

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 785 640**

51 Int. Cl.:

C25B 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.09.2016 PCT/EP2016/072505**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.03.2017 WO17050867**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2016 E 16775562 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020 EP 3353335**

54 Título: **Electrodo**

30 Prioridad:

25.09.2015 EP 15186815

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

07.10.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ROSVALL, MAGNUS y
NORDIN, BERNTH**

74 Agente/Representante:

DÍAZ DE BUSTAMANTE TERMINEL, Isidro

ES 2 785 640 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, el electrodo tiene una primera y una segunda capa de TiO_x sobre un sustrato de electrodo. Las primera y segunda capas de TiO_x tienen una porosidad diferente. Una capa electrocatalítica está presente sobre la segunda capa de TiO_x . La presente invención se refiere a un uso del electrodo y a un proceso para la fabricación de un electrodo.

10 **Antecedentes de la invención**

Los electrodos y procesos para una fabricación de electrodos son conocidos en la técnica.

15 El documento US 4.140.813 desvela un proceso para la fabricación de un electrodo, en particular un ánodo. El proceso comprende la producción de un recubrimiento de óxido de titanio por proyección por llama o pulverización por plasma sobre una superficie de un sustrato de electrodo (metal pasivo, por ejemplo, titanio). El óxido de titanio es TiO_y ($0,1 \leq y \leq 1,99$). El proceso comprende además aplicar al recubrimiento de óxido de titanio una sustancia electroquímicamente activa de un compuesto de metal del grupo del platino. El recubrimiento de óxido de titanio en el documento US 4.140.813 muestra una adhesión deficiente a la superficie del sustrato de electrodo. El electrodo exhibe poca longevidad cuando se usa en un proceso de electrólisis.

20 El documento US 4.039.400 desvela un proceso para la fabricación de un electrodo. El proceso comprende insertar un sustrato de electrodo en una solución de iones de titanio y formar un primer electrorrecubrimiento de óxido de titanio por 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 o un óxido del mismo del grupo platino al segundo electrorrecubrimiento de óxido de titanio. La formación de electrodos de acuerdo con el documento US 4.039.400 lleva mucho tiempo, ya que los electrorrecubrimientos requieren un secado inicial extenso y una calcinación posterior a altas temperaturas antes de que se puedan aplicar electrorrecubrimientos posteriores. Los electrorrecubrimientos del documento US 4.039.400 fabricados de acuerdo con el proceso exhiben agrietamiento y adhesión deficiente de los electrorrecubrimientos al sustrato de electrodo y una adhesión deficiente de los primer y segundo electrorrecubrimientos entre sí.

30 Existe la necesidad de proporcionar un electrodo con una adhesión mejorada de una primera capa de óxido de titanio (es decir, recubrimiento) a una segunda capa de óxido de titanio (es decir, recubrimiento). Existe la necesidad de proporcionar un electrodo con una adhesión global mejorada de la capa o capas de óxido de titanio (es decir, recubrimientos) al sustrato de electrodo.

35 Los electrodos conocidos tienen limitaciones cuando se usan en un proceso de electrólisis, tal como la producción de clorato de metal alcalino. Los electrodos conocidos requieren reactivación cuando se detiene el proceso de electrólisis. Una reactivación de los electrodos es un proceso que requiere mucho tiempo y/o energía. La reactivación de los electrodos provoca retrasos en el proceso de electrólisis debido al tiempo de inactividad cuando los electrodos necesitan reactivarse. Existe la necesidad de proporcionar electrodos que mantengan la eficiencia en el proceso de electrólisis y minimizar los costes de paradas de las plantas para reactivar los electrodos. Existe la necesidad de proporcionar electrodos con alta actividad para minimizar el consumo de energía cuando el electrodo se usa en el proceso de electrólisis.

40 Existe la necesidad de proporcionar electrodos con una mayor longevidad, especialmente cuando se usan en el proceso de electrólisis.

45 Existe la necesidad de proporcionar un proceso para la fabricación de un electrodo que mejore la adhesión general de las capas de óxido de titanio (es decir, recubrimientos) a un sustrato de electrodo. Existe la necesidad de proporcionar un proceso para la fabricación de un electrodo mediante el cual la adhesión de las capas de recubrimientos de óxido de titanio a un sustrato de electrodo sea uniforme. Existe la necesidad de proporcionar un proceso para la fabricación de un electrodo mediante el cual las capas de los recubrimientos de óxido de titanio no presenten grietas.

50 Existe la necesidad de superar al menos algunos de los problemas mencionados anteriormente.

Resumen de la invención

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un electrodo. Comprendiendo el electrodo comprende:

- un sustrato de electrodo,
- una primera capa de TiO_x con una porosidad en el intervalo del 0,1-2,5 % sobre al menos una superficie del sustrato de electrodo,
- una segunda capa de TiO_x con una porosidad superior al 3 y hasta el 20 % sobre la primera capa de TiO_x ,
- una capa electrocatalítica sobre la segunda capa de TiO_x ; y en donde x está entre 1 - 2 para la primera y la segunda capa de TiO_x .

Se descubrió que la porosidad de las capas de TiO_x tenía varios efectos sorprendentes. El electrodo exhibe una adhesión mejorada de la primera capa de TiO_x al sustrato de electrodo y una adhesión mejorada de la segunda capa de TiO_x a la primera capa de TiO_x . La primera capa de TiO_x y la segunda capa de TiO_x unidas al sustrato de electrodo carecen de grietas. El electrodo no requiere reactivación cuando se detiene un proceso de electrólisis, lo que ahorra tiempo y energía. Además, la capa electrocatalítica exhibe una adhesión mejorada a la segunda capa de TiO_x .

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un uso del electrodo como cátodo en un proceso electrolítico. El electrodo tiene longevidad mejorada cuando se usa en el proceso de electrólisis, en particular cuando se usa en la fabricación de clorato de metal alcalino, que es un entorno químicamente duro. En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un proceso de fabricación de un electrodo. Comprendiendo el proceso comprende las etapas:

- (i) proporcionar un sustrato de electrodo,
- (ii) recubrir al menos una superficie del sustrato de electrodo por pulverización por plasma para formar una primera capa de TiO_x con una porosidad de entre el 0,1-2,5 %,
- (iii) recubrir por pulverización por plasma sobre la primera capa de TiO_x para formar una segunda capa de TiO_x con una porosidad superior al 3 y hasta el 20 %,
- (iv) recubrir con una capa electrocatalítica la segunda capa de TiO_x ; y

en donde

x está entre 1 - 2 para la primera y la segunda capa de TiO_x .

Se descubrió que, durante el proceso, la porosidad de las capas de TiO_x y la forma en que se aplicaron forman un electrodo que exhibe una adhesión mejorada de la primera capa de TiO_x al sustrato de electrodo y una adhesión mejorada de la segunda capa de TiO_x a la primera capa de TiO_x . Además, el proceso garantiza que la primera capa de TiO_x unida al sustrato de electrodo y la segunda capa de TiO_x unida al sustrato de electrodo carecen de grietas. El proceso permite la fabricación rápida del electrodo. El proceso garantiza que la capa electrocatalítica exhibe una adhesión mejorada sobre la segunda capa de TiO_x .

Breve descripción de las figuras

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

Descripción detallada

Para una comprensión completa de la presente invención y sus ventajas, se hace referencia a la siguiente descripción detallada tomada junto con la figura adjunta.

Debe apreciarse que los diversos aspectos y realizaciones de la descripción detallada como se desvela en el presente documento ilustran las formas específicas de fabricar y usar la invención y no limitan el alcance de la invención cuando se tienen en cuenta 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 20,
- una primera capa 30 de TiO_x con una porosidad de entre el 0,1-2,5 % sobre al menos una superficie del sustrato de electrodo 20,
- una segunda capa 40 de TiO_x con una porosidad superior al 3 y hasta el 20 % sobre la primera capa 30 de TiO_x ,
- una capa electrocatalítica 50 sobre la segunda capa 40 de TiO_x ; y

en donde

x está entre 1 - 2 para la primera 30 y la segunda capa 40 de TiO_x .

5 El sustrato de electrodo 20 puede ser uno cualquiera de acero o hierro. El sustrato de electrodo 20 puede ser una aleación de hierro que comprende al menos uno de los metales molibdeno, tungsteno, cromo y titanio o cualquier combinación de estos metales. El sustrato de electrodo 20 puede ser cualquiera de los metales titanio, tántalo, tungsteno, circonio, hafnio o niobio o una aleación de los mismos. El sustrato de electrodo 20 es, preferentemente, titanio o una aleación del mismo.

Cuando el sustrato de electrodo 20 es titanio, es preferible que el titanio, de acuerdo con la American Society of Testing Materials (ASTM) se seleccione de uno de:

- B313: Titanio 6-4 en lámina, tira y placa
- Titanio 5-2,5 en lámina, tira y placa
- Titanio comercialmente puro de grado 1 en lámina, tira y placa
- Titanio comercialmente puro de grado 2 en lámina, tira y placa
- B314: Titanio comercialmente puro de grado 4 en lámina, tira y placa
- Titanio comercialmente puro de grado 7 en lámina, tira y placa
- B316: Titanio comercialmente puro de grado 11 en lámina, tira y placa
- Titanio comercialmente puro de grado 12 en lámina, tira y placa

10

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

15

Una configuración del sustrato de electrodo 20 y, por lo tanto, el electrodo resultante 10 puede estar en forma de una lámina o placa plana, una superficie curva, una superficie retorcida, una placa perforada, una pantalla 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.

20

La primera capa 30 de TiO_x tiene una porosidad de entre el 0,1-2,5 % y la primera capa 30 de TiO_x está presente sobre al menos una superficie del sustrato de electrodo 20. La primera capa 30 de TiO_x puede tener una porosidad en el intervalo del 0,5 - 1,8 %.

La segunda capa 40 de TiO_x tiene una porosidad superior al 3 y hasta el 20 % y la segunda capa 40 de TiO_x está presente sobre la primera capa 30 de TiO_x . La segunda capa 40 de TiO_x puede tener una porosidad superior al 3 y hasta el 15 %, preferentemente, en el intervalo del 5 - 15 % y, más preferentemente, en el intervalo del 5 - 10 %.

25

Debido a la porosidad de la primera capa 30 de TiO_x y la porosidad de la segunda capa 40 de TiO_x , debe apreciarse que la primera capa 30 de TiO_x es más densa que la segunda capa 40 de TiO_x .

Un grosor total de la primera capa 30 de TiO_x y la segunda capa 40 de TiO_x está preferentemente entre 40 y 190 μm . Es más preferible que el grosor total de la primera capa 30 de TiO_x y la segunda capa 40 de TiO_x esté entre 60 - 150 μm .

30

Es preferible que un grosor de la primera capa 30 de TiO_x sea de al menos 20 μm . Es preferible que un grosor de la segunda capa 40 de TiO_x sea de al menos 20 μm . Cuando un grosor de la primera capa 30 de TiO_x es de al menos 20 μm , existe una cobertura uniforme de la primera capa 30 de TiO_x sobre el sustrato de electrodo 20. Cuando un grosor de la segunda capa 40 de TiO_x es de al menos 20 μm , existe una cobertura uniforme de la segunda capa 40 de TiO_x sobre la primera capa 30 de TiO_x .

35

Es preferible que un grosor de la primera capa 30 de TiO_x sea más grueso que un grosor de la segunda capa 40 de TiO_x . Es preferible que un grosor de la primera capa 30 de TiO_x sea más grueso que un grosor de la segunda capa 40 de TiO_x en el intervalo de magnitud de entre 2 - 4 y, más preferentemente, en el intervalo de magnitud de entre 2 - 3.

40

El grosor de la primera capa 30 de TiO_x , la segunda capa 40 de TiO_x y el grosor total de ambas capas se determinan de acuerdo con una designación ASTM F1854-98 - Método de prueba estándar para la evaluación estereológica de recubrimientos porosos sobre implantes médicos.

x está entre 1 - 2 para la primera 30 y la segunda capa 40 de TiO_x . 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 - 1,99 y aún más preferible que x esté entre 1,7 - 1,9 para cada una o ambas de la primera 30 y la segunda capa 40 de TiO_x . Se ha descubierto que donde x está en el intervalo preferido hay un aumento en la resistencia a la corrosión del electrodo 10.

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

La capa electrocatalítica 50 puede ser un óxido de titanio y rutenio de acuerdo con la fórmula general $Ru_xTi_{(1-x)}O_y$. x puede variar entre 0,5 - 1, preferentemente x varía entre 0,6 - 1, más preferentemente x varía entre 0,8 - 1 e incluso más preferentemente x varía entre 0,9 - 1. y es hasta 2. Se aprecia que puede haber cualquier combinación de x e y.

Es preferible que un contenido de uno o más metales y/u óxidos metálicos de la capa electrocatalítica 50 esté en el intervalo de entre 1 - 40 gm^{-2} , más preferentemente en el intervalo de entre 1 - 20 gm^{-2} e incluso más preferentemente en el intervalo de entre 1,5 - 18 gm^{-2} .

La porosidad de la primera capa 30 de TiO_x y la segunda capa 40 de TiO_x 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.

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 está incrustada 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 tritura con papel de 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 la rotación con una fuerza de 20 N por colilla (cilindro de electrodo montado). Después de pulir las muestras de electrodo montado con suspensiones de diamante a base de agua de grado de 6, 3 y 1 μm (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 recubrimiento 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, usando 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 mm^2) 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 capa 40 de TiO_x y entre la primera 30 y la segunda capa 40 de TiO_x y el sustrato de electrodo 20. Las imágenes se binarizaron posteriormente usando el algoritmo de umbral automático "predeterminado" proporcionado por ImageJ (http://fiji.sc/wiki/index.php/Auto_Threshold). Posteriormente, se eliminó el ruido por medio de un filtro de desparasitado. La fracción de área representa la porosidad en volumen.

En un aspecto adicional de la presente invención, el electrodo 10 se usa como un cátodo en un proceso electrolítico. El electrodo 10 puede usarse en una célula electrolítica para una reducción de electrolitos basados en agua a iones de hidrógeno e hidróxido. El electrodo 10 puede usarse en una célula electrolítica para la fabricación de clorato de metal alcalino o hidróxido de metal alcalino. El electrodo 10 puede usarse en una célula electrolítica para el tratamiento de agua.

El proceso electrolítico puede ser la fabricación de clorato de metal alcalino. En este proceso electrolítico, el electrodo 10 puede instalarse en una célula de clorato como un cátodo. Como ánodo se puede usar un electrodo conocido en la técnica. Un electrolito con una composición de $NaClO_3$ 600 \pm 50 gL^{-1} , $NaCl$ 110 \pm 10 gL^{-1} , $NaClO$ 3 \pm 1 gL^{-1} y $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 4 \pm 3 gL^{-1} todos los cuales se disolvieron en agua desionizada. El electrolito en el proceso electrolítico puede mantenerse a una temperatura de aproximadamente 70 \pm 20 °C.

La célula de clorato se puede polarizar a una densidad de corriente de entre 0,8 - 5 kA/m^2 , y más preferentemente a

una densidad de corriente de entre 2 - 3 kA/m².

El electrodo 10 puede usarse como un ánodo y/o un cátodo.

El electrodo 10 puede ser parte de un electrodo bipolar, es decir, que el electrodo 10 funciona como un ánodo de una célula y un cátodo de otra célula. 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 celular más compacto que evita la necesidad de placas posteriores en la célula. Además, el electrodo 10 cuando se usa como electrodo bipolar se puede reemplazar fácilmente si fuera necesario.

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 anteriormente.

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 20 por pulverización por plasma para formar una primera capa 30 de TiO_x con una porosidad de entre el 0,1-2,5 %,

(iii) recubrir por pulverización por plasma sobre la primera capa 30 de TiO_x para formar una segunda capa 40 de TiO_x con una porosidad superior al 3 y hasta el 20 %,

(iv) recubrir con capa electrocatalítica 50 la segunda capa 40 de TiO_x; y en donde

x está entre 1 - 2 para la primera y la segunda capa de TiO_x.

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

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

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 uno cualquiera de lavado con alcohol, lavado alcalino, lavado con ácido, limpieza ultrasónica, limpieza con vapor y limpieza por lavado-cepillado o cualquier combinación de los mismos. El procedimiento de limpieza incluye además el lavado del sustrato de electrodo con agua y el secado.

El procedimiento de formación de rugosidad se usa para hacer rugosa una superficie del sustrato de electrodo 20. El procedimiento de formación de rugosidad incluye uno cualquiera de mecanizar el sustrato de electrodo 20, granallar el sustrato de electrodo 20 con partículas o grabado con láser o cualquier combinación de los mismos. Es preferible que el procedimiento de formación de rugosidad sea granallar 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 sobre al menos una superficie del sustrato de electrodo 20 y mejora su adhesión mecánica.

Las partículas incluyen arena, gravilla 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 y 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 limpiar el sustrato de electrodo 20 con partículas, el sustrato de electrodo 20 se limpia como se mencionó anteriormente y se somete a aire comprimido para eliminar las partículas restantes.

Es preferible que el procedimiento de formación de rugosidad 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 formación de rugosidad 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.

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 se puede seleccionar entre uno de ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico. El ácido puede ser 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 ha hecho 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 por plasma.

Recubrir al menos una superficie del sustrato de electrodo 20 por pulverización por plasma para formar la primera capa 30 de TiO_x y recubrir por pulverización por plasma sobre la primera capa 30 de TiO_x para formar la segunda capa 40 de TiO_x se logra pulverizando por plasma un polvo de TiO_x para formar las capas respectivas 30 y 40.

El polvo de TiO_x puede ser proporcionado por Oerlikon Metco (Metco 102). El polvo de TiO_x puede ser proporcionado por Oerlikon Metco (Metco 6231A).

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

La pulverización por plasma es ventajosa porque permite la creación de capas uniformes 30 y 40 de TiO_x. La pulverización por plasma es ventajosa porque permite la creación de capas 30 y 40 de TiO_x con el grosor deseado fácilmente. La pulverización por plasma es ventajosa porque permite la creación de capas de TiO_x 30 y 40 con la porosidad deseada al alterar los ajustes de parámetros del proceso de la pistola de pulverización por plasma, tales como velocidad, energía, temperatura y composición del gas.

Es preferible que la velocidad a la que se aplica el polvo de TiO_x esté en el intervalo de entre 30 - 670 ms⁻¹ durante el proceso con pistola de pulverización por plasma.

Es preferible que la temperatura durante el proceso con pistola de pulverización por plasma esté en el intervalo de entre 1000 - 3500 °C.

Es preferible que la energía durante el proceso con pistola de pulverización por plasma esté en el intervalo de entre 300 - 600 amperios.

La composición del gas es al menos uno de helio, hidrógeno, nitrógeno o argón o cualquier combinación de los mismos.

La composición del gas comprende, preferentemente, al menos uno de argón o nitrógeno, ya que estos gases son ventajosos para el flujo y el arrastre de partículas del polvo de TiO_x durante el proceso de pulverización por plasma. La composición del 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 al polvo de TiO_x durante el proceso de pulverización por plasma.

Para lograr las capas de TiO_x 30 y 40 con la porosidad deseada, los parámetros importantes (composición del gas y amperaje) pueden ser de acuerdo con la tabla 1.

Tabla 1. Ajuste de parámetros de los parámetros de pulverización con pistola de plasma

Valor diana de porosidad del tipo de capa de TiO _x	Aprox. 0 - 3 %	Aprox. 3 - 8 %
Ar [nlpm]	25-45	50-70
N ₂ [nlpm]	0	1-5
He [nlpm]	20-40	0
Amperaje [A]	475 ± 75	425 ± 75

El ajuste adicional de la porosidad se lleva a cabo, preferentemente, ajustando el amperaje (menor amperaje, mayor porosidad).

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 mencionados anteriormente se han estabilizado para el proceso con pistola de pulverización por plasma, el polvo de TiO_x se pulveriza por 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 30 de TiO_x.

- 5 El polvo de TiO_x se pulveriza por 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 por 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 del sustrato de electrodo 20.
- El polvo de TiO_x se pulveriza con plasma sobre el sustrato de electrodo 20 a una distancia de $175 \text{ mm} \pm 50 \text{ mm}$ desde la punta de una pistola de pulverización por plasma al sustrato de electrodo 20 y, más preferentemente, a una distancia de 150 mm.
- 10 Para lograr la primera capa 30 de TiO_x , el proceso de pulverización por plasma puede repetirse en un procedimiento por etapas. Al repetir el proceso de pulverización por plasma, se ha descubierto que esto proporciona un mejor control en la formación de la capa y tiene la ventaja de rellenar las grietas en la capa aplicada previamente. Al repetir el proceso de pulverización por plasma, se puede lograr el grosor deseado de la primera capa 30 de TiO_x de manera gradual.
- 15 Es preferible que el polvo de TiO_x sea pulverizado por plasma mediante un movimiento controlado por robot sobre el sustrato de electrodo 20.
- Durante el procedimiento de recubrimiento, el sustrato de electrodo 20 puede hacerse girar para que se recubran más superficies para formar la primera capa 30 de TiO_x .
- 20 Una vez que se ha formado la primera capa 30 de TiO_x sobre el sustrato de electrodo 20, los ajustes de parámetros del proceso de pistola de pulverización por plasma se alteran en consecuencia y se repite el procedimiento de recubrimiento como se describió anteriormente (con los cambios respectivos realizados para lograr la porosidad deseada) para formar la segunda capa 40 de TiO_x sobre la primera capa 30 de TiO_x .
- La capa electrocatalítica 50 se aplica posteriormente como un recubrimiento sobre la segunda capa 40 de TiO_x .
- 25 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 $2 - 20 \mu\text{m}$, más preferentemente en el intervalo de entre $5 - 15 \mu\text{m}$ e incluso más preferentemente en el intervalo de entre $8 - 12 \mu\text{m}$. La rugosidad de la superficie se puede lograr como resultado del proceso de pulverización por plasma. La rugosidad de la superficie se puede lograr mediante el procedimiento de formación de rugosidad como se describió anteriormente. 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 segunda capa 40 de TiO_x , proporciona la capacidad de formar una buena unión química entre la capa electrocatalítica 50 y la segunda capa 40 de TiO_x .
- 30 La capa electrocatalítica 50 puede aplicarse como recubrimiento sobre la segunda capa 40 de TiO_x 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, un método de depósito físico por vapor (PVD) y un método de depósito en capa atómica (ALD).
- 35 Es preferible que la capa electrocatalítica 50 se aplique como recubrimiento sobre la segunda capa 40 de TiO_x por el método de descomposición térmica de acuerdo con el siguiente procedimiento.
- Se aplica una solución o suspensión de los compuestos de capa electrocatalítica sobre la segunda capa 40 de TiO_x calentada para secar y posteriormente se realiza una termólisis. Este proceso se repite, según sea necesario para lograr la carga deseada de la capa electrocatalítica 50.
- 40 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. Un 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 un 50 % en volumen de alcoholes. Es preferible que el disolvente sea 1-butanol y/o agua, ya que esta mezcla de disolventes optimiza la humectación de la segunda capa 40 de TiO_x .
- 45 Los compuestos de la capa electrocatalítica, que se disuelven en una solución preferible descrita anteriormente, 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.
- 50 Es preferible que los compuestos de capa electrocatalítica sean compuestos de rutenio y titanio, por ejemplo, $RuCl_3$, $RuCl_4$, $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(C_4H_9O)_4$ o cualquier combinación de los mismos.
- Una vez que la solución o suspensión de los compuestos de capa electrocatalítica se aplica sobre la segunda capa

40 de TiO_x, se realiza la termólisis como se mencionó.

5 Durante la termólisis, los compuestos de la capa electrocatalítica forman la capa electrocatalítica 50 sobre la segunda capa 40 de TiO_x. La termólisis provoca una conversión de los compuestos de la capa electrocatalítica en metales y/o sus óxidos. La termólisis se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de entre 200 - 700 °C, preferentemente en el intervalo de entre 350 - 600 °C e incluso más preferentemente en el intervalo de entre 450 - 550 °C.

Es preferible que el contenido de metales y/u óxidos de la capa electrocatalítica 50 esté en el intervalo de entre 1 - 40 gm⁻², más preferentemente en el intervalo de entre 1 - 20 gm⁻² e incluso más preferentemente en el intervalo de entre 1,5 - 18gm⁻².

10 La capa de la capa electrocatalítica 50 puede ser un óxido de titanio y rutenio de acuerdo con la fórmula general Ru_xTi_(1-x)O_y como se mencionó anteriormente.

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

15 1. Recubrimiento del sustrato de electrodo con una o más capas de TiO_x de diferentes porosidades

Los sustratos de electrodo (placas de titanio) se desengrasaron y se limpiaron con alcohol.

Las superficies del sustrato de electrodo se sometieron a un procedimiento de formación de rugosidad granallando las superficies con partículas de óxido de aluminio a una presión de granallado de 3 bares para proporcionar un valor R_a de aproximadamente 3 μm.

20 Después del procedimiento de granallado, el sustrato de electrodo se limpió, se desengrasó y posteriormente se sometió a aire comprimido para eliminar las partículas sueltas.

Se usó un polvo de TiO_x de Oerlikon Metco (Metco 6231A).

Se desarrollaron diversas capas de TiO_x con diversas porosidades sobre el sustrato de electrodo con un TriplexPro 200 de acuerdo con la tabla 2.

25 Tabla 2. Porosidad de las capas de TiO_x desarrolladas

Tipo de capa de TiO _x	D	P1	P2	DP2
Porosidad (%)	2,4	3,2	5,4	2,4 y 5,4
Error estándar (%)	0,2	0,3	0,5	0,2 y 0,5
Grosor (μm)	50 ± 10	60 ± 20	60 ± 20	70 ± 20

30 A partir de la tabla 2 se observa que el sustrato de electrodo recubierto con el tipo D de capa de TiO_x tiene una porosidad en el intervalo del 0 - 3 %, el sustrato de electrodo recubierto con el tipo P1 de capa de TiO_x tiene una porosidad superior al 3 y hasta el 20 %, el sustrato de electrodo recubierto con el tipo P2 de capa de TiO_x tiene una porosidad superior al 3 y hasta el 20 % y el sustrato de electrodo recubierto con el tipo DP2 de capa de TiO_x está de acuerdo con la presente invención.

Para lograr las porosidades de la tabla 2, los parámetros de pulverización con pistola de plasma se ajustaron de acuerdo con la tabla 3.

Tabla 3. Ajuste de parámetros de los parámetros de pulverización con pistola de plasma

Valor de porosidad del tipo de capa de TiO _x	2,4 % (D)	3,2 % (P1)	5,4 % (P2)
Ar [nlpm]	35 ± 10	60 ± 10	60 ± 10
N ₂ [nlpm]	0	3 ± 2	3 ± 2
He [nlpm]	30 ± 10	0	0

Amperaje [A]	475 ± 75	450 ± 50	400 ± 50
---------------------	----------	----------	----------

2. Propiedades de adhesión de una o más capas de TiO_x de diferentes porosidades al sustrato de electrodo

Se desarrolló una prueba para medir las propiedades de adhesión de la una o más capas de TiO_x de diferentes porosidades al sustrato de electrodo que se fabricaron de acuerdo con el ejemplo 1.

5 Un cilindro de titanio sólido de 8,16 mm de diámetro se granalló en su superficie plana con partículas de óxido de aluminio a una presión de granallado de 3 bares para proporcionar un valor R_a de aproximadamente 3 μm.

Para cada uno de los sustratos de electrodo recubiertos de TiO_x de acuerdo con el ejemplo 1, la superficie plana del cilindro de titanio se encoló usando un epoxi y posteriormente se dejó endurecer durante una noche.

10 Posteriormente se usó un probador de adhesión (modelo PAT GM01/6,3kN) para tirar hacia arriba de los cilindros de titanio para determinar la fuerza de adhesión de la una o más capas de TiO_x de diferentes porosidades al sustrato de electrodo. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Fuerza de adhesión de la capa de TiO_x al sustrato de electrodo

Tipo de capa de TiO_x sobre el sustrato de electrodo	D	P1	P2	DP2
Fuerza de adhesión al sustrato de electrodo [MPa]	10	7,2	5,8	8,7

15 La capa de TiO_x D tiene la mejor adhesión al sustrato de titanio. Al tirar hacia arriba del cilindro de titanio, la capa de TiO_x permaneció adherida al sustrato de electrodo. La capa de TiO_x DP2 (de acuerdo con la presente invención) tenía buena adhesión al sustrato de titanio. Al tirar hacia arriba del cilindro de titanio, la capa de TiO_x DP2 permaneció adherida al sustrato de electrodo. Al tirar hacia arriba del cilindro de titanio, las capas de TiO_x P1 y P2 tenían una adhesión insatisfactoria al sustrato de titanio, la capa de TiO_x se separó del sustrato de electrodo y permaneció adherida al cilindro de titanio.

20 3. Fabricación de electrodos

Se prepararon cuatro soluciones o suspensiones a - d para formar la capa electrocatalítica de acuerdo con las tablas 5a - 4d.

Tabla 5a. Composición a para formar la capa electrocatalítica

Productos químicos	Concentración (gL⁻¹)	% molar
Rutenio	57	45
Titanio	33,2	55
HCl al 37 %	42 ml L ⁻¹	0
1-Butanol	Hasta el volumen final	0

25 Tabla 5b. Composición b para formar la capa electrocatalítica

Productos químicos	Concentración (gL⁻¹)	% molar
Rutenio	100	100
HCl al 37 %	50 ml L ⁻¹	0
1-Butanol	Hasta el volumen final	0

Tabla 5c. Composición c para formar la capa electrocatalítica

Productos químicos	Concentración (gL ⁻¹)	% molar
Rutenio	101,3	80
Titanio	12,1	20
HCl al 37 %	50 ml L ⁻¹	0
1-Butanol	Hasta el volumen final	0

Tabla 5d. Composición d para formar la capa electrocatalítica

Productos químicos	Concentración (gL ⁻¹)	% molar
Rutenio	76	60
Titanio	24,1	40
HCl al 37 %	50 ml L ⁻¹	0
1-Butanol	Hasta el volumen final	0

5 Los compuestos para las composiciones se proporcionaron como:

Rutenio como cloruro de rutenio (III) hidrato al 37 - 42 % en peso de Ru de Hereaus.

Titanio como ortotitanato de tetrabutilo Ti(C₄H₉O)₄, 14 % en peso de Ti. Densidad 1,0038 gcm⁻³ de Fisher Scientific.

HCl al 37 % de calidad de HCl. 1-Butanol C₄H₉OH calidad Puriss.

10 Las composiciones de recubrimiento se fabricaron pesando el compuesto de rutenio y/o el compuesto de titanio en el que se añadieron con agitación el ácido clorhídrico y una pequeña cantidad de 1-butanol. La mezcla se agitó y se calentó a aproximadamente 70 °C para disolver el compuesto de rutenio y/o el compuesto de titanio. Después de enfriar, la solución se diluyó con 1-butanol y el volumen se ajustó a su volumen final.

Las diversas composiciones de recubrimiento a-d se rociaron sobre los sustratos de electrodo en capas de TiO_x con una pistola de aire de laboratorio.

15 Los sustratos de electrodo en capas de TiO_x recubiertos con la capa electrocatalítica se secaron durante 10-12 minutos a 80-110 °C y posteriormente se termolisaron durante 10-12 minutos a 470 °C. Esto se repitió hasta que se logró una carga de recubrimiento total de la capa electrocatalítica de rutenio de 8 - 24 gm⁻² (como se muestra en la tabla 6).

4. Diversos electrodos y vida útil

20 De acuerdo con la tabla 6, se fabricaron varios diversos electrodos (1 - 11) recubiertos con capas de TiO_x (D, P1, P2 o D/P2) y la capa electrocatalítica relevante 5a-5d.

Como control, los electrodos 1 y 2 se fabricaron de acuerdo con el ejemplo 1 en el documento US 4.140.813 usando un sistema de pulverización por plasma F4 de Oerlikon Metco con capa electrocatalítica a y d, respectivamente.

25 Los electrodos 3 - 11 se fabricaron utilizando un sistema de pulverización por plasma Triplex II de Oerlikon Metco con la capa electrocatalítica como se indica.

Las capas de TiO_x D, P1 y P2 se refieren a las siguientes capas de TiO_x:

Tabla 6. Diversos electrodos recubiertos con capas de TiO_x (D, P1, P2 y D/P2)

Electrodo	Tipo de capa de TiO_x	Grosor de la capa de TiO_x	% molar de $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ en catalizador	Capa electrocatalítica	Ru gm^{-2} en catalizador
1	no analizado	50 ± 10	45 ± 5	a	10 ± 2
2	no analizado	50 ± 10	60 ± 5	d	16 ± 2
3	D	50 ± 10	60 ± 5	d	14 ± 2
4	D	50 ± 10	80 ± 5	c	20 ± 2
5	P1	60 ± 20	60 ± 5	d	15 ± 2
6	P1	60 ± 20	80 ± 5	c	22 ± 2
7	P2	60 ± 20	60 ± 5	d	16 ± 2
8	P2	60 ± 20	80 ± 5	c	22 ± 2
9	P2	60 ± 20	100 ± 5	b	21 ± 2
10	D/P2	70 ± 20	60 ± 5	d	15 ± 2
11	D/P2	70 ± 20	100 ± 5	b	20 ± 2

D: $\text{TiO}_{1,83 \pm 0,05}$ con una porosidad del $2,4 \pm 0,2$ %.

P1: $\text{TiO}_{1,83 \pm 0,05}$ con una porosidad del $3,2 \pm 0,3$ %.

P2: $\text{TiO}_{1,83 \pm 0,05}$ con una porosidad del $5,4 \pm 0,5$ %.

D/P2: una combinación de lo anterior, es decir, de acuerdo con la presente invención.

5 Los electrodos 1 - 11 se usaron en una célula electrolítica para fabricar clorato de metal alcalino. Los electrodos 1 - 11 se usaron como cátodos. Los ánodos fueron de una base de titanio con un recubrimiento PSC120 (un recubrimiento DSA® de Permascand).

Un electrolito era un electrolito de clorato de: NaCl ($110 \pm 10 \text{ gL}^{-1}$), NaClO_3 ($600 \pm 50 \text{ gL}^{-1}$) NaClO ($3 \pm 1 \text{ gL}^{-1}$) y un $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($3 - 4 \text{ gL}^{-1}$) todos los cuales se disolvieron en agua desionizada. Se mantuvo una temperatura a $70-75$ °C.

10 Los electrodos 1 - 11 fueron probados para analizar su longevidad. La longevidad es el tiempo desde el momento en que se instaló el electrodo hasta el momento en que tuvo lugar un fallo dramático del electrodo, por ejemplo, un cortocircuito, un fallo en la electrólisis o un aumento dramático del potencial

15 Además, para acelerar el desgaste del electrodo, se aumentó la densidad de corriente en la célula electrolítica a $3,9 \text{ kAm}^{-2}$ el primer mes y posteriormente se mantuvo a $3,5 \text{ kAm}^{-2}$. Además, se introdujeron paradas aleatorias en la célula electrolítica para aumentar el desgaste de los electrodos. Durante cada parada, la corriente se interrumpe mientras el electrolito continúa fluyendo. La longevidad de los electrodos se muestra en la tabla 7.

Tabla 7. Longevidad de los electrodos

Electrodo	Vida (días)	Nº de paradas
1	100 ± 5	10
2	100 ± 10	10
3	154 ± 5	15
4	137 ± 5	13
5	144 ± 5	14
6	119 ± 5	10
7	131 ± 5	12
8	151 ± 5	14
9	151 ± 5	14
10	210 ± 10	23
11	310 ± 10	34

Los resultados demuestran que usando una capa de TiO_x en el electrodo como ejemplo 1 (electrodo 1 y 2 anteriores) en el documento US 4.140.813, los electrodos tienen una longevidad relativamente corta.

5 Los electrodos 3 y 4 con una sola capa de TiO_x con una carga de Ru similar en el recubrimiento electrocatalítico tienen una longevidad similar.

La longevidad de los electrodos con capa de TiO_x en el electrodo como ejemplo 1 (electrodos 1 y 2) en el documento US 4.140.813, no se ve afectada significativamente por el contenido de RuO_2/TiO_2 de la capa electrocatalítica.

10 La longevidad de los electrodos con capa de TiO_x D (electrodos 3 y 4) es ligeramente mejor que la de los electrodos 1 y 2, sin embargo, se mejora con un menor contenido de RuO_2/TiO_2 de la capa electrocatalítica.

La longevidad de los electrodos con capa de TiO_x P1 (electrodos 5 y 6) es ligeramente mejor que la de los electrodos 1 y 2, sin embargo, se mejora con un menor contenido de RuO_2/TiO_2 de la capa electrocatalítica.

15 La longevidad de los electrodos con capa de TiO_x P2 (electrodos 7, 8 y 9) es ligeramente mejor que la de los electrodos 1 y 2, sin embargo, se observa una mayor longevidad con una mayor relación $RuO_2:TiO_2$ de la capa electrocatalítica.

La longevidad de los electrodos con capas de TiO_x D y P2 de acuerdo con la invención muestra un aumento dramático de la longevidad y es más pronunciada con un mayor contenido de RuO_2/TiO_2 de la capa electrocatalítica. Esto es incluso cuando el grosor total cuando se tienen dos capas de TiO_x D y P2 es el mismo grosor de una sola capa de TiO_x .

20 Habiendo descrito de este modo 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 preparar y usar la invención.

25

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo (10) que comprende:
 - un sustrato de electrodo (20),
- 5 - una primera capa (30) de TiO_x con una porosidad en el intervalo del 0,1-2,5 % sobre al menos una superficie del sustrato de electrodo (20),
 - una segunda capa (40) de TiO_x con una porosidad superior al 3 y hasta el 20 % sobre la primera capa (30) de TiO_x , midiéndose la porosidad y el intervalo de porosidad como se describe en la descripción,
 una capa electrocatalítica (50) sobre la segunda capa (40) de TiO_x ;
- 10 en donde un grosor de la primera capa (30) de TiO_x y/o un grosor de la segunda capa (40) de TiO_x es de al menos 20 μm , y en donde x está en el intervalo de 1 - 2 para la primera (30) y segunda capa (40) de TiO_x .

2. El electrodo (10) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el sustrato de electrodo (20) se selecciona de uno de acero o hierro, o se selecciona de una de una aleación de hierro que comprende al menos uno de los metales molibdeno, tungsteno, cromo y titanio o cualquier combinación de estos metales, o
 - 15 se selecciona de uno de los metales titanio, tántalo, tungsteno, circonio, hafnio o niobio o una aleación de los mismos.

3. El electrodo (10) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde un grosor total de la primera capa (30) de TiO_x y la segunda capa (40) de TiO_x está en el intervalo de entre 40 - 190 μm .
- 20 4. El electrodo (10) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde x está entre 1,6 - 1,9 para la primera capa (30) de TiO_x y/o la segunda capa (40) de TiO_x .

5. El electrodo (10) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa electrocatalítica (50) es $Ru_xTi_{(1-x)}O_y$.
- 25 6. El electrodo (10) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa electrocatalítica (50) tiene un contenido de metales y/u óxidos de la capa electrocatalítica (50) en el intervalo de entre 1 - 40 gm^{-2} .
- 30 7. Un uso del electrodo (10) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores como un cátodo en un proceso electrolítico.

8. El uso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el proceso electrolítico es una fabricación de clorato de metal alcalino.
- 35 9. Un proceso de fabricación de un electrodo (10) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, comprendiendo el proceso comprende las etapas:
 - 40 (i) proporcionar un sustrato de electrodo (20),
 - (ii) recubrir al menos una superficie del sustrato de electrodo (10) por pulverización por plasma para formar una primera capa (30) de TiO_x con una porosidad de entre el 0,1 - 2,5 %,
 - (iii) recubrir por pulverización por plasma sobre la primera capa (30) de TiO_x para formar una segunda capa

(40) de TiO_x con una porosidad superior al 3 y hasta el 20 %,

(iv) recubrir con una capa electrocatalítica (50) la segunda capa (40) de TiO_x ; y en donde x está entre 1 - 2 para la primera y la segunda capa de TiO_x .

5 10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en donde una superficie del sustrato de electrodo (20) se endurece para proporcionar un valor R_a en el intervalo de entre 1 - 6 μm antes de la etapa (ii).

11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el sustrato de electrodo rugoso (20) no se somete a un procedimiento de decapado.

10

12. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9-11, en donde el recubrimiento de la capa electrocatalítica (50) sobre la segunda capa (40) comprende una termólisis de una combinación de compuestos de rutenio y titanio.

15

FIGURA 1

