

1 La presente invención se refiere a un método para
preparar ánodos activos para procedimientos electroquími-
cos, particularmente para manufactura electroquímica de
5 hidrógeno. Primero se da al ánodo un revestimiento de ní-
quel galvánico, tras lo cual se activa anódicamente en un
baño que contiene un componente que libera azufre. El án-
odo se limpia usualmente antes de ser revestido, y también
se le da un tratamiento previo para obtener buena adheren-
cia del revestimiento de níquel.

10 Se conocen en la técnica varios métodos para prepa-
rar electrodos activos. La patente japonesa n.º 6021, de
1953, describe un método de activación galvánica en un ba-
ño que contiene 40 g/l de tiocianato amónico. La superfi-
cie de electrodo polarizada catódicamente se sulfura duran-
15 te la activación, y la superficie de electrodo polarizada
anódicamente se nitra y sulfura. Según la patente, la apli-
cación de electrodos así activos como ánodos para electro-
lisis del agua reduce la tensión de la cuba en 0,03 V, en
comparación con los ánodos de níquel sin activar. Dicha pa-
20 tente no da información sobre el contenido de nitrógeno y
azufre en la superficie de electrodo, ni se menciona el
tratamiento de los electrodos antes de la activación.

25 El tratamiento de electrodos antes de revestimien-
to se puede efectuar de varias maneras. La solicitud de pa-
tente alemana, abierta a inspección pública, n.º 2.620.589
sugiere el chorro de arena y ataque químico para eliminar
películas de óxido, para obtener una superficie rugosa. El
ataque químico se debe efectuar preferiblemente en una so-
lución de ácido oxálico al 10%, durante al menos 3 horas,
30 tras lo cual los electrodos se deben sumergir en agua des-

1 gasificada. La elección de agentes de ataque químico no es
-crítica, y entre varios posibles agentes de ataque químico
mencionados están las soluciones de ácido fluorhídrico/áci-
do nítrico. No se especifican condiciones especiales duran-
5 te el ataque químico.

Además, por la solicitud de patente noruega nº
770616, del presente solicitante, se conoce el tratar pre-
viamente cátodos por ataque químico en ácido nítrico al
10 10-25%, durante 5-10 minutos, a 35-45°C.

15 El consumo de energía es un factor esencial de cos-
te en los procedimientos electrolíticos. Esto es propor-
cional a la tensión de trabajo, que entre otras cosas com-
prende sobretensión en los electrodos. En la electrolisis
de agua, las sobretensiones de hidrógeno y oxígeno, res-
pectivamente en el cátodo y el ánodo, constituyen aproxi-
madamente 35% de la tensión de trabajo cuando los electro-
dos están desactivados. La sobretensión se puede reducir
aplicando electrodos activados. La reducción de la tensión
de trabajo de tal cuba, por ejemplo en 0,2 V, corresponde
20 a un ahorro de energía de aproximadamente 10%.

El objeto de investigación y ensayos que conduje-
ron al método según la presente invención era preparar un
ánodo con baja sobretensión. Otro objeto era dar a los
ánodos un revestimiento que es activo durante un periodo
25 más largo que los revestimientos antes usados, y que se ad-
hiere mejor al material de base y tiene mejores propiedades
mecánicas que los revestimientos conocidos.

30 En base a experiencia con revestimientos que con-
tienen azufre sobre cátodos, e indicaciones de la biblio-

070378

1 grafía que reivindican que los ánodos con un revestimiento
que contenga azufre pueden tener baja sobretensión, se hi-
zo un intento de activar ánodos por revestimiento galvánico,
en un baño que contiene un componente que libera azufre.

5 Entre los componentes que liberan azufre que se
aplicaron durante los ensayos con revestimiento catódico
en baños galvánicos, están el ácido tiocianico y sus sales,
tiosulfato y tiourea. Durante estos ensayos se consiguió
10 una cierta disminución de la sobretensión cuando los elec-
trodos así preparados se aplicaron como ánodos durante la
electrolisis de agua. Sin embargo, la actividad disminuyó
tras un período bastante corto.

15 La reducción de la sobretensión de oxígeno que, se-
gún la patente japonesa, se obtuvo usando electrodos acti-
vados anódicamente, es bastante modesta. Se ha ensayado la
activación anódica en electrolito que contiene tiourea, pe-
ro esta activación no ha dado ninguna reducción sustancial
de la sobretensión de oxígeno.

20 Contrariamente a las anteriores experiencias, se
halló, sorprendentemente, que el tratamiento anódico en un
baño que contiene tiosulfato permitió la preparación de
ánodos activos que dieron una reducción sustancial y dura-
dera de la sobretensión de oxígeno, en la electrolisis de
agua. Más ensayos probaron que no solo es importante el com-
25 ponente que libera azufre, sino que también otros paráme-
tros durante la activación se han de mantener dentro de
ciertos límites.

30 La activación de ánodos según la presente invención
se efectuó como se indica en las reivindicaciones de paten-
te.

1 Para estudiar la importancia de los diferentes pa-
 5 rámetros para la sobretensión de oxígeno del ánodo se efec-
 tuaron algunos ensayos preliminares. La sobretensión de oxí-
 geno se midió en una cuba de descomposición de agua, con so-
 lución de hidróxido potásico al 25% como electrolito; la
 temperatura aplicada era 80°C, y la densidad de corriente
 anódica era 10 A/dm². Se usaron como referencia ánodos de
 níquel sin activar.

10 Además del componente que libera azufre, tiosulfa-
 to, el baño de activación contenía sulfato de níquel hidra-
 tado (NiSO₄·7H₂O), y se usó solución de acetato como tam-
 pón, pero se pueden usar otros tampones adecuados para el
 intervalo real de pH.

15 Respecto a la concentración de tiosulfato en el ba-
 ño galvánico, los ensayos mostraron que el mejor revesti-
 miento se obtenía con una concentración de tiosulfato só-
 dico de 10-200 g/l. Los ánodos preparados por estos ensa-
 yos tenían, como se muestra en la tabla, sobretensiones de
 oxígeno de 248-263 mV.

20

Tabla

Tiosulfato, g/l	Sobretensión de O ₂ en mV	
	Al poner en marcha	Tras 200 días
10	210	260
20	218	248
30	246	258
40	223	255
100	235	255
200	244	263

25

30 Durante otros ensayos, la concentración de sulfato
 de níquel hidratado se varió entre 10 y 300 g/l. Se obtu-

1 vieron ánodos activos dentro de la totalidad de este intervalo de concentración.

5 En otros ensayos, el pH, la temperatura del baño y la densidad de corriente se variaron mientras se mantenían constantes las otras condiciones. Estos ensayos muestran que se podían obtener ánodos con buena actividad cuando el pH estaba entre 4,5-6, la temperatura del baño entre 30-50 °C y la densidad de corriente entre 0,2-1 A/dm² durante la activación.

10 Los siguientes ejemplos muestran como se pueden activar los ánodos según la invención.

Ejemplo 1

15 Después de posible desengrasado y aplicación de chorro de arena, las placas de ánodo se trataron anódicamente en H₂SO₄ al 70%, y luego se atacaron químicamente en HCl. Luego se dió a los ánodos un revestimiento de níquel galvánico de 5 g/dm², antes de la activación real.

La activación de los ánodos se efectuó en un baño galvánico con la siguiente composición:

20	NiSO ₄ ·7H ₂ O	20 g/l
	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	30 g/l
	CH ₃ COOH	4 g/l
	NaOH	2,5 g/l
	pH del baño	5,5
25	Temperatura	40°C
	Densidad de corriente anódica	0,3 A/dm ²
	Duración de la electrolisis	5 horas

30 El baño se agitó soplando aire a través de él. Durante el tratamiento el peso del ánodo disminuyó de forma

1 correspondiente a $1,5 \text{ g/dm}^2$, a medida que el níquel se disolvía mientras el azufre se captaba en el revestimiento de níquel restante. Tras activación, el revestimiento del ánodo contenía 74% de níquel y 26% de azufre.

5 Los ánodos preparados como se indica en este ejemplo se usaron como ánodos en una cuba de descomposición de agua, con solución de hidróxido potásico al 25% como electrolito. La temperatura de trabajo era 80°C y la densidad de corriente era 10 A/dm^2 . Durante trabajo continuo de 10 4 meses, la sobretensión de oxígeno se midió a 240-260 mV.

Ejemplo 2

Se dió a los ánodos un tratamiento previo como se indica en el Ejemplo 1, y la activación se efectuó en el baño galvánico con la siguiente composición:

15	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50 g/l
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10 g/l
	CH_3COOH	4 g/l
	NaOH	2 g/l
	pH del baño	5,0
20	Temperatura	45°C
	Densidad de corriente anódica	$0,5 \text{ A/dm}^2$
	Duración de la electrolisis	5 horas

25 Durante el tratamiento el peso de los ánodos disminuyó de forma correspondiente a 2 g/dm^2 . Tras activación, el revestimiento del ánodo contenía 76% de níquel y 24% de azufre. Por aplicación de ánodos así preparados, en una cuba de descomposición de agua, como se indica en el Ejemplo 1, la sobretensión de oxígeno se midió a 250 mV.

30 Unos ánodos preparados según la presente invención

1 han sido aplicados, entre otras cosas, a cubas para elec-
trolisis técnica de agua, durante varios años. Han demostra-
do conservar su actividad durante ese tiempo. Los revesti-
5 mientos de los ánodos también han demostrado tener mejores
propiedades mecánicas que, por ejemplo, los electrodos acti-
vados anódicamente tratados en baño galvánico con tiociana-
to amónico.

La sobretensión de oxígeno de los ánodos preparados
según la invención es 100-150 mV más baja que la experimen-
10 tada con ánodos de níquel sin activar.

Otra ventaja derivada de la presente invención es
que el coste de activación es relativamente bajo, y que la
activación se puede efectuar bajo condiciones fácilmente
ajustables y de confianza.

15

20

25

30

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España; por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Métodos para preparar ánodos activos para aplicación en procedimientos electroquímicos, particularmente electrolisis de agua, y donde se da a los ánodos, tras limpieza y tratamiento previos, un revestimiento de níquel galvánico antes de ser activados anódicamente en un baño galvánico que contiene un componente que libera azufre, caracterizado porque los ánodos se activan en un baño galvánico que contiene 10-300 g/l de sulfato de níquel hidratado, y tiosulfato en cantidad correspondiente a 10-200 g/l de tiosulfato sódico, y donde el pH se mantiene entre 4,5-6, la temperatura a 30-50°C, mientras la activación se efectúa durante la aplicación de una densidad de corriente anódica de 0,2-1 A/dm² durante 3-5 horas.

15

20

25

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la activación del ánodo se efectúa en un baño con 10-60 g/l de sulfato de níquel hidratado, y tiosulfato en cantidad correspondiente a 10-40 g/l de tiosulfato sódico, y donde el pH se mantiene a 5-5,5, la temperatura a 40-45°C, y la activación se efectúa aplicando una densidad de corriente anódica de 0,3-0,5 A/dm² durante 4-5 horas.

30

070378

1

3ª.- Método para preparar ánodos activos para aplicación en procedimientos electroquímicos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

5

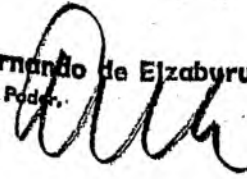
Esta Memoria consta de NUEVE hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15. MAR 1978

P.A.

10

Fernando de Elzaburu
Por Poder.



15

20

25

30

070378

VAL