(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 573 635**

(51) Int. CI.:

C25B 11/04 (2006.01)
C02F 1/461 (2006.01)
B32B 5/00 (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2007 E 07727806 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 2004880**

(54) Título: **Procedimiento para la producción de un electrodo de diamante**

(30) Prioridad:

10.04.2006 AT 6202006

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.06.2016

(73) Titular/es:

PRO AQUA DIAMANTELEKTRODEN PRODUKTION GMBH & CO KG (100.0%)
Parkring 1
8712 Niklasdorf, AT

(72) Inventor/es:

SCHELCH, MICHAEL;
STABER, WOLFGANG;
WESNER, WOLFGANG y
HERMANN, ROBERT

(74) Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

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

Procedimiento para la producción de un electrodo de diamante

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de un electrodo de diamante con partículas de diamante (dopadas) eléctricamente conductoras y producidas sintéticamente, que se incorporan en una capa de soporte de material eléctricamente no conductor.

Los electrodos de diamante se caracterizan por un alto sobrepotencial para la formación de oxígeno e hidrógeno y, por lo tanto, son especialmente adecuados para una multitud de procesos de oxidación en solución acuosa. Aplicaciones posibles y especialmente interesantes se dan en el ámbito del tratamiento de las aguas mediante oxidación anódica así como en el ámbito de la química sintética.

Se sabe cómo producir electrodos de diamante mediante una generación directa de capas de diamante dopadas con boro sobre materiales sustrato, en particular mediante procedimientos de CVD (*Chemical Vapor Deposition*) (deposición química en fase de vapor), por ejemplo de acuerdo con el documento DE 10324558. Por el documento EP 1527212 se conoce un procedimiento para la producción de electrodos de diamante, en el que partículas de diamante dopadas, eléctricamente conductoras y producidas sintéticamente, se incorporan superficialmente en un metal o una aleación de metal, de tal manera que se genera una unión conductora entre el metal o la aleación de metal y las partículas de diamante. Las partículas de diamante se mezclan con polvos de metales o aleaciones de metal, que pueden formar una capa de óxido no conductora, y a continuación se prensan, de modo que se genera una pieza prensada, opcionalmente con una placa de soporte que contiene las partículas de diamante incorporadas en una o varias capas. Como materiales de partida para la capa de incorporación se proponen materiales de bajo punto de fusión, por ejemplo, magnesio o una aleación de magnesio, que se funden sobre una capa de soporte, preferentemente metálica, con un punto de fusión más alto.

Con respecto al estado de la técnica, se remite así mismo al documento WO 2005116298, que trata de la producción de electrodos de plástico - diamante, al documento JP 2005272908, a partir del cual se conoce un electrodo de diamante bipolar, y al documento US 2005200260, que se refiere a un procedimiento en el que se deposita metal sobre diamantes.

Los electrodos de diamante producidos según el procedimiento de CVD conocido están limitados en cuanto a su tamaño. Mayores superficies de electrodo, debido a los diferentes coeficientes de dilatación térmica, tienden a un agrietamiento que puede llevar, con posterioridad, a la destrucción del electrodo por el desprendimiento de gases bajo la capa de diamante. Por lo tanto, la capa de diamante debe, para garantizar la durabilidad del electrodo, presentar un cierto grosor mínimo, que solo puede alcanzarse mediante un proceso de deposición de varias horas. Por lo tanto, en el caso de los electrodos de diamante producidos de esta manera, los costes de producción son relativamente elevados.

Los electrodos de diamante, que se producen de acuerdo con el documento EP 1527212 mediante la unión de partículas de diamante a metales pasivos, presentan, en aquellos medios en los que el óxido de metal es estable en condiciones anódicas o catódicas, una durabilidad adecuada. En soluciones acuosas de alto contenido en halogenuro, así como en soluciones orgánicas, tal como se utilizan en la síntesis electroorgánica, es algo menor la durabilidad de los electrodos de este tipo. En aplicaciones de corriente alterna, la corrosión por hidruros perjudica la durabilidad de los electrodos.

La invención se basa en el objetivo de proporcionar un procedimiento para la producción de electrodos de diamante que puedan conservarse adecuadamente en medios agresivos así como electrodos de diamante correspondientes. Los electrodos de diamante producidos de acuerdo con la invención serán especialmente conservables, en particular, en ácidos halógenos, en soluciones salinas, salmuera, agua de mar y en el caso de la síntesis orgánica con alcoholatos.

El objetivo planteado se consigue de acuerdo con la invención por que se unen firmemente entre sí dos láminas que forman la capa de soporte, entre las que están incorporadas en una sola capa las partículas de diamante dopadas, exponiéndose a continuación las partículas de diamante a ambos lados de la capa de soporte.

Los electrodos de diamante realizados y producidos de acuerdo con la invención, pueden realizarse de manera que pueden conservarse muy adecuadamente mediante la elección del material de lámina en los medios agresivos mencionados, tales como ácidos halógenos, soluciones salinas, salmuera y agua de mar así como en el caso de la síntesis orgánica con alcoholatos. Su ámbito de uso se extiende a lo largo de todo el intervalo de pH, de 0 a 14. Así mismo, los electrodos de diamante de acuerdo con la invención no requieren, en su mayor parte, mantenimiento, dado que mediante una inversión de la polaridad pueden desprenderse deposiciones, tales como cal, de modo que no tienen que lavarse con ácido. Los electrodos de diamante realizados y producidos de acuerdo con la invención pueden utilizarse así mismo como ánodo o como cátodo, pueden hacerse funcionar regularmente con inversión de polaridad o con corriente alterna, sin que los electrodos se vean perjudicados por la formación de hidruros.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, como material para la capa de soporte, para la fijación mecánica de las partículas de diamante, se usa vidrio, cerámica o un plástico, en particular PVDF, PFA, PTFE, FEP ETFE, PEEK o PPS, (reivindicación 2). Estos materiales son igualmente adecuados en condiciones catódicas y anódicas y no muestran sensibilidad frente a la corrosión por hidruros, corrosión por oxígeno u otras influencias químicas.

En una variante de realización preferida de la invención, las láminas, entre las que se incorporan las partículas de diamante dopadas, presentan un grosor de 5 μm a 300 μm, preferentemente un grosor de 10 μm a 150 μm (reivindicación 6). Para unir las dos láminas son adecuados, por ejemplo, calentamiento (por encima de la temperatura de fusión), soldadura, soldadura con estaño, sinterización, compresión, apisonado o adhesión (reivindicación 2).

En una forma de realización preferida de la invención, para aumentar la resistencia mecánica, se introduce una red de apoyo, un tejido de apoyo o similar entre las dos láminas, antes de unirse las mismas firmemente entre sí. En una forma de realización alternativa, la red o el tejido, también después de la terminación del electrodo de diamante, puede fijarse en un lado o en ambos lados, a la superficie del electrodo de diamante, mediante procedimientos habituales para la unión de plásticos con plásticos o metales, por ejemplo mediante laminación o adhesión, (reivindicación 7). Como materiales para el tejido de apoyo o la red de apoyo se utilizan plásticos, tales como PVDF, PFA, PTFE, FEP, ETFE, PEEK o PPS, fibras de vidrio, fibras de vidrio recubiertas de plástico, cerámicas o metales, tales como, por ejemplo, titanio o tantalio (reivindicación 8).

De manera preferente, las partículas de diamante se exponen ya en la etapa del calentamiento (fusión). Para que las partículas de diamante se expongan a ambos lados, se coloca en el lado exterior, sobre las láminas que forman la capa de soporte, un material blando adicional, en forma de placas delgadas, en el que penetran las partículas de diamante mediante la aplicación de presión a un lado a ambos lados y, por lo tanto, se exponen. Como material para estas placas se tienen en cuenta, por ejemplo, politetrafluoroetileno, poliimida, neopreno (policloropreno), vulcanizados termoplásticos (TPV), fluoropolímeros, cauchos fluorados tales como, por ejemplo, FPM o FKM, PEEK, siliconas, pero también metales, tales como, por ejemplo, plomo, aluminio o cobre (reivindicación 3). El grosor de estos materiales asciende, a este respecto, a de 0,2 mm a 3 mm, en una forma de realización preferida a de 0,5 mm a 1,5 mm (reivindicación 4).

Como alternativa o, en caso necesario, en una etapa de mecanizado adicional, las partículas de diamante se exponen a ambos lados de la capa de soporte de manera mecánica, química o térmica (reivindicación 5). De esta manera puede garantizarse en cualquier caso que las partículas de diamante son contactables a ambos lados de la capa de soporte.

En la pieza en bruto producida de esta manera puede colocarse, en un lado, una capa de contacto, que permite suministrar corriente permanentemente a las partículas de diamante. Como material eléctricamente conductor se tienen en cuenta, sobre todo, grafito, carbón o fibras de carbono. Este material puede ser un polvo, una pasta o un tejido (reivindicación 9).

En la capa de contacto, para mejorar el contacto, puede usarse una solución salina conductora, preferentemente Na_2SO_4.

La invención se explica en detalle por medio del dibujo, que representa un ejemplo de realización. La única figura de dibujo, la Figura 1, muestra esquemáticamente un corte transversal a través de un electrodo de diamante producido y realizado de acuerdo con la invención.

El electrodo de diamante mostrado en la figura de dibujo se compone de una capa de partículas de diamante 2, que están incorporadas en una capa de soporte 1. Las partículas de diamante 2 están incorporadas en una sola capa sin contacto mutuo entre sí en la capa de soporte 1, de tal manera que sobresalen un tanto de la capa de soporte 1 y están expuestas. En un lado de la capa de soporte 1 está aplicada una capa de contacto 3 de un material eléctricamente conductor. A través de la capa de contacto 3 tiene lugar la alimentación de corriente 4.

Para los electrodos de diamante de acuerdo con la invención pueden utilizarse partículas de diamante 2 de las formas y los tamaños más diversos, y procedentes de los procesos de generación más diversos. Es especialmente adecuado el polvo de diamante conductor o semiconductor, que presenta un tamaño de grano de 80 μm a 500 μm, en particular hasta 300 μm. Las partículas de diamante 2 están dopadas, en particular, con boro o nitrógeno. Un material de partida preferido para la producción de los electrodos de diamante de acuerdo con la invención son diamantes industriales dopados con boro, producidos en el procedimiento de alta presión o alta temperatura, que presentan un porcentaje especialmente alto de carbono sp3.

La capa de soporte 1 sirve para la fijación mecánica de las partículas de diamante 2, en particular en un plano, y se compone de un material inerte en el medio de aplicación respectivo en condiciones catódicas y anódicas que, preferentemente, es insensible frente a la corrosión por hidruros, corrosión por oxígeno y otras influencias químicas, Son especialmente adecuados vidrio, cerámica y polímeros químicamente estables, por ejemplo polímeros fluorados

tales como politetrafluoroetileno, PVDF, PFA, PTFE, FEP, ETFE, PEEK o PPS.

El material de partida para la capa de soporte 1 son láminas. En el caso del uso de láminas se incorporan las partículas de diamante 2 entre dos láminas del material seleccionado, por ejemplo de vidrio, cerámica o plástico. A continuación se unen entre sí las dos láminas, por ejemplo mediante calentamiento (fusión), soldadura, soldadura con estaño, sinterización, prensado, apisonado o adhesión. Las láminas presentan un espesor de 5 μm a 300 μm, preferentemente de 10 μm a 150 μm. Las partes salientes de las partículas de diamante se exponen a ambos lados, por ejemplo de manera mecánica, química o térmica.

Es especialmente ventajoso exponer las partículas de diamante ya durante el calentamiento o la fusión de las dos láminas en los lados exteriores de lámina. Para ello, sobre los lados exteriores de las láminas que forman la capa de soporte, se coloca en cada caso un material blando en forma de placas delgadas. Mediante la aplicación de presión superficial (a ambos lado o a un lado), las partículas de diamante atraviesan el material de lámina y, de este modo, se exponen. Como material preferido para las placas delgadas se tienen en cuenta, por ejemplo, politetrafluoroetileno, un fluoropolímero – elastómero, poliimida, neopreno, vulcanizados termoplásticos (TPV), fluoropolímeros tales como PO, cauchos fluorados, tales como, por ejemplo, FPM o FKM, PEEK, siliconas, pero también metales tales como, por ejemplo, plomo, aluminio o cobre. El grosor de las placas se selecciona entre 0,2 mm y 3 mm, en particular entre 0,5 mm y 1,5 mm. En caso necesario, en este caso puede tener lugar también, en una etapa de mecanizado adicional, una exposición complementaria de las partículas de diamante de manera mecánica, química o térmica.

Para aumentar la resistencia mecánica del electrodo de diamante, durante la producción del electrodo de diamante puede introducirse entre las dos láminas una red de apoyo, un tejido de apoyo o similar. Sin embargo, es también posible fijar una red de apoyo, un tejido de apoyo o similar después de la terminación del electrodo de diamante sobre uno de los dos o sobre los dos lados exteriores.

Para ello se tienen en cuenta los procedimientos habituales para la unión de plásticos o metales, por ejemplo laminación o adhesión. Como material para la red de apoyo, el tejido de apoyo o similar son adecuados plásticos tales como politetrafluoroetileno, PVDF, PFA, PTFE, FEP, ETFE, PEEK o PPF, fibras de vidrio, fibras de vidrio recubiertas de plástico, cerámicas o metales, tales como, por ejemplo, titanio o tantalio.

En un lado de la capa de soporte 1 puede colocarse una capa de contacto 3, que permite alimentar corriente permanentemente a las partículas de diamante 2. En principio, para la capa de contacto 3, son adecuados todos los tipos de materiales conductores. Sin embargo, ha de tomarse en consideración que apenas es posible una incrustación duradera y estanca a los líquidos de las partículas de diamante 2 en la capa de soporte 1. No puede descartarse que las partículas de diamante 2 pierdan en algunos puntos la unión con la capa de soporte 1 en el funcionamiento del electrodo. A este respecto, los procesos que pueden provocar un desprendimiento no son solo de naturaleza química, tal como oxidación y corrosión, sino que tienen también causas físicas. De este modo, por ejemplo el desprendimiento de calor a través del flujo de corriente, puede llevar a un agrietamiento entre las partículas de diamante 2 y el material de capa de soporte. Además, el desprendimiento de gases en el electrodo de diamante de funcionamiento anódico o catódico puede originar fuerzas intensas, que provocan un lento debilitamiento de la unión. Después de una cierta duración de funcionamiento, si bien las partículas de diamante 2 no están aún en su posición, en cambio es posible que penetre líquido hasta la capa de contacto 3.

Para garantizar una durabilidad muy larga también en medios agresivos, es por lo tanto importante realizar la capa de contacto 3 de tal manera que, a pesar del líquido que penetra y una posible corrosión del material de la capa de contacto 3, se garantice un contacto permanente con las partículas de diamante 2. Para aplicaciones del electrodo de diamante en sales de halógenos, ácidos halógenos y alcoholatos en condiciones anódicas, no entran en consideración como material para la capa de contacto 3 prácticamente ninguno de los conductores metálicos. Por lo tanto, de acuerdo con la invención, para la capa de contacto 3 se usan o bien materiales conductores, por ejemplo cerámicas o plásticos, o bien materiales que no forman óxidos aislantes, por ejemplo grafito, carbón o fibras de carbono.

Para la capa de contacto 3 son muy adecuadas formaciones de carbono conductoras, tales como grafito, carbón o fibras de carbono. Estos materiales, si bien se oxidan al contacto con la solución con un potencial anódico, sin embargo solo forman dióxido de carbono, que se escapa a través del material, que es poroso, dado que se encuentra como apilamiento de partículas o polvos, como pasta o tejido. El material avanza y proporciona un contacto permanente con las partículas de diamante. Se tiene en cuenta un cierto desgate de carbono, que se compensa mediante una reserva correspondiente de material de la capa de contacto. La cantidad total de corriente que se transforma a través la puesta en contacto (electrolisis) puede despreciarse en relación con la suministrada a las partículas de diamante 2.

Para impedir una electrolisis excesiva en la capa de contacto 3, puede preverse un drenaje de la capa de contacto 3, mediante lo cual puede retirarse activamente la solución que penetra en la capa de contacto 3. Preferentemente, esto puede tener lugar mediante la presión de gas que se genera como consecuencia de la electrolisis en la cámara de contacto, a través de aberturas 4 adecuadas.

Para la unión del contacto puede cargarse la capa de contacto 3 adicionalmente con una solución salina conductora, preferentemente una solución de Na_2SO_4, o puede componerse de polvos de carbono mezclados con Na_2SO_4 concentrado.

Para garantizar un avance del material de la capa de contacto hacia el electrodo, es ventajoso comprimir la capa de contacto 3 con una presión constante contra la capa de soporte 1. Esto puede tener lugar de diferentes maneras, por ejemplo mediante un enganche a una pared posterior, mediante dispositivos con resortes, mediante dispositivos hidráulicos y similares. Otra posibilidad consiste en el uso de la presión de gas de la electrolisis en la cámara de contacto.

Los electrodos de diamante realizados y producidos de acuerdo con la invención pueden usarse también como electrodos bipolares instalados en una celda electroquímica. Las celdas electroquímicas de este tipo se emplean para diferentes ámbitos de uso, por ejemplo para el tratamiento de aguas y aguas residuales en instalaciones industriales, para la depuración de agua en piscinas o bañeras de hidromasaje así como para la desinfección de agua potable.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un electrodo de diamante con partículas de diamante (dopadas) (2) eléctricamente conductoras y producidas sintéticamente, que se incorporan en una capa de soporte (1) de material eléctricamente no conductor, **caracterizado por que** se unen firmemente entre sí dos láminas que forman la capa de soporte, entre las que están incorporadas en una sola capa las partículas de diamante dopadas (2), exponiéndose a continuación las partículas de diamante a ambos lados de la capa de soporte (1).

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** las láminas se componen de vidrio, cerámica o un plástico, por ejemplo PVDF, PFA, PTFE, FEP, ETFE, PEEK o PPS y se unen entre sí mediante calentamiento, soldadura, soldadura con estaño, sinterización, compresión, apisonado o adhesión.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** para exponer las partículas de diamante sobre las láminas, se colocan materiales blandos en forma de placas y se aplica presión a un lado o a ambos lados, componiéndose las placas, preferentemente, de politetrafluoroetileno, poliimida, policloropropeno, vulcanizados termoplásticos (TPV), fluoropolímeros, cauchos fluorados tales como, por ejemplo, FPM o FKM, PEEK, siliconas o metales blandos tales como, por ejemplo, plomo, aluminio o cobre.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** las placas presentan un grosor de 0,1 mm a 3 mm, en particular de 0,5 mm a 1,5 mm.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** las partículas de diamante (2) se exponen a ambos lados de la capa de soporte (1) de manera mecánica, química o térmica.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** las láminas presentan un espesor de 5 μm a 300 μm, preferentemente de 10 μm a 150 μm.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** un tejido de apoyo o una red de apoyo o bien se introduce entre las dos láminas, antes de que se unan las mismas entre sí, o bien se fija sobre uno o los dos lados exteriores de la capa de soporte o electrodo de diamante, aplicándose el tejido de apoyo o la red de apoyo en particular mediante laminación, adhesión, fusión, soldadura, compresión o apisonado.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** como material para el tejido de apoyo o la red de apoyo se usan plásticos, tales como, por ejemplo, politetrafluoroetileno, PVDF, PFA, PTFE, FEP, ETFE, PEEK o PPS, también fibras de vidrio, fibras de vidrio recubiertas de plástico, cerámicas o metales, tales como, por ejemplo, titanio o tantalio.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** en un lado de la capa de soporte (1), para poner en contacto las partículas de diamante (2) se coloca una capa de contacto (3) de material eléctricamente conductor, en particular grafito, carbón o fibras de carbono que, en las respectivas condiciones de uso del electrodo de diamante, ni forma óxidos aislantes ni pasa a disolución.
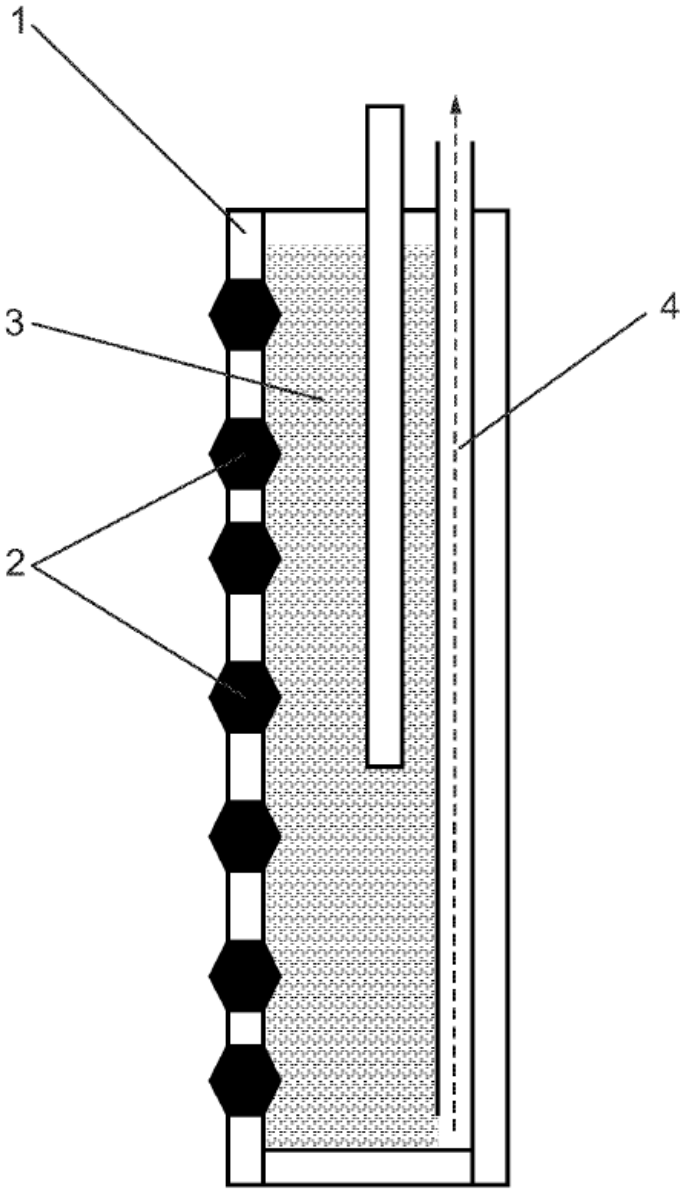
Fig.1