

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 501**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06711449 .6**
96 Fecha de presentación: **06.01.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1857573**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.11.2007**

54 Título: **Electrodo insoluble**

30 Prioridad:
07.01.2005 JP 2005003219

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.09.2012

73 Titular/es:
DAISO CO., LTD.
12-18, AWAZA 1-CHOME
NISHI-KU OSAKA-SHI OSAKA, JP

72 Inventor/es:
OTOGAWA, Ryuichi;
OHARA, Kumiko y
ONISHI, Takashi

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

ES 2 387 501 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 insoluble

5 **Campo de la técnica**

La presente invención se refiere a ánodos insolubles usados en un proceso electrolítico que acompaña a la generación de oxígeno, tal como la galvanoplastia de placas de acero.

10 **Técnica anterior**

Dado que los ánodos insolubles usados en un proceso electrolítico de galvanoplastia o similar, en la mayoría de los casos convencionalmente se ha usado plomo o una aleación de plomo. No obstante, existen problemas, tales como la contaminación ambiental por el plomo eluido de este ánodo basado en plomo. Por tanto, se ha desarrollado
15 ánodos insolubles limpios en lugar del ánodo basado en plomo, un ejemplo de los cuales es el ánodo que usa metales de válvula, sobre todo un ánodo basado en titanio que usa titanio.

En el ánodo basado en titanio, la superficie de un sustrato del ánodo que comprende titanio puro o una aleación de titanio (genéricamente éstas se denominan titanio) está cubierta en capas por un electrocatalizador que comprende
20 óxido de iridio o similar. Dado que se usa un procedimiento de pirólisis para cubrir este ánodo insoluble con el electrocatalizador se produce agrietamiento en la capa del electrocatalizador formada de este modo, de modo que la capa del electrocatalizador tiende a desprenderse. Adicionalmente, aunque no llegue a desprenderse, la capa del electrocatalizador flota en la superficie del sustrato del ánodo y se tiende a perder una función del ánodo. Por tanto, un problema fundamental es la corta vida del ánodo.

Para resolver el problema de la duración en el ánodo basado en titanio, en general, la superficie de un sustrato del ánodo se raspa antes mediante un tratamiento de choque o un tratamiento de grabado y, mediante un efecto de ancla generado de este modo, una capa de electrocatalizador se ha fijado firmemente a la superficie del sustrato. Adicionalmente, como alternativa, se ha propuesto interponer una capa de medio que comprende un metal de
30 válvula distinto al titanio, tal como tántalo, entre un sustrato del ánodo y una capa de electrocatalizador (véanse los documentos de Patente 1 y 2).

Documento de patente 1: JP-A-7-229000 (1995)

Documento de patente 2: JP-A-8-1 09490 (1996)

La duración de un ánodo se prolonga con estas medidas. No obstante, debido a un proceso electrolítico que acompaña a un fenómeno de catodización de un ánodo, el consumo de un ánodo en las partes en las que se produce catodización progresa rápidamente y, dado que la duración de todo el ánodo viene determinada por este consumo parcial, la presente situación es que no se puede obtener suficientemente el efecto previsto. El fenómeno
40 de catodización de un ánodo se explicará brevemente más adelante.

Por ejemplo, en una línea de galvanoplastia de una placa de acero, para chapar ambas superficies de una placa de acero se colocan dos piezas de los ánodos enfrente una de otra. En el presente documento, con respecto a la anchura de las dos piezas de los ánodos colocadas enfrente una de otra (el tamaño en una dirección perpendicular
45 a la dirección de recorrido de la tira de acero), dado que atraviesan varias anchuras de las tiras de acero, se ha fijado a una anchura máxima de las tiras de acero. Por tanto, cuando pasa una tira de acero con una anchura menor que la anchura máxima, los electrodos quedarán enfrentados directamente en los bordes laterales de ambos lados de los ánodos. Adicionalmente, cuando se realiza el chapado metálico con diferentes espesores en ambas superficies de una placa de acero se produce una diferencia de potencial entre las dos piezas de los ánodos y en un
50 ánodo de un lateral de potencial menor, los bordes laterales en los que los electrodos quedan enfrentados directamente actúan como cátodo.

Este es el fenómeno de catodización de un ánodo y en los bordes laterales del ánodo que sufre este fenómeno el consumo del electrocatalizador progresa con rapidez en comparación con la parte central cara a una tira de acero y este consumo rápido del electrocatalizador en el borde lateral domina una duración del ánodo completo.
55

En vista de estas situaciones, es un objeto técnico importante sobre un ánodo insoluble suprimir el consumo local del electrocatalizador implicado con el fenómeno de catodización de un ánodo y, como medio para alcanzar el objeto técnico, un espesor de capa del electrocatalizador se hace más espeso en una parte que produce el fenómeno de catodización que en otras partes (véase el documento de patente 3).
60

Documento de patente 3: JP-A-1 0-287998 (1998)

Para suprimir el consumo local del electrocatalizador implicado con el fenómeno de catodización de un ánodo es eficaz incrementar un espesor de la capa de una capa de electrocatalizador. No obstante, no se puede decir que un efecto supresor del consumo es bastante para el grado del incremento. La razón es que, a pesar de que queda una
65

buena cantidad del electrocatalizador en un sustrato anódico, el electrocatalizador flota en la superficie del sustrato o se forma una capa pasiva entre ambos, lo que a menudo hace que se pierda otra función del ánodo. Además, cuando se incrementa el espesor de la capa de una capa de electrocatalizador, también existen los problemas de que el desprendimiento y caída del electrocatalizador sean considerables.

5 Además de esto, un incremento del espesor de la capa de una capa de electrocatalizador se acompaña de un gran incremento de los costes. A saber, la capa de electrocatalizador se forma hasta un espesor de capa previamente determinado repitiendo un denominado recubrimiento por cocción en el que se aplica un líquido que cubra el electrodo y se calcina. Para incrementar el espesor de la capa, es necesario incrementar el número de repeticiones del recubrimiento por cocción, que conduce no solo a un incremento en la cantidad de caros electrocatalizadores usados sino también a un marcado incremento en el número de procesos.

10 Adicionalmente, cuando se pretende ampliar la duración de un ánodo, ha habido muchos casos en los que mejoran los electrocatalizadores, pero el efecto ha sido pequeño para el lote de costes.

15 Como se ha descrito anteriormente se ha deseado desarrollar un ánodo insoluble duradero y económico capaz de mantener la función de un ánodo de forma estable durante un tiempo prolongado cuando se usa como una parte en la que se produce el fenómeno de catodización y también capaz de reducir la cantidad de electrocatalizadores usados lo más posible. El documento JP 2002-256497 A describe un fenómeno de catodización de un ánodo usado para una línea de galvanoplastia para chapar ambas superficies de una placa de acero. Como solución, las superficies de ambos bordes laterales del ánodo que se somete al fenómeno de catodización se cubren con platino, que sirve como electrocatalizador. Por tanto, se usan medidas químicas para modificar el electrocatalizador. El documento JP 52 009633 82 se refiere a un ánodo insoluble para procesos electroquímicos. El ánodo tiene una capa de soporte de electrocatalizador que comprende un cuerpo sinterizado en polvo de un metal de válvula sobre una superficie de un sustrato. El polvo se describe como sustancialmente esférico. No obstante, el polvo usado en los ejemplos es polvo de titanio normal que, en general, tiene una esfericidad baja. El documento JP 05 075840 82 se refiere a un electrodo insoluble para galvanoplastia, que comprende una lámina de metal porosa recubierta por una sustancia activa en el electrodo. La lámina de metal porosa puede ser un metal expandido o un metal perforado.

30 **Divulgación de la invención**

Problemas que ha de resolver la invención

35 Es un objeto de la presente invención proporcionar un ánodo insoluble duradero y económico capaz de mantener la función de un ánodo de forma estable durante un tiempo prolongado incluso cuando se usa como una parte en la que se produce un gran consumo debido a la catodización, tal como los bordes laterales de un ánodo para galvanoplastia y también capaz de reducir la cantidad de electrocatalizadores usados lo más posible.

40 **Medios para resolver los problemas**

La presente invención proporciona un ánodo insoluble de acuerdo con la reivindicación 1 y un uso del mismo de acuerdo con la reivindicación 7 y 8. Los presentes inventores han seguido estudiando sobre un cuerpo sinterizado de un polvo de titanio esférico atomizado y, como una de las consecuencias, han descubierto el conocimiento de que el cuerpo sinterizado muestra una propiedad excelente como placa electroconductora porosa para un colector actual en una celda de combustible de membrana intercambiadora de protones.

50 Los polvos de titanio esféricos atomizados en gas son polvos de titanio o de aleación de titanio producidos mediante un procedimiento de atomización de gas y cada partícula tiene una forma esférica con una superficie lisa, ya que se produce mediante solidificación durante el vuelo de las gotas fundidas de titanio o de aleación de titanio. Los polvos de titanio esféricos son excelentes en fluidez y, cuando se cargan en un contenedor para sinterizar, se cargan hasta una densidad suficiente sin aplicación de presión. Cuando se sinterizan se produce una placa porosa fina electroconductora con suficiente resistencia mecánica incluso cuando tiene un área grande.

55 Una de las características del cuerpo poroso obtenido mediante sinterización de los polvos de titanio esféricos es una porosidad relativamente grande y la porosidad se ajusta fácilmente cambiando las temperaturas de sinterización o similares. Adicionalmente, cada poro tiene una forma relativamente lisa rodeada por una superficie esférica. Los presentes inventores han pensado que dicha característica del cuerpo sinterizado de polvo de titanio esférico es adecuada para una capa base para una capa de electrocatalizador sobre un ánodo basado en titanio y han estudiado desde varias perspectivas el procedimiento de producción y su idoneidad. Como resultado, los hechos evidentes se han puesto de manifiesto del siguiente modo.

60 Los polvos de titanio esféricos se laminan en capas sobre la superficie de un sustrato anódico, que comprende titanio y se sinterizan al vacío o en una atmósfera de gas inerte para formar una capa sinterizada porosa que comprende polvos de titanio esféricos sobre la superficie de un sustrato anódico. Cuando con un electrocatalizador que comprende óxido de iridio y similar se recubre la superficie de la capa sinterizada, una parte del

- electrocatalizador penetra en cada poro en la capa sinterizada, lo que proporciona un efecto de anclaje incomparablemente más fuerte en el caso de un tratamiento de chorro. Como resultado se puede prevenir con eficacia el desprendimiento y flotamiento de una capa de electrocatalizador desde un sustrato anódico y, además, la formación de una capa pasiva entre ambos. A saber, se retiene de forma estable una gran cantidad del electrocatalizador. Adicionalmente, una característica más distinguida es que el electrocatalizador residual que a penetrado en una capa porosa conserva la función del ánodo, incluso so la parte expuesta de la capa porosa sinterizada se desprende o se cae. Por tanto, se hace posible prolongar considerablemente la duración de un ánodo.
- Se puede obtener un efecto similar en un grado variable mediante un cuerpo sinterizado poroso de un polvo de titanio irregular o mediante cuerpo sinterizado poroso de una fibra de titanio en el que se puede esperar una gran cantidad de penetración de un electrocatalizador y también se puede obtener en el caso en el que el titanio se sustituye con un metal de válvula distinto al titanio.
- El ánodo insoluble de la presente invención se ha completado en base a los conocimientos anteriores y es un punto característico en la constitución de que una capa porosa que comprende un metal de válvula se forma sobre la superficie de un sustrato anódico que comprende un metal de válvula y se forma una capa de electrocatalizador desde la superficie de la capa porosa a su interior.
- Los metales de válvula son titanio, tántalo, circonio, niobio, tungsteno o una aleación de los mismos, y, desde los puntos de vista de la economía y similares es preferible el titanio o su aleación (genéricamente denominados titanio). A saber, desde los puntos de vista de la economía y similares es preferible formar una capa sinterizada porosa que comprende titanio sobre la superficie de un sustrato anódico que comprende titanio. No obstante, puede convertirse en un ánodo altamente económico en función de los tipos de metales de válvula cuando se forma una capa porosa sinterizada que comprende un metal de válvula distinto al titanio sobre la superficie de un sustrato anódico que comprende titanio. Una capa porosa sinterizada que comprende tántalo es particularmente preferible.
- La forma y el tamaño de un sustrato anódico se elige adecuadamente de acuerdo con la forma y el tamaño de un ánodo insoluble que se va a producir.
- Una capa porosa sobre la superficie de un sustrato se puede formar mediante un cuerpo sinterizado de un polvo de metal irregular o un cuerpo sinterizado de una fibra de metal, así como un cuerpo sinterizado de un polvo metálico esférico, no obstante, en el presente documento se usa un cuerpo sinterizado de un polvo de metal esférico desde los puntos de vista de permeabilidad de un electrocatalizador y la adhesión con un sustrato anódico, y un cuerpo sinterizado de un polvo de metal esférico producido mediante un procedimiento de atomización de gas es particularmente preferible.
- El espesor de la capa de una capa porosa es de 0,1 a 4,0 mm, preferentemente de 0,1 a 2,0 mm. Cuando este espesor de capa es demasiado fino, la durabilidad de la capa porosa y la cantidad de electrocatalizador permeada son insuficientes, de modo que apenas se obtiene un efecto previsto. Por otro lado, cuando este espesor de capa es demasiado grueso, la cantidad de un material de sinterización usado y la cantidad de un electrocatalizador penetrado aumentan más de lo necesario, lo que deteriora la eficiencia económica. Asimismo, la capa porosa se desprende fácilmente.
- La porosidad es importante como otro elemento constituyente de una capa porosa. Esta porosidad es de 20 a 80 % y cuando una capa porosa es un cuerpo sinterizado del polvo de metal esférico es, preferentemente, de 30 a 50 %. Cuando la porosidad es demasiado pequeña, la cantidad de un electrocatalizador penetrado es insuficiente y el rendimiento del ánodo disminuye cuando la parte expuesta de la capa de electrocatalizador se desprende o se cae. Por otro lado, cuando la porosidad se hace demasiado grande, la resistencia mecánica de una capa de electrocatalizador es insuficiente y el desprendimiento o similar desde un sustrato anódico se convierte en considerable.
- En el caso de un polvo metálico esférico, en concreto un polvo de titanio esférico que es adecuado para formar una capa porosa, se describirá adicionalmente una capa porosa. Como se ha descrito anteriormente, los polvos de titanio esféricos son excelentes en fluidez y se sinterizan sin aplicación de presión, lo que tiene como resultado una resistencia elevada. En el caso de ausencia de presurización, los polvos de titanio esféricos se sinterizan sin cambiar la forma de la partícula. De este modo, es una característica importante que los polvos de titanio esféricos se pueden sinterizar sin aplicación de presión, lo que tiene como resultado una resistencia elevada sin cambiar la forma de la partícula y, de acuerdo con dicha sinterización sin cambiar tanto la forma de la partícula, la porosidad de una capa porosa depende exactamente del diámetro de la partícula del polvo y de la temperatura de sinterización, y, cuando el diámetro medio de la partícula es de 20 a 200 μm , la porosidad se hace adecuada para una capa base para una capa de electrocatalizador. Desde este punto de vista, el diámetro medio de partícula del polvo de titanio esférico que forma una capa porosa es de 20 a 200 μm .
- Como procedimiento de formación de una capa porosa, el procedimiento general es uno en el que un polvo de titanio esférico se trenza con un aglutinante para preparar una suspensión espesa, la suspensión espesa preparada se aplica sobre una placa de titanio mediante un procedimiento de la cuchilla de tipo rasqueta para formar una

lámina verde y, después, se desgrasa y se sinteriza. Puede sinterizarse de un modo tal que no sea mediante una lámina verde, una placa de titanio actúa como fijador y un polvo de titanio esférico se carga con un espesor uniforme. En este caso es posible omitir un procedimiento de preparación y un procedimiento de desgrasado de una lámina verde. En un procedimiento que usa una lámina verde, aunque la hora de trabajo es larga, existe el mérito de ser capaz de realizar fácilmente uniformidad del espesor de un cuerpo sinterizado similar a una lámina.

Las condiciones del procedimiento de desgrasado y el procedimiento de sinterización pueden ser las habituales. Por ejemplo, la temperatura de desgrasado es, preferentemente, de 400 a 600 °C. Cuando la temperatura de desgrasado es demasiado baja existe la posibilidad de que el aglutinante no se haya separado por completo, mientras que cuando es demasiado alta existe el peligro de que la sinterización comience antes de la finalización del desgrasado para romper un cuerpo sinterizado mediante la repentina generación de gas desde el aglutinante. El tiempo de desgrasado es, preferentemente, 1 hora o más, y cuando es demasiado corto existe la posibilidad de que el desgrasado sea insuficiente. La temperatura de sinterización es, preferentemente, de 800 a 1400 °C. Cuando es inferior a 800 °C, la sinterización de un polvo de titanio se convierte en demasiado lenta, mientras que cuando es superior a 1400 °C aparece el problema de que la porosidad de un cuerpo sinterizado disminuye excesivamente. Como se ha descrito anteriormente es posible ajustar la porosidad cambiando las temperaturas de sinterización. El tiempo de sinterización es, preferentemente, 1 hora o más, y cuando es demasiado corto existe la posibilidad de que la sinterización sea incompleta.

Para una capa porosa formada, es preferible realizar un tratamiento de grabado con ácido oxálico o similar con el fin de raspar la superficie de una partícula y potenciar la adhesión con un electrocatalizador.

Como electrocatalizador son preferibles el óxido de platino o de un metal del grupo del platino, o una mezcla de los anteriores con un óxido de un metal de válvula, tal como titanio, tántalo, niobio y circonio. Como ejemplo típico se pueden enumerar un óxido mixto de iridio y tántalo y un óxido mixto de iridio-titanio. La cantidad del óxido de iridio en estos óxidos mixtos es de 60 a 95 % en peso en términos del metal, particularmente preferentemente de 60 a 90 % en peso, y la cantidad del óxido de metal de válvula es de 40 a 5 % en peso en términos del metal, particularmente preferentemente de 40 a 10 % en peso.

La cantidad de la capa de electrocatalizador es, preferentemente, de 10 a 500 g/m² expresados como la cantidad de cobertura por unidad de área del electrocatalizador (cantidad reducida de un metal del grupo del platino), más preferentemente de 30 a 300 g/m², además, particularmente preferentemente de 50 a 200 g/m². Cuando la cantidad de cobertura del electrocatalizador es pequeña, la sustancia se absorbe en la parte inferior de una capa porosa tras el recubrimiento y una cantidad suficiente del electrocatalizador no cubre la superficie de una capa porosa que tiene como resultado un rendimiento insuficiente del ánodo. Por otro lado, cuando la cantidad de cobertura del electrocatalizador es demasiado grande, el desprendimiento y la caída se hacen considerables, no se garantiza la vida del ánodo en respuesta a la cantidad de cobertura y se deteriora la eficiencia económica.

La vida de un ánodo en un procedimiento de electrólisis se evalúa mediante una prueba de conducción de corriente directa (usada como ánodo) y también como una prueba de conducción de corriente directa/inversa (usada como cátodo en el transporte de corriente inversa) y en la prueba de conducción de corriente directa/inversa se evalúa la durabilidad de un ánodo contra un fenómeno de catodización. Cuando la cantidad de cobertura del electrocatalizador aumenta paso a paso, la vida de un ánodo en la prueba de conducción de corriente directa se satura en una etapa relativamente pronto, pero la vida de un ánodo en la prueba de conducción de corriente directa/inversa se prolonga en respuesta a la cantidad de cobertura del electrocatalizador. A saber, uno de los significados de incrementar la cantidad de cobertura del electrocatalizador es la prolongación de la vida en la prueba de conducción de corriente directa/inversa y la mejora de la durabilidad frente a un fenómeno de catodización. No obstante, convencionalmente, incluso si la cantidad de cobertura del electrocatalizador aumenta, el desprendimiento o similar se convierte en considerable, por lo que hay poco significado para un incremento de la cantidad de cobertura. No obstante, cuando se usa una capa sinterizada porosa como capa base, una cantidad relativamente grande del electrocatalizador se pueden retener de forma estable y la vida del ánodo en la prueba de conducción de corriente directa/inversa puede prolongarse considerablemente. Este punto también es un efecto característico del ánodo insoluble de la presente invención.

55 Efecto de la invención

El ánodo insoluble de la presente invención, mediante una estructura de cobertura de sustancia activa cuando se forma una capa porosa que comprende un cuerpo sinterizado de un metal de válvula sobre la superficie de un sustrato metálico que comprende un metal de válvula y se forma una capa de electrocatalizador desde la superficie de la capa porosa a su interior, puede mantener la función de un ánodo de forma estable durante un tiempo prolongado y prolonga la vida de un ánodo considerablemente incluso si se usa, por ejemplo, en una parte en la que se produce un consumo importante. En concreto, dado que el ánodo insoluble de la presente invención puede retener una cantidad relativamente grande de un electrocatalizador de forma estable, puede mejorar considerablemente la característica de la duración y la durabilidad contra un fenómeno de catodización en la prueba de conducción de corriente directa/inversa. Adicionalmente, es posible exhibir un efecto que valga la cantidad del electrocatalizador usado, o más, el ánodo insoluble de la presente invención es excelente en términos de eficiencia

económica.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

5 En lo sucesivo en el presente documento se describirán realizaciones de la presente invención con referencia a las figuras. La Fig. 1 es una vista transversal esquemática de un ánodo insoluble que muestra una realización de la presente invención y la Fig. 2 muestra una vista transversal esquemática aumentada del mismo ánodo insoluble.

10 El ánodo insoluble de la presente invención se usa en la galvanoplastia de ambas superficies de una placa metálica, por ejemplo, y, preferentemente, se usa en concreto en los bordes laterales de ambos lados del ánodo para la galvanoplastia cuando se produce un fenómeno de catodización y sus proximidades.

15 El ánodo insoluble tiene una capa porosa 20 formada por un cuerpo sinterizado de un polvo de titanio esférico 21 sobre la superficie de un sustrato metálico 10 compuesto por una placa de titanio y sobre la superficie del mismo, tiene una capa de electrocatalizador 30. El polvo de titanio esférico 21 se produce mediante un procedimiento de atomización en gas, pero se puede producir mediante otro procedimiento. El diámetro medio de partícula del polvo de titanio esférico 21 es de 20 a 200 μm .

20 El polvo de titanio esférico 21 se sinteriza sin aplicación de presión sobre el sustrato metálico 10 en una atmósfera de vacío o una atmósfera de gas inerte para formar la capa porosa 20. La porosidad de la capa porosa formada de este modo 20 es de 30 a 50 %.

25 La capa de electrocatalizador 30 comprende, por ejemplo, un óxido mixto de iridio y tántalo, y se forma desde la superficie de la capa porosa 20 a su interior repitiendo el recubrimiento por cocción en el que un líquido que cubre el electrodo se sinteriza tras su aplicación. Más específicamente, este electrocatalizador cubre la superficie de la capa porosa 20, penetra en un poro 23 rodeado por el polvo de titanio esférico 21 y sobre cada polvo de titanio esférico 21 que compone la capa porosa 20.

30 El electrocatalizador que penetra en el poro 23 de la capa porosa 20 y con el que se cubre el polvo de titanio esférico 21 no se desprende y se cae fácilmente, y también está en gran cantidad. Por tanto, una vez que el electrocatalizador expuesto en la parte externa de la capa porosa 20 se desprende y se cae, se deja en el poro 23 de la capa porosa 20 para mantener una función del ánodo. El electrocatalizador expuesto en la parte externa de la capa porosa 20 apenas se desprende y se cae debido a un fuerte efecto de anclaje. De este modo, la duración de un ánodo se prolonga considerablemente aunque el ánodo se use en una parte en la que se produce un fenómeno de catodización de un ánodo.

35 La Fig. 3 es una vista transversal esquemática de un ánodo insoluble que muestra otra realización de la presente invención y la Fig. 4 muestra una vista transversal esquemática aumentada del mismo ánodo insoluble.

40 En el ánodo insoluble de la presente realización se forma una capa porosa 20 de un cuerpo sinterizado que comprende un polvo de titanio con forma irregular 22, tal como un polvo de titanio de hidrogenación/deshidrogenación. En este caso se requiere aplicación de presión tras la formación o sinterización, y esta aplicación de presión hace que la superficie sea plana.

45 Adicionalmente, la porosidad se ajusta a de 20 a 80 % mediante una fuerza de presurización y la temperatura de sinterización. Esta es la misma realización que la descrita anteriormente en cuanto a que la base de la capa porosa 20 es un sustrato anódico 10 compuesto por una placa de titanio y la capa de electrocatalizador 30 que comprende un óxido mixto de etidio y tántalo se forma desde la superficie de la capa porosa 20 a su interior.

Ejemplos

50 A continuación se explicarán pruebas comparativas entre Ejemplos de la presente invención y ejemplos convencionales, y los efectos de la presente invención se ponen de manifiesto.

55 Como sustrato anódico se preparó una placa de titanio con un espesor de 100 mm x 100 mm x 10 mm. Adicionalmente, para formar una capa porosa que comprende un cuerpo sinterizado se preparó un polvo de titanio esférico atomizado en gas (producto comercial) con un diámetro de partícula medio de 80 μm en un intervalo de diámetro de 45 a 150 μm .

60 Se disolvió polivinilbutiral como aglutinante en un disolvente orgánico, un polvo de titanio esférico y un plastificante se mezclaron con el mismo para producir una suspensión espesa. La suspensión espesa producida cubrió la superficie de la placa de titanio mediante un procedimiento con cuchilla de tipo rasqueta para formar una lámina verde de aproximadamente 0,5 mm de espesor. Después, la placa de titanio con la lámina verde se sometió a un tratamiento de desgrasado en una atmósfera de vacío a 500 °C durante 1 hora, después se sometió a tratamiento de sinterización a 1300 °C durante 1 hora para formar una capa sinterizada porosa de titanio de un espesor de 0,5 mm como capa base sobre la superficie de la placa de titanio. La porosidad de la capa sinterizada porosa de titanio es de 35 %.

La capa base del sustrato anódico obtenida de este modo se sometió a un tratamiento de grabado con ácido oxálico al 10 % (90 °C durante 60 minutos), después, un líquido que cubre el electrodo cuya composición se muestra en la Tabla 1 se preparó y se usó para recubrimiento. Después de recubrir, el sustrato anódico se sometió a un tratamiento de secado a 120 °C durante 10 minutos y se sinterizó en un horno eléctrico mantenido a 500 °C durante 20 minutos. Repitiendo esta operación a tiempos predeterminados se produjo un ánodo insoluble basado en titanio con óxido de iridio como electrocatalizador. La proporción en peso de la capa de electrocatalizador es Ir/Ta= 7/3.

[Tabla 1]

TaCl ₅	0,32 g
H ₂ IrCl ₆ 6H ₂ O	1,00 g
HCl al 35%	1,0 ml
n-CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	10,0 ml

Después, este electrodo se cortó en 10 X 45 X 10 (espesor) mm, la parte active del electrodo se eliminó dejando 10 X 10 mm de una parte de superficie del electrodo eficaz. La pieza de prueba del ánodo insoluble producida de este modo se sometió a una prueba de aceleración de la vida electrolítica (prueba de conducción de corriente directa). Las condiciones de la prueba adoptadas fueron las siguientes: 70 °C, pH 1,46, 100 g/l de la solución de Na₂SO₄ (ácido sulfúrico/ácido) como solución electrolítica y una placa de circonio como cátodo. Como condición de la corriente se adoptó una densidad de corriente de 300 A/dm² (constante). Se midió un tiempo hasta aumentar la tensión de la celda en 5 V en comparación con la del inicio de la electrólisis.

Además, el ánodo insoluble con las mismas especificaciones se sometió a una prueba de conducción de corriente directa/inversa. Las condiciones de la prueba adoptadas fueron las siguientes: 60 °C, pH 1,2, 100 g/l de la solución de Na₂SO₄ (ácido sulfúrico/ácido) como solución electrolítica y una placa de circonio como cátodo. Como condición de la corriente se aplicaron todas las corrientes positivas a una densidad de corriente de 200 A/dm² durante 10 minutos, una corriente inversa con una densidad de corriente de 5 A/dm² durante 10 minutos. Se midió un tiempo hasta aumentar la tensión de la celda en 5 V en comparación con la del inicio de la electrólisis.

Por comparación, la superficie de la placa de titanio anterior se sometió a un tratamiento de chorro con malla en la condición de una presión de 4 kg/cm² usando una malla de alúmina para el raspado. Después de someter la superficie de esta placa de titanio a un tratamiento de grabado con ácido oxálico se formó una capa de electrocatalizador del mismo modo que se ha descrito anteriormente, se realizó una prueba de aceleración de la vida electrolítica (prueba de conducción de corriente directa y prueba de conducción de corriente directa/inversa). Los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 2]

Clasificación	Especificaciones del ánodo			Vida del ánodo (día)	
	Sustrato	Tratamiento base	Cantidad de cobertura en términos de metal de iridio	Transporte de corriente positiva	Transporte de corriente positiva/inversa
Ejemplo convencional 1	Placa de Ti	Chorro	50 g/m ²	73	25
Ejemplo convencional 2	Placa de Ti	Chorro	100 g/m ²	113	87
Ejemplo 1	Placa de Ti	Capa porosa de Ti	50 g/m ²	241	180
Ejemplo 2	Placa de Ti	Capa porosa de Ti	100 g/m ²	450	325

Se expusieron dos tipos de la cantidad de cobertura de un electrocatalizador que comprende óxido de iridio y óxido de tántalo: Un nivel habitual (50 g/m² sobre la superficie completa del metal de iridio) y un recubrimiento espeso que considera una medida de los bordes laterales de un ánodo en el que se produce un fenómeno de catodización (100 g/m² sobre la totalidad de la superficie del electrodo como metal de iridio). En el caso de un ejemplo convencional, en el que se realizó un tratamiento de chorro como tratamiento base, cuando la cantidad de cobertura del electrocatalizador es un nivel habitual (50 g/m² como metal de iridio), la vida del ánodo es tan corta como de 73 días en la prueba de transporte de corriente positiva y la vida del ánodo es tan extremadamente corta como de 25 días menos que lo anterior en la prueba de transporte de corriente positiva/inversa. Dicho ánodo insoluble apenas se puede usar en una parte en el que se produce un fenómeno de catodización. Aumentando la cantidad de cobertura del electrocatalizador a 100 g/m² (en términos del metal iridio), la vida del ánodo se extiende en la prueba de transporte de corriente positiva/inversa, pero es de sólo 87 días. La vida del ánodo en la prueba de conducción de corriente directa sigue siendo 113 días, lo que no es muy diferente del caso en el que la cantidad de cobertura del

electrocatalizador es 50 g/m² (en términos del metal iridio).

5 En contraste con ello, en los ejemplos de la presente invención en los que se formó una capa base que comprende un cuerpo sinterizado poroso de un polvo de titanio esférico, incluso cuando la cantidad de cobertura del electrocatalizador está en un nivel habitual (50 g/m² como metal de iridio), la vida del ánodo alcanza los 241 días en la prueba de conducción de corriente directa y la vida del ánodo es tan larga como de 180 días en la prueba de de
10 conducción de corriente directa/inversa. Cuando se incrementa la cantidad de cobertura del electrocatalizador a 100 g/m² (en términos del metal iridio), la vida del ánodo se extiende en la prueba de conducción de corriente directa en respuesta al incremento de la cantidad del electrocatalizador, que alcanza los 450 días. La vida del ánodo en la
15 prueba de conducción de corriente directa/inversa también se extiende en respuesta al incremento de la cantidad del electrocatalizador, que alcanza los 325 días.

De este modo, la formación de una capa base que comprende un cuerpo sinterizado poroso de un polvo de titanio esférico es eficaz para la extensión de la vida del ánodo, por encima de todo, eficaz como contramedida contra el
15 consumo debido a un fenómeno de catodización.

Breve descripción de las figuras

20 La Fig. 1 es una vista transversal esquemática de un ánodo insoluble que muestra una realización de la presente invención.

La Fig. 2 muestra una vista transversal esquemática aumentada del mismo ánodo insoluble.

La Fig. 3 es una vista transversal esquemática de un ánodo insoluble que muestra otra realización de la presente invención.

25 La Fig. 4 muestra una vista transversal esquemática aumentada del mismo ánodo insoluble.

Descripción de los símbolos

- 10 Sustrato anódico
- 20 Capa porosa
- 30 21 Polvo de titanio esférico
- 22 Polvo de titanio de forma irregular
- 23 Poro
- 30 30 Capa electrocatalizador

35

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un ánodo insoluble en el que una capa porosa que comprende un cuerpo sinterizado de un polvo de metal de válvula esférico se forma sobre la superficie de un sustrato anódico que comprende un metal de válvula y se forma una capa de electrocatalizador desde la superficie de la capa porosa a su interior, en el que un diámetro medio de una partícula del polvo de metal de válvula esférico es de 20 a 200 μm , un espesor de capa de la capa porosa está entre 0,1 y 4,0 mm y una porosidad de la capa porosa está entre 20 a 80 % y en el que dicho metal de válvula es titanio, tántalo, circonio, niobio, tungsteno o una aleación de los mismos.
- 10 2. El ánodo insoluble de la reivindicación 1, en el que dicha capa de electrocatalizador comprende un óxido de platino o un metal del grupo del platino.
- 15 3. El ánodo insoluble de la reivindicación 1, en el que dicha capa de electrocatalizador comprende un óxido de platino o un metal del grupo del platino y un óxido de un metal de válvula.
- 20 4. El ánodo insoluble de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho espesor de capa de dicha capa porosa está entre 0,1 y 2,0 mm.
5. El ánodo insoluble de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la porosidad de dicha capa porosa está entre 30 y 50 %.
- 25 6. El ánodo insoluble de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polvo de metal de válvula esférico se produce mediante atomización de gas.
7. El uso del ánodo insoluble como se define en la reivindicación 1 para galvanoplastia de ambas superficies de una placa de metal.
- 30 8. El uso del ánodo insoluble como se define en la reivindicación 1 para galvanoplastia, en el que el ánodo insoluble se usa en los bordes laterales del ánodo en el que se produce un fenómeno de catodización y sus proximidades.

FIG 1

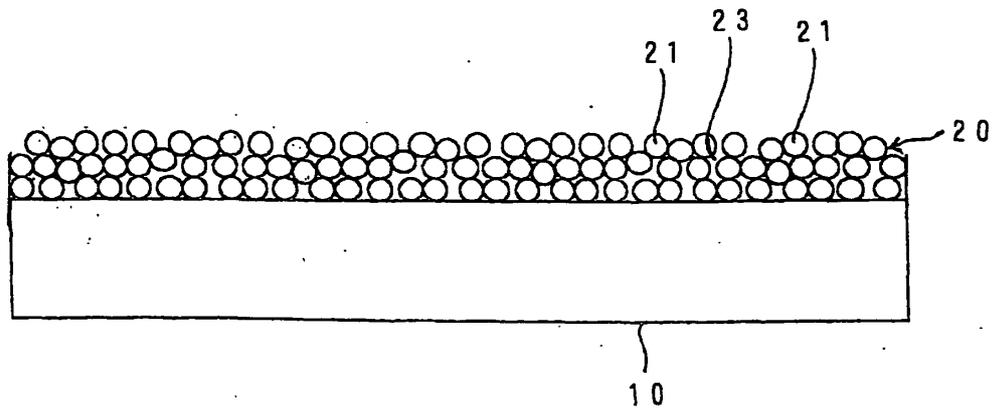


FIG 2

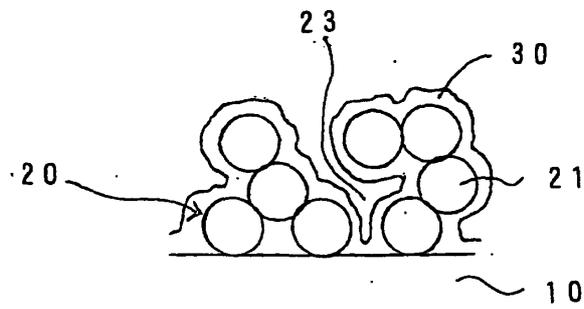


FIG 3

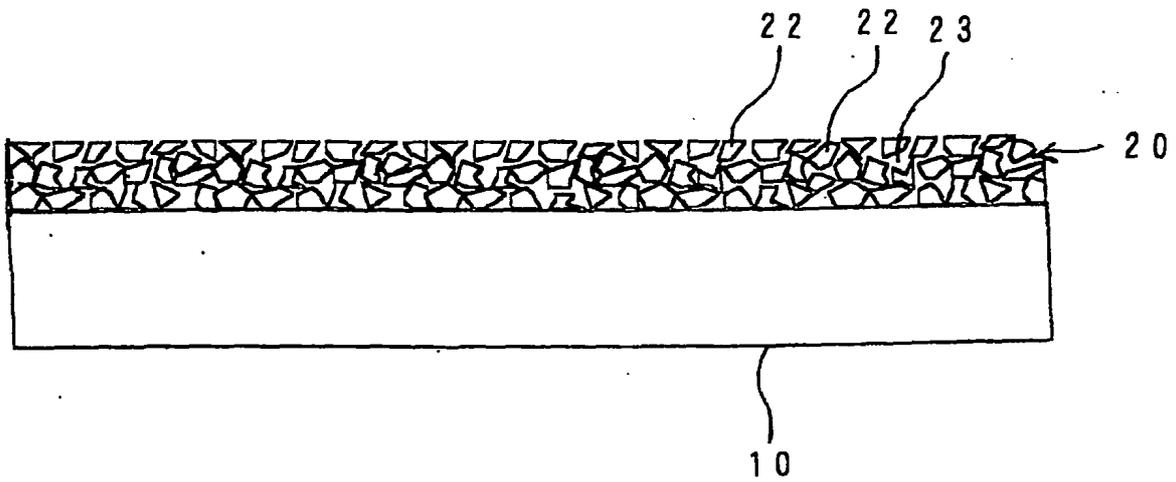


FIG 4

