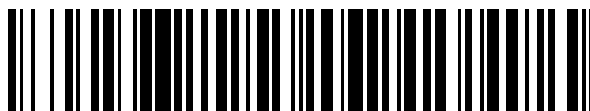


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 758 123**

51 Int. Cl.:

C25B 11/04 (2006.01)

C25C 7/02 (2006.01)

C25D 17/10 (2006.01)

C25B 1/26 (2006.01)

C02F 1/461 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.09.2016** **PCT/EP2016/072511**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.03.2017** **WO17050873**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2016** **E 16775566 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019** **EP 3353336**

54 Título: **Electrodo**

30 Prioridad:

25.09.2015 EP 15186817

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.05.2020

73 Titular/es:

NOURYON CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Velperweg 76
6824BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

ROSVALL, MAGNUS;
AMERIO, EZIO;
GUSTAVSSON, JOHN;
HOLMIN, SUSANNE y
BERGMAN, LARS-ERIK

74 Agente/Representante:

DÍAZ DE BUSTAMANTE TERMINEL, Isidro

ES 2 758 123 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.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un electrodo, un uso del electrodo y un método para la fabricación del electrodo.

Antecedentes de la invención

10 Durante un proceso electrolítico en una solución acuosa, una reacción que se produce en un electrodo catódicamente polarizado es una producción de hidrógeno gaseoso. La formación de hidrógeno puede ser como H_2 y/o hidrógeno atómico. Un ejemplo del proceso electrolítico es la fabricación de clorato de sodio ($NaClO_3$).

15 En el proceso electrolítico para la fabricación de $NaClO_3$, a veces se usa un cátodo que comprende titanio como alternativa al acero, ya que el cátodo que comprende titanio es resistente a la corrosión. Sin embargo, el cátodo que comprende titanio tiene limitaciones, tales como un sobrepotencial deficiente (es decir, se necesita voltaje adicional para impulsar una corriente) y una tendencia a formar hidruros de titanio. El sobrepotencial deficiente puede superarse hasta cierto punto mediante el uso de una capa conductora, que comprende, por ejemplo, una especie catalítica activa tal como RuO_2 en el cátodo que comprende titanio.

Sin embargo, debido a la producción de hidrógeno (H_2 y/o hidrógeno atómico), existen problemas asociados con la formación de hidruro de titanio.

20 El hidrógeno (H_2 y/o hidrógeno atómico) puede penetrar la capa conductora hasta el núcleo que comprende titanio (es decir, el sustrato de electrodo) y reaccionar con el núcleo que comprende titanio (es decir, el sustrato de electrodo) para formar hidruro de titanio. Los hidruros de titanio son más frágiles que el núcleo que comprende titanio (es decir, el sustrato de electrodo) y, por lo tanto, comprometen la longevidad y/o la integridad mecánica del electrodo.

25 Los hidruros de titanio tienen una estructura reticular expandida que compromete la adhesión de la capa conductora sobre el núcleo que comprende titanio (es decir, el sustrato de electrodo), lo que provoca un desprendimiento de la capa conductora del núcleo que comprende titanio (es decir, el sustrato de electrodo).

30 El desprendimiento de la capa conductora del núcleo que comprende titanio (es decir, el sustrato de electrodo) conduce a una pérdida de eficiencia del cátodo y una pérdida de eficiencia del proceso electrolítico. El desprendimiento de la capa conductora del núcleo que comprende titanio (es decir, el sustrato de electrodo) conduce a una reducción de un área de superficie activa del electrodo, que a su vez conduce a una mayor densidad de corriente en otras partes del cátodo que no están dañadas, lo que da como resultado aumento del desarrollo de hidrógeno y, por lo tanto, aceleración del deterioro del cátodo. El hidrógeno (H_2 y/o hidrógeno atómico) penetra hasta el núcleo que comprende titanio (es decir, el sustrato de electrodo) y conduce a la formación de hidruros de titanio, lo que a su vez compromete la efectividad eléctrica de la capa conductora en el electrodo.

35 Con el tiempo, los cátodos deben mecanizarse para eliminar la capa catalítica gastada y otras capas conductoras en el núcleo que comprende titanio (es decir, el sustrato de electrodo) y para eliminar los hidruros, antes de que el núcleo que comprende titanio (es decir, el sustrato de electrodo) pueda recubrirse nuevamente. Este mecanizado y recubrimiento de nuevo es un procedimiento costoso que requiere mucho tiempo y provoca un tiempo de inactividad en el proceso electrolítico.

40 Existe una necesidad de proporcionar un electrodo, un método para la fabricación del electrodo y sus usos, que supere al menos algunos de los problemas antes mencionados.

45 El documento US 4.039.400 desvela un electrodo y un proceso para la fabricación de un electrodo. El proceso comprende insertar un sustrato de electrodo que tiene una superficie de níquel o plomo, en una solución de iones de titanio y formar un primer electrorrecubrimiento de óxido de titanio mediante electrorrecubrimiento de la solución de iones de titanio sobre el sustrato de electrodo mediante secado y calcinación. El proceso se repite para formar un segundo electrorrecubrimiento de óxido de titanio sobre el primer electrorrecubrimiento de óxido de titanio. El proceso comprende además aplicar un metal del grupo del platino o un óxido del mismo (aleaciones de platino-iridio y dióxido de rutenio) al segundo electrorrecubrimiento de óxido de titanio.

50 El documento EP 0298055 desvela un cátodo para electrólisis. El cátodo comprende un sustrato de electrodo de níquel, o un sustrato de electrodo de acero recubierto de níquel. El sustrato de electrodo está recubierto con una capa que comprende al menos un metal, óxido o hidróxido del grupo del platino y al menos un metal, óxido o hidróxido del grupo del cerio.

El documento CN1900368A desvela un ánodo de titanio en la fabricación de cloro. El ánodo de titanio está recubierto con óxidos de rutenio y cerio en una cantidad de relación molar de $\text{RuO}_2\cdot\text{CeO}_2$ de 1:3 - 3:1.

Resumen de la invención

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un electrodo. El electrodo comprende un sustrato de electrodo de titanio. Una capa de TiO_x con un grosor total en el rango de entre 40 - 200 μm está presente sobre al menos una superficie del sustrato de electrodo y la porosidad de la capa de TiO_x es inferior al 15 %. Una capa electrocatalítica que comprende óxidos de rutenio y cerio que comprende al menos el 50 % molar de óxidos de rutenio está presente sobre la capa de TiO_x y en la que x está en el intervalo de 1 - 2 para la capa de TiO_x .

En el electrodo de acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que la capa electrocatalítica permanece adherida a la capa de TiO_x y no se filtra de manera desfavorable dentro de la capa de TiO_x . El electrodo de acuerdo con la presente invención tiene una mayor durabilidad y/o integridad mecánica al tiempo que mantiene la actividad catalítica. El electrodo es resistente al hidrógeno que se difunde al sustrato de electrodo, por lo tanto, el sustrato de electrodo no sufre formación de hidruros y mantiene su integridad estructural. El electrodo exhibe integridad estructural mejorada de la capa de TiO_x en la vecindad de la capa electrocatalítica. El electrodo exhibe una adhesión mejorada de la capa de TiO_x al sustrato de electrodo y carece de grietas.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un uso del electrodo como cátodo en un proceso electrolítico.

El cátodo mantiene su eficiencia de corriente catódica, es decir, la producción de hidrógeno gaseoso permanece constante en la misma corriente, lo que indica que no se produce degradación del cátodo debido a la penetración de hidrógeno (H_2 y/o hidrógeno atómico). El núcleo que comprende titanio (es decir, el sustrato de electrodo) carece de hidruros y, por lo tanto, se elimina la necesidad de mecanizar y recubrir, lo que significa que el cátodo tiene una vida útil más larga. El cátodo mantiene su voltaje en que no, o solo se necesita un voltaje adicional menor para impulsar una corriente para mantener el mismo nivel de producción de hidrógeno en el proceso de electrólisis.

El cátodo no muestra cambios significativos en su morfología durante la producción de hidrógeno gaseoso. El cátodo es impermeable a la penetración de hidrógeno (H_2 y/o hidrógeno atómico) mientras mantiene la actividad catalítica en su superficie. El electrodo exhibe una disolución reducida de la capa electrocatalítica en un electrolito en masa cuando se usa en un proceso electrolítico.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un proceso de fabricación de un electrodo. El proceso que comprende las etapas:

i) proporcionar un sustrato de electrodo de titanio,

ii) recubrir al menos una superficie del sustrato de electrodo mediante pulverización con plasma para formar una capa de TiO_x con un grosor total en el intervalo de entre 40 - 200 μm sobre al menos una superficie del sustrato de electrodo para proporcionar una porosidad de la capa de TiO_x inferior al 15 %,

iii) formar una capa electrocatalítica que comprende óxidos de rutenio y cerio que comprende al menos el 50 % molar de óxidos de rutenio sobre la capa de TiO_x y en la que x está en el intervalo de 1 - 2 para la capa de TiO_x .

El proceso de acuerdo con la presente invención proporciona un electrodo que exhibe una adhesión mejorada de la capa de TiO_x al sustrato de electrodo y una adhesión mejorada de la capa electrocatalítica sobre la capa de TiO_x . El proceso garantiza que la capa electrocatalítica no se filtre sustancialmente dentro de la capa de TiO_x . El proceso proporciona un electrodo mecánicamente estable con una alta actividad catalítica.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra una sección transversal de un electrodo de acuerdo con un aspecto de la presente invención.

La figura 2a muestra una sección transversal de un electrodo de acuerdo con un ejemplo comparativo de la presente invención.

La figura 2b muestra una sección transversal de un electrodo de acuerdo con un ejemplo comparativo de la presente invención, después de usarse en un proceso electrolítico.

La figura 3a muestra una sección transversal de un electrodo de acuerdo con un aspecto de la presente invención.

La figura 3b muestra una sección transversal de un electrodo de acuerdo con un aspecto de la presente invención, después de usarse en un proceso electrolítico.

La figura 4a muestra una sección transversal de un electrodo de acuerdo con un aspecto de la presente invención.

La figura 4b muestra una sección transversal de un electrodo de acuerdo con un aspecto de la presente invención, después de usarse en un proceso electrolítico.

La figura 5 muestra una sección transversal de un electrodo de acuerdo con un aspecto de la presente invención.

5 La figura 6 muestra una sección transversal de un electrodo de acuerdo con un aspecto de la presente invención, después de usarse en un proceso electrolítico.

La figura 7 muestra una sección transversal de un electrodo de acuerdo con un aspecto de la presente invención, después de usarse en un proceso electrolítico.

Descripción detallada

10 Para una comprensión completa de la presente invención y sus ventajas, se hace referencia a la siguiente descripción detallada tomada junto con las figuras adjuntas.

15 Debe apreciarse que los diversos aspectos y realizaciones de la descripción detallada tal como se desvela en el presente documento ilustran las formas específicas de elaborar y usar la invención y no limitan el alcance de la invención cuando se tienen en cuenta con las reivindicaciones y la descripción detallada. También se apreciará que las características de diferentes aspectos y realizaciones de la invención pueden combinarse con características de diferentes aspectos y realizaciones de la invención.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un electrodo 10. El electrodo 10 comprende:

- un sustrato de electrodo de titanio 20,
- una capa de TiO_x 30, 40 con un grosor total en el intervalo de entre 40 - 200 μm sobre al menos una superficie del sustrato de electrodo 20 en la que la porosidad de la capa de TiO_x 30, 40 es inferior al 15 %,
 - 20 - una capa electrocatalítica 50 que comprende óxidos de rutenio y cerio que comprende al menos el 50 % molar de óxidos de rutenio sobre la capa de TiO_x 30, 40 y en la que x está en el intervalo de 1 - 2 para la capa de TiO_x 30, 40.

El término sustrato de electrodo 20 como se usa en el presente documento se refiere a un núcleo del electrodo 10.

25 Es preferible que el titanio se seleccione, de acuerdo con la American Society of Testing Materials (ASTM), de uno de los siguientes:

- B313: 6-4 Titanio en láminas, tiras y placas
 - 5-2,5 Titanio en láminas, tiras y placas comercialmente puro Grado 1
 - Titanio en láminas, tiras y placas comercialmente puro Grado 2
 - Titanio en láminas, tiras y placas
- B314: Titanio en láminas, tiras y placas comercialmente puro Grado 4
 - Titanio en láminas, tiras y placas Comercialmente puro Grado 7
- B316: Titanio en láminas, tiras y placas comercialmente puro Grado 11
 - Titanio en láminas, tiras y placas comercialmente puro Grado 12

El sustrato de electrodo 20 se selecciona preferentemente de comercialmente puro de grado 1 o 2 como se indicó anteriormente.

30 Los tipos de sustrato de electrodo 20 mencionados anteriormente conservan su integridad física y química, también durante la fabricación del electrodo 10 y durante su uso, por ejemplo, en un proceso electrolítico.

Una configuración del sustrato de electrodo 20 y, por lo tanto, el electrodo resultante 10 puede tener la forma de una lámina o placa plana, una superficie curva, una superficie enrevesada, una placa perforada, un tamiz de alambre tejido, una lámina de malla expandida, una varilla, o un tubo. El sustrato de electrodo 20 tiene preferentemente una configuración de forma plana, en forma de lámina, malla o placa plana.

35 La capa de TiO_x 30, 40 tiene un grosor total en el intervalo de entre 40 - 200 μm y está presente en al menos una superficie del sustrato de electrodo 20. La porosidad de las capas de TiO_x 30, 40 es inferior al 15 %.

La capa de TiO_x 30, 40 puede ser una primera capa de TiO_x 30 y una segunda capa de TiO_x 40. La primera capa de TiO_x 30 está presente sobre al menos una superficie del sustrato de electrodo 20 y la segunda capa de TiO_x 40 está presente sobre la primera capa de TiO_x 30 como se muestra en la figura 1.

Como se señaló, la porosidad de las capas de TiO_x 30, 40 es inferior al 15 %.

- 5 La primera capa de TiO_x 30 puede tener una porosidad inferior al 5 %, y más preferentemente en el intervalo de entre el 0 - 4 % e incluso más preferentemente en el intervalo de entre el 0 - 3 %.

La segunda capa de TiO_x 40 puede tener una porosidad de más del 0 hasta el 15 %. La segunda capa de TiO_x 40 puede tener una porosidad en el intervalo del 2 al 15 %, más preferentemente en el intervalo del 3 al 9 % e incluso más preferentemente en el intervalo del 3 al 7 %.

- 10 Sin embargo, debe apreciarse que la capa de TiO_x 30, 40 puede tener la misma porosidad y, por lo tanto, se vería como una capa.

La capa de TiO_x 30, 40 puede comprender además un óxido de cromo.

La porosidad de las capas de TiO_x 30, 40 es indicativa de la densidad y, por lo tanto, una porosidad más baja significa una capa más densa y una porosidad más alta significa una capa menos densa.

- 15 Un grosor total de la capa de TiO_x 30, 40 está preferentemente en el intervalo de entre 70 - 160 μm . Es más preferible que el grosor total de la capa de TiO_x 30, 40 esté en el intervalo de entre 90 - 140 μm .

Es preferible que un grosor de la primera capa de TiO_x 30 esté en el intervalo de entre 20 - 120 μm , preferentemente entre 50 - 80 μm . Es preferible que un grosor de la segunda capa de TiO_x 40 esté en el rango de entre 20 - 120 μm , preferentemente entre 50 - 80 μm .

- 20 El grosor de la capa de TiO_x 30, 40 y su grosor total se determina de acuerdo con la designación ASTM F1854-98 - Método de prueba estándar para la evaluación estereológica de recubrimientos porosos en implantes médicos.

x está entre 1 - 2 para la capa de TiO_x 30, 40. Cuando x está entre 1 - 2, se logra un equilibrio óptimo entre la resistencia a la corrosión y la conductividad eléctrica en el electrodo 10. Es preferible que x esté entre 1,6 y 1,9, para cada una de las capas de TiO_x 30, 40. Es más preferible que x en la segunda capa de TiO_x 40 esté entre 1,7 - 1,9.

- 25 Debe apreciarse que el valor x puede determinarse fácilmente mediante conocimiento general común usando diversas técnicas espectroscópicas.

La capa electrocatalítica 50 comprende óxidos de rutenio y cerio. La capa electrocatalítica 50 comprende al menos el 50 % molar de óxido de rutenio. La capa electrocatalítica 50 está presente sobre la capa de TiO_x 30, 40.

- 30 La capa electrocatalítica 50 proporciona preferentemente un contenido de rutenio en una cantidad de entre 2 - 25 gm^{-2} en la capa de TiO_x 30, 40. La capa electrocatalítica 50 más preferentemente proporciona un contenido de rutenio en una cantidad de entre 10 - 15 gm^{-2} sobre la capa de TiO_x 30, 40.

- 35 En el electrodo 10 se descubrió que al menos el 95 % de rutenio de la capa electrocatalítica 50 penetra en la capa de TiO_x 30, 40 a no más del 30 % de profundidad de un grosor total de la capa de TiO_x 30, 40 hasta el sustrato de electrodo 20. Esto se mide mediante SEM-EDX (microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva).

La capa electrocatalítica 50 comprende preferentemente óxidos de rutenio en una cantidad entre el 50 - 95 % molar y cerio en una cantidad entre el 5 - 25 % molar.

- 40 La capa electrocatalítica 50 también puede incluir cualquiera de titanio, circonio y lantano o cualquier combinación de los mismos. El titanio, el circonio y el lantano o cualquier combinación de los mismos aumentan aún más la eficiencia de la corriente catódica en un proceso electrolítico, tal como la fabricación de clorato de sodio (es decir, para no reducir el hipoclorito). Se descubrió que la presencia de titanio evita aún más la disolución de rutenio de la capa electrocatalítica 50 en la masa interior (electrolito) y estabiliza la estructura de rutenio en la capa electrocatalítica 50. Esto, por lo tanto, supera los problemas de vida útil reducida del electrodo 10.

- 45 Preferentemente, el grosor de la capa electrocatalítica 50 está en el intervalo de entre 0,01 - 5 μm , preferentemente en el intervalo de entre 2 - 3 μm . El grosor de la capa electrocatalítica 50 se determina de acuerdo con una designación ASTM F1854-98 - Método de prueba estándar para la evaluación estereológica de recubrimientos porosos en implantes médicos.

La porosidad de la capa de TiO_x 30, 40 se mide de acuerdo con la norma ISO/TR26946 (E) - Método estándar para la medición de la porosidad de recubrimientos pulverizados térmicamente, como se describe a continuación.

- 50 En este método, el electrodo 10 se corta en muestras cuadradas con lados de aproximadamente 15 mm por medio

de una sierra de precisión para formar una muestra de electrodo. La muestra de electrodo se embebe con una resina epoxi (Struers Specifix-20) en una copa de montaje con un diámetro de 30 mm. La resina epoxi se cura a temperatura ambiente durante aproximadamente 8 horas y se trata posteriormente a 50 °C durante 2 horas para mejorar la dureza de la resina.

La muestra de electrodo montada se rectifica con papel SiC con un tamaño de grano de 180, 320, 800 y 1200 por turno durante 2 minutos cada turno, lubricado con agua a una velocidad circular de 300 rpm usando rotación con una fuerza de 20 N por colilla (cilindro de montaje electrodo). Después de que las muestras de electrodos montadas se pulen usando suspensiones de diamante de base acuosa de 6, 3 y 1 μm de grado (Struers DiaPro). Se usó rotación complementaria a una velocidad de 150 rpm durante 6 minutos para cada etapa. Después del pulido, las muestras se limpiaron con agua desmineralizada, se frotaron con un paño sin pelusa y se dejaron secar al aire.

Para determinar la porosidad mediante microscopía electrónica secundaria (SEM), la muestra de electrodo pulida se adhirió a una colilla de aluminio usando cinta conductora de doble cara. Para facilitar el drenaje de la carga, se realizó una conexión eléctrica desde la parte superior hasta la colilla usando cinta conductora. Con el fin de evitar la carga en el SEM, se aplicó un revestimiento de carbono delgado usando un recubridor por pulverización catódica Balzers MED 010. Las imágenes de SEM se registraron en un Zeiss LEO 1550 FE-SEM, equipado con un detector Oxford PentaFET-3x. El modo de electrones retrodispersados se usó a una distancia de trabajo de -5,5 mm, utilizando un detector de electrones retrodispersados cuádruple. La energía primaria del electrón fue de 10 keV. Se tomaron imágenes de un mínimo de 5 áreas aleatorias (todas por encima de 0,12 mm²) por muestra de electrodo. Se pulieron tres lotes de muestras de electrodos en diferentes momentos, dando un mínimo de 15 imágenes para cada nivel de porosidad.

Se realiza una evaluación cuantitativa de la porosidad mediante análisis de imagen sobre la base de que para los poros distribuidos al azar, la fracción de superficie es igual a la fracción volumétrica de los poros.

Las imágenes fueron analizadas usando el software ImageJ. Las imágenes se recortaron a una forma rectangular que excluye la interfaz entre la resina de montaje y la primera 30 y la segunda 40 capas de TiO_x y entre la primera 30 y la segunda 40 capas de TiO_x y el sustrato de electrodo 20. Las imágenes se binarizaron luego usando el algoritmo de umbral automático "predeterminado" proporcionado por ImageJ (http://fiji.sc/wiki/index.php/Auto_Threshold). A continuación se eliminó el ruido por medio de un filtro de desacople. La fracción de área representa la porosidad por volumen.

El electrodo 10 puede ser parte de un electrodo bipolar, es decir, que el electrodo 10 funciona como un ánodo de una celda y un cátodo de otra celda. Cuando el electrodo 10 es un electrodo bipolar, el lado del cátodo es de acuerdo con la presente invención y el lado del ánodo es de acuerdo con un electrodo conocido en la técnica, dependiendo de la aplicación final. Cuando se usa como un electrodo bipolar, el electrodo 10 proporciona un sistema de celda más compacto que evita la necesidad de placas posteriores en la celda. Además, el electrodo 10 cuando se usa como electrodo bipolar se puede reemplazar fácilmente si es necesario.

El electrodo 10 es preferentemente un cátodo.

En un aspecto adicional de la presente invención, el electrodo 10 se usa como cátodo en un proceso electrolítico. El proceso electrolítico puede ser un proceso en el que se fabrica hidrógeno gaseoso en el cátodo.

El electrodo 10 puede usarse en una celda electrolítica para una reducción de electrolitos basados en agua a iones de hidrógeno e hidróxido. El electrodo 10 puede usarse en una celda electrolítica para el tratamiento del agua. El proceso electrolítico puede ser la fabricación de clorato de metal alcalino.

En la fabricación de clorato de metal alcalino, el electrodo 10 puede instalarse en una celda de clorato como un cátodo. Como ánodo se puede usar un electrodo conocido en la técnica. Se usa un electrolito con una composición de $580 \pm 50 \text{ g l}^{-1}$ de NaClO₃, $120 \pm 20 \text{ g l}^{-1}$ de NaCl y $4 \pm 3 \text{ g l}^{-1}$ de Na₂Cr₂O₇ * 2H₂O, todos los cuales se disolvieron en agua desionizada. El electrolito en el proceso electrolítico se puede mantener a una temperatura de aproximadamente 70 ± 20 °C.

La celda de clorato se puede polarizar a una densidad de corriente de entre 0,8 y 5 kA/m², y más preferentemente a una densidad de corriente de entre 2 y 3 kA/m².

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un proceso de fabricación de un electrodo 10. Debe apreciarse que el proceso de fabricación del electrodo 10, se refiere al electrodo 10 como se describió previamente. El proceso de fabricación del electrodo 10 comprende las etapas:

i) proporcionar un sustrato de electrodo 20,

ii) recubrir al menos una superficie del sustrato de electrodo 10 mediante pulverización con plasma para formar una capa de TiO_x 30, 40 con un grosor total en el intervalo de entre 40 - 200 μm sobre al menos una superficie del sustrato de electrodo 20 para proporcionar una porosidad de la capa de TiO_x 30, 40 inferior al 15 %,

iii) formar una capa electrocatalítica 50 que comprende óxidos de rutenio y cerio que comprende al menos el 50 % molar de óxidos de rutenio en la capa de TiO_x 30, 40 y en la que x está en el intervalo de 1 - 2 para la capa de TiO_x 30, 40.

El sustrato de electrodo 20 se proporciona mediante cualquiera de los mencionados anteriormente.

5 El sustrato de electrodo 20 puede tratarse previamente mediante un procedimiento de limpieza y/o un procedimiento de rugosamiento y/o un procedimiento de decapado o cualquier combinación de los mismos antes de la etapa de recubrimiento (ii).

10 El procedimiento de limpieza se usa para eliminar las impurezas presentes sobre una superficie del sustrato de electrodo 20. Las impurezas pueden afectar negativamente a la adhesión de la primera capa 30 de TiO_x a la al menos una superficie del sustrato de electrodo 20. Las impurezas incluyen manchas, tales como aceites y grasas; desechos de corte; y sales. El procedimiento de limpieza incluye cualquiera de lavado con alcohol, lavado alcalino, lavado con ácido, limpieza ultrasónica, limpieza con vapor y limpieza por depuración o cualquier combinación de los mismos. El procedimiento de limpieza incluye además lavar el sustrato de electrodo con agua y secarlo.

15 El procedimiento de rugosamiento se usa para hacer rugosa una superficie del sustrato de electrodo 20. El procedimiento de rugosamiento incluye cualquiera de mecanizado del sustrato de electrodo 20, granallado del sustrato de electrodo 20 con partículas o grabado con láser o cualquier combinación de los mismos. Es preferible que el procedimiento de rugosamiento sea granallando el sustrato de electrodo 20 con partículas. A medida que la superficie del sustrato de electrodo 20 se hace rugosa, aumenta un área de superficie del sustrato de electrodo 20. El aumento en el área de superficie del sustrato de electrodo 20 proporciona un medio para el enclavamiento mecánico de la primera capa 30 de TiO_x cuando se aplica como recubrimiento al menos sobre una superficie del sustrato de electrodo 20 y mejora su adhesión mecánica.

25 Las partículas incluyen arena, arenilla y óxido de aluminio o cualquier combinación de los mismos. Es preferible que las partículas se seleccionen de óxido de aluminio. Es preferible que las partículas tengan un tamaño medio de partícula de entre 50 - 300 μm . Las partículas se granallan en el sustrato de electrodo 20 para hacer rugosa la superficie del sustrato de electrodo 20. Las partículas se granallan en el sustrato de electrodo 20 con una presión de entre 1,5 - 5 bares y se pueden dirigir a la superficie del sustrato de electrodo 20 en un ángulo de entre 45 - 60°. Después de granallar el sustrato 20 del electrodo con partículas, el sustrato de electrodo 20 puede limpiarse como se mencionó anteriormente y puede someterse a aire comprimido para eliminar las partículas restantes.

30 Es preferible que el procedimiento de rugosamiento se realice mediante un movimiento controlado robóticamente durante el mecanizado, el granallado o el grabado con láser sobre el sustrato de electrodo 20.

Es preferible que el procedimiento de rugosamiento se use para hacer rugosa una superficie del sustrato de electrodo 20 para proporcionar un valor R_a en el intervalo de entre 1 - 6 μm , preferentemente en el intervalo de entre 1 - 5 μm y de la manera más preferente en el intervalo de entre 2 - 4 μm . El valor R_a se mide de acuerdo con la norma SS-EN ISO 4287:1998.

35 El procedimiento de decapado es un proceso en el que el sustrato de electrodo 20 se trata en ácido a una temperatura en el intervalo de entre 60 - 90 °C. El ácido puede seleccionarse entre uno de ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico. El ácido es un ácido acuoso con entre el 10 - 50 % en peso de ácido. El sustrato de electrodo 20 puede tratarse en el ácido acuoso durante un tiempo de hasta 8 horas. Cuando el sustrato de electrodo 20 se hace rugoso, el procedimiento de decapado puede no ser preferido, esto se debe a que el procedimiento de decapado alisa la rugosidad, que puede comprender la capacidad de la primera capa 30 de TiO_x para adherirse a la al menos una superficie del sustrato de electrodo 20 durante el proceso de pulverización de plasma.

45 Recubrir al menos una superficie del sustrato de electrodo 20 mediante pulverización con plasma para formar la primera capa 30 de TiO_x y recubrir mediante pulverización con plasma sobre la primera capa 30 de TiO_x para formar la segunda capa 40 de TiO_x se logra pulverizando con plasma un polvo de TiO_x para formar la capa respectiva de TiO_x 30, 40.

50 El polvo de $\text{TiO}_{1,9}$ puede ser proporcionado por Oerlikon Metco (Metco 102). El polvo de $\text{TiO}_{1,7}$ puede ser proporcionado por Oerlikon Metco (Metco 6231A). El polvo de $\text{TiO}_{1,8}$ puede ser proporcionado por Oerlikon Metco (Metco 6232B). El polvo de $\text{TiO}_{1,9}$ puede ser proporcionado por Oerlikon Metco (Metco 6233C). Oerlikon Metco (Metco 111) puede proporcionar el polvo de TiO_2 que contiene un 45 % en peso de Cr_2O_3 .

Un ejemplo de pulverización de plasma se describe en el documento US 4.140.813. La pulverización de plasma se puede lograr usando un sistema de pulverización de plasma Triplex II de Oerlikon Metco, un sistema de pulverización de plasma TriplexPro-200 de Oerlikon Metco o un sistema de pulverización de plasma F4 de Oerlikon Metco.

55 La pulverización de plasma es ventajosa porque permite la creación de capas uniformes de TiO_x 30, 40. La

pulverización de plasma es ventajosa porque permite la creación de capas de TiO_x 30, 40 con el grosor deseado fácilmente. La pulverización con plasma es ventajosa porque permite la creación de capas de TiO_x 30, 40 con la porosidad deseada alterando las configuraciones de parámetros del proceso de pistola de pulverización de plasma, tales como la velocidad, la energía, la temperatura y la composición del gas.

- 5 Es preferible que la velocidad a la que se aplica el polvo de TiO_x esté entre 30 y 670 ms^{-1} durante el proceso de pistola de pulverización de plasma. Es preferible que la velocidad a la que se aplica el polvo de TiO_x esté entre 300 y 670 ms^{-1} , ya que esto garantiza que a medida que el polvo de TiO_x golpea el sustrato de electrodo 20, el polvo se deforma, minimizando así las cantidades de huecos en las capas 30 y 40 de TiO_x .
- 10 Es preferible que la temperatura durante el proceso de pistola de pulverización de plasma esté en el intervalo de entre 1000 - 3500 °C.
- Es preferible que la energía durante el proceso de pistola de pulverización de plasma esté en el intervalo de entre 300 - 600 amperios.
- La composición de gas es al menos una de helio, hidrógeno, nitrógeno o argón o cualquier combinación de los mismos.
- 15 La composición de gas comprende preferentemente al menos uno de argón o nitrógeno ya que estos gases son ventajosos para el flujo y el arrastre de partículas durante el proceso de pulverización de plasma. La composición de gas preferentemente también comprende además de al menos uno de argón o nitrógeno, al menos uno de hidrógeno y helio, ya que estos gases son ventajosos para la transferencia de calor durante el proceso de pulverización de plasma.
- 20 Para lograr la capa de TiO_x 30, 40 con la porosidad deseada, los parámetros importantes (composición de gas y amperaje) pueden estar de acuerdo con la tabla 1.

Tabla 1. Configuración de parámetros de parámetros de pulverización con pistola de plasma

Valor diana de porosidad del tipo de capa de TiO_x	aprox. 0 - 5 %	aprox. 3 - 10 %	aprox. 8 - 25 %
Ar [nlpm]	25-50	35-55	35-50
N ₂ [nlpm]	0	0-6	0-6
He [nlpm]	0-25	0	0
Amperaje [A]	500 ± 75	450 ± 75	425 ± 75

- 25 El ajuste adicional de la porosidad se lleva a cabo preferentemente ajustando el amperaje.
- Es preferible que el gas se aplique con un caudal en el intervalo de entre 0 - 80 nlpm (litros normales por minuto). Una vez que los parámetros antes mencionados se han estabilizado para el proceso de pistola de pulverización de plasma, el polvo de TiO_x se pulveriza con plasma sobre el sustrato de electrodo 20 para formar el recubrimiento sobre al menos una superficie del sustrato de electrodo 20 para formar la primera capa de TiO_x 30.
- 30 El polvo de TiO_x se pulveriza con plasma sobre el sustrato de electrodo 20 preferentemente en una dirección perpendicular al sustrato de electrodo 20 donde el sustrato de electrodo 20 es plano. Sin embargo, cuando el polvo de TiO_x se pulveriza con plasma sobre los bordes del sustrato de electrodo 20, es preferible que el polvo de TiO_x se pulverice con plasma sobre el sustrato de electrodo 20, preferentemente en un ángulo de 45° con respecto al sustrato de electrodo 20 para garantizar una cobertura uniforme al electrodo sustrato 20.
- 35 El polvo de TiO_x se pulveriza con plasma sobre el sustrato de electrodo 20 a una distancia de 175 mm ± 50 mm desde la punta de una pistola de pulverización de plasma hasta el sustrato de electrodo 20 y más preferentemente a una distancia de 150 mm.
- 40 Para lograr la primera capa de TiO_x 30 de TiO_x , el proceso de pulverización de plasma se puede repetir en un procedimiento por etapas. Al repetir el proceso de pulverización de plasma, se ha descubierto que esto proporciona un mejor control en la formación de la capa y tiene la ventaja de rellenar defectos (por ejemplo, grietas) en la capa aplicada previamente. Al repetir el proceso de pulverización de plasma, se puede lograr el grosor deseado de la primera capa de TiO_x 30 de manera por etapas.
- Para lograr la segunda capa de TiO_x 40 de TiO_x , el proceso de pulverización de plasma se puede repetir en un

procedimiento por etapas. Al repetir el proceso de pulverización de plasma, se ha descubierto que esto proporciona un mejor control en la formación de la capa y tiene la ventaja de rellenar defectos (por ejemplo, grietas) en la capa aplicada previamente. Al repetir el proceso de pulverización de plasma, se puede lograr el grosor deseado de la segunda capa de TiO_x 40 de manera por etapas.

- 5 Es preferible que el polvo de TiO_x sea pulverizado con plasma mediante un movimiento controlado por robot sobre el sustrato de electrodo 20.

Durante el procedimiento de recubrimiento, se puede hacer girar al sustrato de electrodo 20 para que se recubran más superficies para formar la primera capa de TiO_x 30.

- 10 Una vez que se ha formado la primera capa de TiO_x 30 sobre el sustrato de electrodo 20, los ajustes de parámetros del proceso de pistola de pulverización de plasma se alteran en consecuencia y el procedimiento de recubrimiento como se ha descrito anteriormente se repite para formar la segunda capa de TiO_x 40 de TiO_x sobre la capa de TiO_x 30.

La capa electrocatalítica 50 se aplica como recubrimiento a continuación sobre la capa de TiO_x 30, 40.

- 15 Antes de la aplicación de la capa electrocatalítica 50 sobre la segunda capa 40, es preferible que la superficie de la segunda capa 40 tenga un valor R_a de rugosidad superficial en el intervalo de entre 2 - 20 μm , más preferentemente en el intervalo de entre 5 - 15 μm . La rugosidad superficial se puede lograr como resultado del proceso de pulverización de plasma. La rugosidad superficial se puede lograr mediante el procedimiento de rugosamiento como se describió previamente. El valor R_a se mide de acuerdo con la norma SS-EN ISO 4287:1998. Se ha descubierto que tener una rugosidad superficial en los intervalos mencionados anteriormente, así como la porosidad de la capa de TiO_x 30, 40, proporciona la capacidad de formar un buen enlace químico entre la capa electrocatalítica 50 y la capa de TiO_x 30, 40.

- 20 La capa electrocatalítica 50 puede aplicarse como un recubrimiento sobre la capa de TiO_x 30, 40 mediante cualquiera de un método de pulverización térmica, un método de descomposición térmica, un método sol-gel, un método de pasta, un método de electroforesis, depósito físico con vapor (PVD) y un método de depósito de capa atómica (ALD).

- 25 Es preferible que la capa electrocatalítica 50 se aplique como recubrimiento sobre una capa de TiO_x 30, 40 mediante el método de descomposición térmica de acuerdo con el siguiente procedimiento.

- 30 Se aplica una solución o suspensión de los compuestos de la capa electrocatalítica sobre una superficie de la capa TiO_x 30, 40 calentada para secar y luego se realiza una termólisis. Este proceso se repite, según sea necesario, para lograr la carga deseada de la capa electrocatalítica 50.

- 35 Es preferible que la solución o suspensión de los compuestos de capa electrocatalítica comprenda un ácido. El ácido es preferentemente un ácido mineral tal como ácido clorhídrico. El disolvente usado para la formación de la solución o suspensión de los compuestos de capa electrocatalítica puede ser un disolvente acuoso que puede comprender al menos un alcohol. El alcohol se selecciona entre uno de metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol y 3-metil-2-butanol o cualquier combinación de los mismos. Cuando el disolvente es un disolvente acuoso que comprende al menos un alcohol, es preferible que el disolvente comprenda al menos el 50 % en volumen de alcohol. Es preferible que el disolvente sea 1-butanol y/o agua, ya que esta mezcla de disolventes optimiza la humectación de la capa de TiO_x 30, 40.

- 40 Los compuestos de la capa electrocatalítica, que se proporcionan a la solución o suspensión, pueden ser una sal y/o un ácido de la capa electrocatalítica 50 resultante, por ejemplo, cloruros, nitruros, nitritos, nitratos, yoduros, bromuros, sulfatos, boratos, carbonatos, acetatos y citratos o cualquier combinación de los mismos de rutenio y cerio.

- 45 Una vez que la solución o suspensión de los compuestos de la capa electrocatalítica se aplica sobre la capa de TiO_x 30, 40, la solución o suspensión se calienta (5 - 15 minutos a una temperatura entre 70 - 100 °C) hasta que se seque y luego se realiza la termólisis (10 - 15 minutos a una temperatura de entre 450 - 550 °C). Durante la termólisis, los compuestos de la capa electrocatalítica forman la capa electrocatalítica 50 sobre la capa de TiO_x 30, 40. La termólisis provoca la conversión de los compuestos de la capa electrocatalítica en metales y/o sus óxidos.

- 50 Como se señaló, la capa electrocatalítica 50 comprende óxidos de rutenio y cerio. La capa electrocatalítica 50 comprende al menos el 50 % molar de óxidos de rutenio. La capa electrocatalítica 50 está presente sobre la capa de TiO_x 30, 40.

La capa electrocatalítica 50 proporciona preferentemente un contenido de rutenio en una cantidad de entre 2 - 25 gm^{-2} sobre la capa de TiO_x 30, 40. La capa electrocatalítica 50 más preferentemente proporciona un contenido de rutenio en una cantidad de entre 10 - 15 gm^{-2} sobre la capa de TiO_x 30, 40.

Debe apreciarse que la invención también se refiere a un electrodo obtenible por el proceso como se describe en el

presente documento.

La presente invención se demuestra mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

1. Ejemplo comparativo

- 5 Un sustrato de electrodo (titanio, ASTM, B313, Grado 1) se desengrasó y se limpió usando alcohol.

El sustrato de electrodo se hizo rugoso con partículas de óxido de aluminio (WSK 70, 150-300 μm). Las partículas de óxido de aluminio se dirigieron sobre una superficie del sustrato de electrodo en un ángulo de entre 45 - 60° con respecto a la línea vertical del sustrato de electrodo con una presión de 3 bares. El procedimiento de rugosamiento proporcionó un valor R_a de 3 μm .

- 10 El sustrato de electrodo hecho rugoso se sometió a aire comprimido para eliminar partículas sueltas de óxido de aluminio.

Se usó una pistola Triplex Pro (Oerlikon Metco) durante el proceso de pulverización de plasma. Se usó un polvo de TiO_x (valor x de 1,7) de Oerlikon Metco (Metco 6231A). El polvo se aplicó en una dirección perpendicular al sustrato de electrodo hecho rugoso. Los parámetros usados durante el proceso de pulverización de plasma para formar capas de TiO_x con diversas porosidades sobre el sustrato de electrodo se muestran en la tabla 2.

15

Tabla 2

	Parámetros usados				Capas de TiO_x	
	Ar [nlpm]	N ₂ [nlpm]	He [nlpm]	Amperaje [A]	Porosidad medida [%]	Grosor [μm]
Primera capa de TiO_x	25 - 45	0	20 - 40	475 $\pm$ 75	2 - 4	50 - 70
Segunda capa de TiO_x	50 - 70	1 - 5	0	400 $\pm$ 50	5 - 7	30 - 50

20

El grosor total de la primera y la segunda capa de TiO_x fue de aproximadamente 100 μm . Se aplicó una solución de catalizador (RuCl_3 disuelto en 1-butanol acidificado con HCl) sobre la segunda capa de TiO_x usando una pulverización electrostática. La solución de catalizador aplicada se calentó durante 5 minutos a 80 °C, a continuación se termolizó durante aproximadamente 12 minutos a 470 °C. El proceso se repitió hasta que se logró una carga de rutenio de aproximadamente 14 gm^{-2} .

25

En la figura 2a se muestra una sección transversal del electrodo adquirida con microscopio electrónico de barrido (SEM) en modo de detección retrodispersada. Como se ve en la figura 2a, una cantidad sustancial de la capa electrocatalítica (blanca) se filtra dentro de la capa de TiO_x .

El electrodo (como un cátodo) se instaló en una celda de clorato. Como ánodo se usó un electrodo PSC120. El electrolito tenía una composición de $580 \pm 20 \text{ g l}^{-1}$ de NaClO_3 , $120 \pm 10 \text{ g l}^{-1}$ NaCl y $5 \pm 2 \text{ g l}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, todos los cuales se disolvieron en agua desionizada. Se mantuvo una temperatura a 80 ± 2 °C.

30

La celda de clorato se polarizó a una densidad de corriente de 3 kA/m^2 .

35

La celda de clorato se hizo funcionar durante un período de 5 meses con algunas paradas. Después de este período, el electrodo (como cátodo) se retiró e inspeccionó. En la figura 2b se muestra una sección transversal del electrodo adquirida con un microscopio electrónico de barrido (SEM) en modo de detección retrodispersada. Como se puede ver en la figura 2b, aparece una banda con un tono gris más oscuro en el sustrato adyacente a la capa de TiO_x , lo que es indicativo de la formación de hidruro de titanio debido a la difusión de hidrógeno al sustrato de electrodo. La presencia de hidruros de titanio en el sustrato se confirmó usando SEM-EBSD (Difracción de electrones por retrodispersión) en combinación con SEM-EDX (espectroscopía de rayos X por dispersión de energía). Además, el cambio en la morfología del sustrato de electrodo como se ve indica que el hidrógeno ha penetrado a través de las capas de TiO_x para formar un hidruro de titanio. Además, la capa de compuesto electrocatalítico (blanco) se filtra más sustancialmente dentro de la capa de TiO_x .

40

2. Ejemplo de acuerdo con la presente invención

Un sustrato de electrodo se desengrasó, se limpió y se hizo rugoso para proporcionar un valor R_a de 3 μm como el ejemplo 1.

El sustrato de electrodo hecho rugoso se sometió a aire comprimido para eliminar partículas sueltas de óxido de aluminio.

Se usó una pistola Triplex Pro (Oerlikon Metco) durante el proceso de pulverización de plasma. Se usó un polvo de TiO_x (valor x de 1,7) de Oerlikon Metco (Metco 6231A). El polvo se aplicó en una dirección perpendicular al sustrato de electrodo hecho rugoso. Los parámetros usados durante el proceso de pulverización de plasma para formar capas de TiO_x con diversas porosidades sobre el sustrato de electrodo se muestran en la tabla 3.

Tabla 3

	Parámetros usados				Capas de TiO_x	
	Ar [nlpm]	N_2 [nlpm]	He [nlpm]	Amperaje [A]	Porosidad medida [%]	Grosor [μm]
Primera capa de TiO_x	25 - 50	0	0 - 25	500 ± 75	3 - 5	45 - 65
Segunda capa de TiO_x	35 - 55	0 - 6	0	425 ± 75	17 - 21	75 - 95

El grosor total de la primera y segunda capa de TiO_x fue de aproximadamente 140 μm .

Se aplicó una solución de catalizador (RuCl_3 y CeCl_3 - 75 % molar de Ru y 25 % molar de Ce - disuelto en agua acidificada con HCl :1-butanol, 3:7) sobre la segunda capa de TiO_x usando una pulverización electrostática. La solución de catalizador aplicada se calentó durante 8 minutos a 80 °C, a continuación se termolizó durante aproximadamente 12 minutos a 470 °C. El proceso se repitió hasta que se logró una carga de rutenio de aproximadamente 14 gm^{-2} .

En la figura 3a se muestra una sección transversal del electrodo adquirida con microscopio electrónico de barrido (SEM) en modo de detección retrodispersada. Se ve que la capa electrocatalítica (blanca) está más localizada en una superficie de la capa de TiO_x .

El electrodo (como cátodo) se instaló en una celda de clorato y se hizo funcionar como el ejemplo 1.

Después de este período, el electrodo (como cátodo) se retiró e inspeccionó. En la figura 3b se muestra una sección transversal del electrodo adquirida con un microscopio electrónico de barrido (SEM) en modo de detección retrodispersada. Como puede verse en la figura 3b, no se detectó formación de hidruro de titanio, lo que indica que no se había producido penetración de hidrógeno (H_2 y/o hidrógeno atómico) en el sustrato de electrodo. No se observaron cambios en la morfología del sustrato de electrodo como se ve en el ejemplo 1. Además, parecía haber menos deslocalización de la capa electrocatalítica (blanca) dentro de la capa de TiO_x en comparación con el ejemplo 1.

3. Ejemplo de acuerdo con la presente invención

Un sustrato de electrodo se desengrasó, se limpió y se hizo rugoso para proporcionar un valor R_a de 3 μm como el ejemplo 1.

El sustrato de electrodo hecho rugoso se sometió a aire comprimido para eliminar partículas sueltas de óxido de aluminio.

Se usó una pistola Triplex Pro (Oerlikon Metco) durante el proceso de pulverización de plasma. Se usó un polvo de TiO_x (valor x de 1,7) de Oerlikon Metco (Metco 6231A) para formar una primera capa de TiO_x . El polvo se aplicó en una dirección perpendicular al sustrato de electrodo hecho rugoso. Encima de esto, se formó una segunda capa compuesta de TiO_x y el 45 % en peso de óxidos de cromo de Metco (Metco 111). El polvo se aplicó en una dirección perpendicular al sustrato de electrodo hecho rugoso.

Los parámetros usados durante el proceso de pulverización de plasma para formar las capas con diversas porosidades sobre el sustrato de electrodo se muestran en la tabla 4.

Tabla 4

	Parámetros usados				Capas de TiO _x	
	Ar [nlpm]	N ₂ [nlpm]	He [nlpm]	Amperaje [A]	Porosidad medida [%]	Grosor [μm]
Primera capa de TiO_x	25 - 50	0	0 - 25	500 ± 75	3 - 5	40 - 60
Segunda capa de TiO_x y 45 % en peso de óxido de cromo	35 - 55	0 - 6	0	425 ± 75	10 - 12	80 - 100

El grosor total de la primera y segunda capa de TiO_x fue de aproximadamente 140 μm.

- 5 Se aplicó una solución de catalizador (RuCl₃ y CeCl₃ - 75 % molar de Ru y 25 % molar de Ce - disuelto en agua acidificada con HCl:1-butanol, 3:7) sobre la segunda capa usando una pulverización electrostática. La solución de catalizador aplicada se calentó durante 8 minutos a 80 °C, a continuación se termolizó durante aproximadamente 12 minutos a 470 °C. El proceso se repitió hasta que se logró una carga de rutenio de aproximadamente 14 gm⁻².

- 10 En la figura 4a se muestra una sección transversal del electrodo adquirida con un microscopio electrónico de barrido (SEM) en modo de detección retrodispersada. Se ve que la capa electrocatalítica (blanca) está casi completamente localizada en una superficie de la capa de TiO_x.

El electrodo (como cátodo) se instaló en una celda de clorato y se hizo funcionar como el ejemplo 1.

- 15 Después de este período, el electrodo (como cátodo) se retiró e inspeccionó. En la figura 4b se muestra una sección transversal del electrodo adquirida con microscopio electrónico de barrido (SEM) en modo de detección retrodispersada. Como se puede ver en la figura 4b, no se detectó formación de hidruro de titanio, lo que indica que no se había producido penetración de hidrógeno (H₂ y/o hidrógeno atómico) en el sustrato de electrodo. La capa electrocatalítica (blanca) permanece casi completamente localizada en una superficie de la capa de TiO_x.

- 20 Durante el período de 5 meses, el electrodo (como cátodo) mantuvo su eficiencia catódica, es decir, la producción de hidrógeno gaseoso se mantuvo constante. Además, el electrodo (como cátodo) mantuvo su potencial porque no se necesitaba un voltaje adicional significativo cuando se aplicaba una corriente constante para mantener el proceso de electrólisis.

4. Ejemplo de acuerdo con la presente invención

Un sustrato de electrodo se desengrasó, se limpió y se hizo rugoso para proporcionar un valor R_a de 3 μm como el ejemplo 1.

- 25 El sustrato de electrodo hecho rugoso se sometió a aire comprimido para eliminar partículas sueltas de óxido de aluminio.

Se usaron las mismas condiciones de pulverización de plasma que en el ejemplo 2.

El grosor total de la primera y segunda capa de TiO_x fue de aproximadamente 140 μm.

- 30 Se aplicó una solución de catalizador (RuCl₃ y CeCl₃ - 90 % molar de Ru y 10 % molar de Ce - disuelto en agua acidificada con HCl) sobre la segunda capa de TiO_x usando un cepillo. La solución de catalizador aplicada se calentó durante 15 minutos a 90 °C, a continuación se termolizó durante aproximadamente 10 minutos a 530 °C. El proceso se repitió hasta que se logró una carga de rutenio de aproximadamente 14 gm⁻².

- 35 En la figura 5 se muestra una sección transversal del electrodo adquirida con microscopio electrónico de barrido (SEM) en modo de detección retrodispersada. Como se puede ver en la figura 5, casi todo el catalizador está localizado en la superficie de la capa de TiO_x. Este ejemplo demuestra que es posible obtener la capa electrocatalítica sobre la capa de TiO_x incluso cuando la concentración de Ru y la relación molar entre Ce/Ru es baja. Esto se logra aumentando la temperatura de calcinación a 530 °C.

5. Ejemplo de acuerdo con la presente invención

Un sustrato de electrodo se desengrasó, se limpió y se hizo rugoso para proporcionar un valor R_a de 3 μm como el ejemplo 1.

El sustrato de electrodo hecho rugoso se sometió a aire comprimido para eliminar partículas sueltas de óxido de aluminio.

Se usó una pistola Triplex Pro (Oerlikon Metco) durante el proceso de pulverización de plasma. Se usó un polvo de TiO_x (valor x de 1,7) de Oerlikon Metco (Metco 6231A). El polvo se aplicó en una dirección perpendicular al sustrato de electrodo hecho rugoso. Los parámetros usados durante el proceso de pulverización de plasma para formar capas de TiO_x con diversas porosidades sobre el sustrato de electrodo se muestran en la tabla 5.

Tabla 5

	Parámetros usados				Capas de TiO_x	
	Ar [nlpm]	N_2 [nlpm]	He [nlpm]	Amperaje [A]	Porosidad medida [%]	Grosor [μm]
Primera capa de TiO_x	25 - 50	0	0 - 25	500 ± 75	3 - 5	40 - 60
Segunda capa de TiO_x	35 - 55	0 - 6	0	450 ± 75	6 - 8	50 - 70

El grosor total de la primera y segunda capa de TiO_x fue de aproximadamente 110 μm .

Se aplicó una solución de catalizador (RuCl_3 y CeCl_3 - 75 % molar de Ru y 25 % molar de Ce - disuelto en agua acidificada con HCl :1-butanol, 3:7) sobre la segunda capa usando una pulverización electrostática. La solución de catalizador aplicada se calentó durante 8 minutos a 80 °C, a continuación se termolizó durante aproximadamente 12 minutos a 470 °C. El proceso se repitió hasta que se logró una carga de rutenio de aproximadamente 14 gm^{-2} .

El electrodo (como cátodo) se instaló en una celda de clorato y se hizo funcionar como el ejemplo 1, pero la celda de clorato se polarizó a una densidad de corriente de 2,3 kA/m^2 .

Después de este período, el electrodo (como cátodo) se retiró e inspeccionó. En la figura 6 se muestra una sección transversal del electrodo adquirida con microscopio electrónico de barrido (SEM) en modo de detección retrodispersada. Como se puede ver en la figura 6, no se detectó formación de hidruro de titanio, lo que indica que no hay penetración de hidrógeno (H_2 y/o atómico hidrógeno) al sustrato de electrodo cuando las capas de TiO_x tienen una porosidad similar, una primera capa es ligeramente menos porosa que una segunda capa. No se observó deslocalización de la capa electrocatalítica (blanca) dentro de la capa de TiO_x .

Durante el período de 5 meses, el electrodo (como cátodo) mantuvo su eficiencia catódica, es decir, la producción de hidrógeno gaseoso se mantuvo constante. Además, el electrodo (como cátodo) mantuvo su potencial porque no se necesitaba un voltaje adicional significativo cuando se aplicaba una corriente constante para mantener el proceso de electrólisis.

6. Ejemplo de acuerdo con la presente invención

Un sustrato de electrodo se desengrasó, se limpió y se hizo rugoso para proporcionar un valor R_a de 3 μm como el ejemplo 1.

El sustrato de electrodo hecho rugoso se sometió a aire comprimido para eliminar partículas sueltas de óxido de aluminio.

Se usó una pistola Triplex Pro (Oerlikon Metco) durante el proceso de pulverización de plasma. Se usó un polvo de TiO_x (valor x de 1,7) de Oerlikon Metco (Metco 6231A). El polvo se aplicó en una dirección perpendicular al sustrato de electrodo hecho rugoso. Los parámetros utilizados durante el proceso de pulverización de plasma para formar capas de TiO_x con diversas porosidades sobre el sustrato de electrodo se muestran en la tabla 6.

Tabla 6

	Parámetros usados				Capas de TiO _x	
	Ar [nlpm]	N ₂ [nlpm]	He [nlpm]	Amperaje [A]	Porosidad medida [%]	Grosor [μm]
Primera capa de TiO_x	25 - 50	0	0 - 25	500 ± 75	3 - 5	35 - 55
Segunda capa de TiO_x	25 - 50	0	0 - 25	500 ± 75	3 - 5	35 - 55

El grosor total de la primera y segunda capa de TiO_x fue de aproximadamente 90 μm.

5 Se aplicó una solución de catalizador (RuCl₃ y CeCl₃ - 75 % molar de Ru y 25 % molar de Ce - disuelto en agua acidificada con HCl:1-butanol, 3:7) sobre la segunda capa usando una pulverización electrostática. La solución de catalizador aplicada se calentó durante 8 minutos a 80 °C, a continuación se termolizó durante aproximadamente 12 minutos a 470 °C. El proceso se repitió hasta que se logró una carga de rutenio de aproximadamente 14 gm⁻².

El electrodo (como cátodo) se instaló en una celda de clorato y se hizo funcionar como el ejemplo 1, pero la celda de clorato se polarizó a una densidad de corriente de 2,3 kA/m².

10 Después de este período, el electrodo (como cátodo) se retiró e inspeccionó. En la figura 7 se muestra una sección transversal del electrodo adquirida con microscopio electrónico de barrido (SEM) en modo de detección retrodispersada. Como se puede ver en la figura 7, no se detectó formación de hidruro de titanio, lo que indica que no hay penetración de hidrógeno (H₂ y/o atómico hidrógeno) al sustrato de electrodo cuando las capas de TiO_x tienen la misma porosidad, es decir, una capa individual. No se observó deslocalización de la capa electrocatalítica (blanca) dentro de la capa de TiO_x.

15 Durante el período de 5 meses, el electrodo (como cátodo) mantuvo su eficiencia catódica, es decir, la producción de hidrógeno gaseoso se mantuvo constante. Además, el electrodo (como cátodo) mantuvo su potencial porque no se necesitaba un voltaje adicional significativo cuando se aplicaba una corriente constante para mantener el proceso de electrólisis.

20 Habiendo descrito de esta manera la presente invención y las ventajas de la misma, debe apreciarse que los diversos aspectos y realizaciones de la presente invención como se desvelan en el presente documento son meramente ilustrativos de formas específicas de elaborar y usar la invención. Los diversos aspectos y realizaciones de la presente invención no limitan el alcance de la invención cuando se tienen en cuenta con las reivindicaciones adjuntas y la descripción detallada anterior.

25 Lo que se desea proteger con título de privilegio se establece en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo (10) que comprende:
 - un sustrato de electrodo de titanio (20),
 - una capa de TiO_x (30, 40) con un grosor total en el intervalo de entre 40 - 200 μm sobre al menos una superficie del sustrato de electrodo (20) en la que la porosidad de la capa de TiO_x (30, 40) está por debajo del 15 %,
 - una capa electrocatalítica (50) que comprende óxidos de rutenio y cerio que comprende al menos un 50 % molar de óxido de rutenio sobre la capa de TiO_x (30, 40) y en la que x está en el intervalo de 1 - 2 para la capa de TiO_x (30 40).
2. El electrodo (10) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capa de TiO_x (30, 40) comprende al menos el 50 % molar de TiO_x .
3. El electrodo (10) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que una primera capa de TiO_x (30) tiene una porosidad inferior a una segunda capa de TiO_x (40).
4. El electrodo (10) de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el grosor de la primera capa de TiO_x (30) está en el intervalo de entre 20 - 120 μm y el grosor de la segunda capa de TiO_x (40) está en el intervalo de entre 20 - 120 μm .
5. El electrodo (10) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la al menos una capa de TiO_x (30, 40) comprende óxidos de cromo.
6. El electrodo (10) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que x está entre 1,6 - 1,9 para la al menos una capa de TiO_x (30, 40).
7. El electrodo (10) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa electrocatalítica (50) proporciona un contenido de rutenio en una cantidad de entre 2 - 25 gm^{-2} .
8. El electrodo (10) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa electrocatalítica (50) comprende óxido de rutenio en una cantidad entre el 50 - 95 % molar y óxido de cerio en una cantidad entre el 5 - 25 % molar.
9. El electrodo (10) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos el 95 % del rutenio de la capa electrocatalítica (50) penetra en la capa de TiO_x (30, 40) a no más del 30 % de un grosor total de la capa de TiO_x (30, 40).
10. Un uso del electrodo (10) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores como un cátodo en un proceso electrolítico, en el que el proceso electrolítico es una fabricación de hidrógeno gaseoso en el cátodo.
11. Un proceso de fabricación de un electrodo (10) de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo el proceso las etapas:
 - i) proporcionar un sustrato de electrodo de titanio (20),

ii) recubrir al menos una superficie del sustrato de electrodo (10) mediante pulverización con plasma para formar una capa de TiO_x (30, 40) con un grosor total en el intervalo de entre 40 - 200 μm sobre al menos una superficie del sustrato de electrodo (20) para proporcionar una porosidad de la capa de TiO_x (30, 40) inferior al 15 %,

5 iii) formar una capa electrocatalítica (50) que comprende óxidos de rutenio y cerio que comprende al menos el 50 % molar de óxido de rutenio sobre la capa de TiO_x (30, 40) y en la que x está en el intervalo de 1 - 2 para la capa de TiO_x (30, 40).

12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que una superficie del sustrato de electrodo (20) se hace rugosa para proporcionar un valor R_a en el intervalo de entre 1 - 6 μm antes de la etapa ii).

10

13. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, en el que la formación de la capa electrocatalítica (50) sobre la capa de TiO_x (30, 40) comprende una etapa de calentamiento y una etapa de termólisis de una combinación de compuestos de rutenio y cerio.

15 14. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 - 13, en el que la combinación de compuestos de rutenio y cerio proporciona óxido de rutenio en una cantidad de entre el 50 - 95 % molar y óxido de cerio en una cantidad de entre el 5 - 25 % molar.

20 15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la etapa de calentamiento se lleva a cabo durante un tiempo de entre 5 - 15 minutos a una temperatura de entre 70 - 100 °C.

16. El proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en el que la etapa de termólisis se lleva a cabo durante un tiempo de entre 10 - 15 minutos a una temperatura de entre 450 - 550 °C.

25

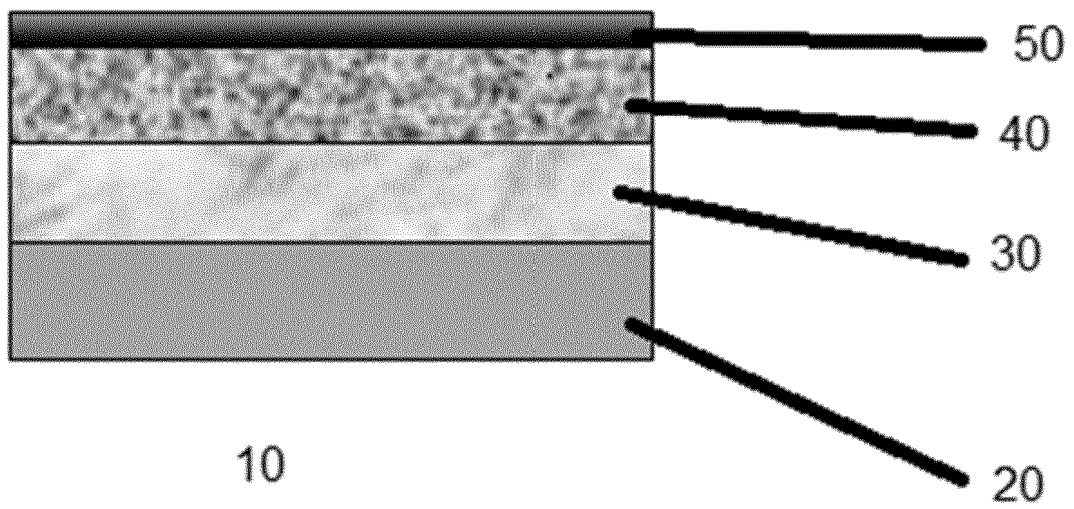


Figura 1

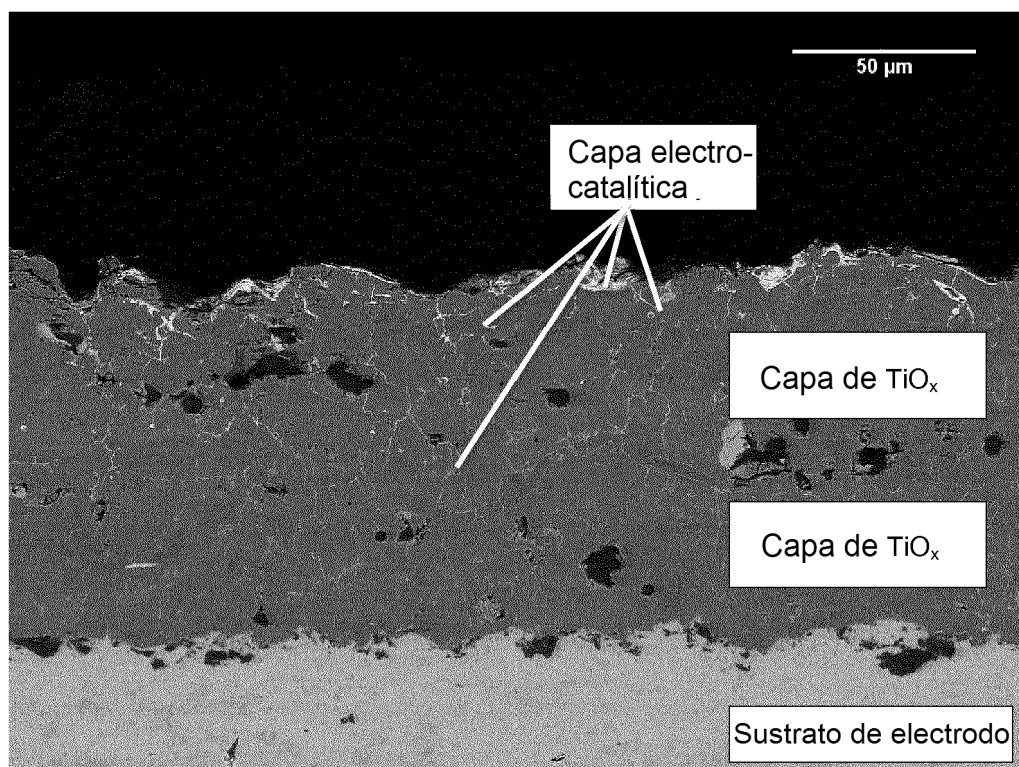


Figura 2a

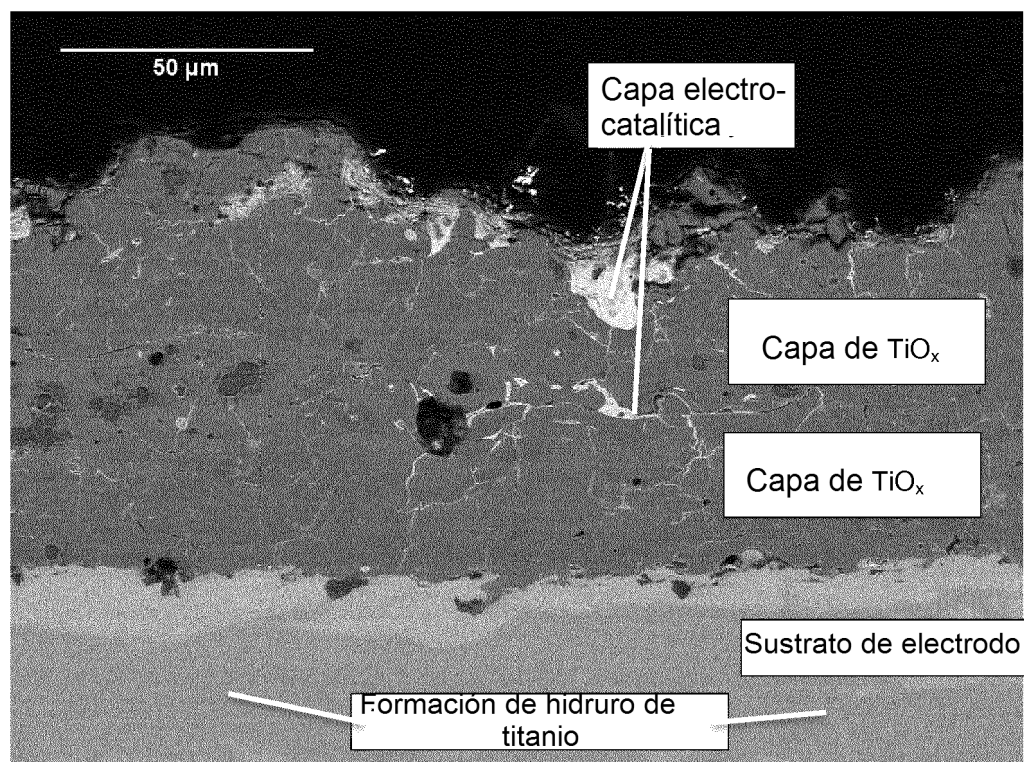


Figura 2b

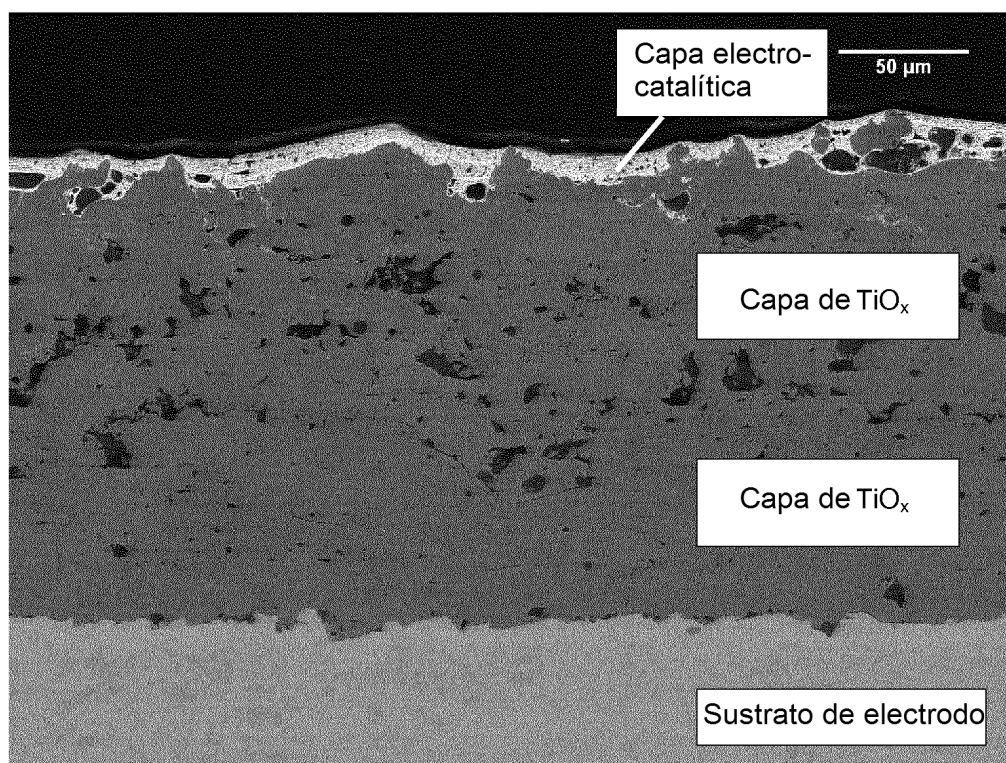


Figura 3a

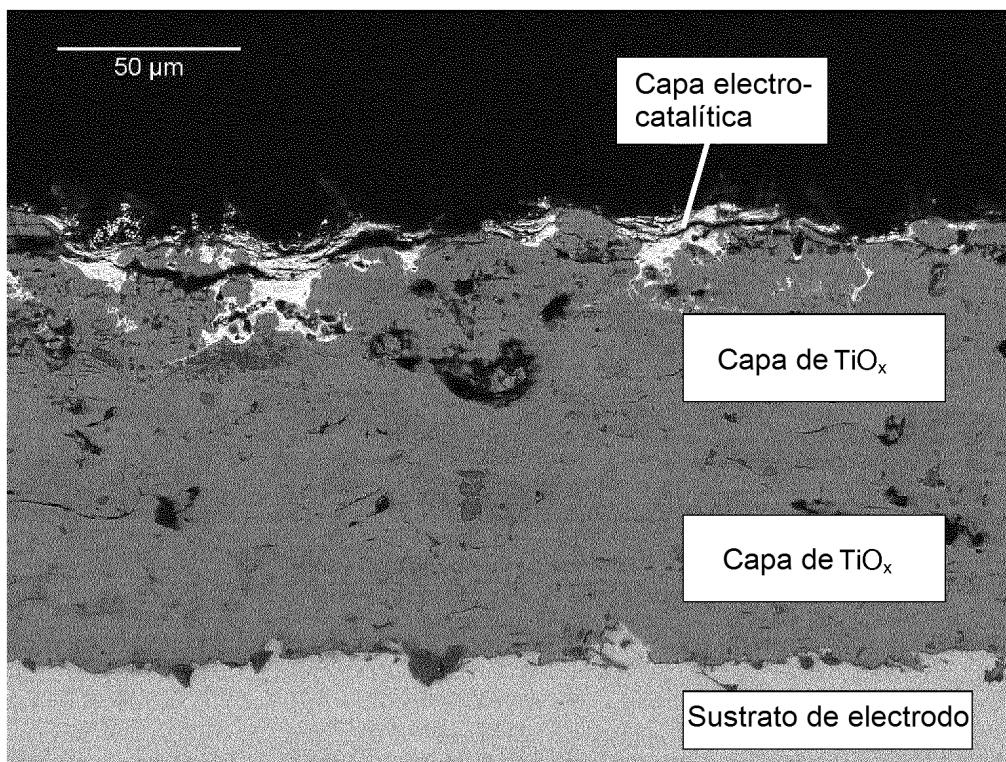


Figura 3b

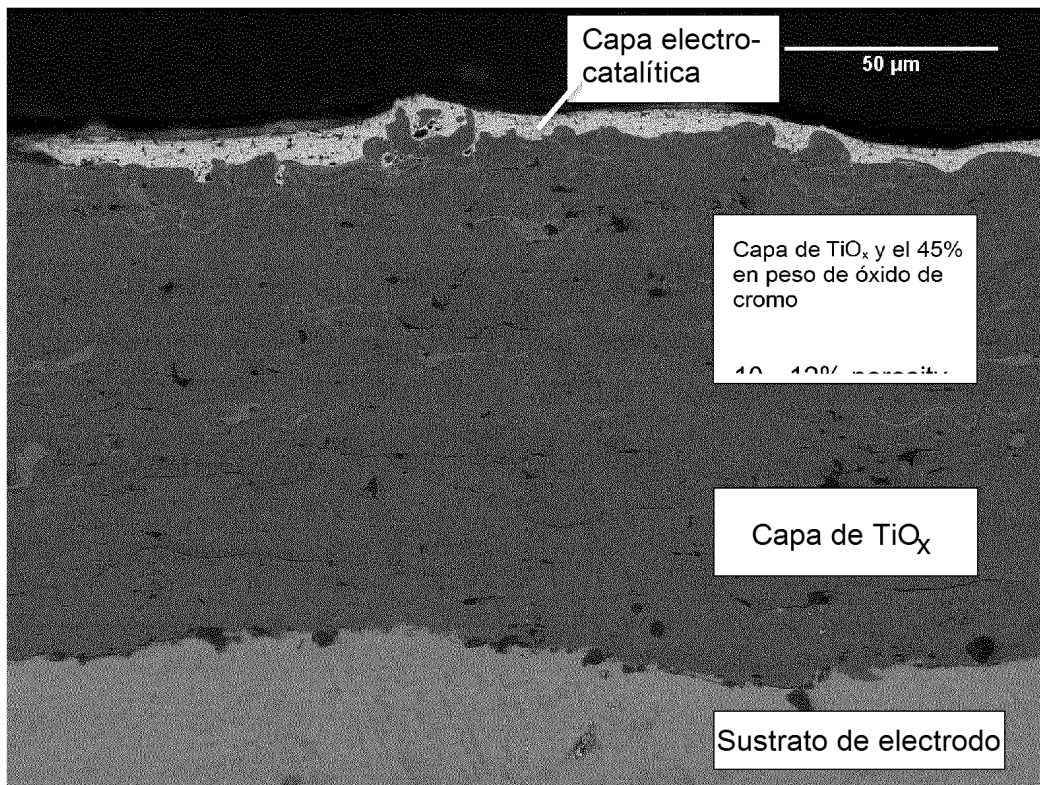


Figura 4a

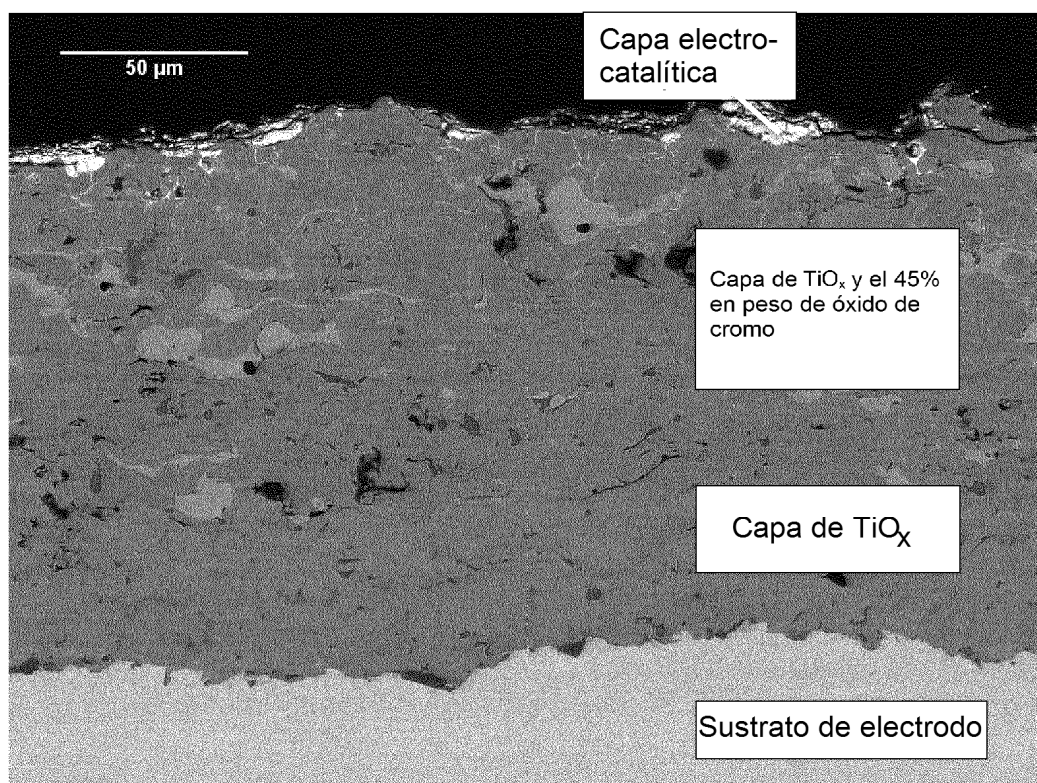


Figura 4b

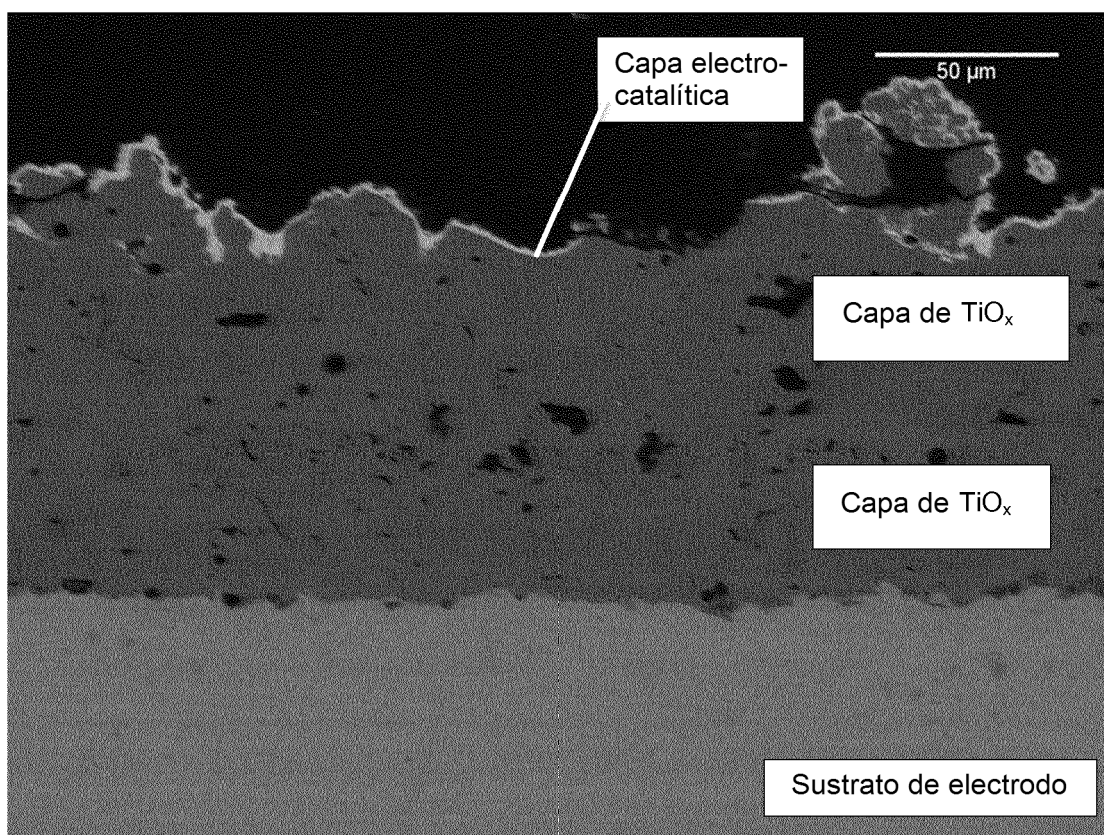


Figura 5

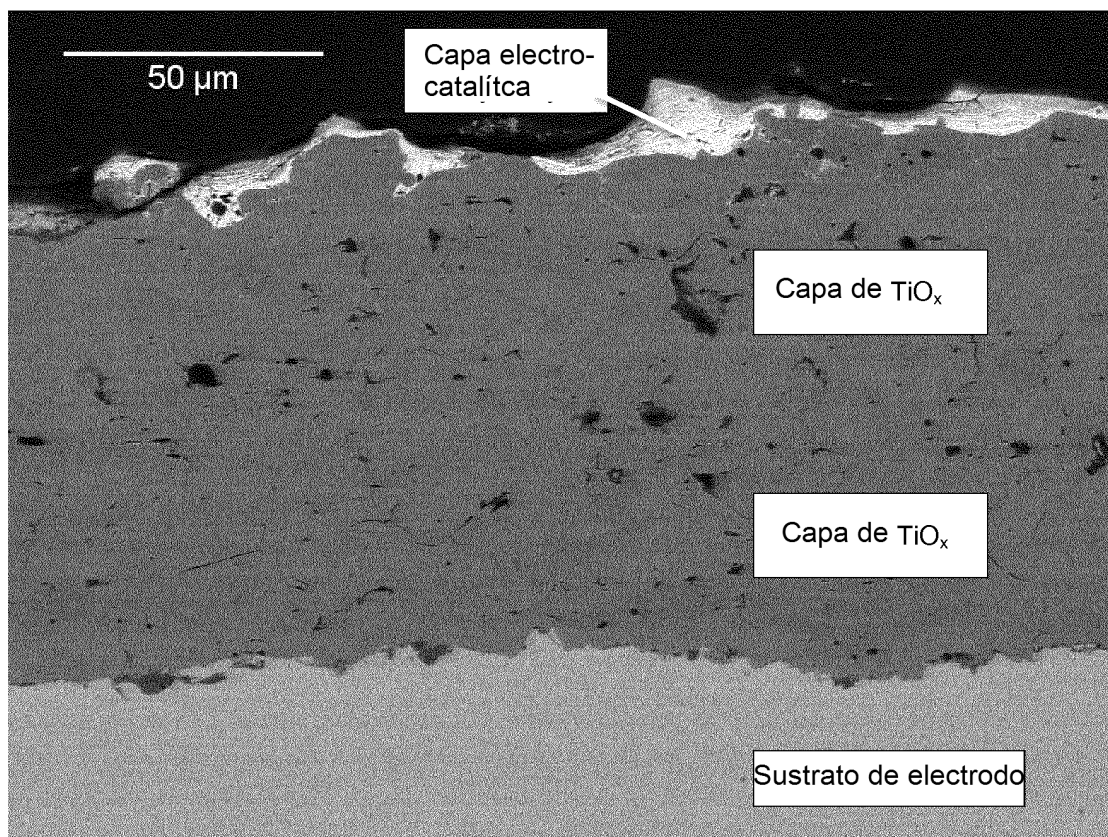


Figura 6

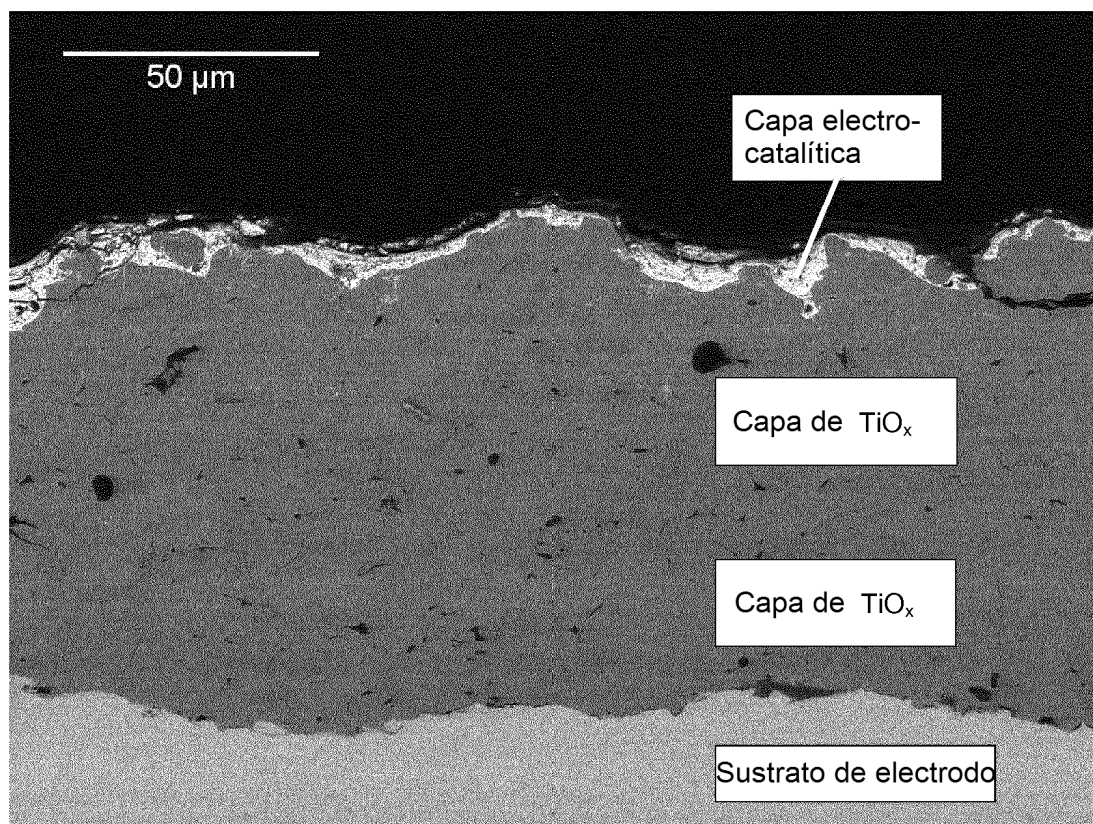


Figura 7