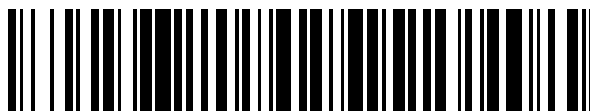


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 210**

51 Int. Cl.:

C25B 11/04 (2006.01)
C25B 1/02 (2006.01)
C23C 18/31 (2006.01)
C23C 18/38 (2006.01)
C23C 18/42 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)
C23C 18/04 (2006.01)
C23C 18/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2005 E 05745776 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 1756333**

54 Título: **Ánodo para generación de oxígeno**

30 Prioridad:

20.05.2004 IT MI20041006

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

02.09.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ROSSI, PAOLO

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 581 210 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

Ánodo para generación de oxígeno

La invención se relaciona con un ánodo para generación de oxígeno por alto sobre voltaje en soluciones acuosas, por ejemplo para destruir sustancias orgánicas en aguas residuales. La generación anódica de oxígeno es una reacción muy común en tratamiento genérico de agua, y en tratamiento de aguas residuales cuando sustancias orgánicas o biológicas tienen que ser reducidas hasta niveles extremadamente bajos. La efectividad del oxígeno naciente en la destrucción de sustancias orgánicas depende primariamente del potencial anódico de generación, el cual tiene que ser tan alto como sea posible, preferiblemente sin necesitar el uso de densidades de corriente excesivas. Otros procesos industriales, por ejemplo en el campo de la electrosíntesis orgánica, pueden tomar ventaja de la generación de oxígeno a elevado potencial sobre el ánodo de la invención, sin embargo indudablemente la oxidación de especies orgánicas en soluciones acuosas representa su uso más difundido y económicamente relevante.

Los ánodos para generación de oxígeno por elevado sobre voltaje de la técnica anterior son obtenidos Uta con otros elementos, principalmente con objeto de impartir una conductividad eléctrica suficiente; también el dióxido de plomo representa un material empleado tradicionalmente para este propósito. Las limitaciones geométricas de este tipo de sustratos han conducido sin embargo al desarrollo de electrodos con elevado sobre voltaje de oxígeno, a base de metales válvula, los cuales en la configuración preferida comprenden un sustrato de titanio o aleación de titanio, una intercapa protectora de cerámica, por ejemplo a base de óxidos de titanio y tantalio, y una capa exterior de baja actividad catalítica, en la cual el dióxido de estaño representa nuevamente el componente mayor, normalmente en mezcla con otros elementos tales como cobre, iridio y antimonio; un electrodo de esta clase, que comprende también una capa intermedia catalítica que contiene principalmente óxidos de tantalio e iridio, es divulgado en el ejemplo 6 de WO 03/100135. Aunque el electrodo de WO 03/100135 es capaz de suministrar atractivos desempeños iniciales en el documento indicado, en la medida que él genera oxígeno a potenciales ligeramente por encima de 2 V con corrientes de 100 A/m² en solución sulfúrica, su vida útil es más bien insatisfactoria. En efecto, incluso aunque el ánodo anterior está provisto con una capa exterior de baja actividad catalítica, en las condiciones operativas industriales normales, el potencial de generación de oxígeno tiende a caer repentinamente dentro de un lapso de unos pocos cientos de horas, junto con la eficiencia de remoción de especies orgánicas. Además, de la descripción de WO 03/100135 puede notarse inmediatamente que el método de preparación del electrodo relevante es más bien complejo para una producción a gran escala, debido al hecho de que tiene que aplicarse un elevado número de capas que se alternan, de dos diferentes precursores (en el ejemplo, 10 capas que se alternan de dos coberturas cada una).

Es el objeto de la presente invención suministrar un ánodo de generación de oxígeno que opera a elevado sobre voltaje, de modo indicativo mayor a 2 V (NHE) a densidades de corriente que no exceden unos pocos cientos de A/m², superando las limitaciones de la técnica anterior mientras presenta una mayor vida útil en condiciones de operación industrial. Es un objetivo adicional de la presente invención suministrar un método para la producción de un ánodo de generación de oxígeno a elevado sobre voltaje, caracterizado por una fácil aplicabilidad industrial. La invención es la que se reivindica en las reivindicaciones 1, 8 y 13.

En una realización preferida, el sustrato de titanio o aleación de titanio activado de acuerdo con la invención, es suministrado previamente con un perfil apropiado de rugosidad, por ejemplo mediante pulido con arena y subsiguiente grabado con ácido sulfúrico.

En otra realización preferida, la primera intercapa comprende una mezcla de óxidos de titanio y tantalio; en otra realización preferida, la segunda intercapa a base de metales nobles consiste en platino, más preferiblemente en una cantidad comprendida entre 10 y 24 g/m².

La capa exterior contiene óxido de estaño, cobre y antimonio, opcionalmente en combinación con otros elementos. El contenido de estaño está comprendido preferiblemente entre 5 y 25 g/m², el de antimonio entre 0.4 y 2 g/m², y el de cobre entre 0.2 y 1 g/m²; en una realización aún más preferida, el estaño está presente en una cantidad de al menos 90% en peso del contenido total de metal.

En una realización preferida, el sustrato es de titanio o aleación de titanio, tratado previamente con objeto de impartir un perfil adecuado de rugosidad, por ejemplo mediante pulido con arena seguido de grabado con ácido sulfúrico, como se divulga en 03/076693. Sin embargo, son posibles otros tipos de tratamientos, por ejemplo tratamientos térmicos o de atomización de plasma o grabados con otros agentes corrosivos. En una realización preferida, la primera intercapa es obtenida por aplicación de precursores, por ejemplo cloruros de titanio y tantalio, y subsiguiente descomposición térmica, por ejemplo entre 450 y 600°C; la aplicación de precursor puede ser llevada a cabo, como se sabe en la técnica, por medio de diferentes técnicas individuales o combinadas, tales como atomización, cepillado o enrollamiento. En una realización preferida, la segunda intercapa es obtenida por descomposición térmica de ácido hexacloroplatínico a una temperatura de 400-600°C, pero pueden practicarse

también otras formas de aplicación, por ejemplo vía procedimiento galvánico.

En una realización particularmente preferida, la capa exterior es aplicada haciendo uso de una solución individual que contiene los precursores de óxidos de estaño, cobre y antimonio, por ejemplo los cloruros relevantes. La solución es aplicada de acuerdo con la técnica anterior y descompuesta preferiblemente entre 450 y 600°C.

- 5 El ánodo de la invención es capaz de generar oxígeno a elevado sobre voltaje, esto es a un potencial indicativamente mayor que 2 V (NHE) a densidades de corriente de unos pocos cientos de A/m², con vidas útiles mucho más largas que las del ánodo de WO 03/100135 u otros ánodos de la técnica anterior. Sin pretender que la presente invención esté ligada a una teoría particular, puede asumirse que, en el caso de WO 03/100135, el ánodo tiende a formar rupturas o fisuras en la cobertura, lo cual descubre algunas áreas, aunque de limitada extensión,
- 10 que tienen un elevado contenido de iridio o en cualquier caso un sobre voltaje de oxígeno sensiblemente inferior. En el caso del ánodo de la invención, la posible formación de rupturas o fisuras descubriría áreas ricas en platino, con lo que el sobre voltaje de oxígeno es todavía más bien alto.

Tal clase de explicación parece ser comprobada por los datos reportados en la figura anexa.

Figura 1 muestra curvas de polarización respecto a la generación de oxígeno en el ánodo de la invención.

- 15 En particular, las curvas en la figura 1 se refieren a generación de oxígeno en sulfato de sodio a pH 5 y a 25°C.

- (1) indica la curva de polarización respecto al ánodo de la invención, (2) la relativa al ánodo de la invención provisto sólo con las dos intercapas, respectivamente a base de óxidos de titanio y tantalio y de platino, (3) la relativa a un ánodo provisto sólo con la primera intercapa a base de óxidos de titanio y tantalio y con una capa exterior a base de óxidos de iridio y tantalio. Realmente, la curva (2) simula el comportamiento de un ánodo de la invención en el cual
- 20 la capa exterior a base de óxidos de estaño, cobre y antimonio se destruye totalmente, mientras la curva (3) simula la situación de destrucción total de la capa más exterior del ánodo de WO 03/100135.

La invención será clarificada más mediante el siguiente ejemplo, que en ninguna forma pretende limitar el alcance de la misma, la cual está definida solamente por las reivindicaciones anexas.

Ejemplo

- 25 Una lámina de titanio grado 1 de acuerdo con ASTM B 265, de 45 cm x 60 cm en tamaño y 2 mm de espesor, fue pulida por fricción con corindón y grabada con ácido sulfúrico 25% que contenía 10 g/l de titanio disuelto, a una temperatura de 87°C. A la lámina se aplicó una solución que contenía cloruros de titanio y tantalio, a una concentración de Ti 0.11 M y Ta 0.03 M, mediante atomización electrostática seguida de enrollamiento. Se aplicaron cuatro coberturas de solución, hasta obtener una carga total de 0.87 g/m² de depósito, secado entre una cobertura
- 30 y la siguiente a 50°C por 10 minutos, y a continuación se llevó a cabo la descomposición térmica a 520°C por 15 minutos.

Se obtuvo así una primera intercapa, en donde se aplicó una segunda inter capa consistente en 20 g/m² de Pt. La aplicación fue llevada a cabo en tres coberturas, cepillando ácido hexacloroplatínico disperso en eugenol y mediante descomposición térmica por 10 minutos a 500°C después de cada cobertura.

- 35 Se aplicó finalmente la capa exterior, partiendo de una solución de cloruros de estaño (IV) (94% en peso referido al contenido total de metal), cobre (II) (2% en peso referido al contenido total de metal) y antimonio (4% en peso referido al contenido total de metal). La aplicación fue llevada a cabo con cepillo en 16 coberturas, con ciclos de secado a 50°C y descomposición a 520°C después de cada cobertura.

- 40 El electrodo de la invención así obtenido fue sometido a una prueba de polarización, bajo generación de oxígeno en sulfato de sodio a pH 5 y 25°C, y los resultados se reportan en la figura 1 en la curva indicada, (1). En la figura 1 se reportan también los datos de polarización obtenidos en las mismas condiciones con un electrodo equivalente libre de capa exterior, y con un electrodo provisto con una primera intercapa equivalente, y con una capa exterior que contenía 24 g/m² de óxidos de tantalio (35% en peso) e iridio (65% en peso). Tales datos son reportados en las curvas indicadas respectivamente como (2) y (3).

- 45 Finalmente, el electrodo de la invención fue sometido a una prueba de vida útil acelerada, en la cual fue operado bajo generación de oxígeno en ácido sulfúrico, a una concentración de 150 g/l a 60°C de temperatura, con una densidad de corriente de 20 kA/m². Después de 500 horas de prueba acelerada, se midió su potencial de generación de oxígeno en sulfato de sodio a pH 5 y a 25°C, a la densidad de corriente de 500 A/m²: el potencial detectado resultó igual a 2.15 V (NHE). Un ánodo preparado de acuerdo con WO 03/100135, sometido a la misma
- 50 prueba, mostró un potencial de generación de oxígeno de 1.74 V (NHE) a las mismas condiciones.

Como es claro para un experto en el campo, la invención puede ser puesta en práctica haciendo otras variaciones o

modificaciones, respecto a los ejemplos citados.

La descripción anterior no está orientada a limitar la invención, la cual puede ser usada de acuerdo con diferentes realizaciones sin apartarse de los alcances de la misma, y cuya extensión es inequívocamente definida por las reivindicaciones anexas.

- 5 A través de la descripción y las reivindicaciones del presente documento, la palabra "comprenden" y sus variaciones tales como "que comprende" y "comprende" no están orientadas a excluir la presencia de otros elementos o componentes adicionales.

REIVINDICACIONES

1. Ánodo para generación de oxígeno con elevado sobre voltaje, que comprende un sustrato de metal válvula o cerámica, una primera intercapa a base de óxidos de metal válvula aplicada a dicho sustrato, una intercapa de platino aplicada a dicha primera intercapa, una capa exterior que contiene óxidos de estaño, cobre y antimonio.
- 5 2. El ánodo de la reivindicación 1 en el que dicho sustrato de metal válvula está hecho de titanio o aleación de titanio.
3. El ánodo de la reivindicación 2 en el que dicho sustrato de titanio o aleación de titanio tiene un perfil de rugosidad controlado por medio de un tratamiento que comprende un grabado con ácido sulfúrico, precedido opcionalmente por un pulido con arena.
- 10 4. El ánodo de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha primera intercapa comprende óxidos de titanio y tantalio.
5. El ánodo de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha intercapa de platino consiste en 10 a 24 g/m² de platino.
- 15 6. El ánodo de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha capa exterior comprende 5 a 25 g/m² de estaño, 0.4 a 2 g/m² de antimonio y 0.2 a 1 g/m² de cobre.
7. El ánodo de la reivindicación 6 en el que el estaño está presente en dicha capa exterior en una cantidad no inferior a 90% en peso del contenido total de metal.
8. Método para la producción de un ánodo para generación de oxígeno por elevado sobre voltaje, que comprende la aplicación de una primera intercapa a base de óxidos de metal válvula a un sustrato de metal válvula o cerámica, aplicación de una intercapa de platino a la primera intercapa, aplicación de una capa exterior que contiene óxidos de estaño, cobre y antimonio.
- 20 9. El método de la reivindicación 8 en el que dicho sustrato es un sustrato de titanio o aleación de titanio con un perfil controlado de rugosidad obtenido por pulido con arena y subsiguiente grabado con ácido sulfúrico.
- 25 10. El método de la reivindicación 8 o 9 en el que dicha primera intercapa es aplicada por medio de al menos un método seleccionado de entre atomización, cepillado y enrollado, partiendo de una solución de cloruros de titanio y tantalio, con subsiguiente descomposición térmica a una temperatura comprendida entre 450 y 600 °C.
11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones de 8 a 10 en el que dicha segunda intercapa es aplicada por descomposición térmica de una solución que contiene ácido hexacloroplatínico a una temperatura comprendida entre 400 y 600 °C.
- 30 12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones de 8 a 11 en el que dicha capa exterior es aplicada en coberturas múltiples partiendo de una solución que contiene cloruros de estaño, antimonio y cobre, con subsiguiente descomposición térmica a una temperatura comprendida entre 450 y 600 °C.
13. Proceso electroquímico que comprende la generación anódica de oxígeno a un potencial superior a 2 V (NHE) sobre un electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 35 14. El proceso de la reivindicación 13 que comprende el tratamiento industrial de aguas.
15. El proceso de la reivindicación 14 en el que dicho tratamiento comprende la eliminación de moléculas orgánicas de aguas residuales.

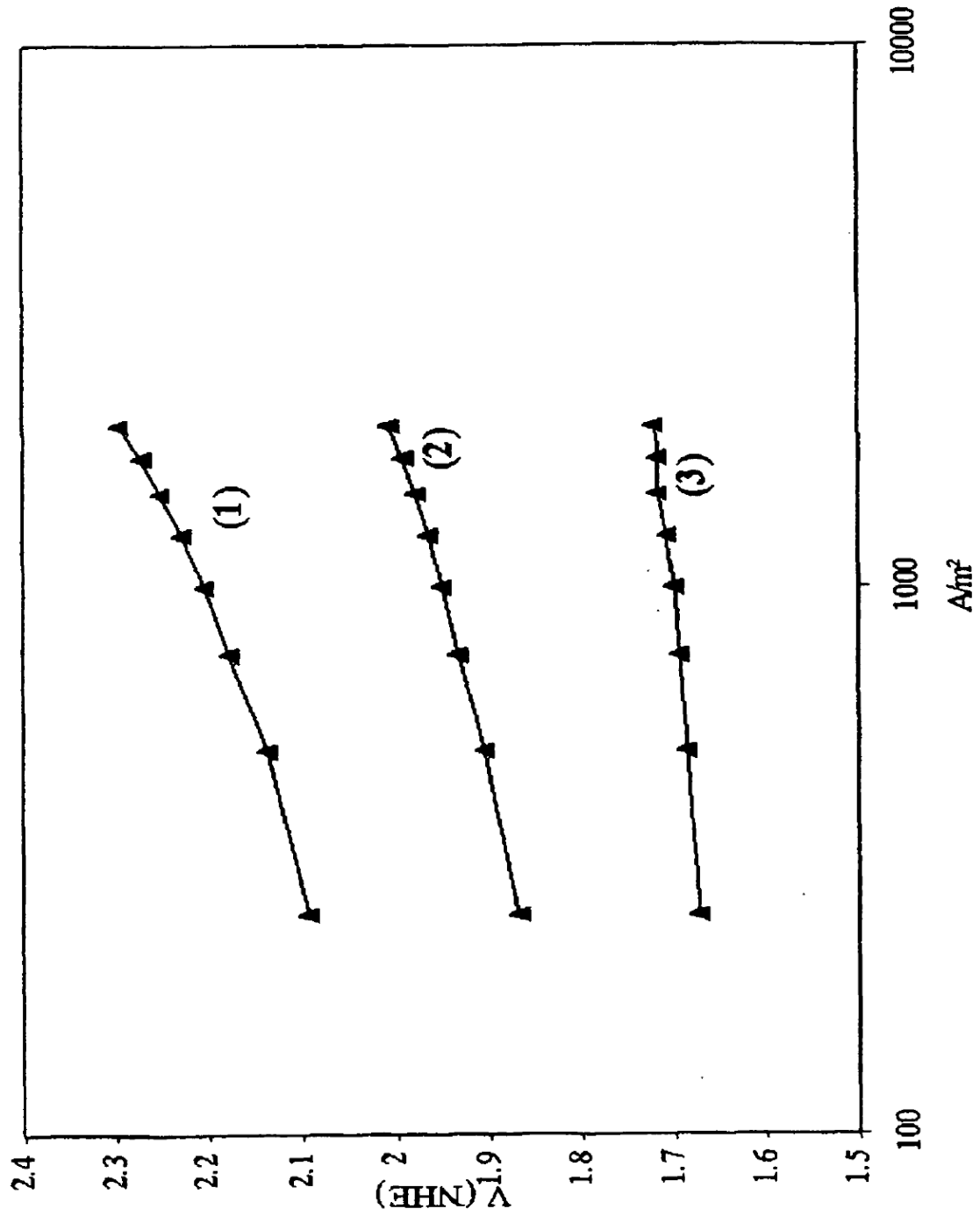


Fig. 1