



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 274 613**

51 Int. Cl.:
C25C 3/12 (2006.01)
C25C 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99900109 .2**
86 Fecha de presentación : **19.01.1999**
87 Número de publicación de la solicitud: **1049817**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **08.11.2000**

54 Título: **Suspensión para el recubrimiento de ánodos metálicos exentos de carbono para celdas de producción de aluminio.**

30 Prioridad: **20.01.1998 WO PCT/IB98/00081**
30.07.1998 US 126359

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2007

73 Titular/es: **MOLTECH Invent S.A.**
6, rue Adolphe Fisher
1520 Luxembourg, LU

72 Inventor/es: **De Nora, Vittorio y**
Duruz, Jean-Jacques

74 Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

ES 2 274 613 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

Suspensión para el recubrimiento de ánodos metálicos exentos de carbono para celdas de producción de aluminio.

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a una suspensión para el recubrimiento de ánodos para utilización en celdas para el depósito electrolítico de metales a partir de sus óxidos disueltos en sales fundidas, y a los procedimientos para su construcción y reacondicionamiento, así como a celdas para el depósito electrolítico de aluminio con ánodos revestidos y su utilización en la producción de aluminio.

Técnica anterior

La producción de metales mediante la electrólisis de sus óxidos se lleva a cabo normalmente en medios muy agresivos químicamente. Por consiguiente, los materiales empleados para la construcción de componentes de celdas de producción deben ser resistentes al ataque del medio de dicha celda. Los ánodos de celdas para la producción de metales mediante electrólisis de sus óxidos disueltos en sales fundidas han de ser resistentes al ataque del electrolito y del oxígeno que se produce anódicamente durante la electrólisis.

Desafortunadamente, para la disolución de la materia prima se precisa un electrolito altamente agresivo, tal como un electrolito fluorado.

La superficie del ánodo debe ser electroquímicamente activa, sustancialmente insoluble en el electrolito y resistente a los ataques del oxígeno monoatómico naciente y del gas de oxígeno molecular formado posteriormente, que se producen anódicamente. Dado que el oxígeno monoatómico es mucho más agresivo que el oxígeno molecular biatómico gaseoso, los constituyentes de la superficie activa del ánodo deben contener materiales electrocatalíticos de la reacción que forma oxígeno molecular a partir del oxígeno monoatómico, a fin de reducir el ataque del oxígeno monoatómico.

Los materiales con mayor resistencia a la oxidación son los óxidos metálicos, que son todos ellos solubles en cierta medida en criolita. Asimismo, los óxidos son escasamente conductores de la electricidad y, por consiguiente, para evitar notables pérdidas óhmicas y elevados voltajes en la celda, la utilización de los óxidos debe reducirse al mínimo en la construcción de ánodos. Siempre que resulte posible, debe utilizarse un buen material conductor para el núcleo del ánodo, mientras que la superficie del ánodo se fabrica preferentemente con un óxido que presente una elevada actividad electrocatalítica.

En el campo de la producción de aluminio, se ha descrito en las patentes de EE.UU. 5,069,771, 4,960,494 y 4,956,068 (todas de Nyguen/Lazouni/Doan), 5,510,008 (Sekhar/Liu/Duruz) y en el documento WO-A-93/20026 (Sekhar/De Nora) que se podría proteger un núcleo metálico mediante capas barrera y/o mediante metales oxidados, pero estos resultados aún no se han aplicado industrial y comercialmente.

Objetivos de la invención

Un objetivo de la presente invención consiste en dar a conocer un procedimiento para el recubrimiento de un ánodo para celdas para el depósito electrolítico de metales, en particular para celdas para el depósito electrolítico de aluminio, que reduce notablemente el consumo de la superficie activa del ánodo que se ve atacada por el oxígeno monoatómico naciente al potenciar la reacción del oxígeno naciente para formar oxígeno gaseoso molecular.

Otro objetivo de la invención consiste en dar a conocer una suspensión para el recubrimiento de ánodos para celdas para el depósito electrolítico de metales, en particular celdas para el depósito electrolítico de aluminio, que consigue un recubrimiento con elevada actividad electrolítica y larga duración, y que se puede recubrir nuevamente sobre el ánodo tan pronto como disminuya dicha actividad o cuando el recubrimiento se haya desgastado.

Un objetivo principal de la invención consiste en dar a conocer un ánodo para celdas para el depósito electrolítico de metales, en particular celdas para el depósito electrolítico de aluminio, que esté exento de carbono, de modo que se elimine la contaminación generada por el carbono y se reduzca el voltaje en la celda y el alto coste de funcionamiento de la misma.

Características de la invención

La presente invención trata de un procedimiento de aplicación de una suspensión sobre un sustrato de ánodo conductor y resistente al calor a fin de formar un recubrimiento de óxido sobre aquellas partes del sustrato que estén expuestas a los medios oxidantes o corrosivos de la celda.

La invención se refiere en particular a un procedimiento para el recubrimiento de un sustrato conductor de la electricidad y resistente al calor de un ánodo metálico exento de carbono de una celda para el depósito electrolítico de metales a partir de sus óxidos disueltos en sales fundidas, con objeto de proteger y activar la superficie del sustrato de ánodo para la oxidación de los iones de oxígeno presentes en el electrolito. El procedimiento consiste en aplicar sobre el sustrato una suspensión que comprenda al menos un óxido o un precursor del mismo como un material en partículas

ES 2 274 613 T3

no dispersado, sino suspendido, en un soporte polimérico coloidal y/o inorgánico, posteriormente la suspensión se solidifica y se convierte en adherente sobre el sustrato mediante un tratamiento térmico para formar un recubrimiento adherente, protector, compuesto predominantemente por óxidos.

- 5 En las reivindicaciones 1, 20 y 22 se definen las características fundamentales para alcanzar los objetivos mencionados anteriormente. Las realizaciones preferentes se definen en las reivindicaciones dependientes 2 a 19, 21 y 23 a 30, respectivamente.

10 Un óxido puede estar presente en el recubrimiento compuesto por óxidos como tal, o en forma de un óxido mixto de varios componentes y/o en forma de una solución sólida de óxidos. El óxido puede aparecer en forma de un óxido simple, doble y/o múltiple, y/o en forma de un óxido estequiométrico o no estequiométrico.

15 Una aplicación típica de este procedimiento consiste en el recubrimiento de ánodos para el depósito electrolítico de aluminio mediante la hidrólisis de alúmina disuelta en un electrolito fundido que contenga fluoruros, tal como un electrolito basado en criolita o criolita.

20 El soporte polimérico coloidal y/o inorgánico se puede seleccionar entre alúmina, óxido de cerio, óxido de litio, magnesia, sílice, óxido de torio, óxido de itrio, óxido de zirconio, óxido de estaño, óxido de zinc y mezclas de los mismos.

De forma ventajosa, el soporte polimérico coloidal y/o inorgánico se forma mediante tratamiento térmico del mismo compuesto químico que el material en partículas no dispersado.

25 Los óxidos que se pueden emplear como material en partículas no dispersado y/o como soporte pueden presentarse en forma de espinelas y/o perovskitas o precursores de las mismas. Las espinelas pueden ser espinelas dopadas, no estequiométricas y/o parcialmente sustituidas, mientras que las espinelas dopadas comprenden dopantes seleccionados entre el grupo compuesto por Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Fe^{4+} , Hf^{4+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} , Ni^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Li^{+} .

30 Las espinelas pueden comprender una ferrita que se puede seleccionar entre ferrita de cobalto, de cobre, de cromo, de manganeso, de níquel y de zinc, así como mezclas y precursores de las mismas. Las ferritas también pueden estar dopadas con al menos un óxido seleccionado entre cromo, titanio, estaño, zinc y circonio. La ferrita de níquel es un compuesto preferente para un recubrimiento electroquímicamente activo gracias a su alta resistencia química y puede estar presente como tal o parcialmente sustituido por Fe^{2+} .

35 De forma alternativa, las espinelas también pueden comprender una cromita que se puede seleccionar entre cromita de hierro, de cobalto, de cobre, de manganeso, de berilio, de calcio, de estroncio, de bario, de itrio, de magnesio, de níquel y de zinc, así como mezclas y precursores de las mismas.

40 La suspensión comprende ventajosamente uno o más electrocatalizadores o un precursor de los mismos, no obstante, no siempre es necesario contar con un constituyente de este tipo. En los casos en los que se utilice un electrocatalizador, éste se puede seleccionar ventajosamente entre óxidos de iridio, de paladio, de platino, de rodio, de rutenio, de silicio, de estaño, de zinc y de Mischmetal, metales de la serie de los lantánidos, así como mezclas y compuestos de los mismos.

45 Para la formación del recubrimiento sobre el sustrato, los óxidos constituyentes de la suspensión pueden reaccionar entre sí. De forma alternativa, los constituyentes de la suspensión pueden reaccionar con constituyentes del sustrato conductor de la electricidad y resistente al calor. Sin embargo, no siempre resulta necesaria una reacción para la formación del recubrimiento a partir de la suspensión.

50 La suspensión se puede aplicar sobre el sustrato mediante técnicas convencionales tales como aplicación con brocha, pulverización, inmersión, depósito electrolítico o utilizando rodillos.

55 El sustrato se puede elegir entre metales, aleaciones, compuestos intermetálicos, cermets y cerámicas conductoras. Por ejemplo, puede comprender al menos uno de cromo, cobalto, hafnio, hierro, molibdeno, níquel, cobre, niobio, platino, silicio, tántalo, titanio, wolframio, vanadio, itrio y zirconio, y sus combinaciones y compuestos.

60 Los sustratos pueden presentar ventajosamente un efecto autorregenerativo, es decir, al exponerlo al electrolito, el sustrato se pasiva bajo el efecto de la corriente eléctrica y se vuelve sustancialmente inerte al electrolito.

65 La adherencia del recubrimiento sobre el sustrato puede verse potenciada mediante la aplicación sobre el sustrato de un recubrimiento previo antes de aplicar la suspensión. Se conocen varios procedimientos para obtener un recubrimiento previo sobre una superficie metálica, p. ej. calentamiento en aire durante períodos prolongados a altas temperaturas ($>1000^{\circ}C$).

No obstante, se puede formar un recubrimiento previo preferente aplicando un óxido metálico en una solución coloidal o polimérica sobre un sustrato metálico limpio, secando y realizando un tratamiento térmico del recubrimiento previo a $500^{\circ}C$. Los óxidos para el recubrimiento previo se pueden seleccionar entre SiO_2 , Al_2O_3 , ThO_2 , ZrO_2 , SnO_2 ,

ES 2 274 613 T3

TiO₂ y CeO₂. Preferentemente, el coloide/polímero contiene óxido de cerio con un tamaño cristalino de entre 5 y 10 nanómetros aproximadamente y una relación molar NO₃⁻/CeO₂ de aproximadamente 0,25, que se puede preparar siguiendo las indicaciones de la patente de EE.UU. 4,356,106 (Woodhead/Raw).

5 El recubrimiento previo se puede aplicar a partir de una dispersión coloidal con una concentración de entre 25 y 250 g/L. Se pueden utilizar las técnicas convencionales tales como la inmersión, aplicación con brocha o pulverización antes del secado y/o tratamiento térmico del recubrimiento previo.

10 La invención también se refiere a una suspensión para el recubrimiento de un ánodo para recubrir un sustrato conductor de la electricidad y resistente al calor de un ánodo metálico exento de carbono para el depósito electrolítico de metales a partir de sus óxidos disueltos en sales fundidas, con objeto de formar un recubrimiento adherente, protector, compuesto predominantemente por óxidos tras un tratamiento térmico y de activar la superficie del ánodo para la oxidación de los iones de oxígeno presentes en el electrolito. La suspensión comprende al menos un óxido o un precursor de óxido como un material en partículas no dispersado, sino suspendido o suspendible, en un soporte polimérico coloidal y/o inorgánico.

15 Este procedimiento también se puede aplicar para el reacondicionamiento de un ánodo metálico exento de carbono con una suspensión según lo descrito anteriormente, habiéndose desactivado o desgastado el recubrimiento activo de dicho ánodo. El procedimiento comprende la limpieza y restauración de la superficie del sustrato conductor antes de aplicar la suspensión sobre la superficie, según lo descrito anteriormente.

20 Otro aspecto de la invención es un ánodo de una célula para el depósito electrolítico de un metal, en particular de una celda para el depósito electrolítico de aluminio, que comprende un sustrato conductor de la electricidad y un recubrimiento protector electroquímicamente activo obtenido a partir de una suspensión según lo descrito anteriormente.

25 Un aspecto adicional de la invención es una célula para la producción de un metal mediante la electrólisis de su óxido disuelto en una sal fundida, en particular para el depósito electrolítico de aluminio o de un lantánido tal como neodimio, con al menos un ánodo que comprenda un sustrato conductor de la electricidad y un recubrimiento protector electroquímicamente activo obtenido a partir de una suspensión según lo descrito anteriormente.

30 Una celda para el depósito electrolítico de aluminio puede comprender ventajosamente al menos un cátodo sobre el que se pueda depositar aluminio. La celda puede presentar una configuración drenada contando con al menos un cátodo drenado en el que se produzca aluminio y desde el cual se drene aluminio continuamente. La celda puede presentar una configuración monopolar, multipolar o bipolar. Una celda bipolar puede comprender los ánodos según lo descrito anteriormente como un ánodo terminal o como la parte anódica de un electrodo bipolar.

35 Preferentemente, la celda para el depósito electrolítico de aluminio incluye medios para mejorar la circulación del electrolito entre los ánodos y los cátodos enfrentados y/o medios para facilitar la disolución de la alúmina en el electrolito.

40 La celda para el depósito electrolítico de aluminio puede funcionar con el electrolito a temperaturas convencionales, tales como entre 950 y 970°C, o a temperaturas reducidas tan bajas como 750°C.

45 Aún otro aspecto de la invención consiste en un procedimiento para el depósito electrolítico de aluminio en una celda que comprende al menos un ánodo metálico exento de carbono recubierto según lo descrito anteriormente, consistiendo el procedimiento en disolver alúmina en el electrolito y seguidamente someter a electrólisis la alúmina disuelta con objeto de producir aluminio.

50 La suspensión según lo descrito anteriormente puede emplearse para recubrir un ánodo metálico exento de carbono para la producción de aluminio en una celda para el depósito electrolítico de aluminio mediante la electrólisis de alúmina disuelta en un electrolito que contenga fluoruros, ánodo sobre el que se oxiden los iones de oxígeno del electrolito y se liberen en forma de oxígeno gaseoso molecular biatómico por acción del recubrimiento, obtenido mediante la suspensión, del ánodo electroquímicamente activo.

55 Descripción detallada

En los siguientes ejemplos se describirá la invención con más detalle:

60 Ejemplo 1

Se preparó una suspensión polimérica a partir de: un material en partículas no dispersable, sino suspendible, consistente en un polvo de ferrita de níquel y un material precursor de aluminato de níquel (NiOAl₂O₃) que actuaba como soporte polimérico y aglutinante del polvo de ferrita de níquel. El polvo de ferrita de níquel se preparó especialmente; sin embargo, también se podrían haber empleado productos disponibles comercialmente. Los materiales precursores de NiOAl₂O₃, la solución y el polvo de gel reaccionaron para formar la espinela NiAl₂O₄ a <1000°C.

Al aplicarla a un sustrato preparado adecuadamente, tal como el níquel, esta suspensión dio lugar a un recubrimiento de óxido hecho de la ferrita de níquel preformada o formada *in situ*, que se adhirió sobre el sustrato y formó un

ES 2 274 613 T3

recubrimiento coherente tras someterse a secado y calentamiento. La suspensión puede aplicarse mediante una técnica simple tal como aplicación con brocha o inmersión a fin de conseguir un recubrimiento con un espesor predeterminado.

Ejemplo 2

5 Se preparó un soporte consistente en una solución polimérica de aluminato de níquel que contenía un material en partículas no dispersado, sino suspendido, de aluminato de níquel calentando 75 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (0,2 moles de Al) a 80°C para producir una solución concentrada que disolvió fácilmente 12 g de NiCO_3 (0,1 moles). La solución viscosa (50 mL) contenía 200 g/L de Al_2O_3 y 160 g/L de NiO (óxido total >350 g/L).

10 Esta solución polimérica concentrada rica en níquel y deficiente en aniones resultó compatible con las soluciones de alúmina disponibles comercialmente, p.ej. NYACOL™.

15 Se preparó una mezcla estequiométricamente exacta de $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ añadiendo 5 mL de la solución deficiente en aniones a 2,0 mL de una solución de alúmina de 150 g/L; esta mezcla resultó estable frente a la gelificación y se pudo aplicar sobre superficies metálicas y cerámicas suaves mediante una técnica de recubrimiento por inmersión. Al calentarla a 450-500°C, la difracción de rayos X mostró que se había formado aluminato de níquel en el recubrimiento.

20 En la solución precursora de aluminato de níquel deficiente en aniones se pueden suspender otros materiales en partículas no dispersables aparte del aluminato de níquel y aplicarlos como recubrimientos que, tras un tratamiento térmico, formen un aluminato de níquel que contenga los óxidos añadidos.

Ejemplo 3

25 Se preparó una solución coloidal que contenía un precursor de ferrita metálica (según lo necesario para $\text{NiONiFe}_2\text{O}_4$) mezclando 20,7 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (5,17 g de NiO) con 18,4 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (4,8 g de Fe_2O_3) y disolviendo las sales en agua hasta un volumen de 30 mL. La solución resultó estable frente a los cambios de viscosidad y a la precipitación tras su envejecimiento durante varios días a 20°C.

30 Un disolvente orgánico tal como PRIMENE™ JMT (R_3CNH_2 de peso molecular ~350) es inmisible con el agua y extrae ácido nítrico de soluciones ácidas y de sales de nitratos metálicos. Se mezcló una cantidad de 75 mL del PRIMENE™ JMT (2,3 M), diluido con un disolvente hidrocarbonado inerte, con 10 mL de la solución coloidal precursora de ferrita de níquel. Pasados unos pocos minutos, las gotas esféricas de alimentación se convirtieron en un gel de óxido mixto; se separaron mediante filtración, se lavaron con acetona y se secaron hasta conseguir un polvo de flujo libre. Al calentar el gel en aire, se formó ferrita de níquel a <800°C y el polvo se pudo utilizar como material en partículas no dispersado, sino suspendido, en suspensiones poliméricas coloidales y/o inorgánicas según lo descrito en los ejemplos 1 ó 2. Asimismo, se podría haber empleado polvo de ferrita de níquel disponible comercialmente.

Ejemplo 4

40 Se disolvió una cantidad de 5 g de NiCO_3 en una solución que contenía 35 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ para conseguir una mezcla (40 mL) con la composición necesaria para la formación de NiFe_2O_4 . La solución se convirtió en partículas de gel mediante extracción con disolvente del nitrato con PRIMENE™ JMT, según lo descrito en el ejemplo 3. El gel precursor de ferrita de níquel se calcinó en aire para producir un material en partículas no dispersable, sino suspendido, en forma de un polvo de ferrita de níquel, que pudo incorporarse dentro de un soporte de aluminato de níquel para aplicaciones de recubrimiento a partir de suspensiones coloidales y/o poliméricas.

Ejemplo 5

50 Se calentó una cantidad de 100 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ con objeto de disolver la sal en su propia agua de cristalización para formar una solución con 19 g de Cr_2O_3 . La solución se calentó hasta 120°C y se añadieron 12,5 g de hidroxicarbonato de magnesio que contenía el equivalente a 5,0 g de MgO. Tras agitar, se obtuvo una solución en forma de una mezcla polimérica deficiente en aniones con una densidad de aproximadamente 1,5 g/cm³ apta para actuar como soporte. Se evaporó a sequedad una cantidad de 50 g de este soporte a fin de convertir la solución en un polvo fino de óxido. A continuación se calcinaron los óxidos a 600°C en un polvo de cromita de magnesio para formar un material en partículas no dispersable, sino suspendido.

60 Una vez molido hasta conseguir un polvo fino, el material en partículas de cromita de magnesio se suspendió en el soporte polimérico para formar una suspensión adecuada para recubrir sustratos metálicos tratados.

Ejemplo 6

65 Se calentó una cantidad de 150 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ con objeto de disolver la sal en su propia agua de cristalización para formar una solución con 29 g de Fe_2O_3 . La solución se calentó hasta 120°C y se disolvieron 18,9 g de hidroxicarbonato de magnesio en la solución caliente para formar 7,5 g de MgO en forma de un polímero inorgánico junto con Fe_2O_3 . Se evaporó a sequedad una cantidad de 50 g de la solución polimérica y a continuación se calcinó a 600°C, dando lugar a aproximadamente 13 g de polvo de ferrita de magnesio.

ES 2 274 613 T3

Tras su calcinación, el polvo de ferrita se molió en un mortero y seguidamente se suspendió como un material en partículas no dispersable en el mismo polímero inorgánico que actuaba como soporte para dar lugar a una suspensión que se utilizó para recubrir un sustrato metálico tratado.

5 Ejemplo 7

Una superficie limpia de un lingote de Inconel™ (con una composición típica de 76% en peso de níquel, 15,5% en peso de cromo y 8% en peso de hierro) se prerrecubrió con un coloide de óxido de cerio según lo descrito en la patente de EE.UU. 4,356,106 (Woodhead/Raw), se secó y se calentó en aire a 500°C. El lingote prerrecubierto se recubrió adicionalmente con la suspensión polimérica descrita en el ejemplo 1 ó 2, se secó y se calentó en aire a 500°C. El recubrimiento de ferrita resultó muy adherente y se pudieron aplicar capas sucesivas de la suspensión a fin de conseguir un recubrimiento de ferrita/aluminato con un espesor superior a los 100 micrómetros.

Un lingote de Inconel™ sin tratar similar se recubrió con una capa de 10 micrómetros de espesor empleando la suspensión polimérica descrita en el ejemplo 1 ó 2, pero sin prerrecubrir el lingote con coloide de óxido de cerio. Tras un tratamiento térmico, el recubrimiento estaba fracturado y se separó fácilmente del sustrato, lo que demostró el efecto del recubrimiento previo de óxido de cerio.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el recubrimiento de un sustrato conductor de la electricidad y resistente al calor de un ánodo metálico exento de carbono de una celda para el depósito electrolítico de metales a partir de sus óxidos disueltos en sales fundidas, con objeto de proteger y activar la superficie del sustrato de ánodo para la oxidación de los iones de oxígeno presentes en el electrolito, consistiendo el procedimiento en la aplicación sobre el sustrato de una suspensión que comprende:
- un soporte polimérico coloidal y/o inorgánico; y
 - un material en partículas no dispersado, sino suspendido, en el soporte, estando compuesto el material en partículas por al menos un óxido o un precursor del mismo y comprendiendo espinelas o precursores de las mismas,
- siendo solidificada dicha suspensión y convertida en adherente al sustrato mediante tratamiento térmico a fin de formar un recubrimiento adherente, protector, que contiene predominantemente óxidos que comprenden espinelas.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la suspensión se aplica a un ánodo para el depósito electrolítico de aluminio mediante electrólisis de alúmina disuelta en un electrolito fundido que contenga fluoruros.
3. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que soporte polimérico coloidal y/o inorgánico comprende al menos uno de alúmina, óxido de cerio, óxido de litio, magnesia, sílice, óxido de torio, óxido de itrio, óxido de zirconio, óxido de estaño y óxido de zinc.
4. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el soporte polimérico coloidal y/o inorgánico se forma mediante tratamiento térmico del mismo compuesto químico que el material en partículas no dispersado.
5. Procedimiento, según la reivindicación 1, que comprende la aplicación sobre el sustrato de espinelas o precursores de las mismas como un material en partículas no dispersado y/o como soporte.
6. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que las espinelas son espinelas dopadas, no estequiométricas y/o parcialmente sustituidas, comprendiendo las espinelas dopadas dopantes seleccionados entre el grupo compuesto por Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Fe^{4+} , Hf^{4+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} , Ni^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Li^{+} .
7. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que las espinelas comprenden una ferrita, en particular una ferrita seleccionada entre ferrita de cobalto, de cobre, de cromo, de manganeso, de níquel y de zinc, así como mezclas y precursores de las mismas.
8. Procedimiento, según la reivindicación 7, en el que la ferrita está dopada con al menos un óxido seleccionado entre óxido de cromo, de titanio, de estaño, de zinc y de circonio.
9. Procedimiento, según la reivindicación 7, en el que la ferrita comprende ferrita de níquel o ferrita de níquel parcialmente sustituida por Fe^{2+} .
10. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que las espinelas comprenden una cromita.
11. Procedimiento, según la reivindicación 10, en el que la cromita se selecciona entre cromita de hierro, de cobalto, de cobre, de manganeso, de berilio, de calcio, de estroncio, de bario, de itrio, de magnesio, de níquel y de zinc.
12. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la suspensión comprende adicionalmente al menos un electrocatalizador o un precursor del mismo, en particular un electrocatalizador o electrocatalizadores seleccionados entre óxidos de iridio, de paladio, de platino, de rodio, de rutenio, de silicio, de estaño, de zinc y de Mischmetal, y metales de la serie de los lantánidos, así como mezclas y compuestos de los mismos.
13. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que los constituyentes de la suspensión reaccionan entre sí para formar el recubrimiento o reaccionan con los constituyentes del sustrato conductor para formar el recubrimiento.
14. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el soporte polimérico coloidal y/o inorgánico se forma mediante tratamiento térmico del mismo compuesto químico que el material en partículas no dispersado.
15. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la suspensión se aplica sobre el sustrato mediante aplicación con brocha, pulverización, inmersión, depósito electrolítico o rodillos.
16. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el sustrato se selecciona entre metales, aleaciones, compuestos intermetálicos, cermets y cerámicas conductoras.
17. Procedimiento, según la reivindicación 1, que consiste en la aplicación de la suspensión sobre un sustrato conductor que se puede pasivar durante la electrólisis para volverse sustancialmente no conductor e inerte al electrolito.

ES 2 274 613 T3

18. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el sustrato se prerrecubre antes de la aplicación de la suspensión, en particular con una solución coloidal y/o polimérica que contenga al menos un óxido seleccionado entre SiO_2 , Al_2O_3 , ThO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , TiO_2 y CeO_2 .

5 19. Procedimiento, según la reivindicación 1 para el reacondicionamiento de un ánodo recubierto, cuyo recubrimiento activo se ha vuelto inactivo o está desgastado, en el que la superficie del sustrato conductor se limpia y restaura antes de la aplicación de la citada suspensión sobre el sustrato.

10 20. Utilización de una suspensión para el recubrimiento de un sustrato conductor de la electricidad y resistente al calor de un ánodo para el depósito electrolítico de metales a partir de sus óxidos disueltos en sales fundidas, formando mediante tratamiento térmico un recubrimiento adherente, protector, compuesto predominantemente por óxidos, que comprende espinelas y que hace que la superficie del ánodo se vuelva activa para la oxidación de los iones de oxígeno presentes en el electrolito, comprendiendo la suspensión.

15 - un soporte polimérico coloidal y/o inorgánico que incluye al menos uno de alúmina, óxido de cerio, óxido de litio, magnesia, sílice, óxido de torio, óxido de itrio, óxido de zirconio, óxido de estaño y óxido de zinc; y

20 - un material en partículas no dispersado, sino suspendido, en el soporte, estando compuesto el material en partículas por al menos un óxido o un precursor del mismo, comprendiendo el citado óxido: una ferrita seleccionada entre ferrita de cobalto, de cobre, de cromo, de manganeso, de níquel y de zinc, así como mezclas y precursores de las mismas; y/o una cromita seleccionada entre cromita de hierro, de cobalto, de cobre, de manganeso, de berilio, de calcio, de estroncio, de bario, de itrio, de magnesio, de níquel y de zinc, así como mezclas y precursores de las mismas.

25 21. Utilización de una suspensión, según la reivindicación 20, para producir un recubrimiento sobre un ánodo metálico exento de carbono para el depósito electrolítico de aluminio mediante la electrólisis de alúmina disuelta en un electrolito que contenga fluoruros, recubrimiento obtenido mediante la suspensión sobre el que los iones de oxígeno del electrolito fundido se oxidan formando oxígeno monoatómico y se liberan en forma de oxígeno gaseoso molecular biatómico.

30 22. Procedimiento de depósito electrolítico de un metal, que consiste en un recubrimiento y un sustrato de ánodo según el procedimiento de la reivindicación 1, utilizándose en la producción del citado metal el sustrato de ánodo recubierto para la electrólisis y oxidación del citado metal que se encuentra disuelto en una sal fundida de una celda.

35 23. Procedimiento, según la reivindicación 22, en el que el sustrato de ánodo presenta áreas libres de recubrimiento que se pasivan y se vuelven sustancialmente inertes al electrolito y que no son conductoras.

24. Procedimiento, según la reivindicación 22, que consiste en el depósito electrolítico de aluminio mediante la electrólisis de alúmina disuelta en un electrolito que contenga fluoruros.

40 25. Procedimiento, según la reivindicación 24, que consiste en el depósito electrolítico de aluminio sobre al menos un cátodo sobre el que se pueda depositar aluminio.

45 26. Procedimiento, según la reivindicación 22, que consiste en producir aluminio sobre al menos un cátodo drenado desde el cual se drene aluminio continuamente.

27. Procedimiento, según la reivindicación 22, en el que la celda se encuentra en configuración bipolar y en el que el sustrato de ánodo recubierto forma la parte anódica de un electrodo bipolar o un ánodo terminal.

50 28. Procedimiento, según la reivindicación 22, que consiste en hacer circular el electrolito entre el sustrato de ánodo recubierto y un cátodo enfrentado.

29. Procedimiento, según la reivindicación 22, en el que el electrolito se encuentra a una temperatura de funcionamiento de entre 750°C y 970°C.

55 30. Procedimiento, según la reivindicación 22, para el depósito electrolítico de un lantánido, en particular neodimio.

60

65