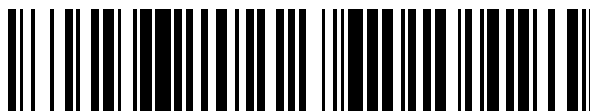


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 759**

51 Int. Cl.:

C25B 11/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2011** **PCT/EP2011/060078**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2011** **WO11157811**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2011** **E 11725752 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017** **EP 2582860**

54 Título: **Electrodo para electrocloración**

30 Prioridad:

17.06.2010 IT MI20101098

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

15.09.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ANTOZZI, ANTONIO LORENZO;
BENEDETTO, MARIACHIARA;
CALDERARA, ALICE;
PEZZONI, CHIARA y
URGEGHE, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 632 759 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Electrodo para electrocloración

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un electrodo para la generación electroquímica de hipoclorito.

Antecedentes de la invención

La producción electrolítica de hipoclorito a partir de salmueras diluidas de cloruros de metal alcalino, por ejemplo, de hipoclorito de sodio mediante electrólisis de una solución acuosa de cloruro de sodio o de agua de mar, es uno de los procesos más comunes en el ámbito de la electroquímica industrial. La producción de hipoclorito está siempre acompañada por la generación de diversos subproductos que se derivan de la oxidación de cloruros (generalmente agrupados con el nombre de "cloro activo") y en algunos casos de especies oxigenadas tales como peróxidos, la mayoría de las cuales tienen una vida útil limitada; en aras de abreviar, en el presente texto la integridad de tales productos en solución acuosa, la mayoría de los cuales consisten en hipoclorito de metal alcalino y ácido hipocloroso en una relación que depende principalmente del pH, se indica como hipoclorito. Dependiendo de los volúmenes de producción y concentraciones, el producto de hipoclorito puede usarse de varias formas, por ejemplo, en el blanqueamiento de papel o ropa, en la desinfección de agua potable o de piscina o para usos domésticos. El hipoclorito de potasio también se emplea en el tratamiento preventivo o terapéutico de cultivos agrícolas. El hipoclorito se produce generalmente en células electrolíticas no divididas con electrodos de diversas formas y geometría, por ejemplo, con electrodos planos intercalados. En una célula electrolítica, la producción de hipoclorito tiene lugar mediante la oxidación anódica de cloruro, mientras que el hidrógeno se desprende en el cátodo; cuando la solución de cloruro que se somete a electrólisis contiene cantidades importantes de iones de calcio o iones de magnesio, como en el caso de la cloración de aguas públicas, la alcalinización natural del electrolito en las proximidades de la superficie del cátodo provoca la precipitación local de caliza, que tiende a desactivar los cátodos y evitar su funcionamiento después de algún tiempo. Entre las diversas soluciones propuestas para evitar este problema, una de las más eficaces consiste en someter los electrodos a la inversión cíclica de potenciales, alternando su uso como cátodos y como ánodos. De este modo, el depósito de carbonato que se asienta sobre la superficie de un electrodo durante una operación catódica se disuelve durante la operación siguiente como ánodo, en cuya condición el entorno circundante tiende a acidificarse. Puesto que la reacción de desprendimiento de hidrógeno tiene lugar a un potencial suficientemente bajo sobre muchos materiales metálicos, los electrodos de un electroclorador diseñado para trabajar con polarización electrolítica alterna se activan con un catalizador cuyo objetivo es maximizar la eficiencia de la reacción anódica de generación de hipoclorito, más crítica tanto en términos de sobrepotencial como de selectividad debido a la reacción anódica de desprendimiento de oxígeno no deseado y concurrente. Un catalizador cuya eficacia es bien conocida en este proceso comprende una mezcla de óxidos de metales nobles (habitualmente rutenio y opcionalmente iridio o paladio) y de óxidos de metal válvula, preferentemente óxido de titanio. Tal catalizador se aplica de acuerdo con diversas metodologías a un sustrato fabricado habitualmente de titanio, lo que permite obtener una configuración de electrodo capaz de trabajar como cátodo para el desprendimiento de hidrógeno con una buena eficacia. El metal noble en la formulación catalítica tiene el objetivo principal de catalizar la reacción anódica y está ligado al metal válvula en una solución sólida que contribuye a reducir el consumo del mismo; otros metales válvula, tales como tantalio y niobio, podría usarse para reemplazar el titanio, aunque se consideran como una alternativa menos válida debido a su tendencia a disminuir la selectividad de reacción anódica produciendo de este modo una cantidad más elevada de oxígeno con una pérdida neta de hipoclorito.

El funcionamiento de los electrodos en condiciones de polarización alterna permite operar con una buena eficacia mientras se mantiene la superficie del electrodo lo suficientemente limpia de restos insolubles; sin embargo, la operación catódica con desprendimiento de hidrógeno de este tipo de configuraciones de electrodo entraña una vida útil operativa reducida, debido a que la adhesión del recubrimiento al sustrato tiende a verse dificultada en estas condiciones. El mecanismo de desactivación de este tipo de electrodos, principalmente asociado con el consumo de la capa catalítica o la separación de la misma del sustrato, provoca un fallo repentino sin ningún signo premonitorio significativo; para prevenir serios inconvenientes, con frecuencia se lleva a cabo una estimación de tipo estadístico de la vida útil residual de los electrodos en una célula, y su sustitución se programa antes de que se produzca un fallo rápido e irreversible. Puesto que la desactivación de los electrodos que trabajan en este tipo de condiciones operativas se ve afectada por varios factores, su variabilidad es bastante elevada, así que mantener un margen de seguridad suficiente implica a menudo la sustitución de electrodos que podrían haber estado funcionando durante un tiempo residual significativo.

Así, se ha puesto de manifiesto la necesidad de proporcionar una nueva composición de electrodo para su funcionamiento en condiciones de polaridad alterna en procesos electrolíticos con producción de hipoclorito, caracterizado por una duración igual o superior con respecto a formulaciones de la técnica anterior y por un perfil de desactivación que permite programar convenientemente su sustitución prediciendo de mejor forma su vida útil residual.

Sumario de la invención

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

En una realización, un electrodo para la generación de hipoclorito comprende un sustrato fabricado con un metal válvula, habitualmente de titanio opcionalmente aleado, que tiene un perfil de rugosidad adecuado, un recubrimiento catalítico interno y un recubrimiento catalítico externo de distinta composición y una mayor actividad superpuesta al recubrimiento catalítico interno, caracterizándose el perfil de rugosidad que por R_a comprendido entre 4 y 8 μm y R_z comprendido entre 20 y 50 μm , conteniendo el recubrimiento catalítico interno óxidos de iridio, rutenio y un metal válvula seleccionado entre tantalio y niobio con una carga específica global de iridio más rutenio expresada como metales de 2 a 5 g/m^2 , conteniendo el recubrimiento catalítico externo óxidos de metales nobles con una carga específica global no inferior a 7 g/m^2 . El recubrimiento catalítico externo comprende una mezcla de óxidos de iridio, rutenio y titanio con una concentración molar de rutenio del 12-18 %, una concentración molar de iridio del 6-10 % y una concentración molar de titanio del 72-82 %. Un perfil de rugosidad como se ha indicado, caracterizado por cavidades bastante profundas relativamente separadas entre ellas, permite superponer dos recubrimientos catalíticos distintos de forma que el recubrimiento más interno, anclado fuertemente dentro de las cavidades, empieza a funcionar solo cuando se completa la separación del recubrimiento más externo. Los inventores han observado de forma sorprendente que el electrodo como se ha descrito en el presente documento anteriormente se caracteriza por un mecanismo de desactivación de dos etapas, con un primer aumento de tensión con respecto a la tensión operativa normal hasta valores razonablemente superiores aún adecuados, sin embargo, para continuar su funcionamiento (por ejemplo, un aumento de tensión de 500-800 mV) y un segundo aumento de tensión más rápido que fuerce su detención definitiva. Sin desear limitar la presente invención a ninguna teoría particular, podría suponerse que una configuración que proporcione un recubrimiento interno no demasiado eficaz hacia la generación de hipoclorito, tal como una combinación de óxidos de metales nobles como iridio y rutenio en una mezcla con un óxido de tantalio y/o niobio, y un recubrimiento externo de mayores prestaciones, tal como una mezcla de óxidos de iridio, rutenio y titanio, permite que el electrodo funcione a unos niveles de tensión excelentes hasta el recubrimiento externo, proporcionado convenientemente a una carga específica mayor, está presente sobre la superficie del electrodo; una vez el recubrimiento externo se ha desgastado, el recubrimiento interno queda al descubierto. El recubrimiento interno, que puede tener una carga específica limitada pero que está extremadamente bien anclado a la superficie debido al perfil de rugosidad seleccionado especialmente, es capaz de funcionar, aunque a una eficiencia menor y una tensión de célula superior, durante un periodo de tiempo suficientemente prolongado que permite programar la sustitución de la célula por completo o de los electrodos evitando el riesgo de un fallo repentino. El recubrimiento catalítico interno contiene una mezcla de óxidos de iridio, rutenio y tantalio con una concentración molar de rutenio del 42-52 %, una concentración molar de iridio del 22-28 % y una concentración molar de tantalio del 20-36 %. Los intervalos composicionales indicados resultaron ser particularmente adecuados para la formulación de electrodos caracterizados por un perfil de desactivación que permite la predicción de la necesidad de programar una intervención de sustitución con la suficiente anticipación. En una realización, el electrodo como se ha descrito en el presente documento anteriormente comprende una capa protectora fina de óxidos de metal válvula, por ejemplo una mezcla de óxidos de titanio y tantalio, interpuesta entre el sustrato y la capa catalítica interna. Esto puede tener la ventaja de proteger el sustrato del fenómenos de pasivación, mejorando su duración global sin afectar fundamentalmente el mecanismo característico de desactivación de dos etapas.

Según otro aspecto, un método para fabricar un electrodo como se ha descrito en el presente documento anteriormente comprende:

- formar el perfil de rugosidad deseado tratando térmicamente el sustrato a una temperatura no inferior a 550 °C, por ejemplo a 590 °C, durante un periodo de al menos 4 horas, por ejemplo 5 horas, seguido de un grabado con ácido;
- aplicar secuencialmente la capa catalítica interna y a continuación la externa mediante descomposición térmica de soluciones precursoras adecuadas.

El tratamiento térmico del sustrato seguido del grabado con ácido de acuerdo con los parámetros indicados tiene un efecto favorable en la segregación de impurezas del sustrato en correspondencia con los límites de grano cristalinos; de este modo, los límites de grano se convierten en una zona de ataque preferencial para el grabado con ácido subsiguiente. Esto puede tener la ventaja de favorecer la formación de un perfil de rugosidad que consiste en subidas y bajadas profundas y relativamente separadas, para anclar eficazmente la capa catalítica interna incluso en cargas específicas reducidas de metal noble. El tratamiento puede llevarse a cabo en un horno común de ventilación por aire forzado; al final del tratamiento térmico, el sustrato puede dejarse enfriar lentamente en el horno y extraerse cuando la temperatura descienda por debajo de los 300 °C. En una realización, particularmente adecuada para sustratos de aleación de titanio y titanio, el grabado con ácido se lleva a cabo con el 25-30 % en peso de ácido sulfúrico que contiene de 5 a 10 g/l de titanio disuelto, a una temperatura comprendida de 80 a 90 °C hasta alcanzar una pérdida de peso no inferior a 180 g/m^2 de metal. Los inventores han observado que estas condiciones son particularmente favorables para el ataque preferencial de impurezas segregadas sobre el límite de grano durante el tratamiento térmico previo, facilitando la consecución del perfil de rugosidad deseado. El lote de grabado puede ponerse en servicio con una concentración de titanio disuelto de aproximadamente 5 g/l y usarse hasta que la

concentración de titanio alcance aproximadamente 10 g/l por efecto de la disolución del sustrato mismo, a continuación reintegrarse con una adición de ácido reciente hasta que la concentración de titanio disuelto se lleve de nuevo al valor original de aproximadamente 5 g/l. El titanio en la solución favorece la cinética de disolución del metal

5 válvula en la fase de grabado: las concentraciones por debajo de 5 g/l se asocian con una tasa de disolución que resulta demasiado lenta para fines prácticos. Por otra parte, una concentración excesiva ralentiza el ataque de nuevo. Un sustrato de titanio tratado térmicamente sometido a una etapa de grabado como se describe alcanza una pérdida de peso de 180-220 gramos por metro cuadrado de superficie, un valor que se considera adecuado para la deposición de recubrimiento catalítico posterior, en un plazo de 2 a 3 horas. En una realización, el sustrato tratado térmicamente puede someterse a limpieza con chorro de arena antes del grabado con ácido. En una realización, el

10 sustrato sujeto al tratamiento térmico deseado, se proporciona la limpieza con chorro de arena y grabado con ácido óptimos con esta capa protectora que consiste en óxidos de metal válvula antes de la aplicación de recubrimientos catalíticos. La capa protectora puede aplicarse mediante un segundo tratamiento térmico del sustrato de metal válvula en aire, con el crecimiento del óxido correspondiente o, mediante una aplicación, por ejemplo, de óxido de titanio y/o tantalio, mediante pulverización por llama o plasma, o mediante descomposición térmica de una solución precursora adecuada. La formación de la capa catalítica interna puede llevarse a cabo mediante aplicación y descomposición térmica posterior, opcionalmente en múltiples cubiertas, de una solución precursora que contiene sales u otros compuestos de iridio, rutenio y al menos un metal válvula seleccionado entre tantalio y niobio, hasta alcanzar una carga total de 2-5 g/m² de metal noble definido como suma de iridio y rutenio expresados como metales. La formación de la capa catalítica externa puede llevarse a cabo mediante aplicación y descomposición

15 térmica posterior, opcionalmente en múltiples cubiertas, de una solución precursora que contiene sales u otros compuestos de metales nobles, por ejemplo, iridio y rutenio, y de al menos un metal válvula, por ejemplo, titanio, hasta alcanzar una carga total de al menos 7 g/m² de metales nobles definidos como suma de iridio y rutenio expresados como metales.

25 Según otro aspecto, una célula electroquímica para la producción de hipoclorito a partir de un electrolito acuoso que contiene cloruro comprende pares de electrodos como se han descrito en el presente documento anteriormente y un control temporizado usado para polarizar los electrodos de forma alterna para determinar el funcionamiento de un electrodo del par como cátodo y del otro como ánodo e invertir cíclicamente su polaridad tras un periodo de tiempo predeterminado, que en una realización está comprendido entre 30 segundos y 60 minutos. En una realización, el

30 electrolito acuoso es una solución de cloruro de metal alcalino, por ejemplo, cloruro de sodio o cloruro de potasio o una mezcla de los dos, con una concentración de ion de cloruro de 2 a 20 g/l.

Los siguientes ejemplos se incluyen para demostrar realizaciones particulares de la invención, cuya factibilidad se ha verificado en gran medida en el intervalo reivindicado de valores. Debe apreciarse por aquellos expertos en la

35 técnica que las composiciones y técnicas desveladas en los ejemplos que siguen representan composiciones y técnicas descubiertas por los inventores para que funcionen bien en la práctica de la invención; sin embargo, aquellos expertos en la técnica deben, a la luz de la presente divulgación, apreciar que pueden realizarse muchos cambios en las realizaciones específicas que se desvelan y aún así obtener un resultado igual o similar sin apartarse del propósito de la invención.

40 Ejemplo 1

Dos láminas de titanio de 10 cm² de área y 0,5 mm de espesor se lavaron con agua caliente y jabón, se aclararon con agua desionizada y desgrasaron con acetona. A continuación se llevó a cabo un tratamiento térmico sobre las

45 láminas en un horno de ventilación por aire forzado a 590 °C durante 5 horas. Las muestras sometidas a tratamiento térmico se dejaron enfriar en el mismo horno hasta una temperatura de 290 °C, a continuación se extrajeron, se pesaron y se sometieron a un tratamiento de grabado con ácido en H₂SO₄ al 27 % que contiene 5 g/l de titanio a una temperatura de 87 °C. Tras dos horas de tratamiento, las muestras se volvieron a lavar, se secaron y se pesaron, registrando una pérdida de titanio de aproximadamente 200 g/m². Una comprobación de perfil de rugosidad, llevada

50 a cabo con un perfilómetro Mitutoyo SJ-301, mostró un valor de R_a de 5,2-5,3 µm y un valor de R_z de aproximadamente 32 µm.

En las dos caras de las láminas tratadas de este modo se aplicó un recubrimiento catalítico interno mediante descomposición térmica de una primera solución precursora que contiene Ru en una relación molar del 47%, Ir en una relación molar del 24,7 % y Ta en una relación molar del 28,3 %. La solución precursora se obtuvo empezando

55 a partir de una solución comercial del 20 % en peso de RuCl₃, una solución comercial del 23 % en peso de H₂IrCl₆ y una solución de TaCl₅ a una concentración de 50 g/l mediante disolución de TaCl₅ sólido en el 37 % en peso con HCl mediante calentamiento con agitación y posterior dilución con agua y 2-propanol comercial. Los componentes se mezclaron con agitación, primero añadiendo una cantidad pesada de solución de H₂IrCl₆, a continuación la cantidad correspondiente de RuCl₃. Después de agitar durante 30 minutos, se añadió la solución de TaCl₅ y después de 30 minutos más, la mezcla se llevó a volumen con 2-propanol, prolongando la agitación durante 30 minutos más. La solución precursora obtenida de este modo se aplicó a las láminas de titanio, secadas previamente con aire a 50 °C, cepillando en 3 cubiertas, con un ciclo de descomposición posterior en un horno de ventilación por aire forzado a 510 °C durante un tiempo de 10 minutos después de cada cubierta intermedia y de 30 minutos después de la

65 cubierta final.

Una comprobación de peso posterior mostró la aplicación de un recubrimiento catalítico interno de 3 g/m² de metal noble, expresado como la suma de Ir y Ru.

- 5 En las dos caras de las láminas se aplicó un recubrimiento catalítico externo mediante descomposición térmica de una segunda solución precursora que contiene Ru en una relación molar del 15 %, Ir en una relación molar del 7,9 % y Ti en una relación molar del 77,1 %. La segunda solución precursora se obtuvo empezando a partir de los mismos reactivos usados para la primera, con la adición de TiOCl₂ comercial a 160-180 g/l como sustitución de TaCl₅. La preparación también se llevó a cabo mezclando con agitación exactamente como en el caso anterior, excepto porque se añadió TiOCl₂ y poco después un 18 % de HCl en lugar de la solución de TaCl₅.

La segunda solución precursora se aplicó a las láminas de titanio, secadas previamente con aire a 50 °C, cepillando en 14 cubiertas, con un ciclo de descomposición posterior en un horno de ventilación por aire forzado a 510 °C durante un tiempo de 10 minutos después de cada cubierta intermedia y de 30 minutos después de la cubierta final.

15 Una comprobación de peso posterior mostró la aplicación de un recubrimiento catalítico externo de 12 g/m² de metal noble, expresado como la suma de Ir y Ru.

Los electrodos obtenidos de este modo se caracterizaron en una prueba de vida acelerada con la producción de hipoclorito con inversión periódica de la polaridad. La prueba acelerada se llevó a cabo a una densidad de corriente de 1 kA/m² en un electrolito que consiste en una solución acuosa que contiene 4 g/l de NaCl y 70 g/l de Na₂SO₄, ajustando la temperatura a 25±1 °C e invirtiendo la polaridad de los electrodos después de cada 60 segundos. En tales condiciones operativas, tan exasperadas con respecto a la aplicación industrial, se observó un comportamiento constante con una tensión de célula de aproximadamente 3 V durante aproximadamente 300 horas, seguido de un incremento progresivo de la tensión de célula estabilizado, después de un total de 400 horas, a un nuevo valor constante, aproximadamente 800 mV más alta que el anterior. Sin embargo, siguió sin ser posible hacer funcionar la célula, aunque a una tensión más alta, después de un total de 600 horas de prueba.

Ejemplo 2

30 El ejemplo 1 se repitió en condiciones idénticas, salvo por el uso de una primera solución precursora que contiene Ru en una relación molar del 47 %, Ir en una relación molar del 24,7 % y Nb en una relación molar del 28,3 %, obtenida sustituyendo la solución de TaCl₅ con una solución 1 M de NbCl₅. Los electrodos obtenidos se caracterizaron en la prueba de vida acelerada del ejemplo 1, que dio resultados sustancialmente equivalentes que en el ejemplo anterior, con un funcionamiento de célula constante a aproximadamente 3 V de tensión de célula durante aproximadamente 215 horas, seguido de un incremento progresivo de la tensión estabilizado tras un total de 320 horas, a un nuevo valor constante, aproximadamente 600 mV más alta que el anterior. En este caso la prueba se prolongó por un total de 400 horas, con algún cambio de la tensión de la célula a valores superiores en el curso de las últimas 40 horas.

Contraejemplo

45 Dos láminas de titanio de 10 cm² de área y 0,5 mm de espesor se lavaron con agua caliente y jabón, se aclararon con agua desionizada y desgrasaron con acetona. A continuación se llevó a cabo un tratamiento térmico sobre las láminas en un horno de ventilación por aire forzado a 590 °C durante 5 horas. Las muestras sometidas a tratamiento térmico se dejaron enfriar en el mismo horno hasta una temperatura de 290 °C, a continuación se extrajeron, se pesaron y se sometieron a un tratamiento de grabado con ácido en H₂SO₄ al 27 % que contiene 5 g/l de titanio a una temperatura de 87 °C. Tras dos horas de tratamiento, las muestras se volvieron a lavar, se secaron y se pesaron, observando una pérdida de titanio de aproximadamente 200 g/m². Una comprobación de perfil de rugosidad, llevada a cabo con un perfilómetro Mitutoyo SJ-301, mostró un valor de R_a de 5,4-5,6 µm y un valor de R_z de aproximadamente 34 µm.

55 En las dos caras de las láminas tratadas de este modo se aplicó un recubrimiento catalítico mediante descomposición térmica de una solución precursora que contiene Ru en una relación molar del 15 %, Ir en una relación molar del 7,9 % y Ti en una relación molar del 77,1 %, equivalente a la segunda solución precursora del ejemplo 1. La solución precursora se aplicó a las láminas de titanio, secadas previamente con aire a 50 °C, cepillando en 17 cubiertas, con un ciclo de descomposición posterior en un horno de ventilación por aire forzado a 510 °C durante un tiempo de 10 minutos después de cada cubierta intermedia y de 60 minutos después de la cubierta final.

60 Una comprobación de peso posterior mostró la aplicación de un recubrimiento catalítico externo de 15 g/m² de metal noble, expresado como la suma de Ir y Ru. Los electrodos obtenidos de este modo se caracterizaron en la prueba de vida acelerada del ejemplo 1, permitiendo un funcionamiento de célula constante a una tensión de célula de aproximadamente 3 V durante aproximadamente 230 horas, seguido de un incremento de tensión repentino indicando la desactivación de los electrodos hasta un punto que forzó la interrupción de la prueba.

La descripción anterior no pretende limitar la invención, que puede usarse de acuerdo con distintas realizaciones sin partir de los propósitos de los mismos, y cuyo alcance se define de forma unívoca mediante las reivindicaciones adjuntas.

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

10 Las descripciones de documentos, actas, materiales, dispositivos, artículos y similares se incluyen en esta memoria descriptiva únicamente con el fin de proporcionar un contexto para la presente invención. No se sugiere o se representa que cualquiera o todas estas cuestiones formasen parte de la base de la técnica anterior o fuesen de conocimiento general común en el campo correspondiente a la presente invención antes de la fecha de prioridad de cada reivindicación de esta solicitud.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo para célula electrolítica que comprende un sustrato de metal válvula, un recubrimiento catalítico interno y un recubrimiento catalítico externo de distinta composición y una mayor actividad superpuesta al mismo, el perfil
 - 5 de rugosidad de dicho sustrato que tiene un valor de R_a de 4 a 8 μm y un valor de R_z de 20 a 50 μm , conteniendo dicho recubrimiento catalítico interno óxidos de iridio, rutenio y un metal válvula seleccionado entre tantalio y niobio con una carga específica global de iridio y rutenio expresada como metales de 2 a 5 g/m^2 , conteniendo dicho recubrimiento catalítico externo óxidos de metales nobles con una carga específica no inferior a 7 g/m^2 ,
 - 10 en el que dicho recubrimiento catalítico externo comprende una mezcla de óxidos de iridio, rutenio y titanio con una concentración molar de rutenio del 12-18 %, una concentración molar de iridio del 6-10 % y una concentración molar de titanio del 72-82 %, y
 - en el que dicho recubrimiento catalítico interno contiene una mezcla de óxidos de iridio, rutenio y tantalio con una concentración molar de rutenio del 42-52 %, una concentración molar de iridio del 22-28 % y una concentración
 - 15 molar de tantalio del 20-36 %.
2. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende una capa protectora que consiste en óxidos de metal válvula interpuestos entre dicho sustrato y dicho recubrimiento catalítico interno.
- 20 3. Método para la producción de un electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, que comprende las siguientes etapas:
 - tratamiento térmico de dicho sustrato de metal válvula por un tiempo no inferior a 4 horas a una temperatura no inferior a 560 °C
 - 25 - grabado con ácido
 - aplicación de dicho recubrimiento catalítico interno mediante descomposición térmica de una solución precursora
 - aplicación de dicho recubrimiento catalítico externo mediante descomposición térmica de una solución precursora.
- 30 4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que dicha etapa de grabado con ácido se lleva a cabo con el 25-30 % en peso de ácido sulfúrico que contiene de 5 a 10 g/l de titanio disuelto, a una temperatura de 80 a 90 °C hasta alcanzar una pérdida de peso no inferior a 180 g/m^2 de metal.
- 35 5. El método de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 4, que comprende, antes de dicha etapa de aplicación de recubrimiento catalítico interno, una etapa adicional de aplicación de una capa protectora que consiste en óxidos de metal válvula mediante una técnica seleccionada entre un tratamiento térmico del sustrato, una aplicación de pulverización por llama o plasma y una descomposición térmica de una solución precursora.
- 40 6. Célula electroquímica para la producción de hipoclorito de metal alcalino que comprende un electrolito acuoso que contiene cloruros de metal alcalino, al menos un par de electrodos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 y un sistema de control temporizado para polarizar de forma alterna dichos electrodos durante un periodo de tiempo predeterminado que determina el funcionamiento del mismo como ánodo y como cátodo respectivamente.
- 45 7. La célula de acuerdo con la reivindicación 6, en la que dicho electrolito acuoso tiene una concentración de ion cloruro de 2 a 20 g/l.
- 50 8. La célula de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7, en la que dicho periodo de tiempo predeterminado es de 0,5 a 60 minutos.