

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 682**

51 Int. Cl.:

C25B 1/13 (2006.01)

C25B 1/26 (2006.01)

C25B 1/30 (2006.01)

C25B 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2013 PCT/EP2013/073356**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2014 WO14072458**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2013 E 13789767 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2917385**

54 Título: **Celda electrolítica equipada con microelectrodos**

30 Prioridad:

09.11.2012 IT MI20121909

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.03.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GULLÁ, ANDREA FRANCESCO

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 606 682 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

Celda electrolítica equipada con microelectrodos

Campo de la invención

5 La invención se refiere a una celda electrolítica para la generación de productos no separados provistos de microelectrodos y a un método para su fabricación, de acuerdo con las reivindicaciones. La celda y los microelectrodos de la presente invención se obtienen mediante tecnologías de fabricación de dispositivos semiconductores utilizadas en la producción de sistemas microelectromecánicos (MEMS).

Antecedentes de la invención

10 La invención se refiere a una celda electrolítica que puede estar dispuesta en una configuración monopolar o bipolar, adecuada para procesos que no requieran la separación de los productos generados en los ánodos y cátodos.

15 Se conocen en la técnica métodos y tecnologías para la fabricación de dispositivos semiconductores utilizados en la producción de sistemas microelectromecánicos (MEMS), así como técnicas litográficas para la producción de microelectrodos o deposición directa de metales catalíticos para reacciones electroquímicas sobre sustratos a base de materiales semiconductores. Los microelectrodos y métodos para obtenerlos mediante las técnicas mencionadas anteriormente y su aplicación en celdas electrolíticas destinadas a la electrólisis del agua se describen por ejemplo en el documento WO2012078396. En tal caso, se describe un proceso de electrólisis de agua a través de celdas electrolíticas equipadas con microelectrodos, en el que se separan los productos finales, hidrógeno y oxígeno. El documento WO2012078396 también describe un par de placas que tienen respectivamente microelectrodos anódicos y catódicos empotrados en las mismas, cuyo espacio entre electrodos, es decir la distancia entre cada par de microelectrodos anódicos y catódicos, no obstante el orden micrométrico de magnitud del tamaño del microelectrodo, es de orden macroscópico. Esto es debido a que las dos placas, que tienen respectivamente microelectrodos anódicos y microelectrodos catódicos incorporados en las mismas, no pueden acercarse más allá de un cierto límite debido a tolerancias mecánicas o al espesor de diafragmas o membranas, cuando están presentes, interpuestos entre dichas placas. Por esta razón, el voltaje de la celda puede estar limitado dentro de valores razonables a una densidad de corriente prácticamente útil sólo si la resistividad del electrolito es suficientemente pequeña. Por la misma razón, también en celdas electrolíticas de tipo tradicional, es decir, incluso cuando los electrodos tienen dimensiones de orden macroscópico de magnitud, el voltaje de celda puede limitarse dentro de valores aceptables a una densidad de corriente prácticamente útil sólo si la resistividad del electrolito es suficientemente pequeño.

20 También se conocen microgeneradores de ozono *in situ*, por ejemplo, tal como se describe en el documento US2009/ 0120863, que divulga circuitos productores de ozono impresos en una de las caras de una placa de circuito impreso (PCB) provista de superficies rugosas con el propósito aumentar el tamaño de las burbujas de hidrógeno, minimizando así la recombinación del ozono producido con el hidrógeno producido catódicamente, mejorando así la producción efectiva de ozono. Entre otros inconvenientes, los cátodos rugosos del documento US2009/0120863 necesitan ser regenerados periódicamente y para ello están provistos de elementos de calentamiento dispuestos en la cara opuesta de la PCB. Adicionalmente, el generador de ozono del documento US2009/0120863 sólo puede trabajar con agua a partir de un nivel mínimo de conductividad, por ejemplo, agua de manantial o de grifo, no siendo adecuado para producir ozono a partir de agua desmineralizada o desionizada.

25 El documento US 2008/296173 A1 describe un transistor de electrólisis que tiene uno o más electrodos de trabajo para transferir carga hacia o desde un electrolito, y una o más estructuras de compuerta.

30 Los inventores han encontrado sorprendentemente que las celdas electrolíticas provistas de una multiplicidad de microelectrodos de ánodo y cátodo en una sola placa intercalados mutuamente a distancias del orden micrométrico pueden funcionar incluso con electrolitos acuosos de muy alta resistividad (baja conductividad) que producen ozono y oxidantes mixtos en cantidades suficientes para su uso en diversas aplicaciones, siempre que las superficies de los microelectrodos sean extremadamente lisas, por ejemplo, similares a espejos. Además, las celdas productoras de ozono provistas de microelectrodos similares a espejos no requieren ninguna regeneración periódica, siendo su velocidad de producción de ozono mucho mayor de modo que la fracción de producto perdido debido a que la recombinación no es significativa. Las celdas electrolíticas provistas de microelectrodos similares a espejos también pueden usarse para diversos fines además de la generación de ozono y oxidantes mixtos. Este tipo de diseño de celda no puede obtenerse por medio de técnicas convencionales de PCB, sino que requiere técnicas de fabricación avanzadas que permitan un control dimensional más sofisticado tal como un sistema microelectromecánico (MEMS) acoplado con deposición física o química de vapor.

Sumario de la invención

Diversos aspectos de la invención se exponen en las reivindicaciones adjuntas.

5 Bajo un aspecto, la invención se refiere a una celda electrolítica para la generación de productos anódicos y catódicos no separados que consiste en un sustrato que se puede ser modelado litográficamente, por ejemplo un sustrato de silicio, que tiene una superficie con una multiplicidad de microelectrodos anódicos y microelectrodos catódicos empotrados en la misma, estando los microelectrodos anódicos y catódicos intercalados mutuamente en un espacio entre los electrodos inferior a 100 micrómetros y que tienen una rugosidad superficial media Ra inferior a 0,05 μm . En una realización, los microelectrodos anódicos y catódicos tienen una rugosidad superficial media Ra inferior a 0,01 μm .

10 El término "empotrado" en la superficie del sustrato se utiliza aquí para dar a entender que los microelectrodos están formados sobre la superficie del sustrato de tal manera que su parte externa está expuesta para un contacto efectivo con el electrolito acuoso durante el funcionamiento.

15 Los inventores han observado que la lisura en forma de espejo de la superficie del electrodo combinada con los espacios micrométricos entre los electrodos permite operar con densidades de corriente efectivas con una amplia gama de electrolitos, incluyendo electrolitos muy resistivos, es decir, que tienen una conductividad muy baja, tal como agua pura o agua con un contenido extremadamente reducido de especies iónicas. Con microelectrodos que tienen una superficie externa adecuadamente catalizada, es sorprendentemente posible producir una cantidad sorprendente y una variedad de especies, por ejemplo, especies oxidantes. Sin desear que la invención se limite a una teoría particular, puede suponerse que la lisura de los microelectrodos impide que se produzcan reacciones en toda su superficie y concentra las líneas de corriente en sus bordes. La densidad de corriente local llega a ser por lo tanto tan alta alrededor de los bordes del microelectrodo, especialmente con electrolitos muy resistivos, que el potencial eléctrico correspondiente activa el inicio de la formación de una cantidad de especies (por ejemplo, especies de radicales de oxígeno) que no serían generadas por las celdas del estado de la técnica.

20 El término "multiplicidad de microelectrodos", tal como se usa en este documento, pretende designar al menos dos microelectrodos.

25 El término "microelectrodos", tal como se utiliza en la presente memoria, pretende designar electrodos que tienen dimensiones en el orden micrométrico de magnitud, es decir, menos de 100 micrómetros.

30 En una realización, la celda electrolítica de acuerdo con la invención tiene microelectrodos revestidos con una capa externa que consiste en una película de diamante dopada con boro depositada al vacío. Esto puede tener la ventaja de favorecer la producción de especies oxidantes mixtas sorprendentemente reactivas que contienen ozono a una velocidad tal que la celda electrolítica se vuelve extremadamente eficaz en aplicaciones tales como la destrucción de especies orgánicas contaminantes en soluciones acuosas. En otra realización, la celda electrolítica de acuerdo con la invención tiene microelectrodos revestidos con una capa externa hecha de un material que contiene al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Pt, Pd, Ir, Ru, Rh, Nb y Ti. Los revestimientos basados en los elementos anteriores demostraron ser muy eficaces para generar una serie de especies deseables tales como oxígeno de hidrógeno, peróxido de hidrógeno y ozono a partir de diversos tipos de electrolitos. Los electrolitos que contienen cloro también podrían ser tratados para producir especies que contienen cloro tales como hipoclorito o cloro naciente, por ejemplo mediante el recubrimiento de los microelectrodos de la celda con Ru y Pd. También, la posibilidad de variar las composiciones de la capa electrocatalítica de microelectrodos, diferenciando la composición del microánodo de la del microcátodo, permite ajustar la reactividad de los microelectrodos para producir diferentes especies.

35 En una realización, se interpone una capa intermedia de un material metálico seleccionado del grupo que consiste en Co, Cr, Mo, W, Ni, Ti y sus aleaciones entre la capa externa y el sustrato; esto puede tener la ventaja de mejorar la adhesión de la capa externa expuesta al electrolito durante el funcionamiento de la celda con el sustrato.

40 El sustrato se puede seleccionar entre los sustratos litográficamente modelables del estado de la técnica. Puede ser de naturaleza semiconductor o aislante, flexible o rígida, y puede incluir composiciones inorgánicas, por ejemplo a base de silicio u orgánicas, por ejemplo, polímeros de diferente naturaleza. El término "sustrato litográficamente modelable" se utiliza aquí para designar un sustrato que puede tratarse mediante técnicas litográficas avanzadas tales como MEMS para formar microelectrodos de tamaño y geometría definidos de acuerdo con un patrón predeterminado, por ejemplo una multiplicidad de ánodos en forma de dedo conectados eléctricamente intercalados adecuadamente a una multiplicidad de cátodos en forma de dedo conectados eléctricamente en un espacio predeterminado entre electrodos de acuerdo con una geometría entrelazada. Opcionalmente, el sustrato con base en silicio comprende una capa de Si de 200 a 400 μm de espesor cubierta con una capa de SiO_2 de 0,5 a 2 μm de espesor.

45 Bajo otro aspecto, la invención se refiere a un método de fabricación de una celda electrolítica como se describió anteriormente, que comprende las etapas de:

55

- proporcionar un sustrato con dedos de acuerdo con un patrón predefinido mediante una técnica litográfica
- recubrir opcionalmente los dedos con una capa de un metal seleccionado del grupo que consiste en Co, Cr, Mo, W, Ni, Ti y sus aleaciones mediante una técnica de deposición física o química en fase vapor (PVD o CVD)
- 5 – aplicar una capa externa de electrodo mediante la técnica de deposición física o química en fase de vapor sobre dichos dedos revestidos con metal para obtener microelectrodos anódicos y catódicos intercalados mutuamente en un espacio entre electrodos inferior a 100 micrómetros y con una rugosidad superficial media Ra inferior a 0,05 μm .

10 En una realización, la capa externa del electrodo comprende un material que contiene al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Pt, Pd, Ir, Ru, Rh, Nb y Ti. En otra realización, la capa externa del electrodo es una película de diamante dopada con boro aplicada por deposición química en fase vapor asistida por microondas. En otra realización, la capa externa es una película de diamante dopada con boro que contiene al menos 5000 ppm de dopado de boro.

15 En una realización, el sustrato está provisto de dedos de acuerdo con un patrón predefinido por medio de una técnica litográfica seleccionada entre fotolitografía MEMS y una técnica de grabado con láser MEMS o una combinación de las dos.

Bajo un aspecto adicional, la invención se refiere a un método para la producción de mezclas oxidantes en composiciones variables que comprende la aplicación programada de diferentes densidades de corriente a través de un microprocesador integrado a una celda como se describió aquí anteriormente.

20 Por lo tanto, la invención se refiere también a un método para la producción de mezclas oxidantes en composiciones variables de acuerdo con la invención que contiene al menos una especie seleccionada entre ozono, radicales de oxígeno, oxígeno naciente, peróxidos, ión hipoclorito y cloro naciente. Esto puede tener la ventaja de hacer que la celda de la invención sea útil en diversas aplicaciones en el campo de la esterilización y desinfección tal como la esterilización de equipo médico, purificación de agua, esterilización de agua en máquinas lavadoras y así sucesivamente.

25 Bajo un aspecto adicional, la invención se refiere a un dispositivo para dispensar sustancias esterilizantes, desinfectantes o detergentes equipadas con al menos una celda de acuerdo con la invención.

30 A continuación se describirán algunas implementaciones que ejemplifican la invención con referencia a los dibujos adjuntos, que tienen el único propósito de ilustrar la disposición recíproca de los diferentes elementos con relación a dichas implementaciones particulares de la invención; en particular, los dibujos no están necesariamente dibujados a escala.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra una vista en sección de una pluralidad de microelectrodos anódicos y catódicos empotrados en el mismo sustrato de acuerdo con una realización de la invención.

35 La Figura 2 muestra una vista desde arriba de una pluralidad de microelectrodos anódicos y catódicos empotrados en el mismo sustrato modelable litográficamente con geometría entrelazada y los correspondientes espacios entre electrodos de acuerdo con una realización de la invención.

Descripción detallada de los dibujos

40 En la Figura 1 se muestra una vista en sección de una realización de la invención que consiste en una multiplicidad de microelectrodos 1, que pueden ser microelectrodos anódicos y microelectrodos catódicos empotrados en el mismo sustrato modelados litográficamente con geometría 2 entrelazada en un espacio 3 entre electrodos. Los microelectrodos 1 anódico y catódico se depositan sobre las paredes de los dedos 4 que se forman como resultado del modelado litográfico. El área 5 que separa los microelectrodos anódicos de los microelectrodos catódicos está adecuadamente hecha de material aislante.

45 En la Figura 2 se muestra una vista desde arriba de una realización de la invención que consta de una multiplicidad de microelectrodos 1 empotrados en un sustrato modelado litográficamente con geometría entrelazada en un espacio 3 entre electrodos.

Se incluyen los siguientes ejemplos para demostrar realizaciones particulares de la invención, cuya factibilidad ha sido ampliamente verificada en el intervalo de valores reivindicado. Debe apreciarse por los expertos en la técnica

5 que las composiciones y técnicas descritas en los ejemplos que se presentan a continuación representan composiciones y técnicas descubiertas por los inventores para funcionar bien en la práctica de la invención; sin embargo, los expertos en la técnica deberían, a la luz de la presente divulgación, apreciar que pueden realizarse muchos cambios en las realizaciones específicas que se divulgan y aún obtener un resultado similar o parecido sin apartarse del alcance de la invención.

Ejemplo 1

10 Sobre una oblea de silicio de forma circular que tiene un diámetro de 200 mm y un espesor de 2 mm y provisto de una capa superior de SiO₂ de 1 μm de espesor, se transfirió un patrón entrelazado mediante fotolitografía MEMS. La superficie de la oblea se sometió luego a ataque químico con KOH al 30% durante 15 minutos a temperatura ambiente. Sobre la oblea así obtenida, provista adecuadamente con una pantalla aislante de acuerdo con el patrón de microelectrodo seleccionado, se depositó una capa de titanio mediante deposición física en fase vapor (PVD). Posteriormente se depositó una capa electrocatalítica de platino, de nuevo por deposición física en fase vapor, en dos instancias: una primera deposición que mantiene el eje principal del sustrato (objetivo) inclinado 45 grados desde el plano, para depositar el electrocatalizador sobre una primera cara de los dedos modelados sobre el sustrato y una segunda instancia manteniendo el sustrato inclinado 45 grados desde el plano en la dirección opuesta para depositar el electrocatalizador en la segunda cara de los dedos modelados. Se llevó a cabo un tratamiento térmico posterior a la producción de la microcelda en atmósfera purgada con argón a 500°C durante 1 hora con una rampa de temperatura de 5°C/min. Otros tipos de ambientes inertes o reductores, tales como una atmósfera purgada con hidrógeno, pueden ser adecuados para la etapa de tratamiento térmico. Se definió mediante técnicas con láser en espacio entre electrodos de 100 micrómetros y una rugosidad superficial Ra media del electrodo de 0,01 μm.

En la celda así obtenida, ensayada con una solución acuosa de KOH a una concentración de 60 ppm, con una densidad de corriente de 40 mA/cm² y un voltaje de 5 V, se midió una eficiencia de corriente para la producción de ozono del 5%.

Ejemplo 2

25 En una oblea de silicio de forma circular que tiene un diámetro de 200 mm y un espesor de 2 mm y provisto de una capa superior de SiO₂ de 1 μm de espesor, creció una película de diamante dopada con boro directamente sobre el SiO₂ usando deposición química en fase de vapor (CVD) asistida por microondas y grabado con láser dando como resultado electrodos de aproximadamente 6 μm de grosor con un nivel de dopaje de boro de 6000 ppm. Se determinaron mediante técnicas láser un espacio entre electrodos de 86 micrómetros y una rugosidad superficial media del electrodo Ra de 0,02 μm.

En la celda así obtenida, ensayada con una solución acuosa de KOH a una concentración de 60 ppm, con una densidad de corriente de 40 mA/cm² y un voltaje de 5 V, se midió una eficiencia de corriente para la producción de ozono del 4 %.

Ejemplo 3

35 Se ensayó la celda descrita en el Ejemplo 2 para la producción de oxidante electroquímico y el tratamiento con EOD (demanda electroquímica de oxígeno) utilizando una solución de naranja de metilo en agua del grifo a 5, 10 y 25°C.

40 Se trataron 125 ml de agua de grifo quieta que contenía naranja de metilo 10⁻⁵ M a 9 kA/m² durante una hora. La absorción UV de la solución se midió antes y después del tratamiento, mostrando una reducción de 80 a 85% a las tres temperaturas. Además de la magnitud del resultado, el hecho de que la eficacia del tratamiento con EOD no dependa de la temperatura en tales condiciones es sorprendente e indica que la celda no está produciendo simplemente ozono. De hecho, se repitieron los ensayos mientras se medía la tasa de producción de ozono, que era varias veces superior a 5°C como se esperaba (aproximadamente 1,2 mg/l frente a 0,2 a 25°C). Los resultados anteriores indican que una especie oxidante más activa que el ozono es producida por la celda en estas condiciones, muy probablemente una especie de radicales de oxígeno de corta vida, no detectable con las técnicas disponibles.

La descripción anterior no pretende limitar la invención, que puede utilizarse de acuerdo con diferentes realizaciones sin apartarse de sus alcances, y cuyo alcance está únicamente definido por las reivindicaciones adjuntas.

50 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de la presente solicitud, el término "comprende" y variaciones del mismos tales como "comprendiendo" y "que comprende" no pretenden excluir la presencia de otros elementos, componentes o etapas adicionales del proceso.

La discusión de documentos, acciones, materiales, dispositivos, artículos y similares se incluye en esta memoria descriptiva únicamente con el propósito de proporcionar un contexto para la presente invención. No se sugiere ni se

menciona que alguna o todas estas cuestiones formaban parte del estado de la técnica o eran de conocimiento general común en el campo relevante para la presente invención antes de la fecha de prioridad de cada reivindicación de esta solicitud.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Celda electrolítica para la generación de productos anódicos y catódicos no separados que consiste en un sustrato modelable litográficamente que tiene una superficie, una multiplicidad de microelectrodos anódicos y catódicos formados en dicha superficie, estando dichos microelectrodos anódicos y catódicos intercalados mutuamente en un espacio entre electrodos inferior a 100 micrómetros y que tienen una rugosidad superficial media Ra inferior a 0,05 μm .
2. Celda electrolítica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha rugosidad superficial media Ra es inferior a 0,01 μm .
- 10 3. Celda electrolítica de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que al menos dichos microelectrodos anódicos comprenden una capa externa que consiste en una película de diamante dopada con boro depositado al vacío.
4. Celda electrolítica de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que dichos microelectrodos comprenden una capa externa hecha de un material que contiene al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Pt, Pd, Ir, Ru, Rh, Nb y Ti.
- 15 5. Celda electrolítica de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho sustrato modelable litográficamente está hecho de un material semiconductor.
6. Celda electrolítica de acuerdo con la reivindicación 4, que comprende una capa intermedia de un material metálico seleccionado del grupo que consiste en Co, Cr, Mo, W, Ni, Ti y sus aleaciones interpuestas entre dicha capa externa y dicho sustrato modelable litográficamente.
- 20 7. Celda electrolítica de acuerdo con la reivindicación 3, en la que dicha capa externa consiste en una película de diamante dopada con boro que contiene al menos 5000 ppm de dopado de boro.
8. Método de fabricación de una celda electrolítica que comprende las siguientes etapas:
- proporcionar un sustrato con dedos de acuerdo con un patrón predefinido mediante una técnica litográfica;
 - aplicar una capa externa de electrodo mediante una técnica de deposición física o química en fase de vapor sobre dichos dedos para obtener microelectrodos anódicos y catódicos que están intercalados mutuamente en un espacio entre electrodos inferior a 100 micrómetros y con una rugosidad superficial media Ra inferior a 0,05 μm .
- 25
9. Método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicha capa externa de electrodo comprende un material que contiene al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Pt, Pd, Ir, Ru, Rh, Nb y Ti, que comprende opcionalmente una capa intermedia de un metal seleccionado del grupo que consiste en Co, Cr, Mo, W, Ni, Ti y aleaciones aplicadas mediante una técnica de deposición física o química en fase de vapor.
- 30 10. Método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicho sustrato está cubierto con una capa de SiO_2 y dicha capa externa del electrodo se obtiene recubriendo dicho sustrato con una película de diamante dopada con boro mediante deposición química en fase vapor asistida por microondas.
- 35 11. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que dicha técnica litográfica es fotolitografía MEMS, grabado con láser MEMS o una combinación de las dos.
12. Procedimiento de fabricación de disoluciones oxidantes mixtas de composición variable que comprende la aplicación programada de corriente eléctrica directa a densidad de corriente variable por medio de un microprocesador integrado a una celda de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 40 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dichas soluciones mezcladas de oxidante contienen al menos una especie seleccionada entre ozono, radicales de oxígeno, oxígeno naciente, peróxidos, ión hipoclorito y cloro naciente.
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en el que dicha celda cuenta con un electrolito acuoso contaminado con sustancias orgánicas.
- 45 15. Dispositivo para dispensar sustancias esterilizantes, desinfectantes o detergentes, equipado con al menos una celda de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

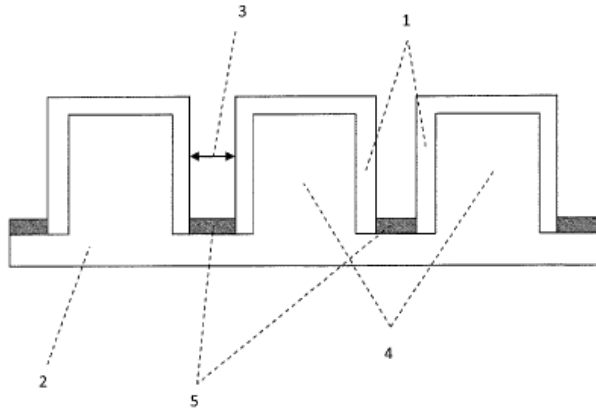


Fig. 1

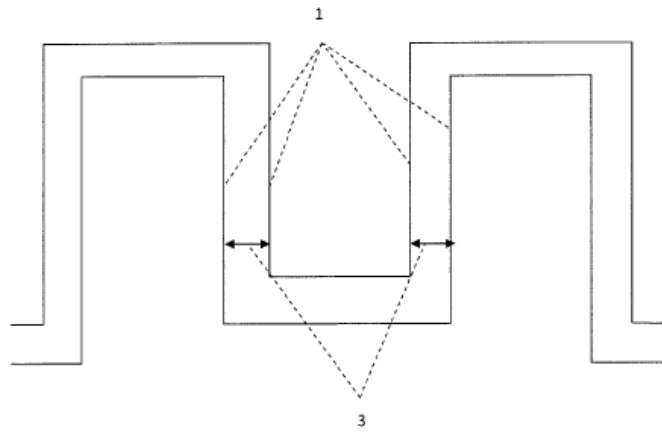


Fig. 2