(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 558 179**

(51) Int. CI.:

C25D 3/02 (2006.01)
C25B 11/04 (2006.01)
C25C 7/02 (2006.01)
C25D 17/10 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2012 E 12731378 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2015 EP 2723918**

(54) Título: **Ánodo de evolución de oxígeno**

(30) Prioridad:

22.06.2011 IT MI20111132

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.02.2016

(73) Titular/es:

INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (100.0%)
Via Bistolfi 35
20134 Milano, IT

(72) Inventor/es:

TIMPANO, FABIO y
CALDERARA, ALICE

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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

Ánodo de evolución de oxígeno

Campo de la invención

La invención se refiere a un electrodo para procesos electrolíticos, en particular, a un ánodo apropiado para la evolución del oxígeno en un proceso electrolítico industrial y a un método de fabricación de los mismos.

Antecedentes de la invención

La invención se refiere a un electrodo para procesos electrolíticos, en particular, a un ánodo apropiado para la evolución del oxígeno en un proceso electrolítico industrial. Los ánodos para la evolución del oxígeno son ampliamente utilizados en diversas aplicaciones de electrólisis, varios de los cuales caen en el dominio de electrodeposición catódica de metal (electrometalurgia) y cubre un amplio rango en términos de densidad de corriente aplicada, que puede ser muy reducida (por ejemplo, unos pocos cientos A/m^2, como en los procesos de electrodeposición de metal) o muy alta (por ejemplo, en algunas aplicaciones de electrodeposición galvánica, en la cual se pueden exceder 10 kA/m^2, hace referencia a la superficie anódica); Otro campo de aplicación de ánodos para la evolución de oxígeno está dado por la protección catódica con corriente impresa. En el campo electrometalúrgico, con especial referencia a la extracción electrolítica de metal, el uso de ánodos a base de plomo es tradicionalmente generalizada y aun así apropiado para algunas aplicaciones, aunque presenta una sobrepotencial evolución más alta de oxígeno además conlleva el riesgo conocido para el medio ambiente y la salud humana asociados a la utilización de tal material. Más recientemente, en especial para aplicaciones de alta densidad de corriente que tienen una mayor ventaja de ahorro de energía asociado con un potencial de evolución de oxígeno disminuido, se introdujeron en el mercado electrodos de evolución de oxígeno obtenidos a partir de sustratos de metales válvula, por ejemplo, titanio y aleaciones de los mismos, recubiertos con composiciones catalíticas basadas en metales u óxidos de los mismos. Una composición típica apropiada para catalizar la reacción anódica de evolución de oxígeno consiste, por ejemplo, de una mezcla de óxidos de iridio y de tantalio, en donde el iridio constituye la especie catalíticamente activa y el tantalio favorece la formación de un recubrimiento compacto, capaz de proteger el sustrato de metal válvula de fenómenos de corrosión, especialmente cuando se opera con electrolitos agresivos.

Un electrodo con la composición especificada es capaz de soportar las necesidades de varias aplicaciones industriales, tanto a baja como alta densidad de corriente, con vida útil operativa razonable. La economía de algunos procesos de fabricación, especialmente en el campo metalúrgico (por ejemplo, extracción electrolítica de estaño o cobre), sin embargo, requiere de electrodos que tienen una actividad catalítica mejorada adicionalmente, en otras palabras un potencial de evolución de oxígeno aún más reducido, con el fin de hacer su coste competitivo en comparación con los electrodos tradicionales de plomo más barato de fabricar, al tiempo que conserva un nivel muy alto de vida útil operativa.

Un recubrimiento catalítico particularmente activo para la evolución de oxígeno es obtenible a partir de una mezcla de óxidos de estaño y de iridio, depositado sobre un sustrato de metal válvula por descomposición térmica de precursores a una temperatura suficientemente reducida (por ejemplo, no superior a 450 ºC en comparación con el 480-530 ºC requerido para la obtención de la deposición por descomposición térmica de precursores de iridio y óxido de tantalio con el mismo método). Este tipo de recubrimiento sin embargo presenta una vida útil operativa insuficiente con respecto a las necesidades de aplicaciones electrometalúrgicas comunes.

También debe tenerse en cuenta que la vida útil operativa de los ánodos basados en metal u óxidos de metal sobre sustratos de metal válvula se reduce en gran medida ante la presencia de contaminantes especialmente agresivos, capaces de establecer fenómenos acelerados de corrosión o incrustaciones de depósito de la superficie del ánodo. Un ejemplo, del primer tipo está dado por iones fluoruro, que determinan un ataque específico sobre los metales válvula tales como titanio, la desactivación de electrodos en tiempos muy rápidos; en algunos entornos industriales, costos notables son asumidos para disminuir la concentración de fluoruro a niveles extremadamente bajos, ya que un contenido de ion fluoruro superior a 0.2 partes por millón (ppm) en sí podría mostrar efectos sensibles sobre la duración de ánodos. Un ejemplo, de este último tipo se da en el otro lado por los iones de manganeso - presentes en un número de electrolitos en cantidades industriales típicas de 2-30 g/l - que a partir de concentraciones tan bajas como 1 g/l tienen la tendencia a filmar la superficie anódica con una capa MnO_2 capaz de proteger la actividad catalítica de la misma y es difícil de quitar sin inducir daños.

Los ánodos obtenidos a partir de sustratos de metales válvula, tales como titanio y aleaciones de los mismos recubiertos con mezclas de óxidos de iridio y de tantalio o de iridio y estaño normalmente presentan una tolerancia limitada a la presencia de iones de manganeso o fluoruro.

Así, se ha evidenciado la necesidad de ánodos evolucionados de oxígeno caracterizados por un sobrepotencial de oxígeno muy reducido junto con vida útil operativa equivalente o superior a la de los electrodos de la técnica anterior, incluso en condiciones de proceso particularmente críticos, tales como una alta densidad de corriente o la presencia de electrolitos especialmente agresivos, por ejemplo, debido a la presencia de especies contaminantes.

WO03/100135 revela un ánodo de la evolución del oxígeno hecha de un sustrato de titanio, una capa intermedia de óxido de tantalio y óxido de titanio, y una capa electrocatalítica comprende óxidos de iridio, estaño y antimonio; siendo la relación molar Ir: (Ir + Sn) igual a 0.013 y siendo la relación molar Sb: (Sb + Ir + Sn) igual a 0.045. US2008/0116064 revela un electrodo de evolución de oxígeno que tiene un sustrato de titanio, una capa intermedia que comprende óxidos de iridio, estaño y antimonio, siendo la relación molar Ir: (Ir + Sn) 0.42 y siendo la relación molar Sb: (Sb + Ir + Sn) siendo igual a 0.12, y una capa catalítica.

Descripción de la invención

Varios aspectos de la invención se exponen en las reivindicaciones adjuntas.

En un aspecto, un electrodo apropiado para la evolución de oxígeno en los procesos electrolíticos comprende un sustrato de metal válvula y una capa catalítica externa con una capa protectora que consiste en óxidos de metal válvula interpuestos en el medio, en donde la capa catalítica comprende una mezcla de óxidos de iridio, de estaño y de al menos un elemento M dopante seleccionado del grupo que consiste en bismuto, antimonio, tantalio y niobio, en la cual los rangos de concentración molar de iridio oscilan desde 25-55% con respecto a la suma de iridio y estaño y la concentración molar de M dopante oscila desde 2 a 15% del contenido total de metal, expresado como suma de iridio, estaño y el elemento M dopante por sí mismo. Los inventores de hecho observaron sorprendentemente que los óxidos mixtos de estaño y de iridio en la composición especificada presentan una actividad catalítica muy alta para la reacción de evolución de oxígeno en comparación con una vida útil por lo menos equivalente a la de los mejores electrodos de la técnica anterior y un aumento notable de tolerancia hacia iones manganeso y iones fluoruro. Sin desear limitar la presente invención a ninguna teoría particular, los inventores observan que la preparación de electrodos en la composición especificada por descomposición térmica de sales precursoras tiende a formar cristales sorprendentemente pequeñas - comúnmente asociada a una actividad catalítica alta - por ejemplo, cristalitas que tienen un tamaño medio inferior a 5 nm, incluso a alta temperatura de descomposición, por ejemplo, 480 ºC o superior, normalmente se considera necesaria para impartir una duración operativa suficiente. En una realización, se selecciona el elemento M dopante entre bismuto y antimonio y sus intervalos de concentración molares entre 5 y 12% del contenido total de metal, expresado como suma de iridio, estaño y elemento M dopante. Esto tiene la ventaja de permitir la formación de cristalitas de tamaño medio por debajo de 4 nm, incluso en caso de descomposición de soluciones precursoras en el rango de temperatura comprendido entre 480 y 530 ºC, más que suficiente para impartir una excelente estabilidad al catalizador. En una realización, la concentración molar de iridio en la capa catalítica oscila entre 40 y 50% con respecto a la suma de iridio y estaño; los inventores encontraron que, en este rango de composición, el efecto del elemento dopante es particularmente eficaz permitiendo la formación de cristalitas de tamaño reducido y alta actividad catalítica.

En una realización, la capa protectora interpuesta entre la capa catalítica y el sustrato de metal válvula comprende un óxido de metal válvula capaz de formar una película delgada impermeable a los electrolitos, por ejemplo, seleccionada entre óxido de titanio, óxido de tantalio, o mezclas de los dos. Esto tiene la ventaja de proteger aún más el sustrato subyacente a base de titanio u otro metal válvula del ataque de electrolitos agresivos, por ejemplo, en procesos tales como los que son típicos de electrodeposición de metal.

En una realización, el electrodo se obtiene sobre un sustrato de titanio opcionalmente aleado; en comparación con otros metales válvulas, el titanio se caracteriza por un coste reducido, junto con una buena resistencia a la corrosión. Adicionalmente, el titanio presenta una buena maquinabilidad, lo que permite su uso para la obtención de sustratos de diversas geometrías, por ejemplo, en forma de lámina plana, hoja perforada, lámina expandida o malla, de acuerdo con las necesidades de las diferentes aplicaciones.

Bajo otro aspecto, la invención se refiere a un método para la fabricación de un electrodo apropiado para uso como ánodo de evolución de oxígeno en procesos electrolíticos, que comprende una etapa de aplicación en una o más capas de una solución que contiene precursores de iridio, estaño y al menos un elemento M de dopaje seleccionado del grupo que consiste en bismuto, antimonio, tantalio y niobio, con la subsiguiente descomposición por tratamiento térmico en aire a una temperatura de 480 a 530ºC. Antes de dicha etapa de aplicación, el sustrato puede estar provisto de una capa protectora a base de óxidos de metal válvula, aplicada por procedimientos conocidos en el arte, por ejemplo, mediante llama o pulverización por plasma, por tratamiento térmico prolongado del sustrato en una atmósfera de aire, por descomposición térmica de una solución que contiene compuestos de metales válvula, tales como titanio o tantalio o más.

Bajo otro aspecto, la invención se refiere a un proceso de electrodeposición catódica de metales a partir de una solución acuosa en donde la semireacción anódica es una reacción de evolución de oxígeno que se lleva a cabo en la superficie de un electrodo como se describe anteriormente en esta memoria.

Algunos de los resultados más significativos obtenidos por los inventores se presentan en los siguientes ejemplos, que no pretenden ser una limitación del alcance de la invención.

Ejemplo 1

Una lámina de titanio de grado 1 de tamaño 200 x 200 x 3 mm fue desengrasada con acetona en un baño ultrasónico, durante 10 minutos y se sometió primero a limpieza con chorro de arena con arena corindón hasta obtener un valor de rugosidad superficial R_z del 40 al 45 µm, a continuación, a un recocido por 2 horas a 570 ºC, y luego a un grabado agua fuerte en 27% en peso de H_2SO_4 a una temperatura de 85 ºC, durante 105 minutos, comprobando que la pérdida de peso resultante comprendiera entre 180 y 250 g/m^2.

Después del secado, se aplicó una capa protectora a base de óxidos de titanio y de tantalio en una relación 80:20 de peso a la hoja, con una carga global de 0.6 g/m^2 que se refiere a los metales (equivalente a 0.87 g/m^2 hace referencia a los óxidos). La aplicación de la capa protectora se llevó a cabo por la pintura en tres capas de una solución de precursor - obtenida por la adición de una solución acuosa de $TaCl_5$, se acidificó con HCl, a una solución acuosa de $TiCl_4$ - y subsiguiente descomposición térmica a 515 ºC.

Se preparó una solución 1.65 M de complejo de Sn hidroxiacetocloruro (SnHAC a continuación) de acuerdo con el procedimiento descrito en WO 2005/014885.

Se preparó una solución 0.9 M de complejo de Ir hidroxiacetocloruro (IrHAC a continuación) disolviendo $IrCl_3$ en ácido acético acuoso al 10% vol., evaporando el solvente, la adición de ácido acético acuoso al 10% con la posterior evaporación del solvente dos veces más, finalmente disolviendo el producto en ácido acético acuoso al 10% de nuevo para obtener la concentración especificada.

Una solución del precursor que contiene 50 g/l de bismuto se preparó por disolución fría de 7.54 g de $BiCl_3$ bajo agitación en un vaso de precipitados que contiene 60 ml de HCl al 10% en peso. Al completar la disolución, una vez que se obtuvo una solución clara, el volumen se llevó a 100 ml con HCl al 10% en peso.

Se adicionaron 10.15 ml de la solución SnHAC 1.65 M, 10 ml de la solución IrHAC 0.9 M y 7.44 ml de la solución de 50 g/l de Bi a un segundo vaso de precipitados que se mantuvo bajo agitación. La agitación se prolongó durante 5 minutos más. A continuación, se adicionaron 10 ml de ácido acético al 10% en peso.

La solución se aplicó por cepillado en 7 capas para la hoja de titanio previamente tratada, llevando a cabo una etapa de secado a 60 ºC, durante 15 minutos después de cada capa y una descomposición posterior a alta temperatura durante 15 minutos. La etapa de descomposición a alta temperatura se llevó a cabo a 480 ºC, después de la primera capa, a 500 ºC después de la segunda capa, a 520 ºC después de las capas posteriores.

De esta manera, una capa catalítica que tiene una relación molar de Ir: Sn: Bi 33: 61: 6 y se aplicó una carga específica Ir de aproximadamente 10 g/m^2.

El electrodo se identificó con la etiqueta "Ir33Sn61 BI6".

Ejemplo 2

Una lámina de titanio grado 1 de tamaño de 200 x 200 x 3 mm fue pre-tratada y provista de una capa protectora a base de óxidos de titanio y de tantalio en una relación molar 80:20 como en el ejemplo, anterior.

Una solución de precursor que contiene 50 g/l de antimonio fue preparada por disolución de 9.4 g de $SbCl_3$ a 90 ºC bajo agitación, en un vaso de precipitados que contiene 20 ml de HCl al 37% en peso. Al completar la disolución, una vez que se obtuvo una solución clara, se adicionaron 50 ml de HCl al 20% y la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente. El volumen, finalmente se llevó a 100 ml con HCl al 20% en peso.

Se adicionaron 10.15 ml de solución SnHAC 1.65 M del ejemplo anterior, 10 ml de solución de IrHAC 0.9 M del ejemplo anterior y 7.44 ml de la solución de 50 g/l de Sb a un segundo vaso de precipitados se mantuvo bajo agitación. La agitación se prolongó durante 5 minutos más. A continuación, se adicionaron 10 ml de ácido acético al 10% en peso.

La solución se aplicó por cepillado en 8 capas a la lámina de titanio previamente tratada, llevando a cabo una etapa de secado a 60 ºC, durante 15 minutos después de cada capa y una descomposición posterior a alta temperatura durante

15 minutos. La etapa de descomposición a alta temperatura se lleva a cabo a 480 ºC después de la primera capa, a 500 ºC después de la segunda capa, a 520 ºC después de las posteriores capas.

De esta manera, una capa catalítica que tiene una relación molar de Ir: Sn: Sb de 31:58:11: y se aplicó una carga de Ir específica de aproximadamente 10 g/m^2.

El electrodo se identificó con la etiqueta "Ir31Sn58Sb11".

Contraejemplo 1

Una lámina de titanio de grado 1 de 200 x 200 x 3 mm de tamaño fue pre-tratada y provista de una capa protectora a base de óxidos de titanio y de tantalio en una relación molar 80:20 como en los ejemplos anteriores.

Se adicionaron 10.15 ml de la solución de SnHAC 1.65 M de los ejemplos anteriores y 10 ml de la solución de IrHAC 0.9 M de los ejemplos anteriores a un vaso de precipitados mantenido en agitación.

La solución se aplicó por cepillado en 8 capas a la lámina de titanio previamente tratada, llevando a cabo una etapa de secado a 60 ºC, durante 15 minutos después de cada capa y una descomposición posterior a alta temperatura durante 15 minutos. La etapa de descomposición a alta temperatura se llevó a cabo a 480 ºC después de la primera capa, a 500 ºC después de la segunda capa, a 520 ºC después de las capas posteriores.

De esta manera, una capa catalítica que tiene una relación molar de Ir:Sn de 35:65 y se aplicó una carga de Ir específica de aproximadamente 10 g/m^2.

El electrodo se identificó con la etiqueta "Ir35Sn65".

Contraejemplo 2

Una lámina de titanio de grado 1 de 200 x 200 x 3 mm de tamaño fue pre-tratada y provista de una capa protectora a base de óxidos de titanio y tantalio en una relación molar 80:20 como en los ejemplos anteriores.

Se adicionaron 10.15 ml de solución de SnHAC 1.65 M y 10 ml de solución de IrHAC 0.9 M a un vaso de precipitados que se mantuvo bajo agitación como en el ejemplo, anterior.

La solución se aplicó por cepillado en 8 capas a la lámina de titanio previamente tratada, llevando a cabo una etapa de secado a 60°C, durante 15 minutos después de cada capa y una descomposición posterior a 480°C, durante 15 minutos.

De esta manera, una capa catalítica que tiene una relación molar de Ir: Sn de 35:65 y se aplicó una carga de Ir específica de aproximadamente 10 g/m^2.

El electrodo se identificó con la etiqueta "Ir35Sn65 LT".

Ejemplo 3

Se obtuvieron muestras de 20 mm x 60 mm de tamaño de los electrodos de los ejemplos precedentes y contraejemplos y se sometieron a determinación del potencial anódico bajo evolución de oxígeno, medida por medio de un capilar Luggin y una sonda de platino como se conoce en la técnica, en una solución acuosa de 150 g/l de H_2SO_4 a una temperatura de 50°C. Los datos reportados en la tabla 1 (SEP) representan los valores de diferencia de potencial a una densidad de corriente de 300 A/m^2 con respecto a un electrodo de referencia PbAg. La Tabla 1 informa, además, el tamaño medio de cristalita detectado a través de la técnica difracción de rayos X (XRD) y la vida útil observada en una prueba de vida acelerada en una solución acuosa de 150 g/l de H_2SO_4, a una densidad de corriente de 60 A/m^2 y a una temperatura de 50 ºC.

Los resultados de estas pruebas demuestran cómo la adición de cantidades de dopaje de bismuto o antimonio a un recubrimiento basado en óxido de estaño e iridio permite combinar un excelente potencial de evolución de oxígeno, típicos de formulaciones a base de estaño/iridio obtenidas a temperatura de descomposición reducida, con la duración óptima mostrada por las formulaciones a base de óxido de estaño/iridio obtenidas a alta temperatura de descomposición.

Las pruebas se repitieron, obteniendo resultados equivalentes, variando la cantidad de bismuto y antimonio en el rango de 2-15% referido a los metales: se observaron los mejores resultados, tanto para bismuto como para antimonio o para una combinación de los dos, en el rango molar de 5-12% referido a los metales.

Resultados casi equivalentes fueron obtenidos por la adición de cantidades de niobio o tantalio en los mismos rangos de concentración.

Tabla 1

Electrodo	Tamaño medio cristalita(nm)	SEP (mV vs. PbAg) @300 A/m^2	Tiempo de desactivación en 150 g/l de H_2SO_4 @60 kA/m^2, 50°C
Ir33Sn61Bi6	3.5	-460	900
Ir31Sn58Sb11	3.7	-440	870
Ir35Sn65	5.9	-405	880
Ir35Sn65 LT	4.1	-430	340

Ejemplo 4

La prueba de duración acelerada de la tabla anterior se repitió en las mismas condiciones en muestras equivalentes obtenidas a partir de los mismos electrodos, tras la adición de fluoruro de potasio (1 mg/l o 5 mg/l di F-) o de $MnCl_2$ (20 g/l de Mn ++), dando los resultados reportados en la tabla 2, lo que indica una tolerancia mayor de lo esperado para las muestras de electrodos de acuerdo con la invención.

Tabla 2

Electrodo	Tiempo de desactivación en 150 g/l de H_2SO_4 + 1 mg/l F-	Tiempo de desactivación en 150 g/l de H_2SO_4 + 5 mg/l F	Tiempo de desactivación en 150 g/l de H_2SO_4 + 20 g/l Mn++
Ir33Sn61Bi6	730	370	860
Ir31Sn58Sb11	645	350	860
Ir35Sn65	650	360	850
Ir35Sn65 LT	265	105	310

La descripción anterior no debe estar destinada a ser limitante de la invención, que puede ser utilizada de acuerdo a diferentes realizaciones sin apartarse de los alcances de la misma, y cuya extensión está definida únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de la presente solicitud, el término "comprender" y sus variaciones tales como "que comprende" y "comprende" no pretenden excluir la presencia de otros elementos, componentes o etapas adicionales del proceso.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo apropiado para la evolución de oxígeno en procesos electrolíticos que comprenden un sustrato de metal válvulas, una capa catalítica externa y una capa protectora que consiste en óxidos de metal válvula interpuestos entre el sustrato y la capa catalítica, dicha capa catalítico que comprende óxidos mixtos de iridio, de estaño y de al menos un elemento M dopante seleccionado del grupo que consiste en bismuto, antimonio, tantalio y niobio, siendo el tamaño medio de cristalita de dichos óxidos mixtos inferior a 5 nm, la relación molar Ir: (Ir + Sn) que oscila desde 0.25 a 0.55 y la relación molar M: (Ir + Sn + M) que oscila desde 0.02 a 0.15.

2. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho elemento M dopante se selecciona entre bismuto y antimonio y dicha relación molar M: (Ir + Sn + M) oscila desde 0.05 a 0.12.

3. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde dicha relación molar Ir: (Ir + Sn) oscila desde 0.40 a 0.50.

4. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el tamaño medio de cristalita de dichos óxidos mixtos es inferior a 4 nm.

5. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha válvula de óxidos metálicos de dicha capa protectora comprende al menos un óxido de titanio o de tantalio.

6. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho sustrato de metal válvula es una hoja sólida, perforada o expandida o una malla de titanio o aleación de titanio.

7. Método para la fabricación de un electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende la aplicación de una solución que contiene precursores de iridio, estaño y al menos un dicho elemento M dopante a un sustrato de metal válvula, siendo dicho elemento M dopante seleccionado del grupo que consiste en bismuto, antimonio, tantalio y niobio, la relación molar Ir: (Ir + Sn) que oscila desde 0.25 a 0.55 y la relación molar M: (Ir + Sn + M) que oscila desde 0.02 a 0.15, y, posteriormente, la descomposición de dicha solución mediante un tratamiento térmico en aire a una temperatura de 480-530 ºC.

8. Proceso de electrodeposición catódica de metales a partir de una solución acuosa que comprende la evolución anódica de oxígeno en la superficie de un electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.