



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①① Número de publicación: **2 094 685**

②① Número de solicitud: 9401259

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>: C25B 11/16

①②

PATENTE DE INVENCION

B1

②② Fecha de presentación: **09.06.94**

④③ Fecha de publicación de la solicitud: **16.01.97**

Fecha de concesión: **28.10.97**

④⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **16.12.97**

④⑤ Fecha de publicación del folleto de patente:  
**16.12.97**

⑦③ Titular/es: **Universidad de Alicante  
Ctra. de San Vicente del Raspeig, s/n  
03690 Alicante, ES**

⑦② Inventor/es: **González García, José;  
Montiel Leguey, Vicente;  
Sánchez Cano, Gaspar y  
Aldaz Riera, Antonio**

⑦④ Agente: **Ungría Goiburu, Bernardo**

⑤④ Título: **Nuevos electrodos de dióxido de plomo, procedimiento para su fabricación y sus aplicaciones.**

⑤⑦ Resumen:

Nuevos electrodos de dióxido de plomo, procedimiento para su fabricación y sus aplicaciones.

El electrodo está constituido por: un soporte de un metal válvula, una interfase a base de sales de titanio y un recubrimiento de dióxidos de plomo. El procedimiento comprende: (a) tratamiento físico con chorro de arena de la superficie del soporte de metal válvula; (b) tratamiento químico en dos fases de dicha superficie: (i) decapado con ácido oxálico y (ii) tratamiento con una disolución de sales de titanio (IV) para producir la interfase; y (c) electrodeposición de dióxido de plomo, bajo la acción de un campo de ultrasonidos, a partir de disoluciones conteniendo plomo (II).

Aplicación en electrosíntesis de productos orgánicos generación de halógenos y tratamientos de depuración de aguas residuales, entre otras.

ES 2 094 685 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

## DESCRIPCION

Nuevos electrodos de dióxido de plomo, procedimiento para su fabricación y sus aplicaciones.

### Campo técnico de la invención

La presente invención se encuadra dentro del campo técnico de los electrodos y mas concretamente de los electrodos que se emplean como ánodos en multitud de aplicaciones industriales como la síntesis electroquímica, los procesos de recuperación de metales, los tratamientos de aguas residuales; o de los electrodos que se emplean como cátodos en acumuladores de energía.

De forma mas específica, la presente invención se refiere a un nuevo electrodo de dióxido de plomo y a un procedimiento para su preparación, que presenta importantes ventajas sobre los ya existentes.

### Estado de la técnica anterior a la invención

Los electrodos de dióxido de plomo pueden utilizarse como ánodos con importantes aplicaciones industriales en la síntesis electroquímica de productos orgánicos, oxoácidos de halógenos, sus oxosales, regeneraciones de sales inorgánicas utilizadas como intermedios en oxidaciones químicas y en el desprendimiento de oxígeno y ozono en procesos de recuperación de metales o tratamiento de aguas residuales orgánicas.

Asimismo, los electrodos de dióxido de plomo pueden utilizarse como cátodos en acumuladores de energía, especialmente en las baterías plomo-ácido.

Hoy en día existen otros ánodos (DSA "Dimensionally stable anode") construidos con óxido de rutenio o titanio que presentan ciertas ventajas frente a los ánodos de dióxido de plomo pero, su alto precio, su ineficacia en la aplicación a ciertos procesos y la contaminación de metales que producen, hace que todavía esté vigente la utilización de ánodos de dióxido de plomo para ciertos procesos.

El dióxido de plomo no es un catalizador excesivamente bueno para el desprendimiento de oxígeno a partir de la oxidación de agua, pero sin embargo posee mejor conductividad que algunos metales y, siempre que posea una estructura cristalina, presenta una velocidad de corrosión pequeña, lo que, junto con su bajo precio, hacen de él el primer candidato a ser utilizado como ánodo en la recuperación de metales y como ánodos general en el tratamiento de aguas residuales.

La primera aplicación del dióxido plomo como electrodo se remonta a 1860 en el acumulador redox plomo-ácido donde actuaba como cátodo reducible. El electrodo consistía en una lámina de plomo que, sumergida en ácido sulfúrico, generaba una capa superficial de dióxido de plomo amorfo.

El principal problema de este tipo de electrodo es que el dióxido de plomo tiene una elevada capacidad de corrosión, lo que da lugar a una continua degradación de la lámina de plomo que limita considerablemente la vida de operación del electrodo.

Las soluciones inicialmente propuestas para subsanar este problema se dirigían fundamentalmente al empleo de láminas de aleaciones plomo-plata u otros elementos como el antimonio, en

lugar de la lámina de plomo utilizada en un principio. Sin embargo, esta solución eleva considerablemente el precio del electrodo y a la larga presenta problemas similares.

Por ello, los inconvenientes presentados por los electrodos de dióxido de plomo amorfo se intentaron subsanar mediante el empleo de electrodos de dióxido de plomo cristalino, obtenidos por electrodeposición de dicho dióxido de plomo sobre un soporte adecuado.

La utilización de un soporte es imprescindible debido a las malas propiedades mecánicas que posee el dióxido de plomo. Lógicamente, el soporte debe ser conductor e inerte. Es decir, debe eliminar de manera definitiva los problemas de corrosión y contaminación catódica.

Se ha ensayado una gran gama de soportes como carbón, grafito, titanio y otros metales válvula como el tántalo y el niobio (denominados así por sufrir una pasivación al recubrirse de una capa de óxido del mismo metal), aceros y polímeros con recubrimientos previos de dióxido de plomo por "electroless" (depósito del óxido sin paso de corriente). También se probaron en un primer momento otros soportes como ciertos metales (hierro, níquel y cobre) claramente inadecuados por la gran corrosión que sufren.

El empleo de carbón o grafito como soporte conlleva dos grandes inconvenientes. En primer lugar, los recubrimientos de estos materiales poseen un alto contenido en poros, difícilmente evitables que los hacen inservibles para el desprendimiento de oxígeno, en especial en disoluciones sulfúricas. Además, su resistencia mecánica no es lo suficientemente alta como para permitir el montaje de células compactas. En segundo lugar, otro inconveniente de menor importancia, es su relativamente baja conductividad eléctrica.

La opción proporcionada por los metales válvula ha sido la mas desarrollada como consecuencia de su gran versatilidad. Estos metales, frente al grafito o el carbón, presentan una resistencia mecánica similar al acero y una conductividad mayor, al tiempo que por su propia naturaleza "válvula" frenan la corrosión por la formación de una capa superficial de óxido no conductor (proceso de pasivación) que, para las condiciones de trabajo, es estable.

Sin embargo, si bien este proceso de pasivación es en ciertos aspectos ventajoso, en otros constituye uno de los principales problemas de este tipo de ánodos durante su vida de funcionamiento, siendo necesario proveerlo de una interfase de cierta naturaleza entre dicho metal-válvula y el recubrimiento de dióxido de plomo.

La naturaleza de esta interfase, cuya única misión es la de evitar dicha pasivación, que conduce a una pérdida de adherencia del recubrimiento del dióxido de plomo y a que el electrodo sufra una subida notable del potencial, es muy diversa y puede ir desde interfases de metales preciosos electrodepositados catódicamente, sus óxidos depositados térmicamente, interfases de carburo de titanio, otras sales etc.

No obstante, sigue siendo necesario mejorar estos electrodos para conseguir mejores y mas ventajosos resultados en sus múltiples aplicaciones industriales.

En esta línea, la presente invención propone un nuevo procedimiento para la obtención de electrodos de dióxido de plomo con soportes de metales válvula e interfases de sales de titanio, que superan ampliamente los existentes hasta ahora, en especial en lo que se refiere a su resistencia mecánica y a su corrosión.

#### Descripción detallada de la invención

La presente invención, tal y como indica su enunciado, se refiere a nuevos electrodos de dióxido de plomo, a un procedimiento para su fabricación y a sus aplicaciones.

Los electrodos de la presente invención se caracterizan porque comprenden:

- un soporte de un metal válvula (titanio, tántalo, o niobio de muy diversa geometría (tubo, barra, malla, lámina, etc.) pretratado superficialmente con un chorro de arena y decapado con una disolución de ácido oxálico;
- una interfase a base de sales de titanio depositada sobre la superficie del soporte; y
- un recubrimiento de dióxido de plomo electrodepositado sobre dicha interfase.

El procedimiento de la presente invención se caracteriza porque comprende las siguientes operaciones:

a) someter un soporte de un metal válvula (titanio, tántalo, o niobio de muy diversa geometría (tubo, barra, malla, lámina, etc.) a un tratamiento superficial físico de chorreado de arena;

b) someter la superficie del soporte así tratada a un procesado químico en dos fases:

(i) decapar la superficie con una disolución de ácido oxálico; y

(ii) tratar la superficie decapada con una disolución de sales de Ti (IV) para producir sobre dicha superficie una interfase constituida por sales de Ti (IV);

c) electrodepositar dióxido de plomo sobre la interfase bajo la acción de un campo de ultrasonidos y a partir de disoluciones conteniendo Pb (II).

La función del tratamiento físico de chorreado de arena es la de eliminar las capas superficiales de óxidos y escamas u otras estructuras superficiales que estén débilmente unidas a la superficie así como restos de grasa. Su acción debastadora crea en el electrodo una superficie muy erosionada lo que, unido al efecto de otros tratamientos aplicados en el procedimiento propuesto, va a mejorar en gran medida las propiedades físicas del recubrimiento de dióxido de plomo. Con el tratamiento químico siguiente utilizando ácido oxálico, en su primera fase, se decapan las películas de óxidos que no fueron eliminadas y además se eliminan las impurezas introducidas con el tratamiento físico. Las superficies que se obtienen tras este tratamiento químico, con o sin el previo tratamiento físico de chorreado de arena, son drásticamente diferentes, presentando las obtenidas tras tratamiento físico una gran rugosidad microscópica que va a influir en gran medida en la adherencia del recubrimiento posterior. Seguidamente, con la segunda fase del tratamiento químico de la superficie con disoluciones de sales de titanio (IV) se dota a la superficie de metal válvula de una interfase de compuestos de Ti(IV). La función de esta capa previa es muy importante; protege al

metal válvula de la pasivación y de los productos de reacción en caso de poros, fisuras o grietas del depósito de dióxido de plomo.

En el tratamiento final de electrodeposición de dióxido de plomo, la acción de las ondas ultrasónicas y sus efectos secundarios no lineales confieren al proceso de electrodeposición la capacidad de obtener recubrimientos con propiedades mecánicas realmente mejores que los obtenidos en baños electrolíticos con agitación convencional. Además de rebajar el sobrepotencial asociado al proceso concreto, con lo que los costes energéticos son menores, la agitación que proporciona el campo ultrasónico permite reducir el espesor de la capa de difusión lo que mejora la transferencia de materia a la superficie del soporte. Este hecho afecta positivamente en la calidad de los recubrimientos en cuanto a la disminución del contenido en "stress" (tensiones internas) del recubrimiento además de mejorar ostensiblemente la adherencia de estos recubrimientos sobre superficies tan erosionadas que por procedimientos convencionales presentarían una adherencia deficiente.

De acuerdo con lo anterior, los electrodos obtenidos por el procedimiento de la presente invención presentan una mayor resistencia mecánica así como una mayor resistencia frente a la corrosión. Este hecho permite trabajar a densidades de corriente o sobrepotenciales mas altos, además de permitir el empleo de electrodos (ánodos) de dióxido de plomo sin correr el riesgo de contaminación catódica por deposición de metales del grupo del platino durante su vida de funcionamiento.

Asimismo, el procedimiento de la presente invención conlleva costes claramente inferiores frente a la mayoría de los procedimientos existentes en la actualidad.

El electrodo de la presente invención, considerado como ánodo, presenta una buena aplicabilidad industrial en un gran número de síntesis electroquímicas de productos orgánicos, vía directa o bien vía intermedios inorgánicos. También presenta una aplicación especial en la recuperación de metales en aguas residuales y en el tratamiento de compuestos orgánicos en general presentes en dichas aguas para su degeneración y purificación del agua. Otra aplicación en base a su poder electrocatalítico es la producción de cloro y otros halógenos y derivados, por lo que también pueden utilizarse para la electrosíntesis de lejía.

#### Modos de realización de la invención

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante el siguiente Ejemplo, que no pretende ser limitativo de su alcance el cual viene definido única y exclusivamente por la Nota Reivindicatoria adjunta.

#### Ejemplo

Se sometieron a un tratamiento con chorro de arena unas láminas de titanio de 2 mm de espesor y un área de 42 cm<sup>2</sup> durante 3 minutos. Posteriormente, se hirvieron las láminas en una disolución de ácido oxálico al 15% durante una hora. Se lavaron con agua destilada y se introdujeron en una disolución saturada de ácido oxálico y 1,25M en oxalato de titanio(IV) durante 30 minutos. Seguidamente, se electrodepositó el dióxido de plomo

bajo la acción de un campo de ultrasonidos a 40 KHz, a partir de una disolución de 250 g/L de nitrato de plomo, 5 g/L de nitrato de cobre, de 5 g/L de nitrato de níquel, de 3,3 g/L de aditivo Triton y de 70 mL/L de ácido nítrico al 60%. El pH se mantuvo constante añadiendo periódicamente carbonatos de plomo y de cobre. La densidad de corriente del depósito fue de 16 mA/cm<sup>2</sup> a una temperatura de 60°C. Al final de la electrodeposición se dejó enfriar el electrodo en agua a 60°C.

Las pruebas realizadas con estos ánodos en la producción de oxígeno y ozono a altas densidades de corrientes 0,5 A/cm<sup>2</sup> durante 200 horas han presentado, en medios de 3M en ácido sulfúrico y temperaturas de 38°C, velocidades de corrosión de 3,92x10<sup>-2</sup> μg C<sup>-1</sup>. Esta velocidad de corrosión es de un orden menor que la presentada por ánodos de características similares,

además de que éstos presentaban problemas de adherencia prematuros. El voltaje de la célula se mantuvo constante durante el proceso.

El electrodo obtenido por el procedimiento anterior, al ser polarizado a 0,3 A/cm<sup>2</sup> en medio sulfúrico 2M, a temperatura de 36°C presentó una corrosión de 7,91x10<sup>-2</sup> μg C<sup>-2</sup> al cabo 200 horas. Otro electrodo en las mismas condiciones pero a lo largo de cerca de 900 horas con una temperatura que osciló entre 27 y 37°C la velocidad de corrosión fue de 1,28x10<sup>-1</sup> μg C<sup>-1</sup>.

Un electrodo obtenido con el mismo procedimiento presentó un comportamiento en la producción de cloro a partir de disoluciones de 3M NaCl a temperatura de 36°C a una densidad de corriente de 0,5 A/cm<sup>2</sup> presentaron velocidades de corrosión de 6,9x10<sup>-2</sup> μg C<sup>-1</sup> al cabo de 6 horas.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Nuevos electrodos de dióxido de plomo **caracterizados** porque comprenden:

- un soporte de un metal válvula de cualquier forma geométrica pretratado superficialmente con un chorro de arena y decapado con una disolución de ácido oxálico;

- una interfase a base de sales de titanio depositada sobre la superficie del soporte; y

- un recubrimiento de dióxido de plomo electrodepositado sobre dicha interfase.

2. Nuevos electrodos, según la reivindicación 1, **caracterizados** porque el metal válvula está seleccionado entre titanio, tántalo y niobio.

3. Nuevos electrodos, según la reivindicación 1, **caracterizados** porque el metal válvula es titanio.

4. Nuevos electrodos según la reivindicación 1, **caracterizados** porque adoptan una forma seleccionada entre tubo, barra, malla o lámina.

5. Procedimiento para la fabricación de nuevos electrodos de titanio constituidos por un soporte de metal válvula, una interfase a base de sales de titanio y un recubrimiento de dióxido de plomo, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende las siguientes operaciones:

a) someter un soporte de un metal válvula de cualquier forma geométrica a un tratamiento físico superficial de chorreado de arena;

b) someter la superficie del soporte así tratada a un procesado químico en dos fases:

(i) decapar la superficie con una disolución de ácido oxálico; y

(ii) tratar la superficie decapada con una disolución de sales de titanio (IV) para producir sobre

dicha superficie una interfase constituida por sales de titanio (IV);

c) electrodepositar dióxido de plomo sobre la interfase bajo la acción de un campo de ultrasonidos y a partir de disoluciones conteniendo plomo (II).

6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque la operación (b) (i) se lleva a cabo con una disolución de ácido oxálico al 15% a la temperatura de ebullición durante 1 hora aproximadamente.

7. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque la operación (b) (ii) se lleva a cabo con una disolución saturada de ácido oxálico conteniendo oxalato de titanio (IV) 1,25M durante 30 minutos aproximadamente.

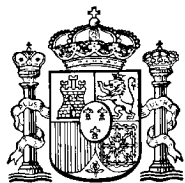
8. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque la operación (c) se lleva a cabo electrodepositando el dióxido de plomo bajo la acción de un campo de ultrasonidos a 40 KHz aproximadamente a partir de una disolución conteniendo nitrato de plomo, nitrato de cobre, nitrato de níquel, Triton y ácido nítrico, empleando una densidad de corriente de 16 mA/cm<sup>2</sup> aproximadamente a una temperatura de unos 60°C.

9. Aplicación de los nuevos electrodos definidos en la reivindicación 1 y fabricados por el procedimiento de la reivindicación 5, como ánodos para:

(a) síntesis electroquímica de productos orgánicos, por vía directa o a través de intermedios inorgánicos;

(b) los procesos de tratamiento de aguas residuales incluyendo recuperación de metales;

(c) la producción de cloro u otros halógenos o sus derivados, incluyendo la electrosíntesis de lejía.



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>: C25B 11/16

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US-4415411-A (KANAI et al.) 15.11.83 * Reivindicación 1 *	1-9
A	GB-2106139-A (THE JAPAN CARLIT CO.) 07.04.83 * Reivindicaciones *	1-9
A	GB-2103245-A (RHEINISCH-WESTFALISCHES E.) 16.02.83 * Reivindicación 1 *	1-9
A	US-3935082-A (FRITZ et al.) 27.01.76 * Reivindicaciones *	1-9

**Categoría de los documentos citados**

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

**Fecha de realización del informe**

09.12.96

**Examinador**

J. García-Cernuda Gallardo

**Página**

1/1