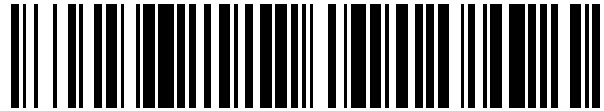


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 448 641**

51 Int. Cl.:

C25B 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2010 E 10739557 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013 EP 2459776**

54 Título: **Electrodo para desprendimiento de oxígeno en procesos electrolíticos industriales**

30 Prioridad:

28.07.2009 IT MI20091343

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.03.2014

73 Titular/es:

INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (100.0%)

**Via Bistolfi 35
20134 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**CALDERARA, ALICE;
ANTOZZI, ANTONIO, LORENZO y
JACOBO, RUBEN, ORNELAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 448 641 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 desprendimiento de oxígeno en procesos electrolíticos industriales

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un electrodo adecuado para operar como ánodo en células electroquímicas, por ejemplo como ánodo de desprendimiento de oxígeno en células electrolíticas para procesos electrometalúrgicos.

Antecedentes a la invención

10 La invención se refiere a un electrodo adecuado para su uso en procesos electroquímicos industriales, por ejemplo, en aplicaciones electrolíticas que implican una reacción anódica de desprendimiento de oxígeno. Los ánodos que desprenden oxígeno se usan ampliamente en diversas aplicaciones electroquímicas, muchas de las cuales entran dentro del dominio de la electrometalurgia y cubren un amplio intervalo de términos de densidad de corriente aplicada, que puede ser muy baja (por ejemplo, unos pocos cientos de A/m^2 , como en los procesos de electrodeposición) pero también muy alta (por ejemplo revestimiento rápido, en el que se pueden exceder $10 \text{ kA}/m^2$ con respecto a la superficie anódica); otro campo de aplicación para ánodos que desprenden oxígeno se da en la protección catódica de corriente impresa. Los electrodos adecuados para el desprendimiento de oxígeno anódico se pueden obtener partiendo de sustratos metálicos de válvula, por ejemplo titanio y aleaciones del mismo, revestidos con composiciones catalíticas basadas en metales de transición o aleaciones de los mismos, caracterizadas por su capacidad para disminuir la sobretensión anódica de descarga de oxígeno, demasiado alta para permitir llevarla a cabo en procesos industriales en ausencia de sistemas catalíticos. Una composición adecuada para catalizar el desprendimiento de oxígeno anódico consiste, por ejemplo, en una mezcla de óxidos de iridio y tantalio, en la que el iridio constituye la especie catalíticamente activa y el tantalio favorece la formación de un revestimiento compacto, capaz de proteger el sustrato metálico de válvula de los fenómenos de corrosión especialmente cuando se opera con electrolitos agresivos. Una formulación de ánodo adecuada para el desprendimiento de oxígeno anódico en numerosos procesos electroquímicos industriales comprende un sustrato de titanio y un revestimiento catalítico que consiste en óxidos de iridio y tantalio con una composición molar con respecto a los metales de un 65 % de Ir y un 35 % de Ta. En algunos casos, para ejemplos que tienen que ser capaces de operar con electrolitos muy ácidos o de otro modo agresivos, puede ser ventajoso interponer una interfase protectora entre el sustrato de titanio y el revestimiento catalítico, por ejemplo, que consiste en óxidos de titanio y tantalio con una composición molar con respecto a los metales de un 80 % de Ti y un 20 % de Ta. Este tipo de electrodo se puede preparar de varias maneras, por ejemplo, mediante descomposición térmica a alta temperatura, por ejemplo de 400 a 600 °C, de una solución precursora. Un electrodo con la composición especificada anteriormente puede cubrir las necesidades de numerosas aplicaciones industriales, tanto para densidades de corriente bajas como altas, con vidas operativas razonables. No obstante, la economía de algunos procesos productivos, especialmente en el dominio metalúrgico (por ejemplo, deposición de cobre en procesos galvánicos para la fabricación de circuitos impresos o láminas delgadas de cobre), requiere que los electrodos tengan una duración cada vez mayor, frente a un potencial de desprendimiento de oxígeno adecuadamente reducido y también con una elevada densidad de corriente: el potencial de desprendimiento de oxígeno es de hecho uno de los factores principales para determinar la tensión operativa del proceso y por lo tanto el consumo de energía global. Además, la vida operativa de los ánodos basados en metales nobles o en los óxidos de los mismos en sustratos metálicos de válvula se reduce considerablemente en presencia de contaminantes particularmente agresivos, capaces de establecer fenómenos acelerados de corrosión o de la obstrucción de la superficie anódica. Un ejemplo del primer tipo se produce con iones fluoruro, que determinan un ataque específico a los metales de válvula tales como titanio desactivando los electrodos con mucha rapidez; en algunos ambientes industriales, se tienen que afrontar costes considerables para reducir la concentración de fluoruro hasta niveles extremadamente bajos, dado que tan sólo un contenido de fluoruro mayor de 0,2 partes por millón (ppm) puede ser capaz de mostrar efectos perceptibles en la duración de los ánodos. Un ejemplo del último tipo se da por el contrario con iones manganeso, presentes en diversos electrolitos industriales en una cantidad habitual de 2-30 g/l, que comenzando desde concentraciones tan bajas como 1 g/l tienen la tendencia de revestir una película en la superficie del ánodo con una capa de MnO_2 responsable de inhibir su actividad catalítica y dificultar su retirada sin causar daños.

50 Se desvelan electrodos para el desprendimiento de oxígeno en los documentos de Patente US6103093 y GB2239260.

Por lo tanto, se ha hecho evidente la necesidad de proporcionar ánodos para desprendimiento de oxígeno caracterizados por vidas operativas mayores incluso en condiciones de proceso particularmente críticas, tales como una alta densidad de corriente o en presencia de electrolitos particularmente agresivos, por ejemplo debido a la presencia de especies contaminantes.

55

Sumario de la invención

Se exponen diversos aspectos de la invención en las reivindicaciones anexas.

- En una realización, la presente invención se refiere a un electrodo adecuado para operar como ánodo en procesos electrolíticos, que comprende un sustrato de titanio u otro metal de válvula y un revestimiento catalítico que consiste en una o más capas, cuya capa más exterior, adecuada para trabajar en contacto con el electrolito, consiste en óxidos de iridio, tantalio y titanio con una composición molar con respecto a los metales de un 76-84 % de Ir, un 15-23 % de Ta, y un 0,2-1,3 % de Ti. Los inventores observaron sorprendentemente que la adición de pequeñas cantidades de titanio a una composición catalítica muy rica en iridio tienen la capacidad de aumentar la duración del electrodo usado para desprendimiento de oxígeno anódico de forma considerable, mejorando también su tolerancia a la presencia de especies contaminantes. En una realización, el revestimiento catalítico que consiste en capas múltiples comprende una capa interna que consiste en óxidos de iridio y tantalio con una composición molar con respecto a los metales de un 60-70 % de Ir y un 30-40 % de Ta, y una capa externa que consiste en óxidos de iridio, tantalio y titanio con una composición molar con respecto a los metales de un 76-84 % de Ir, un 15-23 % Ta, y un 0,2-1,3 % de Ti. Esto puede tener la ventaja de una mejor distribución del iridio, el componente más caro del electrodo con diferencia, de modo que se maximiza su eficacia para una carga global determinada. La carga global óptima de iridio en el revestimiento catalítico depende del tipo específico de aplicación a la que está destinada el electrodo y de la vida operativa mínima requerida para el ánodo en tal aplicación: en una realización, la carga específica global de iridio en el revestimiento catalítico es de 20 a 50 g/m², opcionalmente subdividida en una capa interna que contiene de un 15 a un 25 % de la carga total y una capa externa que contiene el resto.
- En una realización, se interpone una interfase protectora, por ejemplo basada en óxidos de titanio y/o tantalio, entre el sustrato y la capa catalítica. En una realización, la interfase consiste en una mezcla de óxidos de titanio y tantalio con una composición de un 75-85 % de Ti, y un 15-25 % de Ta con respecto a los metales. En otra realización, la interfase protectora consiste en óxido de titanio formado mediante un proceso de oxidación térmica del sustrato de titanio. Estas realizaciones pueden presentar la ventaja de proporcionar el sustrato en una forma adecuada para la protección frente al ataque corrosivo de electrolitos sin aumentar excesivamente el coste del electrodo. No obstante, un experto en la materia será capaz de identificar otros tipos de interfase protectora, tal como óxidos de titanio y/o tantalio aplicados mediante pulverización a la llama o por plasma, de forma galvánica o por medio de diferentes técnicas de deposición química o física de vapor, opcionalmente al vacío (CVD, PVD, IBAD, bombardeo catódico) de acuerdo con los requisitos específicos.
- Alguno de los resultados más significativos obtenidos por los inventores se presentan en los siguientes ejemplos, que no se pretende que sean una limitación del alcance de la invención.

EJEMPLO 1

Una lámina de titanio de calidad 1 de 200 x 200 x 3 mm de tamaño se desengrasó y se sometió en primer lugar a delustrado con granalla de fundición hasta obtener un valor de rugosidad superficial R_z de 70 a 100 μm, y a continuación se grabó en HCl al 20 % en peso a una temperatura de 90-100 °C durante 20 minutos.

Después de secarse, se aplicó a la lámina una capa protectora basada en óxidos de titanio y tantalio con una proporción en peso de 80:20, con una carga global de 0,6 g/m² con respecto a los metales (equivalente a 0,87 g/m² con respecto a los óxidos). La aplicación de la capa protectora se llevó a cabo por pintado de tres capas de revestimiento de una solución precursora - obtenida por adición de una solución acuosa de TaCl₅, acidificada con HCl, a una solución acuosa de TiCl₄ - y posterior descomposición térmica a 500 °C.

A continuación se aplicó un revestimiento catalítico basado en óxidos de iridio, tantalio y titanio con una proporción en peso de 78:20:2 (correspondiente a una proporción molar de aproximadamente 80,1:19,4:0,5) sobre la capa protectora, con una carga global de iridio de 45 g/m². La aplicación del revestimiento catalítico se llevó a cabo por pintado de 22 capas de revestimiento de una solución precursora - obtenida por adición de una solución acuosa de TaCl₅, acidificada con HCl, a una solución acuosa de TiCl₄, y a continuación de H₂IrCl₆ hasta alcanzar una concentración de Ir de 195 g/l - y posterior descomposición térmica a 480 °C.

Se cortaron tres muestras de 10 cm² de superficie del electrodo obtenido de este modo y se sometieron a un ensayo de vida acelerada con desprendimiento de oxígeno anódico, midiendo el tiempo de desactivación (definido como el tiempo de operación requerido para observar una disminución de potencial de 1 V) en H₂SO₄ a 150 g/l, a una temperatura de 60 °C y a una densidad de corriente de 30 kA/m².

El tiempo de desactivación medio para las tres muestras fue de 5245 horas.

Se sometió una serie similar de tres muestras al mismo ensayo en presencia de 1 mg/l y 5 mg/l de ion fluoruro: después de tal ensayo, se detectó un tiempo de desactivación medio de 3715 y 980 horas, respectivamente.

Se sometió una serie similar de tres muestras al ensayo en presencia de 20 g/l de iones de manganeso: después de tal ensayo, se detectó un tiempo de desactivación medio de 3900 horas.

EJEMPLO 2

5 Una lámina de titanio de calidad 1 de 200 x 200 x 3 mm de tamaño se desengrasó y se sometió en primer lugar a delustrado con granalla de fundición hasta obtener un valor de rugosidad superficial R_z de 70 a 100 μm , y a continuación se grabó en HCl al 20 % en peso a una temperatura de 90-100 °C durante 20 minutos.

10 Después de secarse, se aplicó a la lámina una capa protectora basada en óxidos de titanio y tantalio con una proporción en peso de 80:20, con una carga global de 0,6 g/m^2 con respecto a los metales (equivalente a 0,87 g/m^2 con respecto a los óxidos). La aplicación de la capa protectora se llevó a cabo por pintado de tres revestimientos de una solución precursora - obtenida por adición de una solución acuosa de TaCl_5 , acidificada con HCl, a una solución acuosa de TiCl_4 - y posterior descomposición térmica a 500 °C.

15 A continuación se aplicó un revestimiento catalítico que consistió en dos capas distintas sobre la capa protectora: una primera capa (interna) basada en óxidos de iridio y tantalio con una proporción en peso de 65:35 (equivalente a una proporción molar de aproximadamente 66,3:36,7), con una carga global de iridio de 10 g/m^2 , y una segunda capa (externa) basada en óxidos de iridio, tantalio y titanio, con una proporción en peso de 78:20:2 (correspondiente a una proporción molar de aproximadamente 80,1:19,4:0,5), con una carga global de iridio de 35 g/m^2 .

La aplicación de la capa catalítica interna se llevó a cabo por pintado de 8 capas de revestimiento de una solución precursora - obtenida por adición de H_2IrCl_6 a una solución acuosa de TaCl_5 , hasta alcanzar una concentración de Ir de 76 g/l - y posterior descomposición térmica a 520 °C.

20 La aplicación de la capa catalítica externa se llevó a cabo por pintado de 14 capas de revestimiento de una solución precursora - obtenida por adición de una solución acuosa de TaCl_5 , acidificada con HCl, a una solución acuosa de TiCl_4 , y a continuación de H_2IrCl_6 hasta alcanzar una concentración de Ir de 195 g/l - y posterior descomposición térmica a 480 °C.

25 Se cortaron tres muestras de 10 cm^2 de superficie del electrodo obtenido de este modo y se sometieron a un ensayo de vida acelerada con desprendimiento de oxígeno anódico, midiendo el tiempo de desactivación (definido como el tiempo de operación requerido para observar una disminución de potencial de 1 V) en H_2SO_4 a 150 g/l, a una temperatura de 60 °C y a una densidad de corriente de 30 kA/m^2 .

El tiempo de desactivación medio para las tres muestras fue de 6270 horas.

30 Se sometió una serie similar de tres muestras al mismo ensayo en presencia de 1 mg/l y 5 mg/l de ion fluoruro: después de tal ensayo, se detectó un tiempo de desactivación medio de 4080 y 1360 horas, respectivamente.

Se sometió una serie similar de tres muestras al ensayo en presencia de 20 g/l de iones de manganeso: después de tal ensayo, se detectó un tiempo de desactivación medio de 4420 horas.

EJEMPLO 3

35 Una lámina de titanio de calidad 1 de 200 x 200 x 3 mm de tamaño se desengrasó y se sometió en primer lugar a delustrado con granalla de fundición hasta obtener un valor de rugosidad superficial R_z de 70 a 100 μm , y a continuación se grabó en HCl al 20 % en peso a una temperatura de 90-100 °C durante 20 minutos.

Después de secarse, la lámina se sometió a un tratamiento térmico a 650 °C durante 3 horas en presencia de aire, obteniendo el crecimiento de una capa protectora de óxido de titanio.

40 A continuación se aplicó un revestimiento catalítico basado en óxidos de iridio, tantalio y titanio con una proporción en peso de 80:15:5 (correspondiente a una proporción molar de aproximadamente 83,9:14,8:1,3) sobre la capa protectora, con una carga global de iridio de 45 g/m^2 . La aplicación del revestimiento catalítico se llevó a cabo por pintado de 20 capas de revestimiento de una solución precursora - obtenida por adición de una solución acuosa de TaCl_5 , acidificada con HCl, a una solución acuosa de TiCl_4 , y a continuación de H_2IrCl_6 hasta alcanzar una concentración de Ir de 195 g/l - y posterior descomposición térmica a 480 °C.

45 Se cortaron tres muestras de 10 cm^2 de superficie del electrodo obtenido de este modo y se sometieron a un ensayo de vida acelerada con desprendimiento de oxígeno anódico, midiendo el tiempo de desactivación (definido como el tiempo de operación requerido para observar una disminución de potencial de 1 V) en H_2SO_4 a 150 g/l, a una temperatura de 60 °C y a una densidad de corriente de 30 kA/m^2 .

El tiempo de desactivación medio para las tres muestras fue de 4980 horas.

Se sometió una serie similar de tres muestras al mismo ensayo en presencia de 1 mg/l y 5 mg/l de ion fluoruro: después de tal ensayo, se detectó un tiempo de desactivación medio de 3630 y 920 horas, respectivamente.

5 Se sometió una serie similar de tres muestras al ensayo en presencia de 20 g/l de iones de manganeso: después de tal ensayo, se detectó un tiempo de desactivación medio de 2100 horas.

EJEMPLO 4

Una lámina de titanio de calidad 1 de 200 x 200 x 3 mm de tamaño se desengrasó y se sometió a la deposición de una capa protectora de óxidos de titanio y tantalio con una proporción en peso de 70:30, con un espesor de aproximadamente 25 μm , mediante pulverización por plasma.

10 A continuación se aplicó un revestimiento catalítico basado en óxidos de iridio, tantalio y titanio con una proporción en peso de 75:24:1 (correspondiente a una proporción molar de aproximadamente 76,6:23,1:0,3) sobre la capa protectora, con una carga global de iridio de 20 g/m^2 . La aplicación del revestimiento catalítico se llevó a cabo por pintado de 15 capas de revestimiento de una solución precursora - obtenida por adición de una solución acuosa de TaCl_5 , acidificada con HCl, a una solución acuosa de TiCl_4 , y a continuación de H_2IrCl_6 hasta alcanzar una
15 concentración de Ir de 195 g/l - y posterior descomposición térmica a 480 °C.

Se cortaron tres muestras de 10 cm^2 de superficie del electrodo obtenido de este modo y se sometieron a un ensayo de vida acelerada con desprendimiento de oxígeno anódico, midiendo el tiempo de desactivación (definido como el tiempo de operación requerido para observar una disminución de potencial de 1 V) en H_2SO_4 a 150 g/l, a una temperatura de 60 °C y a una densidad de corriente de 30 kA/m^2 .

20 El tiempo de desactivación medio para las tres muestras fue de 3600 horas.
Se sometió una serie similar de tres muestras al mismo ensayo en presencia de 1 mg/l y 5 mg/l de ion fluoruro: después de tal ensayo, se detectó un tiempo de desactivación medio de 870 y 120 horas, respectivamente.

Se sometió una serie similar de tres muestras al ensayo en presencia de 20 g/l de iones de manganeso: después de tal ensayo, se detectó un tiempo de desactivación medio de 2460 horas.

25 CONTRAEJEMPLO 1

Una lámina de titanio de calidad 1 de 200 x 200 x 3 mm de tamaño se desengrasó y se sometió en primer lugar a delustrado con granalla de fundición hasta obtener un valor de rugosidad superficial R_z de 70 a 100 μm , y a continuación se grabó en HCl al 20 % en peso a una temperatura de 90-100 °C durante 20 minutos.

30 Después de secarse, se aplicó a la lámina una capa protectora basada en óxidos de titanio y tantalio con una proporción en peso de 80:20, con una carga global de 0,6 g/m^2 con respecto a los metales (equivalente a 0,87 g/m^2 con respecto a los óxidos). La aplicación de la capa protectora se llevó a cabo por pintado de tres revestimientos de una solución precursora - obtenida por adición de una solución acuosa de TaCl_5 , acidificada con HCl, a una solución acuosa de TiCl_4 - y posterior descomposición térmica a 500 °C.

35 A continuación se aplicó un revestimiento catalítico basado en óxidos de iridio y tantalio con una proporción en peso de 65:35 sobre la capa protectora, con una carga global de iridio de 45 g/m^2 . La aplicación del revestimiento catalítico se llevó a cabo por pintado de 29 capas de revestimiento de una solución precursora - obtenida por adición de H_2IrCl_6 a una solución acuosa de TaCl_5 hasta alcanzar una concentración de Ir de 76 g/l - y posterior descomposición térmica a 520 °C.

40 Se cortaron tres muestras de 10 cm^2 de superficie del electrodo obtenido de este modo y se sometieron a un ensayo de vida acelerada con desprendimiento de oxígeno anódico, midiendo el tiempo de desactivación (definido como el tiempo de operación requerido para observar una disminución de potencial de 1 V) en H_2SO_4 a 150 g/l, a una temperatura de 60 °C y a una densidad de corriente de 30 kA/m^2 .

El tiempo de desactivación medio para las tres muestras fue de 2800 horas.

45 Se sometió una serie similar de tres muestras al mismo ensayo en presencia de 1 mg/l de ion fluoruro: para las tres muestras, se detectó un tiempo de desactivación menor de 100 horas.

Se sometió una serie similar de tres muestras al ensayo en presencia de 20 g/l de iones de manganeso: después de tal ensayo, se detectó un tiempo de desactivación medio de 1550 horas.

CONTRAEJEMPLO 2

Una lámina de titanio de calidad 1 de 200 x 200 x 3 mm de tamaño se desengrasó y se sometió en primer lugar a delustrado con granalla de fundición hasta obtener un valor de rugosidad superficial R_z de 70 a 100 μm , y a continuación se grabó en HCl al 20 % en peso a una temperatura de 90-100 °C durante 20 minutos.

- 5 Después de secarse, se aplicó a la lámina una capa protectora basada en óxidos de titanio y tantalio con una proporción en peso de 80:20, con una carga global de 0,6 g/m^2 con respecto a los metales (equivalente a 0,87 g/m^2 con respecto a los óxidos). La aplicación de la capa protectora se llevó a cabo por pintado de tres revestimientos de una solución precursora - obtenida por adición de una solución acuosa de TaCl_5 , acidificada con HCl, a una solución acuosa de TiCl_4 - y posterior descomposición térmica a 500 °C.
- 10 A continuación se aplicó un revestimiento catalítico basado en óxidos de iridio y tantalio con una proporción en peso de 80:20 sobre la capa protectora, con una carga global de iridio de 45 g/m^2 . La aplicación del revestimiento catalítico se llevó a cabo por pintado de 30 capas de revestimiento de una solución precursora - obtenida por adición de H_2IrCl_6 a una solución acuosa TaCl_5 hasta alcanzar una concentración de Ir de 76 g/l - y posterior descomposición térmica a 520 °C.
- 15 Se cortaron tres muestras de 10 cm^2 de superficie del electrodo obtenido de este modo y se sometieron a un ensayo de vida acelerada con desprendimiento de oxígeno anódico, midiendo el tiempo de desactivación (definido como el tiempo de operación requerido para observar una disminución de potencial de 1 V) en H_2SO_4 a 150 g/l , a una temperatura de 60 °C y a una densidad de corriente de 30 kA/m^2 .

El tiempo de desactivación medio para las tres muestras fue de 2940 horas.

- 20 Se sometió una serie similar de tres muestras al mismo ensayo en presencia de 1 mg/l de ion fluoruro: para las tres muestras, se detectó un tiempo de desactivación menor de 100 horas.

Se sometió una serie similar de tres muestras al ensayo en presencia de 20 g/l de iones de manganeso: después de tal ensayo, se detectó un tiempo de desactivación medio de 1020 horas.

CONTRAEJEMPLO 3

- 25 Una lámina de titanio de calidad 1 de 200 x 200 x 3 mm de tamaño se desengrasó y se sometió en primer lugar a delustrado con granalla de fundición hasta obtener un valor de rugosidad superficial R_z de 70 a 100 μm , y a continuación se grabó en HCl al 20 % en peso a una temperatura de 90-100 °C durante 20 minutos.

- 30 Después de secarse, se aplicó a la lámina una capa protectora basada en óxidos de titanio y tantalio con una proporción en peso de 80:20, con una carga global de 0,6 g/m^2 con respecto a los metales (equivalente a 0,87 g/m^2 con respecto a los óxidos). La aplicación de la capa protectora se llevó a cabo por pintado de tres revestimientos de una solución precursora - obtenida por adición de una solución acuosa de TaCl_5 , acidificada con HCl, a una solución acuosa de TiCl_4 - y posterior descomposición térmica a 500 °C.

- 35 A continuación se aplicó un revestimiento catalítico basado en óxidos de iridio, tantalio y titanio con una proporción en peso de 63:35:2 sobre la capa protectora, con una carga global de iridio de 45 g/m^2 . La aplicación del revestimiento catalítico se llevó a cabo por pintado de 29 capas de revestimiento de una solución precursora - obtenida por adición de una solución acuosa de TaCl_5 , acidificada con HCl, a una solución acuosa de TiCl_4 , y a continuación de H_2IrCl_6 hasta alcanzar una concentración de Ir de 76 g/l - y posterior descomposición térmica a 520 °C.

- 40 Se cortaron tres muestras de 10 cm^2 de superficie del electrodo obtenido de este modo y se sometieron a un ensayo de vida acelerada con desprendimiento de oxígeno anódico, midiendo el tiempo de desactivación (definido como el tiempo de operación requerido para observar una disminución de potencial de 1 V) en H_2SO_4 a 150 g/l , a una temperatura de 60 °C y a una densidad de corriente de 30 kA/m^2 .

El tiempo de desactivación medio para las tres muestras fue de 2170 horas.

- 45 Se sometió una serie similar de tres muestras al mismo ensayo en presencia de 1 mg/l de ion fluoruro: para las tres muestras, se detectó un tiempo de desactivación menor de 100 horas.

Se sometió una serie similar de tres muestras al ensayo en presencia de 20 g/l de iones de manganeso: después de tal ensayo, se detectó un tiempo de desactivación medio de 940 horas.

No se pretende que la descripción previa limite la invención, que se puede usar de acuerdo con diferentes realizaciones sin desviarse del ámbito de las mismas, cuyo alcance se define inequívocamente mediante las reivindicaciones anexas.

5 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de la presente solicitud, el término "comprende" y las variaciones del mismo tales como "comprendiendo" y "que comprende" no pretenden excluir la presencia de otros elementos o aditivos.

La discusión de documentos, actos, materiales, dispositivos, artículos y similares se incluye en la presente memoria descriptiva únicamente con el fin de proporcionar un contexto para la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo para desprendimiento de oxígeno en procesos electroquímicos que comprende un sustrato metálico de válvula y un revestimiento catalítico que comprende una capa exterior de óxidos de iridio, tantalio y titanio con una composición molar de un 76-84 % de Ir, un 15-23 % de Ta, y un 0,2-1,3 % de Ti con respecto a los metales.
- 5 2. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 1 en el que dicho revestimiento catalítico comprende una capa interior de óxidos de iridio y tantalio con una composición molar de un 60-70 % de Ir, y un 30-40 % de Ta con respecto a los metales.
3. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en el que dicho revestimiento catalítico tiene una carga específica de iridio de 20 a 50 g/m².
- 10 4. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 2 o 3 en el que la carga específica de iridio de dicha capa interior corresponde a un 15-25 % de de la carga específica global de iridio de dicho revestimiento catalítico.
5. El electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que comprende una capa de protección intermedia basada en óxidos de titanio o tantalio interpuesta entre dicho sustrato y dicho revestimiento catalítico.
- 15 6. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 5 en el que dicha capa de protección intermedia consiste en una mezcla de óxidos de titanio y tantalio con una composición molar de un 75-85 % de Ti, y un 15-25 % de Ta con respecto a los metales.
7. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 5 en el que dicho metal de válvula del sustrato es titanio y dicha capa de protección intermedia consiste en óxido de titanio formado por oxidación térmica del sustrato.
- 20 8. Método para la fabricación del electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende la formación de dicha capa exterior por aplicación y posterior descomposición térmica de una solución que contiene un precursor de iridio de concentración mayor que 180 gramos de iridio por litro.
9. Método para la fabricación del electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7 que comprende la formación de dicha capa interior por aplicación y posterior descomposición térmica de una solución que contiene un precursor de iridio de concentración comprendida entre 70 y 80 gramos de iridio por litro.
- 25 10. Método para la fabricación del electrodo de acuerdo con la reivindicación 5 que comprende la formación de dicha capa de protección intermedia por medio de una técnica seleccionada entre el grupo que consiste en pulverización a la llama o por plasma, deposición galvánica y deposición química o física de vapor, opcionalmente al vacío.
11. El método de acuerdo con la reivindicación 8 o 9 en el que dicho precursor de iridio es H₂IrCl₆.
- 30 12. Proceso electroquímico industrial que comprende oxígeno desprendido anódicamente de un baño electrolítico en un electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12 en el que dicho baño electrolítico contiene al menos 0,2 ppm de iones fluoruro.
14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 12 o 13 en el que dicho baño electrolítico contiene al menos 1 g/l de iones de manganeso.