómetros de grosor, de composición constante en general, con un contenido de iridio del 2% de expresado como porcentaje en peso, y de una capa externa de aproximadamente 3 micrómetros de grosor, con el contenido en iridio incrementándose progresivamente, hasta un valor de 0,5% correspondiente a la superficie; en el último caso, una situación equivalente pero con un contenido en iridio en la capa externa

disminuido hasta nivel de traza, correspondiente a la superficie.

Las dos láminas fueron caracterizadas como electrodos para potabilizar el agua del grifo a temperatura ambiente, contra un cátodo de circonio. El potencial anódico, medido en ácido sulfúrico 0,1 N a temperatura ambiente, a una densidad de corriente de 100 A/m², resultó ser 1,85V para el electrodo medido a partir de la primera lámina, y 2,10 V para el electrodo medido a partir de la última.

Aunque se ha descrito las que se cree como las mejores realizaciones de la presente invención, será evidente para los expertos en el arte que puede introducirse, a estas, otras variaciones y modificaciones sin apartarse del alcance de las mismas.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un método para la fabricación de un electrodo para desarrollar gas en procesos electroquímicos, en un sustrato de metal válvula, que comprende:

- la preparación de una primera solución y de una segunda solución, conteniendo ambas el precursor de, al menos, un óxido de un metal de transición no noble, y el precursor de, al menos, un metal noble o un óxido de este,
- la aplicación de la mencionada primera solución en una o más capas, con la ejecución de un tratamiento térmico intermedio entre una capa y la siguiente,
- la subsiguiente aplicación de la mencionada primera, y de la mencionada segunda solución, en al menos dos ciclos alternos por cada solución, consistiendo cada uno de los mencionados ciclos en una o más capas, con la ejecución de un tratamiento térmico intermedio entre una capa y la siguiente, donde las mencionadas primera y segunda soluciones contienen el mencionado precursor del mencionado, al menos, un óxido de un metal de transición no noble, y el mencionado precursor de, al menos, un metal noble o un óxido de este, en una proporción diferente, siendo la mencionada proporción menor para la solución aplicada directamente al sustrato de metal válvula, en el primero de los mencionados ciclos de aplicación.

2. Un método para la fabricación de un electrodo para desarrollar gas en procesos electroquímicos, en un sustrato de metal válvula, que tiene una capa de activación intermedia y una capa de protección externa, conteniendo ambas por lo menos un óxido de un metal de transición no noble, y por lo menos un metal noble o un óxido de este, estando definida la proporción entre el metal de transición no noble y el metal noble, y siendo distinta en las dos capas de activación y protección, comprendiendo:

- la preparación de una primera solución que contiene el precursor del mencionado, al menos un, metal noble u óxido de este,
- la preparación de una segunda solución que contiene el precursor del mencionado, al menos un, óxido de un metal de transición no noble,
- la aplicación de las mencionadas soluciones primera y segunda, en por lo menos dos ciclos alternos para cada solución, consistiendo cada uno de los mencionados ciclos en una o más capas, al mencionado sustrato de metal válvula, con la ejecución de un tratamiento térmico intermedio entre una capa y la siguiente,
- la ejecución de un tratamiento térmico final, a una temperatura comprendida entre 300 y 700°C,

donde la mencionada proporción definida y distinta entre el metal de transición no noble, y el metal

noble, es mayor en la capa protectora externa que en la capa de activación intermedia.

3. El método de las reivindicaciones previas, en el que el mencionado metal de transición no noble, está seleccionado entre el grupo que consiste en titanio, tantalio y estaño, y el mencionado, al menos un, metal noble comprende iridio.

4. El método de las reivindicaciones previas, en el que se aplica al menos una delgada capa intermedia protectora, que comprende una mezcla de óxidos de metales de transición no nobles, al mencionado sustrato de metal válvula, previamente a la aplicación de la mencionada capa de activación intermedia, y de la mencionada capa protectora externa.

5. El método de la reivindicación 4, en el que la mencionada, al menos una, capa protectora intermedia comprende una mezcla de óxidos de titanio y tantalio.

6. El método de la reivindicación 5, en el que la siguiente, al menos una, capa protectora intermedia comprende una mezcla de óxidos de titanio y tantalio, y además se aplica una segunda capa intermedia protectora que comprende, al menos, un metal noble.

7. El método de la reivindicación 6, en el que la mencionada segunda capa protectora intermedia, se aplica empezando desde la mencionada primera solución que contiene el precursor de, al menos, un metal noble o un óxido de este.

8. Un ánodo que puede ser obtenido con el método de las reivindicaciones 5 a 7, en el que la mencionada primera solución contiene tantalio e iridio, en una proporción en peso comprendida entre 20:80 y 45:55, y la mencionada segunda solución contiene uno o más metales seleccionados entre titanio, tantalio, estaño y antimonio.

9. El ánodo de la reivindicación 8, en el que la mencionada primera solución y la mencionada segunda solución son soluciones ácidas, y la mencionada segunda solución contiene uno o más componentes seleccionados entre el grupo de cloruros y oxalatos de los mencionados tantalio, titanio, estaño y antimonio.

10. El ánodo de las reivindicaciones 6 o 7, en el que la mencionada aplicación de las mencionadas primera y segunda soluciones en ciclos alternos, se lleva a cabo en un número global de ciclos comprendido entre 6 y 10.

11. Un ánodo que puede ser obtenido con el método de las reivindicaciones 6 a 7, en el que la mencionada primera solución contiene tantalio e iridio, en una proporción en peso comprendida entre 20:80 y 40:55, y la mencionada segunda solución contiene estaño, en una proporción en peso superior al 90%, antimonio y opcionalmente cobre o iridio, en una proporción en peso comprendida entre el 0,1 y el 2%.

12. El ánodo de la reivindicación 11, en el que la mencionada primera solución es una solución ácida de los mencionados tantalio e iridio, y la mencionada segunda solución es una solución nítrica, de oxalato de estaño y cloruro de antimonio, que contiene opcionalmente cloruro de iridio y nitrato de cobre.

13. El ánodo de la reivindicación 11 o la 12, en el que la mencionada aplicación de las mencionadas soluciones primera y segunda, en ciclos alternos, se lleva a cabo en un número global de ciclos comprendido entre 4 y 10.

14. Una célula de recubrimiento electrolítico de metal, que comprende el ánodo de las reivindicaciones 8 a 10.

15. La célula de la reivindicación 14, en la que el mencionado metal a ser recubierto está seleccionado entre cobre, cromo y zinc.

16. La célula de la reivindicación 14 o la 15, en la que el baño de recubrimiento electrolítico comprende aditivos orgánicos y/o fluoruros.

17. Una célula para el tratamiento de aguas residuales que comprende el ánodo de las reivindicaciones 11 a 13.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65