

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 1107135-4 A2**

(22) Data de Depósito: 07/10/2011
(43) Data da Publicação: 05/03/2013
(RPI 2200)



(51) *Int.Cl.:*
C25B 11/06
C25B 11/08
C25D 17/00
C25C 7/02

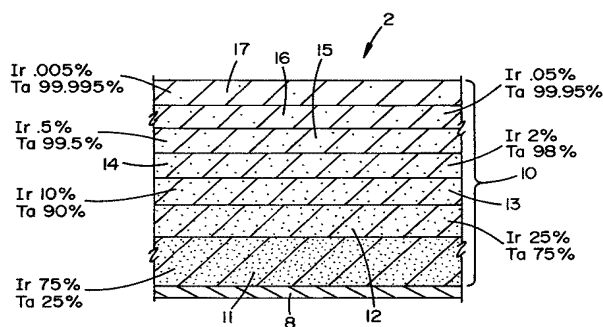
(54) **Título:** ELETRODO DE ÓXIDO DE METAL MISTURADO DE MÚLTIPLAS CAMADAS E MÉTODO PARA PRODUÇÃO DOS MESMOS

(30) **Prioridade Unionista:** 27/05/2011 US 13117373, 08/10/2010 US 61391232, 08/10/2010 US 61391232

(73) **Titular(es):** Walter Star, Inc

(72) **Inventor(es):** Andrew J. Niksa, Marilyn J. Niksa

(57) **Resumo:** ELETRODO DE ÓXIDO DE METAL MISTURADO DE MÚLTIPLAS CAMADAS E MÉTODO PARA PRODUÇÃO DOS MESMOS. Uma composição e método de fabricação de eletrodos que têm atividade eletroquímica controlada para permitir que os eletrodos sejam designados para uma variedade de processos de eletro-oxidação. Os eletros são compreendidos de um revestimento compacto depositado sobre um substrato condutivo, o revestimento sendo formado como múltiplas camadas de uma mistura de um ou mais óxidos de metal de válvula. A formação de múltiplas camadas permite que as concentrações de metal do grupo da platina e metal de válvula sejam variadas para cada camada como desejado para uma aplicação. Por exemplo, uma estrutura de eletrodo pode ser fabricada para uso como um anodo em processos de eletrogalvanização, de forma que a oxidação dos aditivos orgânicos no eletrólito é notavelmente inibida. Outro eletrodo pode ser fabricado para operar em altos potenciais anódicos em eletrólitos aquoso para gerar oxidantes forte, por exemplo, peróxido de hidrogênio ou ozônio.



**"ELETRODO DE ÓXIDO DE METAL MISTURADO DE MÚLTIPLAS CAMADAS E
MÉTODO PARA PRODUÇÃO DOS MESMOS"**

PEDIDO RELACIONADO

Este pedido reivindica o benefício do Pedido
5 Provisório Nº 61/391.232, depositado em 8 de Outubro de
2010, e é incorporado em sua totalidade no presente a
título de referência.

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção é direcionada de forma geral
10 a eletrodos e a um método para fabricar esses eletrodos. Os
eletrodos podem ser usados para processo de eletro oxidação
selecionados, particularmente aqueles processos em que a
evolução de oxigênio é a reação anódica, por exemplo,
eletrogalvanização, eletroextração, recuperação de metal,
15 eletrólise de água, tratamento de água e a produção de
"água funcional". Um eletrodo da presente invenção pode ser
também usado na produção de oxidantes fortes como
persulfatos, peróxido de hidrogênio, ozônio e radicais de
hidróxido em eletrólitos aquosos.

20 ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A importância de processos eletroquímicos tal
como a evolução de cloro e a evolução de oxigênio não pode
ser sobre-enfatizada. A evolução de cloro, um dos maiores
processos eletroquímicos industriais do mundo, envolve a
25 eletro-oxidação de íons de cloro para produzir cloro,
clorato de sódio, hipoclorito de sódio ou ácido
hipocloroso, dependendo do desenho da e condições de
operação. O oxigênio é o produto da eletro-oxidação de
moléculas de água e evolução de oxigênio é acoplada com a
30 maioria dos processos industriais comercialmente
significantes que ocorrem em eletrólitos aquosos, por
exemplo, eletrogalvanização, eletroextração, recuperação de
metal e eletrólise de água.

Desde os anos 70, os assim chamados eletrodos de óxido de metal misturado têm transformado os aspectos tecnológicos e econômicos de processo que envolve ambas a evolução de oxigênio e a evolução de cloro. Um eletrodo de
5 óxido de metal misturado inclui dois tipos de óxidos de metal, tal como um óxido de um metal de válvula, (por exemplo, titânio ou tântalo) e um óxido de um metal do grupo da platina (por exemplo, rutênio, irídio ou platina). Muitas combinações de óxidos de metal do grupo da platina e
10 óxidos de metal de válvula têm sido preparadas e caracterizadas, mas presentemente estas são primariamente misturas de $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-IrO}_2$ e $\text{Ta}_2\text{O}_3\text{-IrO}_2$ que são usadas para os vários processos eletroquímicos comerciais. O sucesso comercial misturando-
15 se eletrodos de óxido de metal misturados é amplamente devido a suas propriedades, isto é, boas propriedades eletrocatalíticas, uma alta área de superfície, boa condutividade elétrica, assim como excelente estabilidade química e mecânica durante a operação estendida em
20 ambientes agressivos.

A eletro-catálise é amplamente definida como a habilidade de um eletrodo influenciar a taxa da reação eletroquímica. Isto envolve uma interação física e/ou química entre a superfície do eletrodo e as espécies
25 eletroativas que difundem e migram para aquela superfície de eletrodo. É esta interação, que quase exclusivamente envolve o óxido do metal do grupo da platina em eletrodos de óxido de metal misturados, que reduz a energia necessária para acionar a reação, efetivamente reduzindo o
30 potencial de eletrodo e assim a tensão total da célula. Assim, a força consumida pelo processo eletroquímico é reduzida. A área de alta superfície do eletrodo de óxido de metal misturado reduz a densidade de corrente aplicada e,

portanto, o potencial de eletrodo e a tensão da célula, novamente resultando em uma redução na força consumida para o processo. Similarmente, a condutividade elétrica da estrutura do eletrodo pode ser importante, minimizando a
5 resistência para o fluxo de corrente através da estrutura, isto é, reduzindo o sobrepotencial ôhmico que é um componente da tensão da célula.

A distribuição do óxido de metal do grupo da platina no revestimento afeta tanto a atividade
10 eletroquímica como a condutividade do eletrodo. O óxido de metal de válvula é essencialmente não condutivo, de forma que a condutividade elétrica depende das partículas do óxido de metal do grupo da platina, conforme é discutido em uma análise intitulada "Physical Electrochemistry of
15 Ceramic Oxides" by S.Trasatti [Electrochimica Acta, 36(2), 225-241 (1991)]. A morfologia da camada tem mostrado afetar sua condutividade, por exemplo, as camadas compactas são mais condutivas que as camadas de "lama rachada", as últimas sendo típicas da morfologia dos eletrodos de óxido
20 de metal misturados comercialmente disponíveis. A condutividade é também afetada pelo programa térmico usado na produção do eletrodo.

As partículas de óxido de metal do grupo da platina dentro do revestimento fornecem a atividade
25 eletrocatalítica, particularmente em direção à oxidação de íons inorgânicos, tal como o íon de cloro, moléculas de água (evolução de oxigênio) e em direção à oxidação de moléculas alifáticas e aromáticas. A porosidade dos eletrodos de óxido de metal misturados comercialmente
30 disponíveis e eletrodos revestidos superiormente é tida como importante, permitindo as espécie eletroativas fácil acesso aos locais catalíticos. A Patente N° U.S. 6.251.254 (depositada em 26 de Junho de 2001) descreve a formação de

uma camada porosa sobre a superfície de um revestimento que contém óxido de irídio para fornecer um anodo para uso na eletrogalvanização de cromo a partir de íons de cromo (III). A Patente N° U.S. 7.247.229 (depositada em 24 de 5 Julho de 2007) descreve a adição de um revestimento superior que permite que as moléculas de água acessem a camada cataliticamente ativa de baixo, mas inibe a difusão de grandes moléculas orgânicas ou grandes íons inorgânicos àqueles locais. Este eletrodo é descrito como sendo útil 10 como o anodo nos processos de eletrogalvanização, eletroextração e recuperação de metal. A aplicação de um revestimento superior poroso sobre um revestimento de óxido de metal misturado é também o tema da patente N° U.S. 7.378.005 (depositada em 27 de Maio de 2008), que descreve 15 um eletrodo para a produção de soluções aquosas diluídas de ozônio para processo de desinfecção e esterilização. Nesta patente, a porosidade da camada superior é desenvolvida especificamente no processo térmico usado na formação do revestimento superior, aquecendo o substrato de 20 revestimento superior a temperaturas na faixa de 600°C a 700°C. Além disso, discute-se que a porosidade obtida desta forma é criticamente importante para a geração de ozônio na eletrólise das soluções aquosas. A Patente N° U.S. 7.156.962 (emitida em 2 de Janeiro de 2007) revela um 25 eletrodo para produção de ozônio ou oxigênio ativo na água para tratamento por eletrólise. O eletrodo tem uma camada de superfície catalisadora de eletrodo formada sobre a superfície de um substrato condutivo, em que a camada de superfície catalisadora contém um metal nobre ou óxido de 30 metal.

No entanto, a natureza porosa do revestimento superior e a geração de gás dentro dos poros dos revestimentos superiores descritos nas Patentes N°

7.247.229 e 7.378.005 podem levar a instabilidade mecânica durante a operação estendida. O revestimento superior pode se tornar pulverulento e pode ser deslocado da superfície do eletrodo. Além disso, a aspereza das superfícies da
5 camada intermediária e do revestimento superior pode aumentar a área de superfície ativa e consequentemente reduzir a densidade de corrente e assim o potencial em que o eletrodo opera. Na produção de oxidantes fortes, tais como peróxido de hidrogênio e ozônio, acredita-se ser mais
10 eficiente para operar nos potenciais anódicos mais altos.

Recentemente tem havido interesse no desenvolvimento de anodos que são menos catalíticos em direção à reação de evolução de oxigênio, permitindo a operação em altos potenciais anódicos em eletrólitos
15 aquosos para a produção de oxidantes fortes, tais como peróxido de hidrogênio e ozônio. Além disso, as tecnologias de oxidação avançadas estão sendo desenvolvidas para a destruição de contaminantes orgânicos nas águas residuais industriais. A eletro-oxidação direta com uso de eletrodos
20 de alto sobrepotencial oferece uma possível abordagem e óxido de estanho dopado por antimônio e diamante dopado por boro são considerados como materiais candidatos para esta aplicação. Reivindica-se que os radicais de hidróxido sejam formados na superfície do eletrodo de diamante dopado por
25 boro e esses radicais rapidamente oxidam uma ampla variedade de contaminantes orgânicos em água. Há também evidências, apresentadas por Comninellis et al, [J.Electrochemical Society, 150(3), D79-D83, (2003)], de que a recombinação dos radicais de hidróxido na superfície
30 do eletrodo resulta na formação de peróxido de hidrogênio. Presentemente, no entanto, nem o óxido de estanho nem os eletrodos de diamante dopado por boro são usados comercialmente. Tem sido mostrado que a estabilidade do

óxido de estanho é limitada e a produção em larga escala de substratos de titânio revestidos de diamante tem se provado difícil e custosa.

Poderia ser vantajoso evitar o uso de um revestimento superior para fabricar um eletrodo que tem um revestimento compreendido por múltiplas camadas de óxido de metal misturado, em que as concentrações do metal do grupo da platina e metal de válvula variam conforme a espessura do revestimento aumenta. Além disso, poderia ser vantajoso formar um revestimento relativamente suave que é menos poroso que o revestimento de óxido de metal misturado típico. Tal eletrodo poderia ser personalizado em uma aplicação específica, ser a produção de oxidantes fortes tal como ozônio ou peróxido de hidrogênio ou como um anodo que envolve oxigênio em processos de eletrogalvanização, em que a oxidação de aditivos tais como niveladores e clareadores é efetivamente inibida, ou como um anodo que envolve oxigênio em processos de tratamento de água e purificação de águas residuais. Além disso, poderia ser vantajoso produzir tal eletrodo por métodos estabelecidos, de larga escala, rentáveis. A presente invenção é direcionada a um eletrodo de óxido de metal misturado de múltiplas camadas e método para produzir o mesmo que fornece essas e outras vantagens.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção é direcionada a uma variedade de eletrodos para reações de eletro-oxidação e um método para produção desses eletrodos. Cada eletrodo é compreendido por um substrato condutivo que tem um revestimento depositado sobre o mesmo. O revestimento é formado como uma pluralidade de camadas de óxido de metal misturado, isto é, uma mistura de um ou mais óxidos de metal do grupo da platina (por exemplo, óxidos de rutênio,

ródio, paládio, ósmio, irídio e platina) e um ou mais óxidos de metal de válvula (por exemplo, óxidos de tântalo, nióbio, háfnio, zircônio, titânio e alumino). As concentrações dos dois tipos de metais nas camadas de óxido de metal podem ser variadas dentro de cada camada se necessário. As camadas de óxido de metal misturado individuais são formadas pelo tratamento térmico de um revestimento de uma solução que inclui precursor(es) de um óxido de metal do grupo da platina e precursor(es) de um óxido de metal de válvula (por exemplo, sal(is) de metal(is) e sal(is) do grupo da platina de metal(is) de válvula) para produzir um revestimento compacto e relativamente suave. Os precursores mencionados acima incluem todos os sais, compostos orgânicos e compostos complexos que fornecem uma fonte do metal do grupo da platina e o metal de válvula. Além disso, de acordo com a presente invenção, o substrato condutivo é um metal de válvula, tal como titânio, tântalo, zircônio ou nióbio. O substrato condutivo pode tomar uma variedade de formas, tal como uma placa, uma placa perfurada, uma manta, uma estrutura tubular ou cilíndrica ou uma estrutura similar à haste.

O método preferencial de produção do eletrodo da presente invenção é similar àquele para eletrodos de óxido de metal misturado bem conhecidos, por exemplo, os eletrodos DSA[®] amplamente usados na indústria eletroquímica. A superfície do substrato condutivo é desengordurada e limpa antes de ser cauterizada ou jateada com areia para produzir uma aspereza de superfície necessária. O substrato condutivo é então finamente revestido com uma solução que inclui precursor(es) de um óxido de metal do grupo da platina e precursor(es) de um óxido de metal de válvula, tal como sal(is) de um ou mais

metais do grupo da platina (por exemplo, IrCl_3) e sal(is) de um ou mais metais de válvula (por exemplo, TaCl_5). O substrato revestido é seco antes de aquecer em uma atmosfera que contém oxigênio para formar os respectivos

5 óxidos de metal. As etapas de processamento térmico, secagem e revestimento de solução são repetidas para as sucessivas camadas a fim de formar um revestimento compreendido por múltiplas camadas de óxido de metal

10 misturados. O revestimento preferencial é um revestimento compacto e suave em que a razão da concentração do metal do grupo da platina para a concentração do metal de válvula diminui de uma forma gradual para cada uma das camadas a partir da camada adjacente ao substrato (que pode estar na interface entre substrato e revestimento, por exemplo, se

15 nenhuma camada de barreira for usada) para a camada na superfície do eletrodo (isto é, a camada de superfície do revestimento). O número de camadas formadas e a razão entre a concentração do metal do grupo da platina e a concentração do metal de válvula em cada camada mediante a

20 aplicação pretendida.

De acordo com a presente invenção é fornecido um eletrodo, o potencial operacional do qual em um eletrólito aquoso se aproximará àquele necessário para efetivamente executar um processo de eletro-oxidação selecionado, tal

25 como os processo de evolução de oxigênio em eletrólise de água ou em eletrogalvanização e recuperação de metal, ou a produção de oxidantes fortes, tal como peróxido de hidrogênio e ozônio.

Em concordância com a presente invenção, é

30 fornecido um eletrodo de atividade eletrocatalítica controlada para processos eletrolíticos. O eletrodo é compreendido por um substrato condutivo e um revestimento formado no substrato condutivo, dito revestimento

compreendido por uma pluralidade de camadas de óxido de metal misturado. Cada dita camada camadas de óxido de metal misturado inclui um óxido de um metal do grupo da platina e um óxido de um metal de válvula, em que uma razão entre uma
5 concentração do metal do grupo da platina e uma concentração do metal de válvula diminui de forma que com cada camada de óxido de metal misturada subsequente de dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturados, quanto mais distante a camada de óxido de metal misturado esteja
10 do substrato condutivo, menor é dita razão.

Em concordância com outro aspecto da presente invenção, é fornecido um método para produção de um eletrodo de atividade eletrocatalítica controlada para processos eletrocatalíticos em que dito eletrodo é
15 compreendido por um substrato condutivo e um revestimento que compreende uma pluralidade de camadas de óxido de metal misturado, cada camada de óxido de metal misturado que inclui um óxido de metal do grupo da platina e um óxido de metal de válvula. O método é compreendido pelas etapas de:
20 (1) depositar uma primeira camada de óxido de metal misturado da pluralidade de camadas de óxido de metal misturados sobre o substrato condutivo, em que a primeira camada de óxido de metal misturado é depositada por: (a) aplicar um ou mais revestimento de uma solução do substrato
25 condutivo, dita solução compreendendo precursor(es) de um óxido de metais do grupo da platina e precursor(es) de um óxido de metal de válvula, e (b) secar e termicamente tratar cada revestimento da solução em uma atmosfera que contém oxigênio, após aplicar cada revestimento da solução
30 ao substrato condutivo; e (2) depositar ao menos uma camada de óxido de metal misturado sucessiva da pluralidade de camadas de óxido de metal misturados sobre o substrato condutivo, dita ao menos uma camada de óxido de metal

misturado sucessiva depositada de acordo com as etapas (a) e (b), em que uma razão entre uma concentração do metal do grupo da platina e uma concentração do metal de válvula diminui com cada camada de óxido de metal misturado
5 sucessiva de dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado, de forma que quanto mais distante uma camada de óxido de metal misturado da pluralidade de camadas de óxido de metal misturados estiver localizada do substrato condutivo, menor é dita razão.

10 Em concordância com ainda outro aspecto da presente invenção, é fornecido um método para produção de um eletrodo para processos eletrolíticos, em que dito eletrodo é compreendido por um substrato condutivo e um revestimento que compreende uma pluralidade de camadas de
15 óxido de metal misturado em que cada uma inclui um óxido de metal do grupo da platina e um óxido de metal de válvula. O método inclui as etapas de: depositar uma pluralidade de camadas de óxido de metal misturados sobre o substrato condutivo, em que uma primeira camada de óxido de metal
20 misturado de dita pluralidade de óxido de metal misturado é depositada por aplicação ao substrato condutivo de uma primeira solução e uma segunda camada de óxido de metal misturado de dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado é depositada subsequentemente aplicando sobre o
25 substrato condutivo uma segunda solução, a segunda solução sendo uma razão de concentração menor entre o metal do grupo da platina e o metal de válvula do que tem a primeira solução.

30 Em concordância com ainda outro aspecto da presente invenção, é fornecido um método para controlar a atividade eletrocatalítica de um eletrodo para processos eletrolíticos, em que dito eletrodo tem um revestimento compreendido por uma pluralidade de camadas de óxido de

metal misturado que são depositadas sobre um substrato condutivo. O método inclui as etapas de: medir o potencial de eletrodo do eletrodo de atividade eletrocatalítica controlada em uma solução aquosa que contém 28 gramas por litro de um sal de cloro, em uma temperatura ambiente e em uma densidade de corrente de 1 ampere por 6,45 centímetros quadrados (1 ampere por polegada quadrada) com uso de um eletrodo calomelano saturado (SCE) como o eletrodo de referência; e ajustar o número de camadas de óxido de metal misturado depositadas sobre o substrato condutivo e ajustar uma razão entre uma concentração de um metal do grupo da platina e uma concentração de um metal de válvula para cada camada de óxido de metal misturado, a fim de produzir um eletrodo desejado conforme indicado pelo potencial de eletrodo medido.

Em concordância com ainda outro aspecto da presente invenção, é fornecido um eletrodo para processos eletrolíticos, o eletrodo compreendendo um substrato condutivo e um revestimento sobre o substrato, o revestimento incluindo uma pluralidade de camadas de óxido de metal misturado, cada uma compreendem ambos um óxido de um metal do grupo da platina e um óxido de um metal de válvula. Uma razão entre uma concentração do metal do grupo da platina e uma concentração do metal de válvula diminui com cada camada de óxido de metal misturado subsequente de dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado, de forma que quando mais distante uma camada de óxido de metal misturado de dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado esteja localizada do substrato condutivo, menor é dita razão. No presente aspecto, a pluralidade de camadas de óxido de metal misturado consiste de três a sete de ditas camadas.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A invenção pode tomar forma física em certas partes e disposição de partes, uma modalidade da qual será descrita em detalhe no relatório descritivo e ilustrada nos
5 desenhos anexos que formar parte do mesmo, e em que:

A FIGURA 1 ilustra uma vista em seção transversal de um eletrodo de acordo com uma modalidade da presente invenção;

A FIGURA 2 é um gráfico que ilustra a eficiência
10 de cloro (%) como uma função de single potencial de eletrodo único (volts) vs. eletrodo de calomelano saturado (SCE);

A FIGURA 3 mostra uma imagem de microscópio de eletrônico de varredura (SEM) de um eletrodo de óxido de
15 metal misturado de técnica anterior (magnificação de 1000X), o eletrodo tendo um revestimento de "lama rachada";
e

A FIGURA 4 mostra uma imagem de microscópio eletrônico de varredura (SEM) de um eletrodo de óxido de
20 metal misturado de acordo com uma modalidade a presente invenção (magnificação de 1000X), o eletrodo tendo um revestimento compacto.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Uma modalidade de um eletrodo que tem atividade
25 eletroquímica controlada que pode ser designado para uso em uma variedade de processo de eletro-oxidação será descrito adiante no presente. O eletrodo inclui um substrato condutivo sobre o qual é formado um revestimento compreendido por uma pluralidade de camadas suaves e
30 compactas. Cada camada da pluralidade de camadas inclui uma mistura de um óxido de um metal do grupo da platina e um óxido de um metal de válvula. Deve ser entendido que o número de camadas do revestimento pode variar dependendo da

aplicação (por exemplo, este opcionalmente consiste de duas a sete camadas, três a sete camadas ou quatro a sete camadas), e assim o número de camadas fornecidas nos exemplos discutidos abaixo não pretende limitar o escopo da
5 presente invenção.

O substrato condutivo é compreendido por um metal de válvula tal como titânio, tântalo, zircônio ou nióbio, ou uma liga de dois ou mais metais de válvula. Titânio é normalmente uma escolha preferencial para o substrato
10 condutivo, com base em seu custo, disponibilidade, trabalhabilidade e resistência à corrosão conhecida em ambientes agressivos e aquosos. O substrato condutivo pode tomar muitas formas, incluindo, mas não limitado a, uma placa, uma placa perfurada, uma manta, uma haste, uma
15 lâmina, um fio e uma estrutura cilíndrica ou tubular.

A pluralidade de camadas formadas sobre o substrato condutivo fornece um revestimento de múltiplas camadas. Cada camada da pluralidade de camadas é compreendida por uma mistura de (1) um óxido de um metal do
20 grupo da platina (incluindo, mas não limitado a, rutênio, irídio ou platina) e (2) um óxido de um metal de válvula (tal como titânio, tântalo, zircônio ou nióbio).

Cada camada da pluralidade de camadas formando um revestimento que pode ser compreendido por (I) um ou mais
25 óxidos de metal do grupo da platina e (2) um ou mais óxidos de metal de válvula. Onde uma camada tem uma pluralidade de óxidos de metal do grupo da platina, a concentração do metal do grupo da platina é o agregado das concentrações da pluralidade de metais do grupo da platina. Do mesmo modo,
30 onde uma camada tem uma pluralidade de óxidos de metal de válvula, a concentração do metal de válvula é o agregado das concentrações da pluralidade de metais de válvula.

A razão entre a concentração do metal do grupo da

platina e a concentração do metal de válvula pode ser variada de camada para camadas do revestimento de múltiplas camadas, dependendo da aplicação pretendida. De acordo com uma modalidade da presente invenção, a concentração do metal do grupo da platina nas camadas vaia de 80% em peso na camada mais próxima ao substrato condutivo a 0,0005% em peso na camada mais distante do substrato condutivo (por exemplo, na superfície do eletrodo), e a concentração do metal de válvula varia de 20% em peso na camada mais próxima ao substrato condutivo a 99,9995% na camada mais distante do substrato condutivo (por exemplo, na superfície do eletrodo). Em uma modalidade preferencial, a quantidade de metal do grupo da platina em relação à quantidade de metal de válvula diminui em cada camada do revestimento de múltiplas camadas quanto mais distante a camada está localizada da superfície do substrato condutivo. Cada camada do revestimento pode de forma geral ter uma alteração gradual nas concentrações de metal do grupo da platina e metal de válvula.

Na fabricação do eletrodo da invenção, deve ser notado que uma ou ambas as superfícies do substrato condutivo podem ter um revestimento compreendido por múltiplas camadas dos óxidos de metal misturados. Quando o eletrodo da invenção está disposto em uma célula eletroquímica para se voltar para um contra eletrodo, isto é, em uma configuração monopolar somente, uma superfície do substrato condutivo tem o revestimento. Em uma configuração bipolar, ambas as superfícies do substrato condutivo têm o revestimento.

A superfície do substrato condutivo pode ser polida para remover qualquer sujeira, gordura ou oleosidade depositados e quaisquer filmes de óxido que possam estar presentes sobre essa superfície. Este processo de polimento

pode envolver o uso de lixa ou pode ser efetuado preservando a superfície com partículas de areia ou arenito. A superfície polida é lavada com um solvente orgânico tal como acetona, para remover quaisquer
5 contaminantes orgânicos residuais, antes da cauterização em ácido clorídrico concentrado (20%) a 85 a 90°C. Outras soluções de cauterização, tal como ácido oxálico, ácido sulfúrico ou ácido fluorídrico, podem ser também usadas para cauterizar a superfície do substrato condutivo. O
10 processo de cauterização é continuado até uma condição de superfície predeterminada (topografia) ser obtida.

A superfície cauterizada do substrato condutivo é revestida com uma camada fina de uma solução de revestimento que inclui (1) um precursor(es) de óxido de
15 metal do grupo da platina, por exemplo, sal(is) de metal(is) do grupo da platina, tal como cloro, isto é, IrCl_3 , e (2) um precursor(es) de óxido de metal de válvula, por exemplo, sal(is) de meta(is) de válvula, tal como titânio ou tântalo, isto é, TiCl_4 ou TaCl_5 , dissolvido ou
20 em água ou em um solvente orgânico tal como isopropanol ou n-butanol. Deve ser notado que o metal do grupo da platina pode estar contido em uma liga, em que a liga pode ser compreendida de dois ou mais metais do grupo da platina. Do mesmo modo, o metal de válvula pode estar contido em uma
25 liga, em que a liga pode ser compreendida por dois ou mais metais de válvula.

Uma pequena quantidade de ácido clorídrico concentrado pode ser adicionada à solução de revestimento, seja bom base de água ou com base de álcool. É
30 particularmente útil revestir o substrato condutivo aplicando-se uma camada fina de um solução diluída que inclui os precursores do óxido de metal do grupo da platina e óxido de metal de válvula (por exemplo, sais de metal).

Esta abordagem fornece uma distribuição uniforme dos precursores de metal oxide no revestimento e leva a uma distribuição uniforme dos óxidos na camada após o tratamento térmico. O revestimento de acordo com a presente invenção é altamente compacto, mais denso e mais condutivo que o revestimento de lama rachada típico encontrado em eletrodos de óxido de metal misturado comerciais. A FIGURA 3 mostra uma imagem SEM de um eletrodo de óxido de metal misturado da técnica anterior que tem uma superfície de lama rachada. O eletrodo da técnica anterior inclui um revestimento base de 70% de irídio (em peso) e 30% tântalo (em peso), ambos com base em bases de metal. Este eletrodo também inclui dez (10) revestimentos de superfície de 100% de óxido de tântalo que são formados na parte superior do revestimento base. Conforme pode ser visto a partir do SEM, há um número substancial de rachaduras e fissuras no eletrodo que são necessários para fornecer condutividade eletrônica através do revestimento superior de cerâmica pura para o revestimento base eletricamente condutivo. A FIGURA 4 mostra uma imagem SEM de um eletrodo da presente invenção, feito de forma geral de acordo com o Exemplo 6 (descrito abaixo). Em contraste com o eletrodo da técnica anterior na FIGURA 3, o eletrodo mostrado na FIGURA 4 tem um revestimento denso e altamente compacto com poucas fissuras. De acordo com a presente invenção, as rachaduras e fissuras não são necessárias para fornecer condutividade eletrônica por todas as camadas do revestimento. Assim, o presente revestimento, quando visto em magnificação de 1000X por SEM, preferencialmente não tem uma rede contínua de rachaduras e fissuras pronunciadas, mas ao invés disso é um revestimento denso e altamente compacto, que pode ser opcionalmente substancialmente livre de rachaduras e fissuras pronunciados.

Qualquer uma das soluções de revestimento descritas na presente invenção podem ser aplicadas ao substrato condutivo por qualquer método usado para aplicar líquidos a uma superfície sólida. Tais métodos incluem a aplicação com um pincel ou um rolo, revestimento de aspersão, técnicas de giro de inclinação e dreno de inclinação, revestimento de giro e revestimento de aspersão, tal como revestimento de aspersão eletroestático. Além disso, combinações desses métodos de revestimento podem ser usadas, por exemplo, dreno de inclinação com aplicação de aspersão.

O substrato revestido é deixado secar a temperatura ambiente por vários minutos e então aquecido, em uma atmosfera que contém oxigênio, a uma temperatura entre 150°C e 250°C, preferencial entre 210°C e 230°C, por dez minutos. Um tratamento térmico adicional é então executado, aquecendo o substrato revestido novamente em uma atmosfera que contém oxigênio, a uma temperatura entre 450°C e 550°C, preferencialmente entre 480°C e 510°C, por dez minutos para completamente decompor os precursores de óxido metal (por exemplo, sais de metal). O revestimento formado desta forma é uma mistura suave, compacta, "homogênea" do óxido do metal do grupo da platina e do óxido do metal de válvula. Por homogêneo, se quer dizer que, embora a composição varie de camada a camada, dentro de cada camada a pluralidade de camadas de óxido de metal misturado à composição é homogênea naquela que cruza a espessura da camada a razão entre o metal do grupo da platina e o metal de válvula permanece constante (ou ao menos substancialmente constante).

Evitar as temperaturas mais altas para o tratamento térmico ajuda a prevenir a possível cristalização do óxido de metal de válvula, por exemplo,

óxido de tântalo, que pode resultar na formação de rachaduras e poros no revestimento. O substrato revestido é deixado resfriar a temperatura ambiente antes de aplicar quaisquer revestimentos adicionais de uma solução (por exemplo, compreendido por sais do metal do grupo da platina e do metal de válvula) ao substrato, e repetir as etapas de secagem e aquecimento descritas acima para cada revestimento adicional.

A abordagem anterior permite controlar tanto a espessura do revestimento quanto a carga (isto é, a quantidade específica de metal por área de unidade) do óxido de metal do grupo da platina e óxido de metal de válvula nesse revestimento. A carga do óxido de metal do grupo da platina, normalmente expressa como gramas por metro quadrado de área geométrica, é facilmente controlada pela concentração do óxido de metal do grupo da platina precursor (por exemplo, sal do metal do grupo da platina) na solução de revestimento e o número de revestimentos aplicados ao substrato condutivo. Deve ser notado que a carga é baseada no peso do metal, independente de sua forma real.

As concentrações do metal do grupo da platina e do metal de válvula podem ser variadas para as diferentes camadas do revestimento com uso de uma série de diferentes soluções para formar as camadas, em que as diferentes soluções incluem diferentes quantidades relativas do(s) precursor(es) de óxido de metal do grupo da platina e do(s) precursor(es) de óxido de metal de válvula. A este respeito, cada solução usada para depositar uma camada sucessiva (começando com a solução para formar a camada mais próxima à superfície do substrato condutivo) tem uma quantidade decrescente de precursor(es) de óxido de metal do grupo da em relação à quantidade de precursor(es) de

óxido de metal de válvula. Variando as concentrações do metal do grupo da platina e metal de válvula em cada camada sucessiva a atividade eletrocatalítica e condutividade de cada camada podem ser controladas. Além disso, é possível
5 produzir camadas compactas, relativamente suaves que têm condutividade superior e excelente aderência ao substrato condutivo e entre si, assim garantindo durabilidade em operação estendida. No entanto, o revestimento é suficiente poroso para todas as aplicações pretendidas e o uso de
10 agentes de formação de poro é considerada desnecessário. A introdução de rachaduras e poros no revestimento, conforme descrito na Patente N° U.S. 7.378.005 (depositada em 27 de maio de 2008), ou o uso de métodos mecânicos para formar poros é também desnecessário. Em uma modalidade da presente
15 invenção, a carga do óxido de metal do grupo da platina e do óxido de metal de válvula está na faixa de 0,01 gramas por pé quadrado (0,093 metro quadrado) a 0,13 gramas por pé quadrado (0,093 metro quadrado) (para cada camada da pluralidade de camadas de óxido de metal misturado) para
20 limitar o rachamento das camadas. Deve ser entendido que os valores de carga anteriores são para ilustrar uma modalidade da presente invenção e não pretendem limitar a mesma.

É contemplado que uma ou mais camadas depositadas
25 sobre o substrato condutivo pode também conter óxido de estanho, em adição ao óxido de metal do grupo da platina e ao óxido de metal de válvula. O óxido de estanho é tipicamente introduzido na solução de revestimento como cloreto de estanho, SnCl_4 , ou como sulfato de estanho, SnSO_4 ,
30 ou outros sais inorgânicos de estanho adequados. O óxido de estanho pode ser usado com agentes de dopagem, tal como óxido de antimônio ou índio, para acentuar a condutividade da camada.

Os eletrodos eletrocatalíticos de óxido de metal misturado da presente invenção são preparados aplicando-se uma pluralidade de revestimento da "tinta" de metal precioso. Essas tintas são preparadas dissolvendo-se um precursor de óxido de metal do grupo da platina (por exemplo, um sal de cloreto) e um precursor de óxido de metal de válvula (por exemplo, um sal de cloreto ou materiais organometálicos solúveis) em um portador líquido, assim formando uma solução de revestimento. A solução de revestimento é homogênea ou ao menos substancialmente homogênea. O portador líquido tipicamente toma a forma de uma solução baseada em água ou baseada em álcool. HCl pode ser adicionado à solução para fornecer acidez.

A solução de revestimento é aplicada ao substrato condutivo preparado com uso de um rolo, pincel ou por aspersão. O eletrodo é então seco para remover o portador líquido, assim deixando o precursor de óxido de metal do grupo da platina e o composto de metal de válvula sobre a superfície. Em seguida, o eletrodo é curado em um forno na temperatura e tempo prescritos em uma atmosfera que contém oxigênio.

Uma pluralidade de "revestimentos" da solução de revestimento é aplicada para formar cada camada para garantir que o(s) precursor(es) de óxido de metal do grupo da platina e óxido de metal de válvula são de forma geral igualmente distribuídos através do substrato condutivo. Em adição, uma pluralidade de revestimentos finos é desejável para evitar a formação de depósitos de pó. Múltiplos revestimentos finos resultam em um eletrodo compacto, menos rachado e mais durável. O número de "revestimento" para cada camada pode ser ditado pela carga desejada (isto é, a quantidade total de metal do grupo da platina por área de unidade).

Em concordância com uma modalidade da presente invenção, cada camada da pluralidade de camadas de óxido de metal misturado é formada aplicando-se uma pluralidade de revestimentos de uma solução de revestimento que tem a
5 mesma razão entre metal do grupo da platina o metal de válvula concentração. No entanto, cada camada da pluralidade de camadas de óxido de metal misturado preferencialmente tem uma razão diferente entre o metal do grupo da platina e o metal de válvula concentração da
10 pluralidade de camadas de óxido de metal misturado. A razão de concentração é baseada no peso do metal do grupo da platina e do metal de válvula sozinhos.

Preferencialmente, a pluralidade de camadas de óxido de metal misturado é caracterizada por uma alteração
15 gradual (ou ao menos substancialmente ou de forma geral gradual) na razão de concentração acima descrita quando se move de uma camada para a seguinte. Se desejado, este pode ser o caso para cada interface entre duas camadas contíguas no revestimento. Além disso, cada camada da pluralidade de
20 camadas de óxido de metal misturado pode ser opcionalmente homogênea (ou ao menos substancialmente homogênea).

Em uma modalidade em que cada camada da pluralidade de camadas de óxido de metal misturado é compreendida por uma pluralidade de óxidos de metal do
25 grupo da platina e uma pluralidade de óxidos de metal de válvula, uma mistura de precursores de óxido de metal do grupo da platina e múltiplos precursores de óxido de metal de válvula são "pintados" sobre o substrato condutivo. Esses precursores são curados para formar uma mistura de
30 vários óxidos de metal do grupo da platina e óxidos de metal de válvula. Por exemplo, uma solução precursora que contém 20 gramas por litro de irídio em uma base de metal e 20 gramas por litro de platina em uma base de metal fornece

uma solução que tem uma concentração agregada de metal do grupo da platina de 40 gramas por litro. A esta solução de sais de metal do grupo da platina são adicionados 20 gramas por litro de um sal de titânio em uma base de metal e 20 gramas por litro de um sal de tântalo em um base de metal, assim fornecendo uma solução que tem uma concentração agregada de 40 gramas por litro de metal de válvula concentração. A razão entre a concentração de metal do grupo da platina concentração e o metal de válvula nesta solução é de 50:50. Quando depositada sobre a superfície do substrato condutivo, a razão de concentração entre o metal do grupo da platina e o metal de válvula é de 50:50 sobre uma base de metal.

Referindo-se agora à FIGURA 1, é mostrada um eletrodo 2 de acordo com uma modalidade exemplificativa da presente invenção. O eletrodo 2 ilustrado é compreendido por um substrato condutivo 8 e um revestimento 10 que tem sete (7) camadas de óxido de metal misturado 11 a 17, em que cada camada de óxido de metal misturado é compreendida por um óxido de um metal do grupo da platina (isto é, irídio) e um óxido de um metal de válvula (isto é, tântalo). Essas camadas de óxido de metal misturado 11 a 17 todas têm diferentes concentrações (em relação a cada outra camada de óxido de metal misturado) do metal do grupo da platina e do metal de válvula, conforme indicado pelas percentagens mostardas no desenho. Este pode ser o caso com qualquer modalidade a presente revelação. A concentração do metal do grupo da platina na camadas 11 a 17 varia de 75% em peso na camada mais próxima ao substrato condutivo (camada 11) a 0,005% em peso na camada mais distante do substrato condutivo (por exemplo, na superfície do eletrodo), e a concentração do metal de válvula varia de 25% em peso na camada mais próxima ao substrato condutivo a

99,995% na camada mais distante do substrato condutivo (por exemplo, na superfície do eletrodo), isto é, a camada 17.

Isto é representativo de um grupo mais amplo de modalidades (em que o revestimento pode consistir de duas a
5 oito camadas de óxido de metal misturado) em que: 1) a concentração do metal do grupo da platina na camada de óxido de metal misturado mais próxima ao substrato condutivo é maior que cerca de 50% em peso (preferencialmente maior que cerca de 60%, e mais preferencialmente maior que cerca de
10 70%), e 2) a concentração do metal do grupo da platina na camada de óxido de metal misturado mais distante do substrato condutivo (que pode ser a camada mais externa exposta do revestimento) é menor que cerca de 10% em peso (preferencialmente menor que cerca de 5%, e mais
15 preferencialmente menor que cerca de 1%). Nessas modalidades, a concentração do metal de válvula na camada de óxido de metal misturado mais próxima ao substrato condutivo é menor que cerca de t 50% em peso (preferencialmente menor que cerca de 40%, e mais
20 preferencialmente menor que cerca de 30%), e a concentração do metal de válvula na camada de óxido de metal misturado mais distante do substrato condutivo é maior que cerca de 90% em peso (preferencialmente maior que cerca de 95%, e mais preferencialmente maior que cerca de 99%). Essas
25 modalidades podem ter vantajosamente alterações de concentração substancialmente graduais nas interfaces entre camadas de óxido de metal misturado adjacentes, e/ou cada camada de óxido de metal misturado pode ser substancialmente homogênea. Em algumas dessas modalidades,
30 o revestimento pode ser compreendido por ao menos três (ou ao menos quatro) camadas de óxido de metal misturado do tipo descrito acima. Adicionalmente ou alternativamente, a carga pode estar dentro da faixa citada acima. Em certas

modalidades exemplificativas da presente modalidade, o metal do grupo da platina compreende irídio e o metal de válvula compreende tântalo.

A preparação de um eletrodo a presente invenção
5 para uma aplicação ou processo particular pode ser controlada e monitorada por medição do potencial de eletrodo. Foi descoberto que o potencial de eletrodo, medido em uma solução que contém íons de cloreto em uma concentração de aproximadamente 30 gramas por litro, (isto
10 é, em que a reação anódica primária deve ser a oxidação dos íons de cloreto para cloro) se correlaciona proximamente com o desempenho necessário do eletrodo quando a evolução de oxigênio é o processo anódico dominante. Acredita-se que o revestimento compacto limita o acesso dos íons de cloreto
15 aos locais ativos no revestimento, inibindo a formação de cloro.

Para ilustrar a habilidade de controlar a atividade eletroquímica (conforme indicado pelo potencial de eletrodo), um eletrodo de referência e uma série de doze
20 eletrodos de teste foram preparados (vide Tabela 1 abaixo). O eletrodo de referência foi preparado pelos métodos usados para eletrodos comercialmente disponíveis de óxido de metal misturado. Os doze eletrodos de teste foram preparados de acordo com o processo da presente invenção para fornecer um
25 revestimento de múltiplas camadas compacto com concentrações do metal do grupo da platina e do metal de válvula que varia para cada camada. A preparação do eletrodo de referência e exemplos de alguns dos eletrodos de referência que têm atividade eletroquímica controlada
30 são descritos em detalhe abaixo:

Exemplo 1

Um eletrodo de óxido de metal misturado foi preparado de acordo com os ensinamentos de Henri Beer em

duas Patentes Britânicas, 1.147.442 (1965) e 1.195.871 (1967) e este revestimento tem o objetivo de fornecer uma referência para comparação com os seguintes exemplos de eletrodos preparados de acordo com a presente invenção. Em
 5 uma solução que contém 28 gramas por litro de cloreto de sódio, o potencial de eletrodo único (SEP) em temperaturas ambientes e em uma densidade de corrente de 1 ampere por 6,45 centímetros quadrados (1 ampere por polegada quadrada) é de 1,1 volts versus um eletrodo de calomelano saturado. O
 10 eletrodo do Exemplo 1 é identificado como Anodo N° 1 Na Tabela I definida abaixo.

Exemplo 2

Um eletrodo de óxido de metal misturado com atividade eletroquímica controlada foi preparado de acordo
 15 com o processo da presente invenção. Tricloreto de Irídio e pentacloreto de tântalo foram dissolvidos em n-butanol para se obter três individual soluções de revestimento individuais que têm as seguintes concentrações de metal do grupo da platina e metal de válvula (com base nos pesos dos
 20 metais):

Camada N°	Número de Revestimentos Por	% Irídio	% Tântalo
1	4	75	25
2	2	14	86
3	2	4	96

Deve-se notar que "Camada N° 1" se refere à camada do revestimento adjacente à superfície do substrato condutivo. Um substrato de titânio cauterizado foi sequencialmente revestido com múltiplas camadas finas de
 25 cada uma das três diferentes soluções de revestimento, com a concentração mais alta de irídio na camada adjacente ao titânio substrato condutivo e a concentração menor de irídio na camada de superfície. Por toda a preparação do eletrodo cada revestimento foi seco, estão termicamente

curado em uma temperatura entre 480°C e 510°C para aproximadamente 10 minutos, antes de um revestimento adicional ser aplicado. O potencial de eletrodo único (SEP) foi de 1,2 volts versus eletrodo de calomelano saturado e a
 5 eficiência de corrente de cloro foi de 42%. O eletrodo do Exemplo 2 é identificado como Anodo N° 2 na Tabela 1.

Exemplo 3

Um eletrodo de óxido de metal misturado com atividade eletroquímica controlada foi preparado pelo
 10 processo da presente invenção, conforme descrito acima pelo exemplo 2, mas com soluções de revestimento que têm as seguintes concentrações de irídio e tântalo (com base nos pesos dos metais):

Camada N°	Número de Revestimento Por	% Irídio	% Tântalo
1	5	75	25
2	2	14	86
3	2	4	96
4	2	0,5	99,5
5	2	.01	99,99

O potencial de eletrodo único foi de 1,6 volts
 15 versus eletrodo de calomelano padrão e a eficiência de cloro foi de 29%. O eletrodo do Exemplo 3 é identificado como Anodo N° 4 na Tabela 1.

Exemplo 4

Um eletrodo de óxido de metal misturado que tem
 20 atividade eletroquímica controlada foi preparado pelo processo da presente invenção, conforme descrito acima pelos exemplos 2 e 3, mas com soluções de revestimento que têm as seguintes concentrações de tântalo e irídio (com base nos pesos dos metais):

Camada N°	Número de Revestimentos Por	% Irídio	% Tântalo
1	5	75	25
2	2	14	86
3	2	4	96
4	2	0,5	99,5

O potencial de eletrodo único foi de 2,4 volts versus eletrodo de calomelano saturado e a eficiência de cloro foi de 23%. O eletrodo do Exemplo 4 é identificado como Anodo N° 9 na Tabela 1.

5 **Exemplo 5**

Um eletrodo de óxido de metal misturado que tem atividade eletroquímica controlada foi preparado pelo processo da presente invenção, conforme descrito acima nos Exemplos 2 e 3, mas com soluções de revestimento que tem as
10 seguintes concentrações de tântalo e irídio (com base nos pesos dos metais):

Camada N°	Número de Revestimentos Por	% irídio	% Tântalo
1	5	75	25
2	2	14	86
3	2	4	96
4	2	0,5	99.5
5	15	.01	99,99

O potencial de eletrodo único foi de 3,1 volts versus eletrodo de calomelano saturado e a eficiência de cloro foi de 16%. O ozônio foi medido sendo 0,2 ppm. O
15 eletrodo do Exemplo 5 é mostrado como Anodo N°. 11 na Tabela 1.

Exemplo 6

Um eletrodo de óxido de metal misturado que tem atividade eletroquímica controlada foi preparado pelo
20 processo da presente invenção, conforme descrito acima nos Exemplos 2 e 3, mas com soluções de revestimento que têm as seguintes concentrações de tântalo e irídio (com base nos pesos dos metais):

Camada N°	Número de Revestimentos Por	% Irídio	% Tântalo
1	5	75	25
2	2	14	86
3	2	4	96
4	2	0.5	99,5
5	15	.01	99,99
6	15	.002	99,998

O potencial de eletrodo único foi de 4,3 volts versus eletrodo de calomelano saturado e a eficiência de cloro foi de aproximadamente 2%. O ozônio foi medido em 0,6 ppm. O eletrodo do Exemplo 6 é identificado como Anodo N° 5 13 na Tabela 1.

Potenciais de eletrodo e Eficiências de Cloro

Em adição aos eletrodos de exemplo descritos acima, sete (7) eletrodos a mais foram preparados de acordo com o processo da presente invenção. Os valores de 10 Potenciais de eletrodo, eficiências de cloro e concentração ozônio forma determinados para cada um dos eletrodos, conforme mostrado na Tabela 1 abaixo. Os dados coletados na Tabela 1 foram usados para gerar o gráfico mostrado na FIGURA 2 que ilustra a eficiência de cloro como uma função 15 de potencial de eletrodo único (volts) vs. eletrodo de calomelano saturado (SCE). Os potenciais de eletrodos e eficiências de cloro para cada um dos eletrodos foram medidos em uma solução aquosa que contém 28 gramas por litro de um sal de cloreto (cloreto de sódio) em uma 20 temperatura ambiente (por exemplo, 25°C) e em uma densidade de corrente de 1 ampere por 6,45 centímetros quadrados (1 ampere por polegada quadrada). A superfície de cada anodo foi mascarada para deixar uma área de 1 polegada quadrada (6,45 centímetros quadrados) antes de este ser instalado em 25 uma célula eletroquímica oposta a um catodo de titânio. Uma corrente de 1 ampere foi aplicada por 20 minutos, durante cujo tempo a solução foi agitada vigorosamente e os gases envolvidos foram testados para a presença de ozônio com uso de um papel de teste "Sensafe". O potencial de anodo foi 30 medido com relação a um eletrodo de calomelano saturado (SCE). Ao final do teste, a solução foi analisada para determinar a concentração de cloro ativo (isto é, as concentrações combinadas de cloro dissolvido, ácido

hipocloroso e hipoclorito de sódio). Esta análise requereu a adição de iodeto de potássio à amostra do eletrólito e subsequente titulação do iodo liberado com trissulfato de sódio na presença de um indicador de amido.

5 Referindo-se agora à Tabela 1 e à FIGURA 2, o Anodo N° 1 é o anodo de referência (Exemplo 1). Os dados indicam que a oxidação dos íons de cloro é notoriamente inibida (Anodo N°s 2 a 4), presumidamente devido a (a) a morfologia compacta do revestimento que limita o acesso de
10 íons de cloreto aos locais ativos no revestimento e (b) a gradação na concentração do metal do grupo da platina na camada na superfície do eletrodo. Conforme a composição do revestimento é alterada, a eficiência da oxidação dos íons de cloreto continua a declinar lentamente, com a evolução
15 de oxigênio se tornando a reação anódica dominante e o potencial de eletrodo aumenta. Nos potenciais acima de 2,4 volts vs SCE há uma alteração mais notória mostrada, com a eficiência da oxidação dos íons de cloreto declinando bastante acentuadamente e no final de tudo é gerado ozônio
20 (Anodo N°s 10 a 13).

		Tabela 1	
Anodo N°	Potencial de Anodo	Eficiência de cloro	Concentração de Ozônio
1	1,1	60	0
2	1,2	42	0
3	1,5	32	0
4	1,6	29	0
5	1,7	27	0
6	1,8	26	0
7	1,9	25	0
8	2,3	24	0
9	2,4	23	0
10	2,6	18	0
11	3,1	16	0
12	3,3	6	0,2
13	4,3	2	0,6

No processo para fabricação de um eletrodo para processos eletrolíticos, a atividade eletrocatalítica do eletrodo pode ser controlada medindo-se o potencial de eletrodo do eletrodo em uma solução aquosa que contém 28 gramas por litro de um sal de cloreto, em uma temperatura ambiente e em uma densidade de corrente de 1 ampere por 6,45 centímetros quadrados (1 ampere por polegada quadrada) com uso de um eletrodo de calomelano saturado (SCE) como o eletrodo de referência; e ajustando o número de camadas de óxido de metal misturado depositadas sobre o substrato condutivo e ajustando uma razão entre uma concentração de um metal do grupo da platina e uma concentração de um metal de válvula para cada camada de óxido de metal misturado, a fim de produzir um potencial de eletrodo desejado. O potencial de eletrodo para redução da atividade de cloro e mitigação da destruição de espécies orgânicas nas faixas de eletrólito de 1,6 a 2,4 volts versus eletrodo de calomelano saturado (SCE). O potencial de eletrodo para a geração de espécies oxidantes (por exemplo, ozônio) é maior que 3,0 volts.

De acordo com uma modalidade da presente invenção, um potencial de eletrodo desejado é alcançado depositando-se uma primeira camada sobre um substrato condutivo que tem um metal do grupo da platina concentração na faixa de 75% a 80% em peso e um metal de válvula concentração na faixa de 20% a 25% em peso, e depositando-se uma ou mais camadas sucessivas sobre o substrato condutivo que tem uma concentração de metal do grupo da platina na faixa de 80% a 0,0005% em peso e uma concentração de metal de válvula na faixa de 20% a 99,9995% em peso.

Se desejado, esta modalidade pode compreender ao menos três tais camadas de óxido de metal misturado, ou ao

menos quatro tais camadas de óxido de metal misturado, embora isto não seja necessário. Adicionalmente ou alternativamente, esta modalidade pode vantajosamente ter alterações graduais de concentração nas interfaces entre camadas de óxido de metal misturado, e/ou cada camada de
5 óxido de metal misturado pode ser substancialmente homogênea. Além disso, a faixa de carga citada acima pode ser usada, se assim desejado. Em alguns casos, o metal do grupo da platina é irídio e o metal de válvula é tântalo.

10 Em adição ao revestimento conforme descrito acima, os inventores também contemplaram um revestimento de acordo com a presente invenção em que o eletrodo inclui uma camada de barreira opcional. Esta camada de barreira aplicada ao substrato condutivo e a pluralidade de camadas de óxido
15 de metal misturado são formadas sobre este. Da mesma forma, a camada de barreira está localizada entre o substrato condutivo e a pluralidade de camadas de óxido de metal misturado que são descritos em detalhe acima. A camada de barreira pode ter várias composições. Por exemplo, a camada
20 de barreira pode ser compreendida por um ou mais óxidos de metal de válvula (por exemplo, tântalo), um ou mais óxidos de metal do grupo da platina, ou uma cerâmica pura. Da mesma forma, a camada de barreira pode não ter ambos um metal de válvula e um metal do grupo da platina.

25 É ainda contemplado que em certas modalidades da presente invenção, o revestimento pode incluir uma ou mais camadas adicionais (não necessariamente contendo ambos um óxido de metal de válvula e um óxido do grupo da platina) que são posicionadas entre e/ou sobre as camadas da
30 pluralidade de camadas de óxido de metal misturado. No entanto, é preferível que todas as camadas da pluralidade de camadas de óxido de metal misturado sejam fornecidas em uma sequência contígua com tal camada mais externa exposta.

A descrição anterior fornece modalidades específicas da presente invenção. Deve ser percebido que essas modalidades são descritas para fins de ilustração somente, e que numerosas alterações e modificações podem
5 ser praticadas por aqueles versados na técnica sem afastamento do espírito e escopo da invenção. Pretende-se que todas tais modificações e alterações estejam incluídas na medida em que esteja dentro do escopo da invenção conforme reivindicado ou os equivalentes a este.

REIVINDICAÇÕES

1. Eletrodo de atividade eletrocatalítica controlada para processos eletrocatalíticos, dito eletrodo

5 **CARACTERIZADO** por:

um substrato condutivo; e

um revestimento formado sobre o substrato condutivo, dito revestimento compreendido de uma pluralidade de camadas de óxido de metal misturado, cada uma de
10 ditas camadas de óxido de metal misturado incluindo:

um óxido de um metal do grupo da platina, e

um óxido de um metal de válvula,

em que uma razão entre uma concentração do metal do grupo da platina e uma concentração do metal de válvula
15 diminui de forma que com cada camada de metal de óxido misturado subsequente de dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado, quanto mais distante a camada de metal de óxido misturado esteja localizada do substrato condutivo, menor é dita razão.

20 2. Eletrodo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado é compreendida de três ou mais de ditas camadas de óxido de metal misturado.

3. Eletrodo, de acordo com a reivindicação 1,
25 **CARACTERIZADO** pelo fato de que dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado consiste de três a sete de ditas camadas de óxido de metal misturado.

4. Eletrodo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que cada uma de ditas camadas de
30 óxido de metal misturado inclui um ou mais óxidos de metal do grupo da platina e um ou mais óxidos de metal de válvula, em que dita concentração do metal do grupo da platina é um agregado das concentrações de um ou mais

metais do grupo da platina de dita concentração do metal de válvula é um agregado das concentrações de um ou mais metais de válvula.

5 5. Eletrodo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que cada camada de metal de óxido misturado subsequente de forma geral tem uma alteração gradual em dita razão.

10 6. Eletrodo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as partículas do óxido de metal do grupo da platina fornecem caminhos condutivos contínuos através de dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado.

15 7. Eletrodo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que dito metal do grupo da platina é rutênio, irídio ou platina.

8. Eletrodo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que dito metal de válvula é titânio, tântalo, zircônio ou nióbio.

20 9. Eletrodo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que dito revestimento ainda compreende uma camada de barreira compreendida de um ou mais óxidos de metal de válvula.

25 10. Eletrodo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a concentração de metal do grupo da platina na pluralidade de camadas de óxido de metal misturado varia de 75% em peso na camada de óxido de metal misturado mais próxima ao substrato condutivo a 0,0005% em peso na camada de metal de óxido misturado mais distante do substrato condutivo, e a concentração de metal
30 de válvula nas camadas de óxido de metal misturado varia de 25% em peso na camada de metal de óxido misturado mais próxima ao substrato condutivo a 99,9995% na camada de

metal de óxido misturado mais distante do substrato condutivo.

11. Eletrodo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que dito substrato condutivo é
5 compreendido de um metal de válvula ou uma liga de dois ou mais metais de válvula.

12. Método para fabricação de um eletrodo de atividade eletrocatalítica controlada para processos eletrocatalíticos em que dito eletrodo é compreendido de um
10 substrato condutivo e um revestimento que compreende uma pluralidade de camadas de óxido de metal misturado cada camada de metal de óxido misturado incluindo um óxido de metal do grupo da platina e um óxido de metal de válvula oxide, dito método é **CARACTERIZADO** por:

15 depositar uma primeira camada de metal de óxido misturado da pluralidade de camadas de óxido de metal misturado sobre o substrato condutivo, em que a primeira camada de metal de óxido misturado é depositada por:

(a) aplicar um ou mais revestimentos de uma solução
20 ao substrato condutivo, dita solução compreendendo um precursor de um óxido de metal do grupo da platina e um precursor de um óxido de metal de válvula oxide; e

(b) secar e tratar termicamente cada revestimento da solução em uma atmosfera que contém oxigênio, após aplicar cada
25 revestimento da solução ao substrato condutivo; e

depositar ao menos uma camada de metal de óxido misturado sucessiva da pluralidade de camadas de óxido de metal misturado sobre o substrato condutivo, dita ao menos uma camada de metal de óxido misturado sucessiva depositada de acordo com as
30 etapas (a) e (b), em que uma razão entre uma concentração do metal do grupo da platina e uma concentração do metal de válvula diminui com cada camada de metal de óxido misturado sucessiva de dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado, de forma que

quanto mais distante uma camada de metal de óxido misturado da pluralidade de camadas de óxido de metal misturado esteja localizada do substrato condutivo , menor é dita razão.

13. Método para fabricação, de acordo com a
5 reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o método inclui aplicar ao menos três camadas de óxido de metal misturado de acordo com as etapas (a) e (b) da reivindicação 12, em que a solução usada para aplicar a terceira de ditas três camadas de
10 óxido de metal misturado tem uma razão menor entre metal do grupo da platina e metal de válvula que tem a segunda de ditas três camadas de óxido de metal misturado, e a solução usada para aplicar a segunda de ditas três camadas de óxido de metal misturado tem uma razão menor entre metal do grupo da platina e metal de válvula do que tem a primeira de ditas três camadas de
15 óxido de metal misturado, a terceira de ditas três camadas de óxido de metal misturado estando mais distante do substrato condutivo do que está a segunda de ditas três camadas de óxido de metal misturado, e a segunda de ditas três camadas de óxido de metal misturado estando mais distante do substrato condutivo do
20 que está a primeira de ditas três camadas de óxido de metal misturado.

14. Método de fabricação, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que se movendo de uma de ditas camadas de óxido de metal misturado da próxima camada de
25 metal de óxido misturado há uma alteração de forma geral gradual em dita razão.

15. Método de fabricação, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a carga do óxido de metal do grupo da platina oxide e do óxido de metal de válvula
30 está na faixa de 0,01 grama por 0,093 metro quadrado (0,01 grama por pé quadrado) a 0,13 grama por 0,093 metro quadrado (0,13 grama por pé quadrado) para cada camada de metal de óxido

misturado de dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado.

16. Método de fabricação, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que cada camada de dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado inclui um ou mais óxidos de metal do grupo da platina.

17. Método de fabricação, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o método ainda inclui fornecer uma camada de barreira entre o substrato condutivo e a primeira camada de metal de óxido misturado de dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado, a camada de barreira compreendida de um ou mais óxidos de metal de válvula.

18. Método para fabricação de um eletrodo para processos eletrocatalíticos em que dito eletrodo é compreendido de um substrato condutivo e um revestimento que compreende uma pluralidade de camadas de óxido de metal misturado em que cada uma inclui um óxido de metal do grupo da platina e um óxido de metal de válvula, dito método é **CARACTERIZADO** por:

depositar dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado sobre o substrato condutivo, em que uma primeira camada de metal de óxido misturado de dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado é depositada aplicando-se ao substrato condutivo uma primeira solução e uma segunda camada de metal de óxido misturado de dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado é depositada aplicando-se subsequentemente sobre o substrato condutivo uma segunda solução, a segunda solução tendo uma razão de concentração menor entre o metal do grupo da platina e o metal de válvula do que tem a primeira solução.

19. Método, de acordo com a reivindicação 18, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a primeira camada de metal de

óxido misturado de dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado é depositada aplicando-se um ou mais revestimentos de dita primeira solução e secando-se e tratando-se termicamente cada revestimento da primeira
5 solução em uma atmosfera que contém oxigênio, após aplicar cada tal revestimento, e em que a segunda camada de metal de óxido misturado de dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado é depositada aplicando-se um ou mais revestimentos de dita segunda solução e secando-se e
10 tratando-se termicamente cada revestimento de dita segunda solução em uma atmosfera que contém oxigênio após aplicar cada tal revestimento.

20. Método, de acordo com a reivindicação 18, **CARACTERIZADO** pelo fato de que três ou mais camadas são
15 depositadas para formar dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado, em que uma terceira camada de metal de óxido misturado de dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado é depositada aplicando-se ao substrato uma terceira solução, a terceira solução tendo
20 uma razão de concentração menor entre o metal do grupo da platina o metal de válvula do que tem a segunda solução.

21. Método de fabricação, de acordo com a reivindicação 18, **CARACTERIZADO** pelo fato de que se movendo de uma de ditas camadas de óxido de metal misturado para a
25 próxima camada de metal de óxido misturado há uma alteração de forma geral gradual na razão de concentração entre o metal do grupo da platina e o metal de válvula.

22. Método de fabricação, de acordo com a reivindicação 18, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o método
30 ainda inclui fornecer uma camada de barreira entre o substrato condutivo e a primeira camada de metal de óxido misturado de dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado, a camada de barreira compreendida de um ou mais

óxidos de metal de válvula.

23. Eletrodo para processos eletrolíticos, o eletrodo é **CARACTERIZADO** por um substrato condutivo e um revestimento sobre o substrato, o revestimento incluindo
5 uma pluralidade de camadas de óxido de metal misturados cada uma compreendendo ambos um óxido de um metal do grupo da platina e um óxido de um metal de válvula, em que uma razão entre uma concentração do metal do grupo da platina e uma concentração do metal de válvula diminui com cada
10 camada de óxido de metal misturado subsequente de dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado, se forma que quanto mais distante uma camada de óxido de metal misturado de dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado esteja localizada do substrato condutivo, menor é
15 dita razão, dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado consistida de três a sete das ditas camadas.

24. Eletrodo, de acordo com a reivindicação 27, **CARACTERIZADO** pelo fato de que dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado consiste de quatro a sete de
20 ditas camadas.

25. Eletrodo, de acordo com a reivindicação 27, **CARACTERIZADO** pelo fato de que cada camada de óxido de metal misturado de dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado tem uma composição substancialmente
25 homogênea na medida em que cada camada de óxido de metal misturado tem uma espessura através da qual dita razão é substancialmente constante.

26. Eletrodo, de acordo com a reivindicação 27, **CARACTERIZADO** pelo fato de que se move de uma de dita
30 pluralidade de camadas de óxido de metal misturado para a próxima de dita pluralidade de camadas de óxido de metal misturado há uma alteração gradual em dita razão.

27. Eletrodo, de acordo com a reivindicação 27,

CARACTERIZADO pelo fato de que o revestimento inclui, ainda, uma camada de barreira compreendida de um ou mais óxidos de metal de válvula.

28. Eletrodo, de acordo com a reivindicação 27,
5 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o metal do grupo da platina é irídio, e o metal de válvula é tântalo.

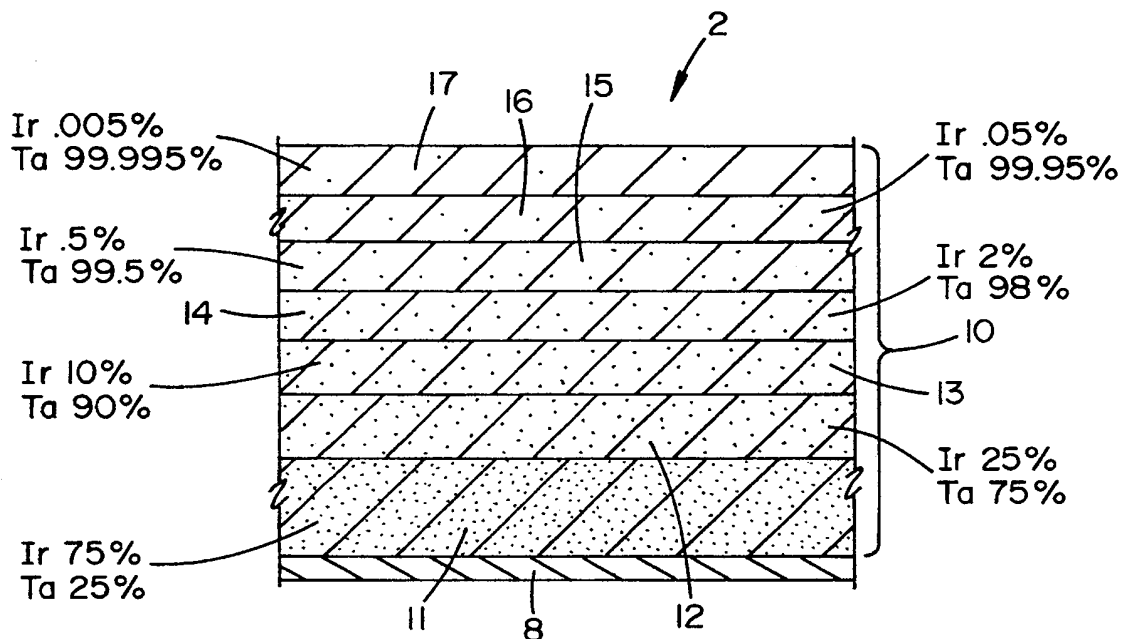


FIG. 1

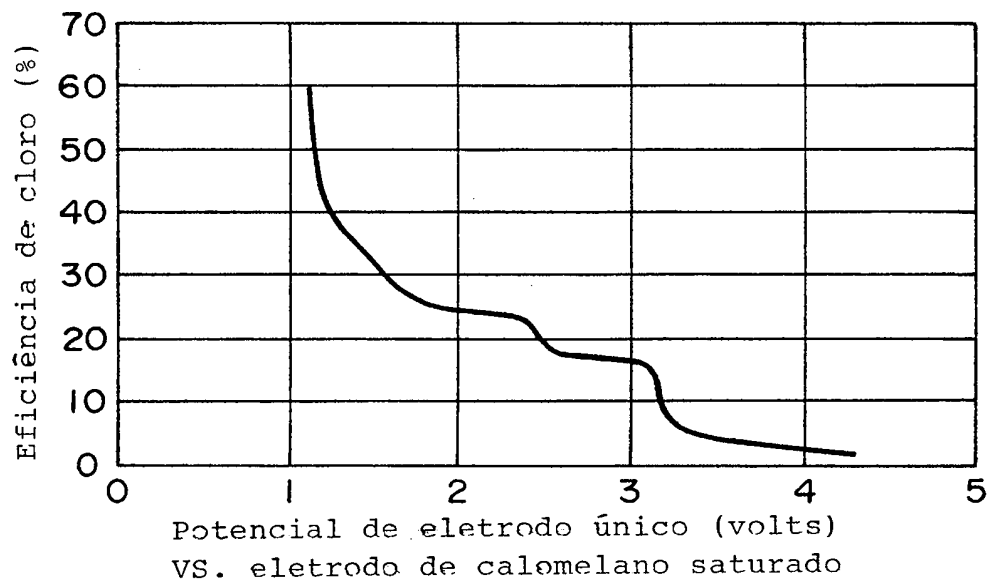


FIG. 2

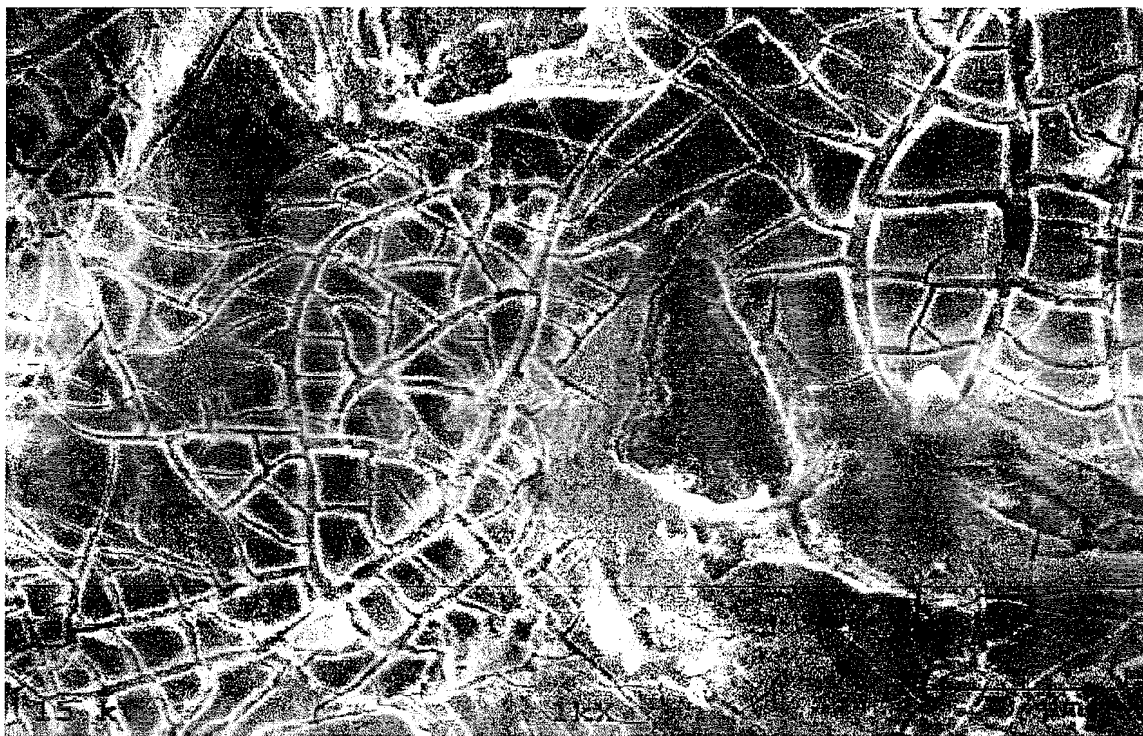


FIG. 3

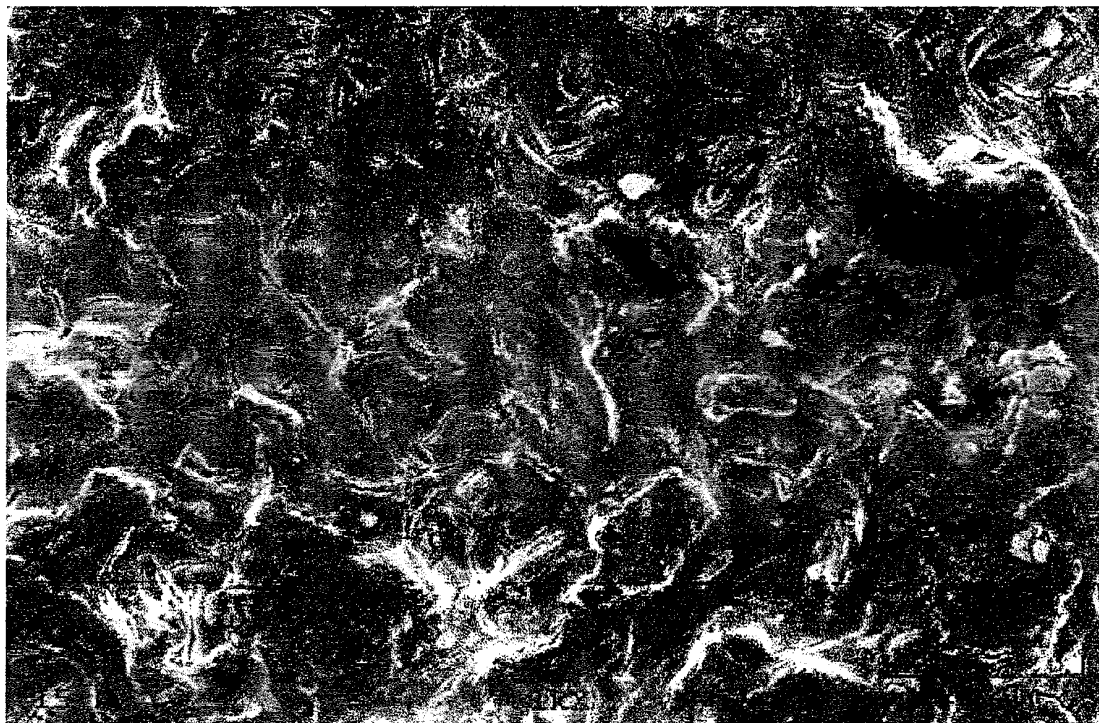


FIG. 4

RESUMO

"ELETRODO DE ÓXIDO DE METAL MISTURADO DE MÚLTIPLAS CAMADAS E MÉTODO PARA PRODUÇÃO DOS MESMOS"

Uma composição e método de fabricação de eletrodos que têm atividade eletroquímica controlada para permitir que os eletrodos sejam designados para uma variedade de processos de eletro-oxidação. Os eletrodos são compreendidos de um revestimento compacto depositado sobre um substrato condutivo, o revestimento sendo formado como múltiplas camadas de uma mistura de um ou mais óxidos de metal do grupo da platina e um ou mais óxidos de metal de válvula. A formação de múltiplas camadas permite que as concentrações de metal do grupo da platina e metal de válvula sejam variadas para cada camada como desejado para uma aplicação. Por exemplo, uma estrutura de eletrodo pode ser fabricada para uso como um anodo em processos de eletrogalvanização, de forma que a oxidação dos aditivos orgânicos no eletrólito é notavelmente inibida. Outro eletrodo pode ser fabricado para operar em altos potenciais anódicos em eletrólitos aquosos para gerar oxidantes fortes, por exemplo, peróxido de hidrogênio ou ozônio.