(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 712 403**

(51) Int. Cl.:

C25B 11/04 (2006.01)
C25B 1/26 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.07.2015** **PCT/EP2015/067273**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **04.02.2016** **WO16016243**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2015** **E 15742289 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018** **EP 3175019**

(54) Título: **Revestimiento catalítico y método de fabricación del mismo**

(30) Prioridad:

28.07.2014 IT MI20141363

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.05.2019

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

BONOMETTI, VALENTINA y CALDERARA, ALICE

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 712 403 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

Revestimiento catalítico y método de fabricación del mismo

Campo de la invención

La invención se refiere a un revestimiento catalítico de artículos de metal de de válvula apropiados para uso en entornos electrolíticos altamente agresivos, por ejemplo en células de electrólisis de ácido clorhídrico.

Antecedentes de la invención

La electrólisis de ácido clorhídrico es un proceso electroquímico que cada vez tiene mayor interés en la actualidad, ya que el ácido clorhídrico es el sub-producto típico de todos los procesos industriales principales que hace uso de cloro: el aumento de capacidad de producción de las plantas de nueva concepción engloba la formación de cantidades significativas de ácido, cuya colocación en el mercado presenta dificultades significativas. La electrólisis del ácido, normalmente llevada a cabo en células electrolíticas de dos compartimentos separadas por una membrana de intercambio iónico, conduce a la formación de cloro en el compartimiento del ánodo, que se puede reciclar aguas arriba dando como resultado un ciclo sustancialmente cerrado de impacto ambiental despreciable. Los materiales de construcción del compartimiento anódico deben ser capaces de soportar un entorno agresivo que combina acidez, cloro húmedo y polarización anódica al tiempo que conservan una conductividad eléctrica apropiada; para dicha finalidad, se emplean preferentemente válvulas metálicas tal como titanio, niobio y circonio, siendo el titanio opcionalmente aleado el ejemplo más común por motivos de coste y facilidad de maquinizado. Las aleaciones de titanio que contienen níquel, cromo y cantidades pequeñas de metales nobles tales como rutenio y paladio, como la aleación AKOT® comercializada por Kobe Steel, son por ejemplo de amplia utilidad. Los ánodos sobre los cuales se lleva a cabo el desprendimiento de cloro consisten, por ejemplo, en un objeto de metal de válvula tal como un sustrato de aleación de titanio revestido con un catalizador apropiado, que normalmente consiste en una mezcla de óxidos de titanio y rutenio, capaces de rebajar la sobre-tensión de la descarga anódica de cloro. También se usa el mismo tipo de revestimiento para proteger frente a la corrosión algunos componentes del compartimento anódico no directamente implicados en el desprendimiento de cloro, con particular referencia a las áreas intersticiales sujetas a estancamiento del electrolito. La ausencia de renovación suficiente de electrolito puede de hecho conducir a una discontinuidad local de la capa de pasivación destinada a proteger el metal de válvula, desencadenando el fenómeno de corrosión, que es más peligros cuanto más localizado está en zonas pequeñas. Un ejemplo de las zonas objetivo para delimitar los intersticios viene dado por los rebordes periféricos de los compartimentos tanto anódico como catódico, sobre los cuales se montan normalmente las juntas de sellado. En los casos más favorables experimentados en la práctica industrial, las aleaciones de titanio revestidas con formulaciones catalíticas basadas en óxidos de rutenio y titanio pueden garantizar una operación continua en una planta de electrólisis de ácido clorhídrico dentro del intervalo de 24 a 48 meses, antes de que los problemas de corrosión conduzcan a la desactivación de la estructura del ánodo y/o tenga lugar la fuga de elementos de celda en el área de reborde.

El documento EP 2 757179 A1 describe ánodos de desprendimiento de cloro que, además del óxido de rutenio amorfo, pueden comprender óxido de rutenio cristalino en una capa intermedia o en una capa catalítica. El documento US 3 875 043 A describe un revestimiento catalítico que comprende óxido de tántalo y óxido de rutenio. El documento US 3.853.739 A describe un revestimiento formado por una solución de sólidos de óxidos de metales del grupo de platino en un aglutinante de tántalo amorfo. Carl-Erik Boman et al. describen en Acta Chemica Scandinavica, Vol. 24, 1 de enero de 1970, pp. 116-122 la preparación y caracterización de cristales de dióxido de rutenio que tienen una estructura de rutilo. El documento US 2011/0209992 A1 describe un electrodo para una célula de electrólisis que comprende una capa catalítica que contiene óxidos de estaño, rutenio, iridio, paladio y niobio que usan soluciones de precursor de complejos de hidroxiacetocloruro de estaño, iridio o rutenio.

Por motivos de mejorar la competitividad del proceso industrial de electrólisis de ácido clorhídrico, puede ser necesario aumentar la vida útil de estos componentes.

Sumario de la invención

Se explican diversos aspectos de la presente invención en las reivindicaciones adjuntas.

En un aspecto, la invención hace referencia a un sustrato de metal de de válvula revestido, que tiene un revestimiento como se define en la reivindicación 1. El revestimiento incluye una capa catalítica que no contiene titanio y que consiste en la mezcla de dos fases, concretamente una fase amorfa de Ta_2O_5 mezclada con una fase cristalina dipiramidal ditetragonal tetragonal que contiene RuO_2, opcionalmente en solución de sólidos con SnO_2. Los inventores, de hecho, han observado que los revestimientos que no contienen titanio son más resistentes al ataque de cloro en solución ácida, presumiblemente porque los óxidos de titanio - cuya función en una combinación con dióxido de rutenio consiste en actuar como componente de formación de película - están presentes como mezcla de fases cristalinas que incluyen una fase de TiO_2 de anatasa, sustancialmente más débil que las otras. Los inventores también han observado que las mezclas de óxidos de tántalo y rutenio en una fase amorfa no contribuyen a

solucionar el problema de manera decisiva, incluso si se encuentra completamente libre de titanio. Cuando, sin embargo, se forma el revestimiento a partir de una mezcla de RuO_2 en la forma cristalina típica similar a rutilo (es decir, dipiramidal ditetragonal tetragonal) y Ta_2O_5 en una fase básicamente amorfa, aumenta en gran medida la estabilidad del revestimiento frente al ataque de ácido. Como ventaja adicional, sorprendentemente se reduce la sobre-tensión frente al desprendimiento de cloro anódico. La relación en peso entre la fase amorfa de Ta_2O_5 y la fase cristalina está entre 0,25 y 2,5, lo cual define el mejor intervalo de funcionamiento de la invención. En una realización, el componente de RuO_2 en la fase cristalina dipiramidal ditetragonal tetragonal está sustituido parcialmente por SnO_2 (casiterita). Los dos dióxidos de estaño y rutenio, cuya forma cristalina dipiramidal ditetragonal tetragonal es la más estable, son capaces de formar soluciones de sólidos con cualquier relación en peso; en una realización, la relación en peso de Ru con respecto a Sn en la fase cristalina dipiramidal ditetragonal tetragonal del revestimiento varía entre 0,5 y 2, lo cual proporciona los mejores resultados en términos de protección del sustrato así como también de actividad catalítica del revestimiento. En una realización, el revestimiento comprende dos capas catalíticas distintas, una como se ha descrito anteriormente en contacto directo con el sustrato de metal de de válvula acoplada a una más externa superpuesta sobre la misma con un contenido elevado de óxido de rutenio. Esto puede presentar la ventaja de mejorar por un lado la función protectora en la superficie del sustrato y por otro, las propiedades catalíticas y conductoras de la capa más externa, como se requiere por ejemplo en caso de que el revestimiento se use para la activación catalítica de una estructura anódica cuya superficie externa esté en contacto directo con el electrolito. En una realización, la capa catalítica interna tiene una relación molar de la fase amorfa de Ta_2O_5 con respecto a la fase cristalina que contiene RuO_2 (que incluye opcionalmente SnO_2) que varía entre 0,25 y 2,5 y la capa catalítica externa consiste en una fase amorfa de Ta_2O_5 mezclada con una fase cristalina dipiramidal ditetragonal tetragonal de RuO_2 con una relación en peso de Ru con respecto a Ta entre 3 y 5. En una realización, entre el revestimiento que se ha descrito anteriormente - en uno o dos revestimientos - y el sustrato se interpone una pre-capa protectora adicional que consiste en una mezcla de óxidos de titanio y tántalo. Esto puede tener la ventaja de mejorar el anclaje de la capa catalítica al sustrato, en detrimento de una penalización de resistencia procedente de la conductividad eléctrica modesta de las mezclas de óxidos de titanio y tántalo. La magnitud de dicha penalización de resistencia puede, no obstante, ser muy limitada, siempre y cuando la pre-capa tenga un espesor limitado de forma apropiada. Una carga total de óxidos de titanio y tántalo de 0,6 a 4 g/m^2 es un valor apropiado para la combinación de la precapa con una capa catalítica que contiene 20 g/m^2 de óxidos totales.

En otro aspecto, la invención se refiere a un método de fabricación de un sustrato de metal de de válvula revestido como se ha descrito anteriormente en la presente memoria que comprende la aplicación opcional de una solución de compuestos de titanio y tántalo, por ejemplo $TiOCl_2$, $TiCl_3$ y $TaCl_5$, a un sustrato de metal de de válvula en uno o más revestimientos, con la descomposición térmica posterior después de cada revestimiento; la aplicación de una solución de compuestos de tántalo, rutenio y opcionalmente estaño en uno o más revestimientos, con la descomposición térmica posterior después de cada revestimiento, hasta obtener una primera capa catalítica; la aplicación opcional de una solución de compuestos de tántalo y rutenio sobre la primera capa catalítica con descomposición térmica posterior después de cada revestimiento, hasta obtener una segunda capa catalítica. En una realización, los compuestos de rutenio y estaño aplicados a la vista de la descomposición térmica posterior son complejos de hidroxiacetocloruro; esto puede tener la ventaja de obtener capas más reguladores y compactas, que tienen una composición más homogénea, en comparación con precursores de clorhídrico y otros precursores. La etapa de descomposición térmica después de cada revestimiento puede verse afectada entre 350 y 600 ºC, dependiendo de los compuestos precursores seleccionados. En el caso de la descomposición de mezclas de precursores que consisten en cloruro de tántalo y complejos de hidroxiacetocloruro de rutenio y opcionalmente de estaño, la descomposición térmica por ejemplo se puede llevar a cabo entre 450 y 550 ºC.

Se incluyen los siguientes ejemplos para demostrar las realizaciones particulares de la invención, cuya viabilidad se ha verificado en el intervalo de valores reivindicado. Los expertos en la técnica deberían apreciar que las composiciones y las técnicas divulgadas en los ejemplos siguientes representan técnicas y composiciones descubiertas por los inventores para que funcionen bien en la práctica de la invención; sin embargo, los expertos en la técnica deberían, a la luz de la presente divulgación, aprecian que se pueden hacer muchos cambios en las realizaciones específicas que se divulgan y aun así obtener un resultado similar o parecido sin apartarse del alcance de la invención.

Ejemplo 1

Se desengrasó una aleación de titanio AKOT® de 1 mm de espesor con acetona en un baño de ultrasonidos y se sometió a ataque químico con HCl al 20 % a temperatura de ebullición durante 15 minutos. Se cortó la malla en una pluralidad de piezas de tamaño de 10 cm x 10 cm para la preparación posterior de las muestras de electrodo.

Se obtuvo una solución de precursores para la preparación de la pre-capa protectora por medio de mezcla de 150 g/l de $TiOCl_2$ y 50 g/l de $TaCl_5$ en ácido clorhídrico al 10 % en peso.
Se obtuvo una primera serie de soluciones catalíticas por medio de mezcla de 20 % en peso de $RuCl_3$ y 50 g/l $TaCl_5$ en ácido clorhídrico al 10 % en peso de acuerdo con diversas proporciones.

Se obtuvieron soluciones de complejos de hidroxiacetocloruro de Ru (0,9 M) y Sn (1,65 M) por medio de disolución de los correspondientes cloruros en ácido acético acuoso al 10 % en volumen, evaporando el disolvente, mezclando

con ácido acético acuoso al 10 % con evaporación posterior del disolvente durante dos veces más, disolviendo finalmente el producto de nuevo en ácido acético acuoso al 10 % para obtener la concentración especificada.

Se obtuvo una segunda serie de soluciones catalíticas por medio de mezcla de los complejos de hidroxiacetocloruro de Ru y Sn de acuerdo con diversas proporciones.

Se obtuvieron muestras de electrodo con diferentes formulaciones con el siguiente procedimiento:

- se aplicó una pre-capa protectora a las muestras cortadas de malla de titanio por medio de cepillado de la solución que contenía precursores de $TiOCl_2$ y $TaCl_5$ en dos revestimientos, con posterior secado a 50 ºC durante 5 minutos y tratamiento de descomposición térmica a 515 ºC durante 5 minutos después de cada revestimiento, hasta obtener un depósito de óxidos de tántalo y titanio con una carga de aproximadamente 1 g/m^2;
- se aplicaron capas catalíticas de diversas formulaciones sobre la pre-capa protectora de las muestras anteriores por medio de aplicación alternativa de soluciones catalíticas de las series primera y segunda. Se aplicaron las soluciones catalíticas de la primera serie por medio de cepillado en 8-10 revestimientos y se somete a secado posterior a 50 ºC durante 10 minutos y tratamiento de descomposición térmica a 500 ºC durante 5 minutos después de cada revestimiento, hasta obtener un depósito de óxidos de tántalo y rutenio con una carga total de rutenio de aproximadamente 20 g/m^2. Al final del proceso de descomposición térmica, se sometieron los electrodos a un ciclo térmico posterior de 2 horas a 500 ºC, hasta obtener una fase cristalina de dióxido de rutenio dipiramidal ditetragonal tetragonal mezclada con una fase amorfa de óxido de tántalo, como se verifica por medio de investigación de XRD posterior. Algunas muestras de electrodos obtenidas de este modo vienen indicadas en la Tabla 1 como de tipo RuTa. Se aplicaron las soluciones catalíticas de la segunda serie por medio de cepillado en 8-10 revestimientos y se sometió a secado posterior a 60 ºC durante 10 minutos y tratamiento de descomposición térmica a 500 ºC durante 5 minutos después de cada revestimiento, hasta obtener un depósito de óxidos de tántalo, estaño y rutenio con una carga total de rutenio de aproximadamente 20 g/m^2. También en este caso, al final del proceso de descomposición térmica, se sometieron los electrodos a un ciclo térmico posterior de 2 horas a 500 ºC, hasta obtener una solución de sólidos de dióxido de rutenio y dióxido de estaño en una fase cristalina dipiramidal ditetragonal tetragonal mezclada con la fase amorfa de óxido de tántalo, como se verifica por medio de investigación de XRD posterior. Algunas muestras de electrodos obtenidas de este modo vienen indicadas en la Tabla 1 como de tipo RuTaSn;
- se obtuvieron otras muestras de electrodo provistas de un revestimiento catalítico que consistió en dos capas, por medio de aplicación alternativa de soluciones catalíticas de las series primera y segunda. Se aplicaron las soluciones catalíticas de la primera serie por medio de cepillado en 6-7 revestimientos y se somete a secado posterior a 50 ºC durante 5 minutos y tratamiento de descomposición térmica a 500 ºC durante 5 minutos después de cada revestimiento, hasta obtener un primer depósito de óxidos de rutenio y tántalo; se aplicó posteriormente una solución posterior del tipo primero con una relación en peso de Ru con respecto a Ta igual a 4, por medio de cepillado en 2 revestimientos y se sometió al mismo ciclo de secado y descomposición térmica después de cada revestimiento, hasta obtener una carga total de rutenio de aproximadamente 20 g/m^2. Al final del proceso de descomposición térmica, se sometieron los electrodos a un ciclo térmico posterior de 2 horas a 500 ºC, hasta obtener una fase cristalina dipiramidal ditetragonal tetragonal de dióxido de rutenio mezclada con la fase amorfa de óxido de tántalo, como se verifica por medio de investigación de XRD posterior. Algunas muestras de electrodos obtenidas de este modo vienen indicadas en la Tabla 1 como de tipo RuTa_TOP. Se aplicaron las soluciones catalíticas de la segunda serie por medio de cepillado en 6-7 revestimientos y se sometió a secado posterior a 60 ºC durante 5 minutos y tratamiento de descomposición térmica a 500 ºC durante 10 minutos después de cada revestimiento, hasta obtener un depósito de óxidos de tántalo, estaño y rutenio; un colocó un depósito de óxidos de rutenio y tántalo, obtenidos por medio de cepillado en 2 revestimientos de una solución del primer tipo con una relación en peso de Ru con respecto a Ta igual a 4, sometido a secado a 50 ºC durante 5 minutos y descomposición térmica a 500 ºC durante 10 minutos después de cada revestimiento, sobre el mismo, hasta obtener un revestimiento catalítico en dos capas con una carga total de rutenio de aproximadamente 20 g/m^2. Al final del proceso de descomposición térmica, se sometieron los electrodos a un ciclo térmico posterior de 2 horas a 500 ºC, hasta obtener una solución de sólidos de dióxido de rutenio y dióxido de estaño en una fase cristalina dipiramidal ditetragonal tetragonal mezclada con la fase amorfa de óxido de tántalo en la capa interna y de una fase cristalina de dióxido de rutenio dipiramidal ditetragonal tetragonal con la fase amorfa de óxido de tántalo en la capa externa, como se verifica por medio de investigación de XRD posterior. Algunas muestras de electrodos obtenidas de este modo vienen indicadas en la Tabla 1 como de tipo RuTaSn_TOP.

Tabla 1

Nº. Muestra	Tipo	Composición en peso de la primera capa	Composición en peso de la segunda capa
1	RuTa	Ru Ta 25 75	-
2	RuTa	Ru Ta 60 40	-
3	RuTa	Ru Ta 80 20	-
4	RuTaSn	Ru Ta 27 41 Sn 32	-

5	RuTaSn	Ru Ta 20 70 Sn 10	-
6	RuTaSn	Ru Ta 60 20 Sn 20	-
7	RuTa_TOP	Ru Ta 40 60	Ru Ta 80 20
8	RuTa_TOP	Ru Ta 70 30	Ru Ta 80 20
9	RuTaSn_TOP	Ru Ta 20 70 Sn 10	Ru Ta 80 20
10	RuTaSn_TOP	Ru Ta 60 20 Sn 20	Ru Ta 80 20

CONTRAEJMPLO 1

Se desengrasó una aleación de titanio AKOT® de 1 mm de espesor con acetona en un baño de ultrasonidos y se sometió a ataque químico con HCl al 20 % a temperatura de ebullición durante 15 minutos. Se cortó la malla en una pluralidad de piezas de tamaño de 10 cm x 10 cm para la preparación posterior de las muestras de electrodo.

Se obtuvo una solución de precursores para la preparación de la pre-capa protectora por medio de mezcla de 150 g/l de $TiOCl_2$ y 50 g/l de $TaCl_5$ en ácido clorhídrico al 10 %.
Se obtuvo serie de soluciones catalíticas por medio de mezcla de 20 % en peso de $RuCl_3$ y 150 g/l de $TaCl_2$ en ácido clorhídrico al 10 % de acuerdo con diversas proporciones.

- se aplicó una pre-capa protectora a las muestras cortadas de la malla de titanio como en el caso del Ejemplo 1
- se aplicaron capas catalíticas de diversas formulaciones sobre la pre-capa protectora de las muestras anteriores por medio de cepillado de las soluciones catalíticas anteriores en 8-10 revestimientos y se sometió a posterior secado a 50 ºC durante 5 minutos y tratamiento de descomposición térmica a 500 ºC durante 5 minutos después de cada revestimiento, hasta obtener un depósito de óxidos de rutenio y titanio con una carga total de rutenio de aproximadamente 20 g/m^2. Al final del proceso de descomposición térmica, se sometieron los electrodos a un ciclo térmico posterior de 2 horas a 500 ºC. Algunas muestras de electrodos obtenidas de este modo vienen indicadas en la Tabla 2 como tipo RuTi.

Tabla 2

Nº. Muestra	Tipo	Composición en peso
C1	RuTi	Ru 25 Ti 75
C2	RuTi	Ru 60 Ti 40
C3	RuTi	Ru 80 Ti 20

Ejemplo 2

Se sometieron las muestras de electrodo de la tabla a un ensayo de potencial convencional bajo desprendimiento anódico de cloro a la densidad de corriente de 3 kA/m^2, en HCl al 15 % a una temperatura de 60 ºC. Los datos de potencial obtenidos se presentan en la Tabla 3 (SEP). La tabla muestra también los datos relacionados de ensayo acelerado de vida útil, expresados en términos de horas de operación antes de la desactivación bajo desprendimiento anódico de cloro a la densidad de corriente de 6 kA/m^2, en HCl al 20 % en peso a una temperatura de 60 ºC, usando un cátodo de circonio como contraelectrodo. La desactivación del electrodo se define por medio de un incremento de 1 V en la célula con respecto al valor inicial.

Tabla 3

Nº. Muestra	SEP (V)	Tiempo de vida (horas)
1	1,175	4020
2	1,168	4880
3	1,160	4700
4	1,170	5770
5	1,173	5060
6	1,166	5980
7	1,161	4550
8	1,154	4520
9	1,161	5690
10	1,158	5540
C1	1,190	3660
C2	1,183	3900
C3	1,183	3280

Ejemplo 3

Se sometieron duplicados de muestras de electrodo 2, 6 y C2 a un ensayo de corrosión que simula las condiciones de corrosión en grietas que pueden ocurrir sobre los rebordes de los dispositivos de electrólisis para la producción de cloro u otras zonas ocluidas. Se sumergió una primera serie de muestras en un volumen conocido de un 20 % en peso de HCl a 45 ºC bajo corriente de nitrógeno, para simular condiciones de estancamiento de electrolito; se sumergió una segunda serie (control) en el mismo volumen de 20 % en peso de HCl a 40 ºC bajo una corriente de oxígeno, con el fin de mantener la pasivación. En ambos casos, se detectó la concentración de cromo y níquel liberados a partir del sustrato durante el transcurso de 24 horas: para las muestras 2 y 6, la concentración de ambos metales en el volumen de HCl fue menor de 2 mg/l, al tiempo que la muestra C2 mostró concentraciones ligeramente elevadas de 2 mg/l de Cr y 4 mg/l de Ni bajo corriente de oxígeno, que aumentaron significativamente bajo corriente de nitrógeno (hasta 6,5 mg/l para níquel).

Se repitió este ensayo con otro conjunto de muestras, confirmando un aumento sustancial de la resistencia a la corrosión para las formulaciones de la invención.

La descripción anterior no se debería interpretar como limitante de la invención, lo que se puede usar de acuerdo con diferentes realizaciones sin apartarse de los alcances de la misma, y cuyo alcance únicamente viene definido por las reivindicaciones adjuntas.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de la presente solicitud, no se pretende que la palabra "comprenden" y sus variaciones tales como "comprender" y "comprende" excluyan la presencia de otros elementos o componentes adicionales. componentes o etapas de proceso adicionales.
La discusión de los documentos, actas, materiales, dispositivos, artículos o similares que se han incluido en la presente memoria descriptiva es únicamente con el propósito de proporcionar un contexto para la presente invención. No se sugiere o representa que alguno o todos estos asuntos formen parte de la base de la técnica anterior o sean conocimientos generales comunes en el campo relevante para la presente invención tal como existía antes de la fecha de prioridad de cada reivindicación de la presente solicitud.

REIVINDICACIONES

1. Sustrato de metal de de válvula revestida que tiene un revestimiento que comprende
una primera capa catalítica que no contiene titanio y que consiste en una fase amorfa de Ta_2O_5 mezclada con una fase cristalina dipiramidal ditetragonal tetragonal que consiste en RuO_2 o bien una solución de sólidos de RuO_2 y SnO_2 teniendo dicha primera capa catalítica una relación en peso de dicha fase amorfa con respecto a dicha fase cristalina que varía de 0,25 a 2,5 y la relación en peso de Ru con respecto a Sn de dicha fase cristalina que varía de 0,5 a 2, y
una segunda capa catalítica aplicada externamente a dicha primera capa catalítica, consistiendo dicha segunda capa catalítica en una fase amorfa de Ta_2O_5 mezclada con una fase cristalina dipiramidal ditetragonal tetragonal de RuO_2 con una relación en peso de Ru con respecto a Ta de 3 a 5, donde el contenido de óxido de rutenio es más elevado en dicha segunda capa que en dicha primera capa.

2. El sustrato de metal de de válvula revestido de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende una precapa protectora que consiste en una mezcla de óxidos de titanio y tántalo interpuestos entre la superficie metálica de válvula y dicha primera capa catalítica.

3. El sustrato de metal de de válvula revestido de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, donde dicho sustrato está formado por titanio y aleación de titanio.

4. El uso de un ánodo y/o un reborde formado por el sustrato de metal de de válvula revestido de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en un dispositivo de electrólisis que produce cloro.

5. El uso de la reivindicación 4 donde dicho dispositivo de electrólisis es un dispositivo de electrólisis de ácido clorhídrico.

6. Método de fabricación de un sustrato de metal de de válvula revestido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que comprende las siguientes etapas simultáneas o secuenciales:

- aplicación opcional de una solución de compuestos de titanio y tántalo a un sustrato de metal de de válvula en uno o más revestimientos, con la descomposición térmica posterior después de cada revestimiento;
- aplicación de una solución de compuestos de tántalo, rutenio y opcionalmente estaño en uno o más revestimientos, con la descomposición térmica posterior después de cada revestimiento, hasta obtener una primera capa catalítica;
- aplicación opcional de una solución de compuestos de tántalo y rutenio a dicha primera capa catalítica en uno o más revestimientos, con la descomposición térmica posterior después de cada revestimiento, hasta obtener una segunda capa catalítica.

7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, donde dichos compuestos de rutenio y estaño son complejos de dihidroxiacetocloruro.