

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES	21	NUMERO	20 AT
	21		
	22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

23	PRIORIDADES:	22	FECHA	23	PAIS
	31	NUMERO			
		8663/78	4-3-78		Gran Bretaña
		30415/78	19-7-78		" "
		35770/78	6-9-78		" "

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			H01M 6/04; 4/52		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"UNA PILA ELECTROQUIMICA"

71	SOLICITANTE (S)	(GTS/58/SFD/SK Case GRD 4541/4607/4660)
	THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Britannic House, Moor Lane, Londres, EC2Y 9BU, Inglaterra

72	INVENTOR(ES)
	DAVID EMMERSON BROWN y MAHMOOD NOURALDIN MAHMOOD

73	TITULAR (ES)

7	REPRESENTANTE	(P.-71.348)
	DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

MCS/.

La presente invención se refiere a un método de estabilización de la actividad de electrodos recubiertos con electrocatalizadores de óxido mixto durante el uso en células o pilas electroquímicas.

5 Una célula electroquímica es un dispositivo que posee como componentes básicos por lo menos un ánodo y un cátodo y un electrólito. La célula puede usar energía eléctrica para llevar a cabo una reacción química tal como la oxidación o reducción de un compuesto químico como
10 en una célula electrolítica. Alternativamente, puede convertir energía química intrínseca en un combustible convencional, en energía eléctrica de corriente continua de bajo voltaje como en una célula de combustible. Los electrodos, en particular el cátodo, en una célula tal pueden ser de material relativamente poco costoso tal como hie-
15 rro macizo. No obstante, los electrodos de tal material tienden a dar como resultado una actividad muy baja. Estos problemas pueden superarse en cierto grado usando electrodos activados con metales preciosos tales como el platino. En tales casos estos metales preciosos se usan
20 como recubrimientos catalíticos sobre la superficie de un núcleo de electrodo de material barato. Tales recubrimientos catalíticos son denominados electrocatalizadores. No obstante, el uso de metales preciosos de este modo da
25 como resultado electrodos de alto coste.

Los problemas anteriores son particularmente agudos en células electroquímicas que poseen un electrodo de hidrógeno. Tales células electroquímicas se usan para
30 varios fines, por ejemplo, la electrólisis de agua para producir hidrógeno y oxígeno, en células de cloro en la

que se electroliza una solución acuosa de sal y en células de combustible que generen energía mediante la oxidación del combustible. De estos procesos, la electrólisis de agua se usa a escala industrial para producir hidrógeno de alta pureza.

En el caso de la producción de hidrógeno y oxígeno mediante la electrólisis de agua, se descompone agua en sus elementos cuando se hace pasar una corriente, por ejemplo una corriente continua, entre un par de electrodos sumergidos en un electrólito adecuado. Con objeto de obtener los gases desprendidos en estado puro y seguro, se coloca una membrana permeable a los iones o diafragmas entre los electrodos para evitar que los gases se mezclen. Los elementos básicos de esta célula son, por tanto, dos electrodos, un diafragma y un electrólito adecuado que es normalmente un electrólito alcalino tal como una solución acuosa de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio debido a su corrosividad relativamente baja.

En este caso, el voltaje, V , aplicado a través de los electrodos puede ser dividido entre tres componentes, el voltaje de descomposición del agua, E_d , el sobrevoltaje en los electrodos, E_o , y la pérdida óhmica en el espacio existente entre los electrodos que es el producto de la corriente de la célula, I , por la resistencia eléctrica (incluyendo la resistencia de la membrana) de este espacio, R .

$$\text{Así pues } V = E_d + E_o + IR.$$

A 25°C y a una presión de una atmósfera, el voltaje de descomposición reversible del agua es de 1,23

voltios. No obstante, en la práctica las células funcionan a voltajes de 1,8 a 2,2 voltios, como resultado, entre otras cosas de la sobretensión de activación.

5 La sobretensión de activación resulta de la lentitud de las reacciones en la superficie de los electrodos y varía con el metal del electrodo y su estado superficial. Puede ser reducida operando a temperaturas elevadas y/o usando electrocatalizadores mejorados, pero aumenta con la densidad de corriente de la reacción del electrodo. El uso de cátodos que contienen electrocatalizadores de metales preciosos tales como el platino, por ejemplo, consiguen una reducción en la sobretensión de activación. No obstante, la ventaja técnica que puede obtenerse mediante el uso de tales electrocatalizadores de metales preciosos es substancialmente neutralizada por el coste. El uso de óxido mixto de cobalto/molibdeno como electrocatalizador ha sido sugerido también. Un electrodo tal, fabricado pintando una tela metálica de níquel con un electrocatalizador de óxido mixto de cobalto/molibdeno y politetrafluoroetileno (PTFE) seguido por curado bajo hidrógeno a una temperatura de 300°C o inferior, durante 2 horas, tenía inicialmente un potencial de electrodo, frente a un electrodo de hidrógeno dinámico (EHD), de 142 mV a una densidad de corriente de 1000 mA/cm² y 70°C. La actividad de este electrodo disminuyó substancialmente cuando se dejó sumergido en solución en circuito abierto. El potencial del electrodo ascendió a 260 mV frente al EHD como referencia, a la misma densidad de corriente y temperatura. Esta pérdida de actividad y eficacia ha impedido hasta la fecha usar óxido mixto de cobal

10

15

20

25

30

to/molibdeno como alternativa a electrocatalizadores de metales preciosos.

Problemas similares de pérdida de actividad y estabilidad se encuentran también con ánodos cuando se recubren con electrocatalizadores de óxido mixto.

Se ha encontrado ahora que la pérdida de actividad de estos electrocatalizadores alternativos puede ser substancialmente superada estabilizando los electrodos que contienen estos electrocatalizadores mediante la incorporación de un aditivo al electrólito.

Por consiguiente la presente invención es una célula electroquímica con un electrodo que tiene depositado sobre él un electrocatalizador que es un óxido mixto de níquel-molibdeno, níquel-wolframio, cobalto-molibdeno o cobalto-wolframio y que contiene un electrólito alcalino acuoso que comprende una solución acuosa de un compuesto de molibdeno, vanadio o wolframio.

La solución acuosa alcalina en el electrólito contiene adecuadamente un hidróxido de metal alcalino en solución, preferiblemente hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. En electrólisis de agua se prefieren soluciones acuosas de hidróxido de potasio debido a que tienen una mayor conductividad que las de otros hidróxidos.

El compuesto de molibdeno, vanadio o tungsteno se añade adecuadamente al electrólito en forma de un óxido. La composición química de los óxidos de molibdeno, vanadio o wolframio en solución es incierta y se supone que existen al estado de iones molibdato, vanadato o wolframato respectivamente. Así pues, el ion molibdato, vanadato o wolframato puede ser introducido en la solución

5
10
electrolítica disolviendo un compuesto de molibdeno, vanadio o wolframio, por ejemplo trióxido de molibdeno, pentóxido de vanadio, trióxido de wolframio, molibdato de sodio, vanadato de sodio, wolframato de sodio, molibdato de potasio, vanadato de potasio, wolframato de potasio o molibdato amónico, vanadato amónico o wolframato amónico en solución acuosa. La concentración del compuesto de molibdeno, vanadio o wolframio en la solución electrolítica está comprendida adecuadamente entre 0,005 y 5 gramos por 100 ml del electrólito, y lo más preferible entre 0,1 y 1 gramo por 100 ml, calculado como el trióxido para el molibdeno y el wolframio y como el pentóxido para el vanadio.

15
Una de las ventajas principales de usar un electrólito que contiene un compuesto de molibdeno, vanadio o wolframio, es que estabiliza electrodos recubiertos con electrocatalizadores de óxido mixto.

20
25
Los electrodos recubiertos con los electrocatalizadores de óxido mixto y usados en la presente invención se preparan preferiblemente recubriendo alternativamente un núcleo de electrodo con un compuesto de níquel o cobalto, y con un compuesto de molibdeno o wolframio, siendo capaces dichos compuestos de descomposición térmica a los óxidos correspondientes, calentando el núcleo recubierto a temperatura elevada para formar una capa de los óxidos mixtos sobre el núcleo y, finalmente, curando el núcleo con la capa de óxido mixto sobre ella, en una atmósfera reductora, a una temperatura comprendida entre 350°C y 600°C.

30
El material de núcleo sobre el cual se lleva a

cabo el recubrimiento puede ser de un material relativamente barato tal como níquel o hierro macizo. El material puede estar en forma de alambre, tubo, barra, lámina plana o curvada, o tela metálica. Una tela metálica de níquel es preferida.

En el método preferido de depositar el electrocatalizador de óxido mixto, el compuesto de níquel o cobalto es adecuadamente un nitrato y el compuesto de molibdeno o wolframio es adecuadamente un molibdato o wolfrato, preferiblemente paramolibdato amónico o wolfrato amónico.

El recubrimiento puede ser aplicado sobre el núcleo sumergiendo el núcleo en una solución del compuesto o rociando una solución del compuesto sobre el núcleo. La inmersión puede ser llevado a cabo en las soluciones respectivas de los compuestos en cualquier orden y se efectúa preferiblemente varias veces. Después de esto el núcleo recubierto se calienta para descomponer los compuestos en los correspondientes óxidos. El calentamiento se efectúa preferiblemente a una temperatura comprendida entre 400 y 1200°C, preferiblemente entre 700 y 900°C. Esta operación puede ser repetida varias veces hasta que el núcleo está completamente recubierto por una capa de los óxidos mixtos.

El núcleo del electrodo recubierto con una capa de los óxidos mixtos de este modo se cura entonces en un horno en una atmósfera reductora a una temperatura comprendida entre 350°C y 600°C, preferiblemente entre 450°C y 600°C. La atmósfera reductora es preferiblemente hidrógeno puro y la reducción se efectúa adecuadamente

a presión atmosférica.

Después de llevar a cabo la serie anterior de etapas el núcleo del electrodo tiene una carga electrocatalítica de 10 mg/cm^2 por lo menos, preferiblemente entre 10 y 100 mg/cm^2 , y lo más preferible entre 40 y 100 mg/cm^2 . La carga es la diferencia entre el peso del núcleo del electrodo antes de la deposición de los óxidos y su peso después de la deposición, seguido de curado en una atmósfera reductora.

Los electrocatalizadores de óxido mixto usados en la presente invención pueden contener además de los óxidos metálicos, una proporción menor de una aleación de los metales que forman óxido, lo que puede ser debido a la reducción de los óxidos durante la etapa de curado. Los electrodos recubiertos con tales electrocatalizadores pueden ser instalados como cátodos o ánodos en células electroquímicas según la presente invención sin pérdida substancial de actividad del electrodo si se deja sumergido en un circuito abierto durante periodos en que no se opera. La estabilización de actividad así conseguida permite usar electrocatalizadores más baratos en lugar de los electrocatalizadores de tipo del platino, más costosos, en especial en electrolizadores comerciales de agua y células de cloro, y mejora significativamente con ello la eficacia económica de estas células.

La invención se ilustra adicionalmente con referencia a los ejemplos siguientes.

Todas las medidas electroquímicas de los Ejemplos siguientes fueron llevadas a cabo como sigue, a menos que se indique de otro modo.

La actividad de electrodos preparados fue determinada midiendo su potencial frente a electrodos de referencia cuando se hace pasar una corriente constante, como se indica seguidamente. Se usó una célula de tres compartimientos para las medidas. Se usaron telas metálicas de níquel como ánodos y se empleó como electrodo de referencia o bien un Electrodo de Hidrógeno Dinámica (EHD) o un Electrodo de calomelanos saturado (ECS).

El electrólito estaba constituido por hidróxido de potasio al 30% p/v (aproximadamente 5N); todos los experimentos fueron llevados a cabo a 70°C a menos que se indique de otro modo.

Todos los potenciales de electrodo fueron corregidos IR usando la técnica del interruptor y se indican respecto al EHD. Los potenciales de electrodo son reproducibles hasta ± 10 mV. El potencial del EHD respecto al electrodo de hidrógeno normal bajo las condiciones antes especificadas es -60 mV.

Ejemplo 1

En una célula para electrólisis de agua en que se usó un electrodo preparado pintando tela metálica de níquel de 0,125 mm de abertura con un electrocatalizador de óxido mixto de cobalto/molibdeno y PTFE y se curó bajo hidrógeno a 300°C durante 2 horas, se obtuvieron los resultados siguientes haciendo funcionar la célula a 70°C:

Tabla 1

Corriente	Potencial de electrodo frente al EHD
200 mA/cm ²	50 mV
1.000 mA/cm ²	142 mV
2.000 mA/cm ²	190 - 200 mV

5. Cuando el electrodo se dejó sumergido en el
 10 electrólito (KOH, 5N) en circuito abierto, durante la noche, es decir, sin que pasara corriente a través de la célula, la actividad del electrodo disminuyó substancialmente. A una corriente de 1.000 mA/cm² el potencial de electrodo era de más de 260 mV frente a un electrodo de hidrógeno dinámico como referencia..
 15

La adición de 1 g de MoO₃ por 100 ml del electrólito (KOH, 5N) restauró la actividad del electrodo al valor original mostrado en la Tabla 1.

20 El electrodo se dejó entonces sumergido en el electrólito que contenía MoO₃, en circuito abierto durante tres días, después de lo cual su rendimiento no había cambiado. En otro experimento el electrodo se ensayó durante un total de 30 horas haciendo pasar una densidad de corriente de 2 A/cm² durante 6 horas por día y no tuvo lugar pérdida apreciable de rendimiento.
 25

Ejemplo 2 - (i) Preparación de Electrodo

30 Una tela metálica pesada, limpia, (1 cm x 1 cm) se sumergió alternativamente en soluciones separadas de nitrato de níquel 2 molar y de paramolibdato amónico 0,08 molar. Después de cada inmersión la tela metálica se ca-

lentó a la llama azul de un mechero Bunsen hasta calor rojo (700-900°C). La operación se repitió varias veces hasta que la tela metálica estuvo completamente cubierta por una capa de óxidos mixtos. El electrodo se calentó entonces en un horno bajo atmósfera de hidrógeno, en un intervalo de temperaturas. Finalmente la actividad de los electrodos se midió como se ha descrito anteriormente.

(ii) Resultados sobre la Actividad y la Estabilidad en electrólisis de agua

(a) Temperatura del tratamiento térmico en el horno

Electrodos curados en atmósfera de hidrógeno en un horno a diversas temperaturas fueron preparados como en (i) anterior y ensayados como cátodos usando un electrólito alcalino. La Tabla 2 resume los resultados obtenidos. Los resultados de la Tabla 2 muestran que la mejor temperatura para el tratamiento de hidrógeno está comprendida entre 350 y 600°C.

(b) Carga del catalizador

Se prepararon electrodos con diversas cargas del catalizador como en (i) anterior y se ensayó su actividad catódica usando un electrólito alcalino. La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos. De los resultados de la Tabla 3 se obtiene la conclusión de que la carga del catalizador debe ser mayor de 10 mg/cm², y para obtener los mejores resultados, la carga debe ser superior a 40 mg/cm². La Tabla 3 muestra que la actividad del electrodo continúa mejorando con una mayor carga del catalizador.

(c) Estabilidad de Electrodos

Cuando se añadió trióxido de molibdeno o pentóxido

do de vanadio al electrólito alcalino antes de la electrolisis, se encontró que los electrodos no perdían su actividad si se dejaban estar en circuito abierto. Los electrodos fueron ensayados a $1\text{A}/\text{cm}^2$ durante muchas horas a lo largo de un periodo de días. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.

TABLA 2

EFEECTO DE TRATAMIENTO TERMICO SOBRE LA
ACTIVIDAD DE LOS CATODOS DE OXIDO DE NiMo

Electrólito	= KOH, 5N
Temperatura	= 70°C
Densidad de corriente	= $1\text{A}/\text{cm}^2$
Carga del catalizador	= $40\text{ mg}/\text{cm}^2$

Electrodo No	Temperatura del Horno ($^{\circ}\text{C}$)	Potencial de electrodo frente a EHD mV =
1	300	-140
2	350-370	-31
3	400	-35
4	460	-35
5	500	-40
6	600	-32
7	700	-210

TABLA 3

EFEECTO DE LA CARGA DE CATALIZADOR DE OXIDO
DE NiMo SOBRE LA ACTIVIDAD CATODICA

Electrólito = KOH, 5N

Densidad de corriente = 1A/cm²

Temperatura de electrólisis = 80°C

Temperatura de curado = 500°C

Electrodo No	Carga de catalizador (mg/cm ²)	Potencial de electrodo a EHD mV =
1	7,6	-210
2	9,4	-145
3	12,5	-50
4	17,5	-44 a 50
5	29	-44 a -50
6	33	-45
7	40	-22
8	50	-20
9	67	-17



TABLA 4

ENSAYO A LARGO PLAZO SOBRE ELECTRODOS DE OXIDO DENi/MoCorriente = 1A/cm²

5

10

15

Elec- trodo No	Tempe- ratura de curso °C	Tempe- ratura de elec- trólisis	Amp. Hrs	Dura- ción del ex- perimen- to (Días)	% de aditi- tivo	Poten- cial de electro- do ini- cial mV	Poten- cial de electro- do fi- nal mV
1	460	80	110	13	0,5% MoO ₃	-25	-35
2	460	80	90	13	Ninguno	-30	-120
3	500	70	30	7	Ninguno	-50	-120
4	500	70	30	5	0,5% MoO ₃	-30	-45
5	600	70	230	9	0,25% MoO ₃	-60	-80
6	400	70	70	16	0,5% V ₂ O ₅	-40	-50

Ejemplo 3 - Electrólisis de solución acuosa de sal.

20

Se prepararon electrodos de óxido mixto de níquel/molibdeno a partir de una solución 3,4 molar de nitrato de níquel y una solución 0,143 molar de molibdeno amónico, según se ha descrito en el Ejemplo 2 anterior. Los electrodos fueron calentados a 400°C bajo hidrógeno durante una hora. Las actividades de los electrodos fueron determinadas en dos soluciones:

25

(i) Solución A: una solución que contenía 12% p/v de hidróxido de sodio y 15% p/v de cloruro de sodio.

30

(ii) Solución B: una solución que contenía 12% p/v de hidróxido de sodio, 15% p/v

de cloruro de sodio y 0,5% p/v de pentóxido de vanadio.

Cada solución se electrolizó alternativamente a 1 amp.cm⁻² durante un periodo seleccionado y después se dejó en circuito abierto a 70°C. La actividad del electrodo se determinó después de cada operación. Después del periodo en circuito abierto, la solución se electrolizó durante cinco minutos a 1 amp.cm⁻². La actividad del electrodo se determinó entonces mediante el método antes descrito, con referencia a un electrodo de calomelanos saturado, a 70°C. Por consistencia, los resultados se indican con respecto a un EHD en solución de KOH al 20% p/v, a 70°C.

TABLA 5

	SOLUCION A Carga del catalizador de electrodo = 33 mg/cm ²	SOLUCION B Carga del catalizador de electrodo = 42 mg/cm ²
Potencial de electrodo (mV) después de electrólisis durante 1 hora	+ 30	+ 8
Potencial de electrodo (mV) después de un periodo de 18 horas en circuito abierto	- 61	+ 6

Los resultados de la Tabla 5 muestran que la actividad de electrodos de óxido mixto de níquel/molibdeno se estabiliza mediante adición de pentóxido de vanadio.

Ejemplo 4 - Electrólisis de agua

Se prepararon electrodos de óxido mixto de níquel-wolframio a partir de una solución de nitrato de ní-

5 quel 0,45 molar y una solución 0,075 molar de ácido meta-
 wolfrámico mediante la técnica de inmersión alternativa
 descrita en el Ejemplo 2 anterior. Se calentaron a 500°C
 bajo hidrógeno durante 1 hora. La actividad de los electro-
 dos se determinó en una solución de hidróxido de potasio
 al 30% p/v (Solución C), y en una solución de hidróxido de
 10 potasio al 30% p/v que contenía 0,5% p/v de pentóxido de
 vanadio (Solución D) mediante el método antes descrito.
 Cada solución se electrolizó alternativamente durante un
 periodo de tiempo seleccionado y después se dejó en cir-
 cuito abierto a 70°C. La actividad del electrodo se deter-
 minó después de cada operación. Los resultados se indican
 con respecto al EHD.

15 Tabla 6

	SOLUCION C Carga del catali- zador de electro- do = 64 mg/cm ²	SOLUCION D Carga del catali- zador de electro- do = 48 mg/cm ²
20 Potencial de electro- do (mV) después de electrólisis durante 2 1/2 horas	- 77	- 81
Potencial de electro- do (mV) después de un periodo de 18 horas en circuito abierto	- 176	- 89

25 Los resultados de la Tabla 6 muestran que la ac-
 tividad de electrodos de óxido mixto de níquel-wolframio
 se estabiliza mediante la adición de pentóxido de vanadio
 al electrólito.

30 Ejemplo 5 - Electrólisis de agua

Se prepararon electrodos de óxido mixto de cobalto-wolframio a partir de una solución de nitrato de cobalto 0,75 molar y de una solución de ácido metawolfrámico 0,125 molar que contenía 7% p/v de amoníaco y 6% p/v de hidróxido de potasio, mediante la técnica de inmersión alternativa descrita en el Ejemplo 2. Se calentaron a 500°C bajo hidrógeno durante 1 hora. La actividad de los electrodos se determinó en una solución de hidróxido de potasio al 30% p/v (Solución E), y en solución de hidróxido de potasio al 30% p/v que contenía 0,5% en peso de óxido de wolframio (Solución F) mediante el método antes descrito. Cada solución se electrolizó alternativamente durante un periodo de tiempo seleccionado y después se dejó en circuito abierto a 70°C. La actividad del electrodo se determinó después de cada operación. Los resultados se indican seguidamente con respecto al EHD.

Tabla 7

	SOLUCION E Carga del catalizador de electrodo = 82 mg/cm ²	SOLUCION F Carga del catalizador de electrodo = 75 mg/cm ²
Potencial de electrodo (mV) después de electrólisis durante 3 1/2 horas	- 24	- 30
Potencial de electrodo (mV) después de un periodo de 3 1/2 horas en circuito abierto	- 70	- 50
Potencial de electrodo (mV) después de un periodo de 17 1/2 horas en circuito abierto	- 90	- 54

REIVINDICACIONES

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

10 1ª.- Una pila electroquímica con un electrodo
que tiene depositado sobre él un electrocatalizador que
es un óxido de níquel-molibdeno, níquel-wolframio, cobal-
to-molibdeno o cobalto-wolframio y que contiene un electró-
lito alcalino acuoso que comprende una solución acuosa de
un compuesto de molibdeno, vanadio o wolframio.

15 2ª.- Una pila electroquímica según la reivindi-
cación 1ª, en donde el electrólito contiene un hidróxido
de metal alcalino en solución.

20 3ª.- Una pila electroquímica según las reivindi-
caciones 1ª ó 2ª, en donde el compuesto de molibdeno, va-
nadio o wolframio se añade al electrólito en forma de un
óxido.

25 4ª.- Una pila electroquímica según la reivindi-
cación 3ª, en donde el óxido de molibdeno, vanadio o wol-
framio se encuentra presente en el electrólito en forma
de un ion molibdato, vanadato o wolframato respectivamen-
te.

30 5ª.- Una pila electroquímica según cualquiera
de las reivindicaciones anteriores en donde la concentra-
ción de compuesto de molibdeno, vanadio o wolframio en el
electrólito está comprendida entre 0,005 y 5 gramos por

100 ml del electrólito calculado como el trióxido para el molibdeno y el wolframio y como el pentóxido para el vanadio.

5 6ª.- Una pila electroquímica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el electrodo que tiene sobre él el electrocatalizador de óxido mixto, se prepara recubriendo alternativamente un núcleo de electrodo con un compuesto de níquel o cobalto, y con un compuesto de molibdeno o wolframio, siendo capaces dichos compuestos de descomposición térmica a los óxidos correspondientes, calentando el núcleo calentado a temperatura elevada para formar una capa de óxidos mixtos sobre el núcleo y, finalmente, curando el núcleo con la capa de óxido mixto sobre él en una atmósfera reductora, a una temperatura comprendida entre 350°C y 600°C.

15 7ª.- Una pila electroquímica según la reivindicación 6ª, en donde el núcleo del electrodo recubierto con una capa de óxidos mixtos, es curado entre 450°C y 600°C.

20 8ª.- Una pila electroquímica según las reivindicaciones 6ª ó 7ª, en donde el curado se lleva a cabo en una atmósfera de hidrógeno puro a presión atmosférica.

25 9ª.- Una pila electroquímica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el electrodo tiene una carga de electrocatalizador comprendida entre 10 y 100 mg/cm².

30 10ª.- Una pila electroquímica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores para usar en la electrolisis de agua o soluciones acuosas de sal.

11a.- "UNA PILA ELECTROQUIMICA".

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

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

5

Madrid, 05. ABR. 1979

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder.

10

15

20

25

30
31.3.79
JMM/.