

AÑO 1.958

Expediente núm. _____



245810

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por 20 años, en España

a favor de RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT y

STEINKOHLLEN-ELEKTRIKITA A.G.

, de nacionalidad

alemana

domiciliado en

GERHAUSEN-HOLTEN y ESSEN (Alemani.

calle de

- - - -

núm.

por:

PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN LOS ELECTRODOS DE

CATALIZADOR DE DOBLE ESQUELETO. Prioridad alemana R.

22404 IVa, 21b fecha 23-12-1.957.-

Nº 11115

Agente Sr. de la Torre Roselló



245810

2 45810

PATENTE DE INVENCION

que por 20 años, para España y sus Posesiones, se solicita a favor de RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, de OBERHAUSEN-HOLTEN (Alemania), y de STEINKOHLLEN-ELEKTRIZITAT AKTIENGESELLSCHAFT, de ESSEN (Alemania), por : "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN LOS ELECTRODOS DE CATALIZADOR DE DOBLE ESQUELETO". - - - - -

Memoria descriptiva

Es sabido que pueden fabricarse electrodos de catalizador de doble esqueleto de gran resistencia mecánica y elevada conductibilidad metálica, térmica y eléctrica, los cuales están constituidos por un esqueleto metálicamente conductor que sirve de soporte y
5 que lleva incorporados gránulos de metal Raney (véase la Patente austríaca N° 191484). Se obtienen así por ejemplo electrodos de difusión de hidrógeno de gran actividad si se mezcla una llamada aleación de Raney y níquel finamente pulverizada, constituida por un 60% en peso de aluminio y un 40% en peso de níquel, con polvo
10 de níquel de carbonilo en una proporción aproximada de 1 : 2 partes en volumen. La mezcla recibe la forma deseada en moldes a una presión de 3000 - 7000 k/cm² y el cuerpo prensado es sinterizado durante unos 30 minutos, a 700° C., en atmósfera reductora. Después, se saca por disolución el aluminio de la aleación Raney-níquel mediante
15 te lejía de potasa concentrada. Estos electrodos de hidrógeno sumi-



nistran ya a temperatura ambiente, con muy pequeñas polarizaciones (< 50 mV), densidades de corriente de más de 200 mA/cm².

20 El objeto de la invención está constituido por un electrodo de catalizador de doble esqueleto cuyos gránulos de esqueleto son de Raney-plata o contienen Raney-plata.

25 Se ha comprobado que un electrodo de catalizador de doble esqueleto, que es empleado preferiblemente como electrodo de difusión de gas en cadenas de combustible, en electrolizadores y en baterías secundarias, y que consiste en un esqueleto de soporte electrónicamente conductor que sirve de soporte y que lleva incorporados gránulos de Raney-plata o que contienen Raney-plata en una proporción del 1 - 80% en peso de Raney-plata frente a un 99-20% en peso de material del esqueleto de soporte, revela una gran actividad catalítica, es mecánicamente resistente y resulta de gran duración.

30 Un tal electrodo es particularmente indicado como electrodo de difusión del gas para el gas oxidante en elementos de combustible para la producción directa de energía eléctrica con gases y líquidos provistos de elementos combustibles por una parte, y oxígeno y respectivamente aire y/o un halógeno, por otra. Además, puede utilizarse ventajosamente como electrodo separador de oxígeno en los recipientes de descomposición electrolítica del agua, así como ánodo en las baterías secundarias, por ejemplo en los acumuladores de plata y cinc.

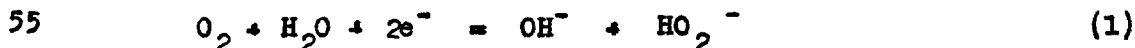
40 Su excelente aptitud como electrodo de difusión de gas para el gas oxidante en las cadenas de combustible se basa en que en su tensión de equilibrio en solución alcalina no se aparta, al trabajar con oxígeno, sino en 0,1 voltios del potencial reversible de oxígeno y, gracias a su elevada actividad catalítica, consigue suministrar densidades de corriente de más de 500 mA/cm² con una polaridad de sólo 0,3 voltios. Por tanto, supera con mucho los electrodos de difusión de oxígeno hasta aquí conocidos, tales como por ejemplo se emplean en los elementos de aire y oxígeno, constituidos esencialmente por cuerpos porosos de carbón a los cuales se añaden a menudo catalizadores para mejorar su eficacia electroquímica.

50 El inconveniente de estos conocidos electrodos de oxígeno consiste en su gran apartamiento del potencial reversible de oxígeno. La razón de ello es que la reducción electroquímica de la molé-



2 45810 501

cula de oxígeno se verifica, en lugar de hacia el 00^{--} , solamente hasta el O_2^{--} , de acuerdo con la ecuación



$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{O_2}}{C_{OH^-} \cdot C_{HO_2^-}}$$

La reducción siguiente del peróxido no se verifica sino muy lentamente en el electrodo de oxígeno constituido por carbón, de modo que en el electrólito viene a formarse una concentración de H_2O_2 relativamente considerable que, de acuerdo con la ecuación (1), conduce a un mal potencial del electrodo.

60 Esto vale por ejemplo para un electrodo de carbón de K. Kor-
desch y A. Marko (Osterr. Chemiker Zt. 52 125, 1951) que contie-
ne espinelas de los elementos de paso, que a temperatura ambiente
65 y en solución alcalina puede suministrar como electrodo de oxígeno
una densidad máxima de corriente de 30 mA/cm², siendo la polariza-
ción, referida al potencial del electrodo sin carga, de más de 0,5
voltios. La tensión de equilibrio misma es de unos 0,3 voltios más
negativa que el potencial reversible del electrodo de oxígeno, lo
70 cual repercute desfavorablemente sobre el grado de rendimiento de
los elementos provistos de tales electrodos.

Se conocen además electrodos de oxígeno constituidos por pla-
cas de grafito como soporte, sobre las cuales se rocían suspensio-
nes de carbón activo en soluciones de goma, que eventualmente con-
75 tienen CoO o plata en polvo. Véase R.R. Witherspoon, Herman Urbach,
E. Yeager y F. Hovorka (Naval Research Technical Report, N° 4, 1954).

Los electrodos de difusión de oxígeno a base de carbón, fabri-
cados por el llamado "Proceso Braunschweig" (véase Patente de la
Alemania Occidental 957 491) pueden ser sometidos a temperatura am-
80 biente a una carga de densidad de corriente de hasta 400 mA/cm².
Especialmente en caso de pequeñas cargas, revelan también apartamien-
tos del potencial reversible de oxígeno.

F.T. Bacon (Patente británica 667 298) creó electrodos metáli-
cos de difusión para oxígeno, que pueden ser empleados en elementos
85 de gas detonante con 6 n-KOH a temperaturas superiores a 200° C. y
a una presión de 41 atmósferas. Aun cuando los elementos que traba-
jan con estos electrodos pueden ser cargados en servicio continuo

2 4 5 8 1 0



90 com 240 mA/cm², sin embargo, en tales condiciones, son destruidos rápidamente por corrosión. A temperaturas inferiores a 100°, los electrodos de Bacon no son ya productivos.

95 El esqueleto de soporte electrónicamente conductor puede ser de un metal resistente a las lejías o a los ácidos, por ejemplo plata, níquel etc. y/o de una aleación resistente a las lejías y a los ácidos de dos o más componentes, por ejemplo de un acero y/o un semiconductor electrónicamente conductor resistente a las lejías o a los ácidos de una conductibilidad eléctrica superior a $\sigma = 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, preferiblemente carbón o grafito. Es para ello particularmente adecuado el carbono grafitado. La conductibilidad electrónica
100 anteriormente mencionada impide que se produzca una gran caída de tensión en la resistencia a la propagación eléctrica del esqueleto de soporte al ser sometido a carga el electrodo en servicio.

105 Puede decirse de manera muy general que como material para el esqueleto de soporte puede utilizarse cualquier polvo de cuerpo sólido que satisface las condiciones anteriormente mencionadas y que forma una mezcla susceptible de sinterización con la aleación Raney-plata.

110 La aleación Raney puede ser variada de muchas maneras porque como elemento acompañante de la plata en la aleación pueden prácticamente emplearse todos los metales menos nobles que la plata y que pueden ser extraídos por disolución, de manera general, con ácidos o lejías más o menos concentrados. Sin embargo, se elegirán convenientemente aquellos metales que en la serie de tensiones electroquímicas ocupan una posición mucho más negativa que la plata y que por tanto
115 pueden ser extraídos por disolución ya con soluciones alcalinas. Son de mencionar aquí los metales alcalinos y alcalino-térreos y los metales de los correspondientes grupos secundarios, y especialmente el aluminio, el magnesio y el cinc. Pero también el cobre puede ser sacado por disolución de sus aleaciones con la plata en solución fuertemente
120 alcalina si se vela por que el potencial eléctrico de la aleación y respectivamente del electrodo sea, en la activación, de 100 a 2000 mV más positivo que el potencial reversible de hidrógeno, a presión atmosférica y en la misma solución. La aleación Raney tiene que ser tan quebradiza que pueda ser desmenuzada mecánicamente. Para
125 la fabricación del electrodo se emplea convenientemente aleación Ra-



2 4 5 8 1 0

165 0 - 10% en peso de manganeso y/o 0 - 5% en peso de cromo y/o 0 - 5%
en peso de molibdeno, referido a la proporción de plata. Tales sus-
tituciones mejoran la tensión de equilibrio del electrodo de esque-
leto doble de plata, que funciona con oxígeno, hasta 40 mV, de modo
que el apartamiento del potencial de oxígeno reversible no es ya
más que de 100 mV. Pero no solo la tensión de equilibrio, sino tam-
bién la tensión en los bornes para una determinada carga resulta
170 aumentada por la sustitución de la plata por tales metales de tran-
sición.

175 Para la fabricación del electrodo según la invención se mezclan
íntimamente 1 - 80 partes en peso de una aleación Raney-plata en
polvo con 99 - 20 partes en peso de un cuerpo sólido electrónica-
mente conductor en polvo. La mezcla es prensada, recibiendo la for-
ma de electrodo deseada, a una presión de 1000 - 7000 k/cm², y sin-
terizada a temperaturas de 400 - 800° C.

180 La estructura de catalizador de doble esqueleto del electrodo
resulta de un tratamiento del cuerpo sinterizado con lejías o
ácidos por los cuales es inatacable la plata. Los elementos solu-
bles de la aleación que acompañan la plata en la aleación Raney-
plata son extraídos por disolución, obteniéndose así el esqueleto
de Raney-plata en las paredes porosas del cuerpo sinterizado. El
cuerpo sinterizado conserva su forma exterior gracias a la resis-
tencia mecánica del esqueleto de soporte. Este esqueleto de sopor-
te se ha formado durante el prensado y la sinterización del cuerpo
185 sólido en polvo electrónicamente conductor.

190 Como ya se ha dicho, el campo de aplicación del nuevo electro-
do de doble esqueleto de plata no se limita a los elementos de
combustible, sino que estos electrodos pueden ser empleados con
éxito también en aparatos de electrólisis, especialmente de presión,
para descomponer el agua como electrodos de separación de oxígeno.
La sobretensión de oxígeno en los electrodos según la invención es,
en el campo de las densidades de corriente técnicamente empleadas,
inferior en varios 100 mA a la de las placas de acero hasta aquí
195 corrientes y permite por tanto considerables ahorros de energía.

200 Otra posibilidad de aplicación es la de ánodo en acumuladores
de plata y cinc. En sí, el empleo de ánodos de plata sinterizados
es ya conocido en los acumuladores mencionados, que se distinguen
por una baja capacidad específica. Sin embargo, el electrodo de
doble esqueleto de plata según la invención ofrece aquí una serie
de nuevas ventajas porque los gránulos incorporados del esqueleto



2 45810

205 doble de Raney y plata tienen una superficie específica particularmente grande. Cediendo la estabilidad mecánica del electrodo a un esqueleto de soporte de un metal barato, preferiblemente níquel, según la invención, se puede reducir a un minimum la proporción de la plata en el peso total, con una muy baja resistencia eléctrica de propagación del electrodo.

210 Para una mejor comprensión de la invención tienen que servir algunos ejemplos de fabricación de electrodos de doble esqueleto de plata así como un gráfico.

Ejemplo 1

215 Se fundió a 900° C en un crisol de carbón, con una fundición protectora de C_2Cl_2 , una aleación de Raney y plata constituida por un 65% en peso de plata y un 35% en peso de aluminio. El régulo de fundición fué molido luego en un molino de bolas a polvo de un tamaño de gránulos de menos de 75 μ . Por procedimiento neumático se separó entonces la parte cuyo tamaño de gránulos estaba comprendida entre 5 μ y 8 μ y se mezcló en un tambor de mezcla con níquel
220 de carbonilo en polvo en una proporción de 1 : 1,5 partes en peso. Esta mezcla de polvos fué solidificada luego en electrodos en forma de placa.

225 Este electrodo fué tratado a 90° C con 6 n-KOH, con lo cual el aluminio fué extraído por disolución del electrodo y éste recibió su estructura de doble esqueleto de gran superficie. A una presión de oxígeno de 3,5 atmósferas se obtuvo en 5 n-KOH, a 40° C, la línea característica de polarización de corriente representada en la Fig. 1. La polarización fué medida con un electrodo de protocloruro de mercurio saturado no sometido a carga. Como contra-
230 electrodo sirvió un electrodo de hidrógeno.

Ejemplo 2

235 En este ejemplo se eligieron las mismas condiciones de fabricación del Ejemplo 1, pero se empleó una aleación Raney de la siguiente composición : 64% en peso de plata, 1% en peso de manganeso y 35% en peso de aluminio. Esta aleación Raney era mucho más frágil, debido a la adición de manganeso, que la aleación Raney empleada en el Ejemplo 1. Desde el punto de vista electroquímico reveló, al trabajar con oxígeno de una presión de 3,5 atmósferas, una mejora del potencial y una mejora de la línea característica. Véase la curva 2 de la Fig. 1.
240

Ejemplo 3

- En las condiciones indicadas en el Ejemplo 1 se fundió una



2 45810

y cobre con un 10 - 80% en peso de plata.

325

11). Perfeccionamientos introducidos en los electrodos de catalizador según las anteriores reivindicaciones, caracterizados por el hecho de que la actividad catalítica es mejorada con adiciones a la aleación Raney de 0 - 10% en peso de manganeso y/o 0 - 5% en peso de cromo y/o 0 - 5% en peso de molibdeno, referido a la proporción de plata de la aleación Raney.

330

12). Perfeccionamientos introducidos en los electrodos de catalizador de doble esqueleto según las reivindicaciones 1) a 11), caracterizados por el hecho de que el cuerpo sólido electrónicamente conductor que sirve de armadura de soporte y rodea la aleación Raney es de manera conocida finamente pulverizado, eventualmente cribado y/o tamizado por procedimiento neumático, mezclado, prensado a una elevada presión de convenientemente 1000 - 7000 k/cm², a continuación sinterizado a temperaturas de 400 - 800° C y por fin tratado de manera conocida con lejías o ácidos.

335

340

13). Perfeccionamientos introducidos en los electrodos de catalizador de doble esqueleto según las reivindicaciones 1) a 12), caracterizados por el hecho de que la operación de disolución de los elementos solubles de la aleación Raney tiene lugar potencioestáticamente, según el procedimiento de la activación controlada, con un potencial eléctrico del electrodo en la solución de activación de +100 - +2000 mV contra el potencial de hidrógeno reversible a presión atmosférica en la misma solución.

345

14). "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN LOS ELECTRODOS DE CATALIZADOR DE DOBLE ESQUELETO". - - - - -

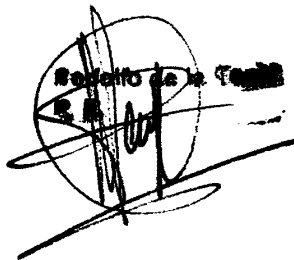
Consta la presente Memoria descriptiva de diez hojas numeradas y mecanografiadas en una sola cara, a las que se adjunta un plano para su mejor comprensión.

Madrid, 5 DIC. 1958.

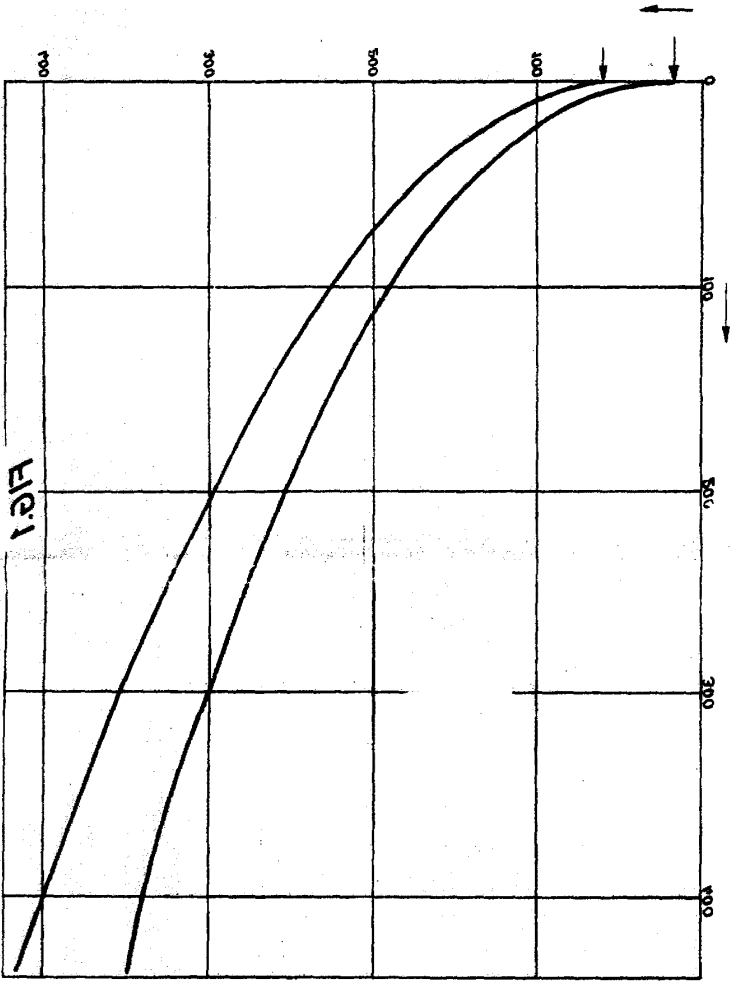
RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT STEINKOHLLEN-ELEKTRIZITAT
AKTIENGESELLSCHAFT

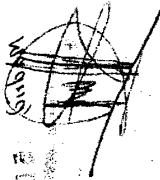
P.P.

P.P.



S 2810




 Erzeugnis:
 201