



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 279 886**

51 Int. Cl.:
C25B 11/04 (2006.01)
C25B 11/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02770333 .9**
86 Fecha de presentación : **08.10.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1446516**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **18.08.2004**

54 Título: **Dispositivo de electrodo, método de fabricación del mismo y utilización.**

30 Prioridad: **10.10.2001 NO 20014941**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.09.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.09.2007

73 Titular/es: **Oro AS.**
Midtunlia 73
5224 Nesttun, NO

72 Inventor/es: **Mundheim, Atle y**
Kroknes, Lasse

74 Agente: **Civanto Villar, Alicia**

ES 2 279 886 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

Dispositivo de electrodo, método de fabricación del mismo y utilización.

La presente invención se refiere a un dispositivo de electrodo, como el mencionado en el preámbulo de la reivindicación 1, de ésta patente. Además, la invención se refiere a un método para la fabricación de un electrodo como el mencionado en el preámbulo de la reivindicación 6. La invención también se refiere a un método de utilización del electrodo.

Métodos conocidos que se utilizan en la actualidad

En la actualidad, los ánodos (electrodos) se fabrican utilizando la electrólisis. Estos electrodos tienen, sin embargo, una vida relativamente corta y no toleran la exposición a voltajes elevados durante un largo período de tiempo. Si se exponen a un voltaje elevado, se quemán. Estos ánodos están también muy expuestos a las partículas contenidas en la corriente de líquido, algo que conduce a desgaste y rotura mecánica.

Se fabrican también ánodos a base de metales puros o de sus aleaciones, y que no pertenecen al grupo de los metales preciosos, aunque se erosionan rápidamente con el uso, y no producen el oxidante deseado o no se pueden exponer al voltaje deseado.

Se utiliza también otro método menos conocido que consiste en laminar materiales como tántalo, platino, iridio o una mezcla de los anteriores hasta 0,015 y 0,035 mm y soldarlos al núcleo de un ánodo a base de titanio, aluminio o cobre. En este método, se utiliza el soldeo por fricción. La vida de estos electrodos es más larga que la de los electrodos fabricados utilizando la electrólisis. Toleran un voltaje (voltio) y una intensidad de corriente (amperio) considerablemente superiores. Con estas ventajas, en cuanto a variables, para el proceso de electrólisis, es decir un voltaje de 0-380 V y un amperaje de 0-1000 Amp, se fabrican oxidantes mixtos que tienen una reactividad y una resistencia extremadamente elevadas y se tiene la posibilidad de compensar funcionalmente entre sí el equilibrio de los oxidantes individuales, que excede del efecto de, y reduce el efecto no deseado de oxidantes de ánodos fabricados con otros métodos.

Las limitaciones de fabricación utilizando este método son la variación posible en la mezcla de la aleación. Por ejemplo, sabemos que una aleación de platino/iridio (Pt/Ir) con más del 20% de iridio resulta difícil de reducir al grosor deseado. Hasta la fecha sabemos que se pueden laminar las aleaciones hasta un tamaño de aproximadamente 33 micras (0,033 mm). Con concentraciones mayores de Ir, aparecen problemas todavía mayores y la lámina fabricada suele ser quebradiza. También es deseable que la lámina tenga una dureza elevada para aumentar la resistencia mecánica al desgaste y a la rotura. Al mismo tiempo, el grosor de la lámina es decisivo para la cantidad de oxidantes individuales que se fabrican en un líquido dado a un voltaje (V) y un amperaje (A) determinados. Sabemos además, por ejemplo, que el platino puro solo se puede laminar técnicamente hasta un grosor de 15 micras (0,015 mm). Por debajo de este grosor, no se consigue una lámina hermética al aire (poros).

Por otra parte, la patente US 5 531 875 describe un sustrato de electrodo para la electrólisis, que comprende un material de base metálico, conductor eléctrico y una capa de recubrimiento que tiene un grosor de 10 a 200 μm compuesta por un metal del grupo platino y óxidos parciales de una composición no-es-

tequiométrica que contiene por lo menos una clase de metal elegida dentro del grupo formado por titanio, tántalo y niobio, y oxígeno formado sobre la superficie del material de base, y un método para la fabricación del sustrato del electrodo.

Un objeto de la invención es ofrecer un método nuevo y mejorado, en el que se pueda fabricar, de forma sencilla, este tipo de electrodo, que presenta un rendimiento en la práctica superior al de los electrodos conocidos anteriormente.

También es objeto de la invención el proporcionar un nuevo y mejorado método en el que, de una manera simple, se puede fabricar tal electrodo que tiene un rendimiento más elevado en el uso que los electrodos ya conocidos.

Otro de los objetivos de la invención es ofrecer una utilización para el electrodo.

El dispositivo, el método y el uso según la invención, se caracterizan por los rasgos que aparecen en la caracterización de las siguientes reivindicaciones independientes.

Otras características de la invención se describen en las reivindicaciones dependientes.

Según la presente invención, se ofrece un método que se basa en la unión entre sí de metales diferentes para fabricar un ánodo que se puede utilizar para la fabricación de una mezcla de oxidantes y radicales utilizando la electrólisis.

El núcleo a partir del cual se fábrica el ánodo o la hoja suele ser de titanio, o de cobre, o de aluminio, o plata, o sus aleaciones u otros metales/aleaciones conductores. Se prefieren en particular el titanio o una aleación de titanio y paladio.

En el exterior del núcleo mencionado anteriormente, se pulveriza un polvo de aleaciones diferentes, en por lo menos dos capas. Los metales que se suelen utilizar en este revestimiento por pulverización son el tántalo o el platino al 100%, o titanio, o iridio, o una aleación compuesta por una mezcla de los elementos antes citados. También se pueden utilizar otros metales preciosos como niobio, hafnio, circonio, rutenio, paladio y rodio o una mezcla (una aleación) de los mismos.

Se pulveriza sobre el ánodo, utilizando un dispositivo de Vacuum-Plasma-Spraying (VPS) (Pulverización de Plasma en Vacío), un polvo compuesto por los metales/aleaciones antes citados o una mezcla de polvo de los metales ante citados.

La primera capa que se puede pulverizar es una capa de tántalo, niobio, hafnio, circonio o una mezcla de los mismos. La segunda capa será de platino, rodio, iridio, rutenio, paladio o una mezcla de los mismos.

El electrodo fabricado con este método, que se utiliza entonces como ánodo, tendrá una vida muy larga y ofrecerá un oxidante mixto muy fuerte que resulta adecuado para oxidar materiales orgánicos en líquidos, materiales orgánicos unidos a partículas en líquidos y para la destrucción de cianuro y amonio en líquidos, así como la destrucción de bacterias, microorganismos y ciertos virus.

Ventajas del presente método nuevo

Utilizando el método de pulverización de plasma al vacío antes citado, se consigue un electrodo con una vida muy larga, incluso si se utiliza en condiciones y entornos severos. Tolera corrientes de hasta 380V y 1000 amp sin presentar signos visibles de deformación en la superficie. Lo anterior está basado en el

hecho de que se obtendrán entonces las mismas propiedades mecánicas que si se aplica una lámina por soldeo de fricción.

El ánodo fabricado con el presente método se puede someter a un voltaje elevado durante un largo período de tiempo, 15 voltios o más. La ventaja de ello es que se obtendrá de este modo una producción de fuertes oxidantes como H_2 , Cl_2 , ClO_3 , O_3 , O_2 , H_2O_2 (OH), (C10H), (O) y esto es lo que se desea, ya que es la interacción equilibrada de estos oxidantes la que hace que la composición del ánodo sea única. El ámbito de este equilibrio queda incrementado con nuestros métodos. Por ejemplo; si se necesitan algunas veces pequeñas cantidades de Cl_2 y mucho O_3 para evitar la formación de compuestos de cloro-orgánicos. La formación de Cl_2 es elevada con un fuerte grosor sobre la capa exterior (PI, PI/Ir, PI/Rh etc.). Por consiguiente, la formación de O_3 es inferior con cierto voltaje y amperaje. Logramos la situación opuesta con capas exteriores finas al lograr una elevada producción de O_3 y una producción reducida de Cl_2 . En muchísimos casos, lo que se desea es obtener un oxidante mixto que proporcione una oxidación casi completa y donde la presencia O_3 y de radicales hidroxilo contrarreste las posibilidades de Cl_2 de producir compuestos de cloro-orgánicos, ya que de otro modo se daría un exceso de Cl_2 y materiales orgánicos no quemados.

El ámbito de este equilibrio aumenta con nuestro método, debido a que, con la pulverización de plasma en vacío, obtenemos recubrimientos sin poros de las capas de metales de hasta 0,007 mm. La laminación queda limitada a 0,015 para revestimiento sin poros y hermético al aire para PI puro, y es muy superior para aleaciones de PI/Ir.

Asimismo, la mezcla de los metales en la capa exterior es decisiva para el desgaste y la rotura en situaciones en las que existe incidencia mecánica.

Al pulverizar, podemos mezclar, sin limitaciones debidas a la tecnología de la laminación o a la fragilidad del metal, concentraciones considerablemente superiores de metales duros como Ir y Rh con PI.

Se puede citar como ejemplo, el hecho de que las aleaciones de Pt/Rh y Pt/Ir han sido muy eficaces pero en la actualidad nadie ha sido capaz de laminar esta aleación hasta el grosor deseado. Con el método según la presente invención, esto se podrá conseguir pulverizando los metales sobre la superficie del núcleo. Será muy sencillo producir los metales que necesitamos, ya que los metales/aleaciones estarán en forma de polvo antes del recubrimiento.

Las cualidades mecánicas del método según la invención han mejorado en cuanto a desgaste y rotura. Podemos incluso llegar hasta grosores de capa de 0,007 mm, manteniéndonos dentro del ámbito deseado en la producción de oxidante.

La superficie del ánodo tiene una importancia considerable de cara al efecto de la electrólisis. Con el método según la invención, se obtiene una superficie extremadamente rugosa, contrariamente a lo que ocurre laminando y recubriendo por electrólisis. Esto aumenta en gran medida la superficie del ánodo en contacto con el líquido y permite una producción de oxidante considerablemente superior. En caso de riesgo de contaminación de sustancias no conductoras en el ánodo, éste se puede pulir antes de utilizarlo en la célula.

Otra de las ventajas es que el ánodo se puede fabri-

car en cualquier forma deseada, como se puede comprobar en las figuras adjuntas y en el texto correspondiente. El ánodo puede tener forma de tubo, de estrella, de varilla, de disco, de espiral perforada, etc.

Por ejemplo, con un ánodo con un núcleo de titanio existen actualmente limitaciones en cuanto a su longitud y su grosor, así como en cuanto a la forma en el soldeo por fricción. Esto no ocurre con un ánodo fabricado por revestimiento electrolítico de metal, pero aquí la limitación es la unión mecánica al núcleo así como la durabilidad y el efecto. La libertad de forma, como resultado del método de recubrimiento, aumenta de forma considerable con el método según la invención y ofrece mayores posibilidades de aumentar la superficie del ánodo en contacto con el líquido, incrementando el efecto fluido-dinámico respecto del desgaste y la rotura, el tiempo de contacto y la velocidad en la superficie de contacto líquido/ánodo, teniéndose en cuenta al mismo tiempo los requisitos para obtener una producción óptima de oxidante con unión mecánica, carencia de poros en todas las capas y variación en el grosor de la capa exterior.

El dispositivo según la invención se explicará con más detalle a continuación, con referencia a las figuras adjuntas, donde:

El Ejemplo 1 (figura 1) muestra una sección transversal de un ánodo en forma de varilla y un cátodo en forma de tubo, donde el líquido se puede bombear a través del mismo.

El Ejemplo 2 (figura 2) muestra una sección transversal, en la que el cátodo es una varilla en el interior de un tubo que es un ánodo. Aquí, el líquido es bombeado a través del ánodo. La capa exterior, de cobre tiene como función distribuir la electricidad.

El Ejemplo 3 (figura 3) muestra una sección transversal de un ánodo en forma de hoja.

El Ejemplo 4 (figura 4) muestra una sección transversal de un material recubierto, y la forma en que esto contribuye a una mayor superficie respecto del líquido.

Tal como se ha indicado, el ánodo es de titanio o de cobre o aluminio o plata o una aleación de titanio/paladio u otro metal/aleación conductor.

El ánodo puede tener diversos tamaños y formas según la finalidad para la que se vaya a utilizar.

El ánodo puede tener un núcleo constituido por titanio o cobre, o aluminio o plata o una aleación de titanio/paladio u otro metal/aleación conductor con platino recubierto por pulverización, o rodio, o iridio, o rutenio, o paladio, o circonio, o una aleación de los mismos en forma de capa de recubrimiento exterior.

El ánodo puede ser hueco, es decir, un tubo, y está constituido por metales/aleaciones, según lo descrito anteriormente, y como capa exterior del ánodo se dispone una capa de más material conductor para conducir la electricidad, donde la superficie interior se pulveriza con platino, o rodio, o iridio, o rutenio, o paladio, o circonio, o una aleación de estos elementos. El cátodo se coloca aquí en la parte interior del tubo (el ánodo).

El núcleo del ánodo se limpia con chorro de arena o chorro de vidrio para obtener una superficie áspera. Después del tratamiento con chorro de arena/vidrio, la superficie del material del núcleo en el ánodo se limpia químicamente, utilizando un disolvente o ácido. Esta operación se tiene que realizar para eliminar la suciedad y la grasa que puede haber en la superfi-

cie, así como para eliminar el oxígeno del metal (es decir para eliminar los óxidos de la superficie).

Después de realizar la limpieza se pulveriza la capa superficial antes mencionada en una cámara al vacío.

El método de pulverización utilizado es la pulverización de plasma al vacío, y el material pulverizado forma una capa metálica de grano fino sobre la superficie del ánodo.

Se pulveriza primero una primera capa de tántalo, o niobio, o circonio, o hafnio, o aleaciones de los mismos. Se pulveriza una capa de 0,005 mm a 0,050 mm.

La otra capa que se pulveriza será de platino, rodio, iridio, rutenio, paladio o una aleación de los mismos. El grosor de esta capa oscilará entre 0,005 mm y 0,050 mm.

La ventaja de este método es que los metales/aleación que se pulverizan no modificarán sus cualidades y se obtiene una superficie muy dura que tolera la gran tensión que se produce durante la oxidación electroquímica. El método ofrece una superficie libre de poros, de hasta 0,007 mm, una mayor superficie reactiva debido a la rugosidad creada y confiere libertad de elección en cuanto a los metales utilizados en las aleaciones.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo con electrodo, en particular un ánodo, que comprende un núcleo, y uno o más recubrimientos superficiales de material conductor eléctrico, recubrimiento que se prepara con un método de pulverización, **caracterizado** porque el recubrimiento superficial comprende:

- una primera capa de tántalo metálico, niobio, hafnio, circonio o una aleación de los mismos, y
- una segunda capa de platino metálico, rodio, iridio, rutenio, paladio, o una aleación de los mismos, en la que

cada una de las capas tiene un grosor de 0,005 mm a 0,050 mm y una superficie libre de poros, y las capas se preparan por pulverización utilizando una técnica de pulverización de plasma en vacío (VPS) bajo atmósfera controlada.

2. Dispositivo según la reivindicación 1, donde el núcleo del electrodo se fabrica a base de titanio o cobre o aluminio o plata o una aleación de titanio/paladio u otro metal/aleación conductor.

3. Dispositivo según las reivindicaciones 1 ó 2, donde el núcleo del electrodo se recubre con una primera, y posiblemente, una segunda capa de tántalo o niobio o hafnio o circonio o una aleación de los mismos.

4. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde cada una de las capas tiene un grosor de 0,007 mm.

5. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el ánodo tiene forma de varilla, de hoja, de tubo o cualquier otra forma y tamaño.

6. Método de fabricación de un electrodo, en particular de un ánodo, en el que se aplica por pulverización sobre un núcleo una o más capas de material

conductor eléctrico, **caracterizado** porque se aplica sobre la superficie del núcleo, utilizando una técnica de pulverización de plasma en vacío (VPS), y utilizando una atmósfera controlada:

- una primera capa de tántalo metálico, niobio, hafnio, circonio o una aleación de los mismos, y

- una segunda capa de platino metálico, rodio, iridio, rutenio, paladio o una aleación de los mismos,

en la que cada una de las capas, que tiene un grosor de 0,005 mm a 0,050 mm logra una superficie sin poros.

7. Método según la reivindicación 6, donde el material se pulveriza en forma de polvo para formar una capa de grano fino con un contorno superficial rugoso.

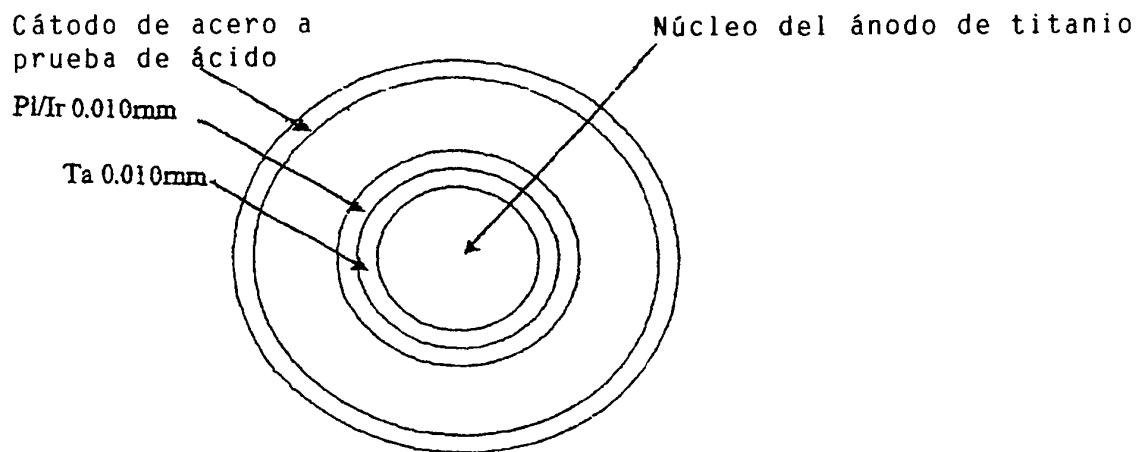
8. Método según las reivindicaciones 6 ó 7, en el que la pulverización se realiza hasta que la capa (o capas) tiene un grosor de 0,007 mm.

9. Método según cualquiera de las reivindicaciones 6-8, donde se utiliza un núcleo a base de titanio o cobre, o aluminio o plata o una aleación de titanio/paladio u otro metal/aleación conductor.

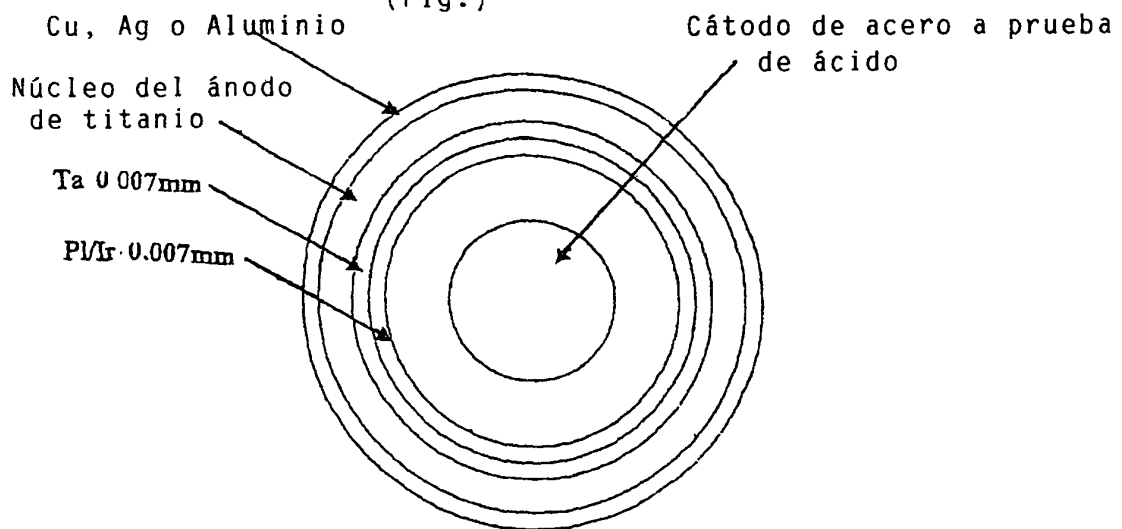
10. Método según la reivindicación 6, donde inicialmente se trata la superficie del núcleo del ánodo con chorro de arena o de vidrio para obtener una superficie rugosa, la superficie se limpia químicamente utilizando un disolvente o ácido con el objeto de eliminar la suciedad y la grasa sobre la superficie, así como los óxidos de la superficie.

11. Uso del electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, como ánodo en una célula electro-lítica, para la fabricación de oxidantes por electrólisis, para la oxidación de materiales orgánicos y líquidos y materiales orgánicos sobre partículas en líquidos y para la oxidación y destrucción de bacterias, microorganismos y virus en líquidos.

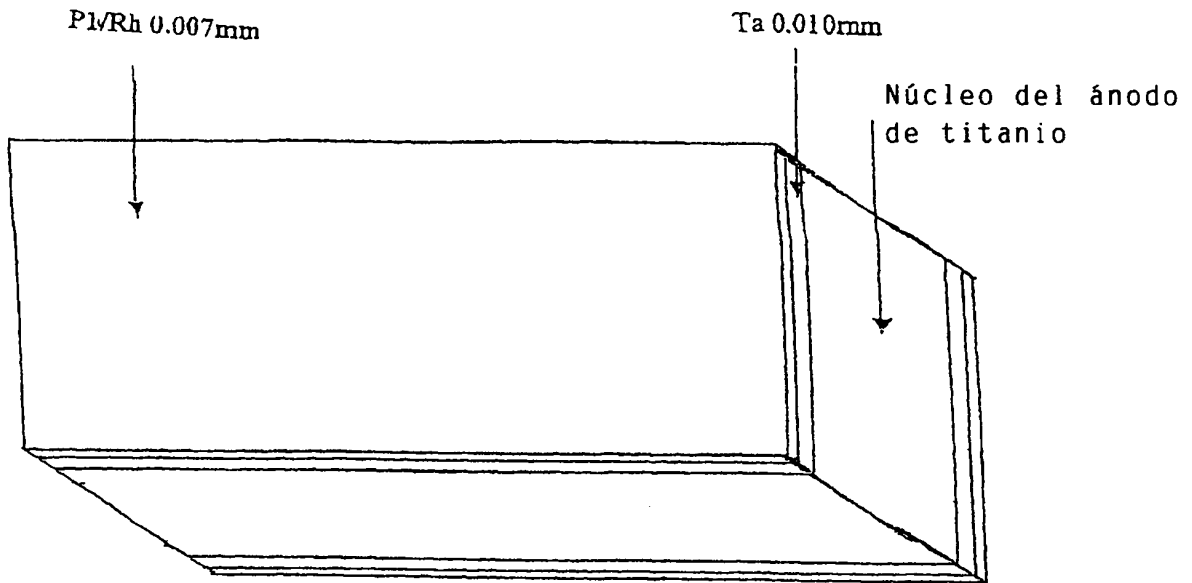
Ejemplo 1
(Fig.)



Ejemplo 2
(Fig.)



Ejemplo 3
(Fig.)



Ejemplo 4
(Fig.)

