

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.

PATENTE DE INVENCION

ES	11	NUMERO	AT
	12	FECHA DE PRESENTACION	
		434.348	
		21-9-1979	

10	PRIORIDADES:	11	NUMERO	12	FECHA	13	PAIS
			3 7556/78		21-9-1978		Gran Bretaña

14	FECHA DE PUBLICIDAD	15	CLASIFICACION INTERNACIONAL	16	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C 25 B 11/10		

17	TITULO DE LA INVENCION
	"UN METODO DE PRODUCIR ELECTRODOS METALICOS"

18	SOLICITANTE (S)
	THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED (GTS/58/CAJ/SKK Case GRD.4665)

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

20	INVENTOR (ES)
	David Emmerson Brown y Mahmood Houraldin Mahmood

21	TITULAR (ES)

22	REPRESENTANTE
	DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-72.894)

Jga

BAD ORIGINAL

La presente invención se refiere a un método para preparar electrodos activos, y en particular a electrodos tales que tienen una mayor eficacia y/o estabilidad, y a su uso en pilas electroquímicas.

5 Una pila electroquímica es un dispositivo que tiene como componentes básicos al menos un ánodo y un cátodo y un electrolito. La pila puede usar energía eléctrica para lograr una reacción química, tal como la oxidación o la reducción de un compuesto químico, como en una celda electrolítica. Alternativamente, puede convertir la energía química inherente de un combustible convencional en energía eléctrica de corriente continua de bajo voltaje, como en una pila energética. Los electrodos, particularmente el cátodo, de tal pila pueden ser de material relativamente poco costoso, tal como hierro o níquel. Sin embargo, los electrodos de tal material tienden a tener baja actividad. Estos problemas pueden resolverse en cierto grado usando electrodos hechos con metales preciosos activos, tales como el platino. Estos metales preciosos pueden usarse como recubrimientos catalíticos sobre la superficie de un núcleo de electrodo de un material no costoso. Tales recubrimientos catalíticos se denominan electrocatalizadores. El nivel de metal precioso requerido para lograr una alta actividad y estabilidad determina generalmente un alto coste.

25 Los problemas anteriores son particularmente agudos en pilas electroquímicas que tienen un electrodo de hidrógeno. Tales pilas electroquímicas se usan para varios fines, tales como por ejemplo la electrolisis de agua para producir hidrógeno y oxígeno, en celdas de cloro en las que se electroliza salmuera, y en pilas energéticas que generan

energía por oxidación de hidrógeno. De estos procedimientos, la electrolisis del agua se usa a escala industrial para producir hidrógeno de alta pureza.

5 En el caso de la producción de hidrógeno y oxígeno por electrolisis del agua, ésta se descompone en sus elementos cuando una corriente, por ej. corriente continua, se hace pasar entre un par de electrodos sumergidos en un electrolito acuoso adecuado. Para obtener los gases desprendidos en un estado puro y seguro, se coloca una membrana o -
10 diafragma permeable a los iones entre los electrodos, para impedir que los gases se mezclen. Los elementos básicos de esta cuba son pues, dos electrodos, un diafragma y un electrolito adecuado, que preferiblemente es un electrolito alcalino, tal como una disolución acuosa de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, por su alta conductividad y corrosividad relativamente baja.

15 En este caso, el voltaje V aplicado de uno a otro electrodo puede dividirse en tres componentes, el voltaje de descomposición del agua, E_d , el sobrevoltaje en los electrodos, E_o , y la pérdida óhmica en la separación entre electrodos, que es el producto de la intensidad de corriente -
20 de la cuba, I , por la resistencia eléctrica (incluyendo la resistencia de la membrana) de esta separación, R .

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

25 A 25°C y una presión de una atmósfera, el voltaje de descomposición reversible del agua es de 1,23 V. Sin embargo, en la práctica las cubas trabajan a voltajes de 1,8 a 2,2 V, como resultado, entre otras cosas, del sobrevoltaje de activación.

30 El sobrevoltaje de activación procede de la len-

titud de las reacciones en la superficie de los electrodos, y varía con el metal del electrodo y su estado superficial. Puede reducirse trabajando a temperaturas elevadas y/o usando mejores electrocatalizadores, pero aumenta con la densidad de corriente de la reacción de electrodo. El uso de catodos que contienen electrocatalizadores de metales preciosos, tal como platino por ejemplo, sí logra una reducción en el sobrevoltaje de activación. Sin embargo, la ventaja técnica que va a obtenerse usando tales electrocatalizadores de metales preciosos queda sustancialmente compensada por el coste. Se ha sugerido también el uso de óxido mixto de cobalto/molibdeno como electrocatalizador. Tal electrodo puede hacerse pintando una malla fina de níquel con un electrocatalizador de óxido mixto de cobalto/molibdeno unido con politetrafluoroetileno (PTFE), y curando después bajo hidrógeno a 300°C durante 2 horas, y que tiene inicialmente un potencial de electrodo, frente a un electrodo de hidrógeno reversible (EHR) de -182 mV a una densidad de corriente de 1000 mA/cm² y 70°C. La temperatura de curado se mantiene normalmente en 300°C o menos, para impedir una sinterización excesiva de la unión de PTFE, lo que determinaría una pérdida de actividad. La actividad de este electrodo disminuye también sustancialmente cuando se deja sumergido en una disolución alcalina en circuito abierto, cuando no se hace pasar ninguna corriente a través de la celda durante largo tiempo, como por ejemplo durante una parada en una aplicación industrial. El potencial de electrodo aumenta entonces a -300 mV frente al EHR como referencia, a la misma densidad de corriente y temperatura. Esta pérdida de actividad y eficacia ha impedido hasta ahora que se considere el

5 óxido de cobalto/molibdeno como alternativa de los electrocatalizadores de metal precioso. La estabilidad de los electrodos producidos por las técnicas anteriores se ha mejorado por adición de agentes estabilizantes al electrolito para mantener su actividad durante un período de tiempo.

Es un objeto de la presente invención producir electrodos activos y estables que pueden usarse en pilas electroquímicas.

10 Se ha encontrado ahora que la actividad de estos catalizadores alternativos más baratos puede mejorarse sustancialmente modificando el método de preparación del electrodo recubierto con estos electrocatalizadores, que no sólo da como resultado electrodos de actividad y estabilidad relativamente superiores, sino también evita la necesidad de añadir agentes estabilizantes.

15 Por consiguiente, la presente invención es un método de producir electrodos que tienen electrocatalizadores depositados sobre sí, que comprende tratar un sustrato de electrodo metálico de modo que se recubre la superficie del sustrato con una disolución homogénea de una pluralidad de compuestos de metales capaces de descomponerse térmicamente a los correspondientes óxidos de metal, descomponer térmicamente los compuestos de metales sobre el sustrato a los correspondientes óxidos y óxidos mixtos, y curar el sustrato recubierto de óxido en una atmósfera reductora a temperatura elevada.

25 Según otra realización, la presente invención es un método de producir electrodos que tienen electrocatalizadores depositados sobre sí, que comprende tratar un sustrato de electrodo de metal de modo que se recubre la superficie

del sustrato con una disolución homogénea de los compuestos de (i) al menos un metal seleccionado de un primer grupo de hierro, cobalto, níquel y manganeso, y (ii) al menos otro metal seleccionado de un segundo grupo de molibdeno, wolframio y vanadio, compuestos todos que son capaces de descomponerse térmicamente al correspondiente óxido de metal, descomponer térmicamente los compuestos de metales sobre el sustrato a los óxidos u óxidos mixtos correspondientes, y curar el sustrato recubierto de óxido en una atmósfera reductora a temperatura elevada.

Según una realización más específica, la presente invención es un método de producir electrodos que tienen electrocatalizadores depositados sobre sí, que comprende tratar un sustrato de electrodo de metal de modo que se recubre la superficie del sustrato con una disolución homogénea, tal como se define aquí más adelante, de un compuesto de níquel y un compuesto de molibdeno, capaces ambos de descomponerse térmicamente a los correspondientes óxidos u óxidos mixtos, descomponer térmicamente los compuestos de metal sobre la superficie del sustrato a los correspondientes óxidos u óxidos mixtos, y curar el sustrato recubierto de óxido en una atmósfera reductora a temperatura elevada.

La expresión "disolución homogénea" tal como se usa aquí y en toda la memoria descriptiva, significa tanto disoluciones homogéneas líquidas como sólidos homogéneos.

Así pues, el sustrato de electrodo metálico sobre el que se efectúa el recubrimiento según la presente invención puede ser de un material relativamente poco costoso, tal como por ejemplo níquel, hierro, cobre, titanio, y sus aleaciones, u otras sustancias metálicas chapadas con cual

quiera de estos materiales. El sustrato puede estar en forma de alambre, tubo, varilla, hoja plana o curva, malla metálica o tela metálica. Se prefiere un sustrato de una malla de níquel o de hierro niquelado.

5 La pluralidad de compuestos de metales que hay presentes en la disolución homogénea son adecuadamente compuestos de (i) al menos un metal seleccionado de un primer grupo de hierro, cobalto, níquel y manganeso, y (ii) al menos otro metal seleccionado de un segundo grupo de molibdeno, vanadio y wolframio. Cada uno de los compuestos presentes en la disolución ha de ser capaz de descomponerse térmicamente al correspondiente óxido. Los ejemplos de compuestos que pueden usarse incluyen los nitratos y cloruros de los metales, particularmente los del primer grupo, y, especialmente para los del segundo grupo, los molibdatos, wolframatos, vanadatos, tales como por ej. paramolibdato de amonio, wolframato de amonio y metavanadato de amonio. Si se usa una técnica que permite la pulverización directa de los óxidos de los metales, en tal caso los compuestos de metal son los óxidos.

10

15

20

El % en átomos se definirá convenientemente como el tanto por ciento de átomos del metal o metales en el segundo grupo en relación con el del total de átomos de metales de ambos grupos en la disolución. Con esta base, el % atómico del metal o metales del segundo grupo en la disolución homogénea es adecuadamente superior a 5, preferiblemente superior a 10, y lo más preferiblemente superior a 20.

La disolución homogénea de los compuestos metálicos usados para el recubrimiento puede ser una mezcla íntima de los respectivos compuestos metálicos sólidos en estado

25

30

5 finamente dividido, una disolución sólida de los compuestos metálicos, o una disolución de los compuestos en un disolvente. Una mezcla íntima de los compuestos metálicos sólidos puede premezclarse o mezclarse inmediatamente antes del contacto con el sustrato a recubrir. Un ejemplo de esto último es el caso en que los compuestos metálicos respectivos se pulverizan por separado pero simultáneamente sobre el sustrato. Si se premezcla, la mezcla puede pulverizarse por ejemplo con una sola pistola de pulverizar. Si son disoluciones en disolventes, el disolvente puede ser acuoso como por ejemplo agua, sistemas ácidos o alcalinos o etanol acuoso, o disolventes orgánicos, por ej. acetanol, etanol, propilol, isopropanol, formamida o dimetilformamida. La elección del disolvente particular dependerá de la solubilidad de los compuestos metálicos deseados en el disolvente.

10 En ciertos casos en los que se usan sistemas acuosos, puede haber tendencia a que uno o más de los compuestos metálicos se separe por precipitación, particularmente por reposo de la disolución incluso durante un tiempo relativamente corto. Por ejemplo, una disolución acuosa que contiene nitrato de níquel y molibdato de amonio tiende a precipitar un compuesto por reposo. En tal caso, la disolución ya no es una mezcla homogénea de la concentración recomendada, y por lo tanto puede dar resultados no satisfactorios. Se ha encontrado en la invención que esta precipitación puede evitarse, especialmente en el caso de sistemas de níquel/molibdeno, añadiendo amoníaco a la disolución para llevar el pH de la disolución a alrededor de 9.

Si la disolución homogénea es un líquido, puede aplicarse a la superficie del sustrato a recubrir por ejem-

plo por inmersión, pulverización, con brocha o por chapado a partir de una disolución homogénea. El sustrato recubierto se calienta después a temperatura elevada para descomponer los compuestos metálicos en los óxidos correspondientes.

5 La descomposición se efectúa adecuadamente en aire a una temperatura entre 250° y 1200°C, preferiblemente entre 300° y 950°C. La operación de aplicar un recubrimiento de la disolución homogénea al sustrato seguida de la descomposición térmica, puede repetirse varias veces para asegurar un cubrimiento adecuado de la superficie del sustrato con los óxidos metálicos.

10 Si, por el contrario, la disolución homogénea de los compuestos metálicos es una mezcla de sólidos, premezclados o no, puede aplicarse al sustrato por técnicas de pulverización en masa fundida, como por ejemplo pulverización en llama o pulverización en plasma. Si se usa este tipo de técnica, ambas operaciones de recubrimiento de los sustratos con los compuestos de metales y la descomposición térmica del recubrimiento se efectúan en una sola operación.

15 Esto se debe a la temperatura relativamente alta asociada a tales técnicas, por lo que puede esperarse que los compuestos metálicos se descompongan en sus óxidos.

20 El sustrato recubierto con los óxidos metálicos, tanto si ha sido a partir de un líquido homogéneo como de una mezcla de sólidos, se cura después calentando en un horno en una atmósfera reductora a una temperatura de entre 250° y 700°C. La atmósfera reductora es preferiblemente hidrógeno y la temperatura de calentamiento está preferiblemente entre 350° y 600°C. Puede lograrse alguna variación en la temperatura óptima de curado variando la duración del

tratamiento de curado.

Efectuando el procedimiento de la presente invención, los electrodos producidos tienen un grado sorprendentemente alto de actividad y estabilidad. La naturaleza exacta de las especies activas que forman el electrocatalizador no está clara. Parece que aparte de los óxidos metálicos presentes en la superficie del sustrato, la operación final de curado en una atmósfera reductora también convierte al menos algunos de los óxidos a un estado metálico.

Las operaciones de preparación del electrodo pueden adaptarse para que produzcan un nivel apropiado de carga de catalizador sobre la superficie del sustrato. La carga del catalizador es adecuadamente superior a 5 mg/cm^2 (basada en el peso de las especies activas depositadas sobre la superficie del sustrato), preferiblemente superior a 10 mg/cm^2 . La carga eventual dependerá de la estabilidad mecánica y la integridad del recubrimiento requerido, del sustrato usado y la pila en la que ha de usarse el electrodo. Se ha encontrado, sin embargo, que usando un método de preparación de electrodos según la presente invención, pueden conseguirse potenciales de electrodo muy bajos, del orden de -70 mV frente al EHR, usando una densidad de corriente de 1 amp/cm^2 a 70°C en disolución de KOH al 30%. Este grado de reducción en el potencial de electrodo no sólo permitirá el funcionamiento de las pilas a alta densidad de corriente, sino que aumenta también significativamente la eficacia económica de tales pilas.

La invención se ilustra además con referencia a los ejemplos siguientes:

Ejemplo 11.1. Preparación de disoluciones homogéneas usadas en preparación de electrodos.

5 Se prepararon disoluciones que contenían proporciones atómicas conocidas de molibdeno/níquel, mezclando volúmenes medidos de una disolución acuosa de nitrato de níquel-hexahidratado (calidad analar) que contenía 2 átomos-g de Ni, y una disolución acuosa de molibdato de amonio tetrahidratado (calidad analar) que contenía 1 átomo-g de molibdeno. La disolución homogénea resultante tenía un valor de pH de menos de 5. Estas disoluciones se denominarán en adelante disolución "A".

10 El valor de pH de la disolución A se elevó a alrededor de 9 por adición de amoníaco acuoso concentrado. La disolución amoniacal resultante se denominará en adelante disolución B. La disolución B era una disolución transparente azul oscura.

1.2. Preparación de electrodos. Recubrimiento, descomposición térmica y curado.

20 Una malla limpia, pesada, de níquel (sustrato) se sumergió en la disolución homogénea B (salvo si se indica otra cosa) y después se calentó en aire en una llama de bunsen hasta el rojo (700-900°C). La operación se repitió varias veces hasta que se formó una película visiblemente satisfactoria de los óxidos metálicos sobre el sustrato de malla de níquel. La malla de níquel recubierta de óxidos se calentó en un horno bajo una atmósfera reductora de hidrógeno a un intervalo de temperaturas de entre 300° y 600°C como se muestra en la Tabla 1.

1.3. Medidas electroquímicas.

La actividad de cinco electrodos producidos como en el Ejemplo 1.2 a diversas temperaturas de curado se comprobó galvanostáticamente en una celda estándar de tres compartimentos. La malla de níquel sirvió como ánodo, y se usaron el electrodo de hidrógeno dinámico (HID) o el electrodo de calomelanos saturado (ECS) como electrodos de referencia. El electrolito usado era disolución acuosa de hidróxido de potasio al 30% en peso/vol., sin ningún aditivo.

(a) Efecto de la temperatura de curado en la actividad.

Los potenciales de cátodo conseguidos frente a un electrodo de hidrógeno reversible (HER) cuando se hizo pasar una corriente de 1 amp/cm^2 a 70°C, después de la corrección de IR, se tomó como medida de la actividad de los electrodos, y los resultados se resumen en la Tabla I que sigue.

TABLA I

Electrodo nº	Temperatura de curado, °C.	Potencial de electrodo frente a HER(mV).	Disolución homogénea usada.	% de átomos de Mo en disolución.
1	300	-172	B	30
2	350	-85	B	30
3	400	-76	B	30
4	500	-80	A	30
5	600	-34	B	40

(b) Efecto del contenido del metal del segundo grupo en la actividad.

En otra serie de ensayos, se prepararon electro-

dos como en el Ejemplo 1.2 anterior, pero variando ahora - el contenido de metal del segundo grupo como se muestra en la Tabla 2 que sigue. La actividad de los electrodos resultantes se comprobó también usando el procedimiento anterior. Los resultados se resumen en la Tabla 2 que sigue.

TABLA 2

Temperatura de curado 500°C

Densidad de corriente 1 amp/cm²

Electrodo nº	% atómico de molibdeno * en la disolución B usada para recubrir el electrodo.	Potencial de electrodo vs ZHR (mV)
6	6,2	-297
7	9	-200
8	11,8	-80
9	15	-86
10	20	-90
11	30	-83
12	40	-89

* Basado en molibdato de amonio tetrahidratado de calidad Analar comercial.

(c) Efecto de la carga de electrocatalizador en la actividad.

Se prepararon electrodos como en el Ejemplo 1.2 usando disolución amoniacal tipo B de los compuestos de metales, que contenía 30% atómico de molibdeno (basado en una muestra comercial de molibdato de amonio tetrahidratado de calidad Analar), variando así la carga de catalizador sobre el electrodo. La actividad de estos electrodos se determinó -

también usando el procedimiento anterior. Los resultados se resumen en la Tabla 3 que sigue.

TABLA 3

Temperatura de curado - 500°C

Densidad de corriente - 1 mA/cm^2

Electrodo nº	Carga de catalizador mg/cm^2	Potencial de electrodo frente a. EHR (mV)
13	7,4	-135
14	15,7	-108
15	18,9	-82
16	19,5	-80
17	27,4	-80
18	35,8	-85
19	37	-80
20	42,5	-89
21	53,1	-85
22	78,7	-76

(d) Efecto de la densidad de corriente en el potencial de electrodo (Cargas de polarización).

Se preparó un electrodo usando disolución A (que contenía 40% atómico de Ni) como se ha descrito en el Ejemplo 1.2 y se midió el potencial (véase ejemplo 1.3) en un intervalo de corriente. Los resultados se dan en la Figura 1.

1.4. Estabilidad del electrodo

Se determinó la estabilidad de la actividad de los electrodos producidos por el procedimiento de la presente invención. Tres criterios se usaron para demostrar el man-

tenimiento de la actividad:

(i) Estabilidad a la polaridad inversa (determinada invirtiendo la corriente).

5 (ii) Estabilidad al mantenimiento del circuito abierto.

(iii) Estabilidad durante un uso continuo en una cuba de ensayo (ensayo a largo plazo).

10 Los dos primeros criterios muestran la tolerancia a condiciones de abuso accidental, y el tercero proporciona una evidencia de que el rendimiento puede mantenerse durante un tiempo prolongado.

15 (a) Se preparó un electrodo como anteriormente a partir de una disolución homogénea de tipo B que contenía 30% atómico de molibdeno, y después de la descomposición térmica se curó en una atmósfera de hidrógeno a 500°C. Este electrodo tenía una carga de catalizador de 19,5 mg/cm². El potencial inicial de electrodo de este electrodo era de -76 mV frente a EHR. El electrodo se usó como cátodo en una cuba de ensayo durante 2 horas, período durante el que el potencial de electrodo permaneció a -76 mV frente a EHR. La polaridad de la cuba de ensayo se invirtió durante 30 minutos, haciendo el electrodo de ánodo. La polaridad se invirtió de nuevo después, de modo que el electrodo hizo de cátodo. Al cabo de 20 minutos como cátodo por segunda vez a una densidad de corriente de 1 amp/cm², su potencial de electrodo era de -70 mV frente al EHR. Este ensayo demuestra que el electrodo era resistente a la inversión de polaridad.

25 (b) Se preparó otro electrodo, pero usando una disolución homogénea de tipo B que contenía 30% atómico de molibdeno y una carga de catalizador de 37,5 mg/cm². Se des

compuso térmicamente y se curó como anteriormente. El electrodo resultante tenía un potencial de electrodo inicial de -83 mV. Este electrodo se dejó en reposo en circuito abierto en disolución acuosa de KDH al 30% durante 48 horas a temperatura ambiente y después se encontró que la actividad era de -85 mV.

El mismo electrodo se dejó en reposo en circuito abierto en disolución de KDH al 30% durante otro período de 24 horas a 70°C. La actividad después de este período era aún de -84 mV frente al EHR.

El mismo electrodo se dejó en reposo después en aire durante 20 horas. Al cabo de este período, su potencial de electrodo era aún de -85 mV frente al EHR.

De esta serie de ensayos se deduce que no hubo pérdida sustancial de actividad a pesar de las severas condiciones a las que se sometió el electrodo.

(c) Se preparó otro electrodo a partir de una disolución homogénea del tipo A, pero que contenía 40% atómico de molibdeno. El electrodo, después de la descomposición térmica y el curado en una atmósfera de hidrógeno a 500°C, tenía una carga de catalizador de 73,7 mg/cm². El electrodo tenía un potencial inicial de electrodo de -76 mV frente al EHR. El electrodo se usó después como cátodo en un proceso electrolítico continuo que duró más de 600 horas, a 1 amp/cm² y una temperatura de 70°C. El potencial de electrodo durante todo este tiempo permaneció entre -70 y -80 mV frente al EHR.

Es evidente por los anteriores resultados que el nuevo método de preparar estos electrodos da un electrodo más activo y más estable que el producido hasta ahora, y -

este grado de actividad y estabilidad se consigue sin ayuda de ningún aditivo suplementario en el electrolito.

Ejemplo 2

2.1. Preparación de las disoluciones homogéneas

5

(a) Níquel-vanadio (NiV)

10

1,0 g de vanadato de amonio (NH_4VD_3) y 3,22 g de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) se mezclaron con 30 ml de disolución de amoníaco al 20 por ciento en peso/vol., la mezcla se calentó y se añadieron otros 10 ml de disolución de amoníaco del 35 por ciento en peso/vol. para efectuar la disolución de los reaccionantes. 6 ml de esta disolución se mezclaron con 1,94 ml de una disolución que contenía 5 ml de disolución 3,4 molar de nitrato de níquel y 7 ml de disolución de amoníaco al 35 por ciento en peso/vol. La disolución homogénea formada contenía níquel y vanadio en la proporción atómica de 75:25 (basada en el análisis elemental).

15

(b) Hierro-molibdeno (FeMo)

20

6 ml de disolución de nitrato férrico 1 molar ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) se mezclaron con 4 ml de disolución 1/7 molar de molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y 2 ml de agua destilada. La mezcla se calentó a 70°C hasta que se formó un gel. Este gel contenía hierro y molibdeno en la proporción atómica de 54:46 (basada en el análisis elemental).

25

(c) Cobalto-molibdeno (CoMo)

30
22109

2 ml de disolución 1/7 molar de molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) se mezclaron con 4,8 ml de disolución de amoníaco del 35 por ciento en peso/vol. Se añadieron a esta disolución 8 ml de disolución 1 molar de nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), y la mezcla se agitó para cau-

sar la disolución de los reaccionantes. La disolución homogénea formada contenía cobalto y molibdeno en la proporción atómica aproximada de 80:20 (basada en el peso de reaccionantes usados).

5

(d) Manganeso-molibdeno (MnMo)

1 ml de disolución de nitrato manganeso ($Mn(NO_3)_2$) al 58% en peso/peso se añadió a 1,67 g de molibdato de amonio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$). Se añadieron a esta mezcla 8 ml de agua destilada para formar una suspensión homogénea que contenía manganeso y molibdeno en la proporción atómica aproximada de 80:20 (basada en el peso de reaccionantes usados).

10

(e) Níquel-wolframio (NiW)

5 ml de una disolución que contenía 1,29 g de cloruro de níquel anhidro ($NiCl_2$) disueltos en 20 ml de metanol seco, se mezclaron con 5 ml de una disolución que contenía 1,453 g de hexacloruro de wolframio (WCl_6) disueltos en 20 ml de metanol seco. La disolución homogénea resultante contenía níquel y wolframio en la proporción atómica aproximada de 73:27 (basada en el peso de los reaccionantes usados).

15

20

2.2. Preparación de los electrodos

Una malla pesada de níquel de 177 micras de abertura (1 x 1 cm) se sumergió en una disolución homogénea de las respectivas sales metálicas (especificadas en el Ejemplo 2.1) y después se calentó en una llana de bunsen hasta el rojo y se dejó enfriar. La operación se repitió hasta que la malla estaba recubierta con un recubrimiento razonable. El electrodo se calentó durante 1 hora en una atmósfera de hidrógeno, a 400°, 500°, 600° ó 700°C. El electrodo

30

22109

resultante se pesó de nuevo para determinar su carga de catalizador.

5 El electrodo de NiW se preparó de modo similar al anterior, excepto en que se usó una malla de níquel sin terizada como base para el recubrimiento de catalizador.

El electrodo de MnO se preparó de modo similar al anterior, con la excepción de que, después de sumergirlo en la disolución homogénea, se calentó en aire a 300°C durante 5 minutos, y no en una llama de bunsen hasta el rojo.

10 2.3. Medidas electroquímicas

Las medidas se efectuaron en disolución de hidróxido de potasio al 30 por ciento en peso/vol. La actividad del electrodo se determinó midiendo su potencial frente a un electrodo de referencia cuando se hacía pasar una corriente constante de 1A a través de la celda, para dar una densidad de corriente de 1A/cm² de electrodo. Se usó un electrodo de calomelanos saturado (ECS) como electrodo de referencia, y una malla de níquel como contraelectrodo.

15 Para determinar la estabilidad probable del electrodo a una electrolisis continua de larga duración, el electrodo se sometió a períodos alternados de electrolisis y de circuito abierto, y se determinó la actividad del electrodo después de cada período. Tras el período en circuito abierto, la disolución se electrolizó durante cinco minutos antes de medir la actividad.

25 Todos los potenciales de electrodo se corrigieron en el IR usando la técnica del interruptor, y se dan con respecto al electrodo de hidrógeno reversible (EHR). Todos los experimentos se efectuaron a 70°C, si no se indica otra cosa.

2.4. Resultados

(a) Níquel-vanadio

5 El electrodo óptimo de NiV se preparó a partir de una disolución homogénea 75:25 (como se especifica en el Ejemplo 2.1) y se redujo a 400°C durante 1 hora. La actividad medida de este electrodo se da en la Tabla 4.

(b) Hierro-molibdeno

10 El electrodo óptimo de FeMo se preparó a partir de un gel homogéneo 54:46 (como se especifica en el Ejemplo 2.1) y se redujo a 600°C durante 1 hora. La actividad medida de este electrodo se da en la Tabla 5.

(c) Cobalto-molibdeno

15 El electrodo óptimo de CoMo se preparó a partir de una disolución homogénea 20:20 (como se especifica en el Ejemplo 2.1) y se redujo a 400°C durante 1 hora. La actividad medida de este electrodo se da en la Tabla 6.

(d) Manganeso-molibdeno

20 Se preparó un electrodo de MnMo como en el Ejemplo 2.2 a partir de una suspensión homogénea 20:20 y se redujo a 500°C durante 1 hora. La actividad medida de este electrodo se dan en la Tabla 7.

(e) Níquel-volframo

25 Se preparó un electrodo de NiW a partir de una disolución homogénea 73:27 (como se ha especificado en el Ejemplo 2.1) y se redujo a 500°C durante 2,5 horas. La actividad medida de este electrodo se da en la Tabla 8.

Ejemplo 3

Actividad de electrocatalizadores de NiMo reducidos bajo una presión parcial de hidrógeno.

Se prepararon electrodos catalizados de NiMo a

partir de una disolución homogénea que contenía níquel y molibdeno en la proporción atómica de 60:40 (basada en el peso de reaccionantes usados). Los electrodos se prepararon por el procedimiento de inmersión/pirólisis descrito en el Ejemplo 2.2 y se redujeron bajo una presión parcial de hidrógeno durante 1 hora a 500°C. Se preparó como patrón un electrodo reducido bajo hidrógeno puro durante 1 hora a 500°C. La actividad de los electrodos se determinó de modo similar al descrito en el Ejemplo 2.3.

3.1. Preparación de la disolución homogénea.

2,96 g de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y 1,17 g de molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) se disolvieron en 10 ml de agua destilada. Se añadieron a esta disolución 4,4 ml de disolución de amoníaco al 35 por ciento en peso/vol. La disolución homogénea resultante contenía níquel y molibdeno en la proporción atómica de 60:40 (basada en el peso de los reaccionantes usados).

3.2. Resultados

Se comprobó la actividad de tres electrodos reducidos bajo hidrógeno puro o una atmósfera de hidrógeno/nitrógeno. Los parámetros de reducción se tabulan a continuación.

Electrodo 1

Carga de catalizador	25 mg
Tiempo de reducción	1 hora
Temperatura de reducción	500°C
Caudal de hidrógeno	2,283 cm ³ /seg.
Caudal de nitrógeno	0,919 cm ³ /seg.
Presión parcial de hidrógeno	71%

La actividad de este electrodo se indica en la

Tabla 9.

Electrodo 2

	Carga de catalizador	25 mg
	Tiempo de reducción	1 hora
	Temperatura de reducción	500°C
5	Caudal de hidrógeno	0,817 cm ³ /seg.
	Caudal de nitrógeno	2,450 cm ³ /seg.
	Presión parcial de hidrógeno	25%

La actividad de este electrodo se recoge en la Tabla 10.

Electrodo 3

	Carga de catalizador	36 mg
	Tiempo de reducción	1 hora
	Temperatura de reducción	500°C
	Caudal de hidrógeno	3,45 cm ³ /seg.
15	Caudal de nitrógeno	0,0
	Presión parcial de hidrógeno	100%

La actividad de este electrodo se indica en la Tabla 11, y se usa como patrón para el experimento.

Ejemplo 4

Actividad de un electrocatalizador de NiMo durante una electrolisis de larga duración en un medio ambiente de salmuera/sosa cáustica.

La actividad de hidrógeno de un electrodo de NiMo se controló durante 1000 horas en un medio ambiente de salmuera/sosa cáustica. El medio ambiente del electrodo se diseñó para simular el medio ambiente de trabajo de los cátodos usados corrientemente en la industria de cloro/álcalis.

4.1. Preparación del electrodo.

El electrodo de NiMo se preparó sobre una malla de níquel de 1 x 1 cm de 595 micras de abertura, usando la

disolución homogénea especificada en el Ejemplo 3.1 y la técnica especificada en el Ejemplo 2.2.

4.2. Medidas electroquímicas

5 Las medidas electroquímicas se efectuaron usando una cuba de tres compartimentos con un electrolito circulante. La alimentación a la cuba contenía disolución de 12 por ciento en peso/volumen de cloruro de sodio y 10 por ciento peso/vol. de hidróxido de sodio, y el flujo se ajustó para mantener el contenido de hidróxido de sodio del catolito -
10 en 15 por ciento en peso/vol. Se usó disolución de hidróxido de sodio en peso/vol. como anolito, que se separó del catolito por medio de una membrana Nafion * de cambio de cationes. El ánodo usado tenía un recubrimiento activo, de modo que se consiguió un voltaje total de cuba razonable.

15 Se hizo pasar a través de la cuba una corriente constante de 300 mA, y el experimento se efectuó a 70°C. La actividad del cátodo se midió frente a un electrodo de calomelanos saturado (ECS). En todos los potenciales de electrodo se hizo la corrección de IR usando la técnica del interruptor, y se dan con respecto al electrodo de hidrógeno reversible (EHR).
20 no reversible (EHR).

4.3. Resultados.

Los resultados sugieren que, después de la pérdida inicial, la actividad del electrodo permanece estable -
25 en 100 ± 10 mV frente al EHR durante más de 1000 horas en un medio ambiente de salmuera/sosa cáustica. Por lo tanto, puede considerarse al electrodo como activo y estable en el

medio ambiente de sosa cáustica/caliente (véase Fig. 2).

Ejemplo 5

Actividad de electrocatalizadores de NiMo preparados por pulverización de una masa fundida de una mezcla de óxidos de níquel y molibdeno en solvo.

Se prepararon electrocatalizadores por pulverización en llama o en plasma de una mezcla de óxido de níquel (NiO) y trióxido de molibdeno (MoO₃) sobre un sustrato de acero suave chorreado con granalla. Después de la pulverización, los electrodos se redujeron 1 hora en una atmósfera de hidrógeno a 500°C. La actividad de los electrodos se determinó del modo usual, y el rendimiento de los electrodos pulverizados a la llama se comparó con el de los electrodos pulverizados con plasma.

5.1. Preparación de electrodos

(a) Pulverización con llama

Una mezcla de óxido de níquel (NiO) y trióxido de molibdeno (MoO₃) (que tenía una proporción atómica de níquel a molibdeno de 50:50, basada en el peso de los reaccionantes usados) de alrededor de 50 micras de tamaño de partículas, se pulverizó sobre una placa de acero suave chorreado con granalla en una llama de oxiacetileno. El sustrato se recubrió sólo por un lado.

El sustrato recubierto se dividió en electrodos con una superficie recubierta geométrica de 2 cm².

Los electrodos se redujeron en una atmósfera de hidrógeno durante 1 hora a 500°C. Las áreas de sustrato no recubierto se cubrieron con PtCl₂.

(b) Pulverización con plasma

Una mezcla de óxido de níquel (NiO) y trióxido de

molibdeno (MoO_3) (que tenía una proporción atómica de níquel a molibdeno de 60:40, basada en el peso de los reaccionantes usados) de un tamaño de partículas de alrededor de 50 micras, se pulverizó en forma de plasma sobre una placa de acero suave chorreada con granalla. El sustrato se recubrió sólo por un lado.

El sustrato recubierto se dividió en electrodos con una superficie geométrica recubierta de 2 cm^2 . Los electrodos se redujeron en una atmósfera de hidrógeno durante 1 hora a 500°C . Las áreas de sustrato no recubierto se taparon con PTFE.

5.2. Medidas electroquímicas

Las medidas electroquímicas se efectuaron de modo similar a las descritas en el Ejemplo 2.3. En todos los potenciales de electrodo se hizo la corrección de IR usando la técnica del interruptor, y se dan con respecto al electrodo de hidrógeno reversible (EHR). Todos los experimentos se efectuaron a 70°C , cuando no se indica otra cosa.

5.3. Resultados

(a) La actividad del electrodo pulverizado a la llama se muestra en la Tabla 12.

(b) La actividad del electrodo pulverizado por plasma se muestra en la Tabla 13.

TABLA 4

ELECTRODO: NIV REDUCIDO A 400°C . CARGA DE CATALIZADOR:
26 mg.

Operación	Potencial frente a EHR (mV)
Electrolisis durante 5 minutos	-114
Electrolisis adicional durante 1 hora.	-119

(continúa)

TABLA 4 (continuación)

	Electrolisis adicional durante 4 horas.	-122
	Circuito abierto a temperatura ambiente durante 66 horas.	-119
5	Electrolisis adicional durante 4 horas.	-127
	Circuito abierto durante 17 horas	-127
	Electrolisis adicional durante 3 horas.	-137

10

TABLA 5

ELECTRODO: FOLIO REDUCIDO A 600°C. CARGA DE CATALIZADOR:
17 mg.

	Operación	Potencial frente a EHR(mV)
	Electrolisis durante 5 minutos	-175
	Electrolisis adicional durante 1,5 horas.	-181
20	Circuito abierto durante 17 horas	-174
	Electrolisis adicional durante 2 horas.	-193

15

20

TABLA 6

ELECTRODO: Como REDUCIDO A 400°C. CARGA DE CATALIZADOR:
24,5 mg.

	Operación	Potencial frente a EHR(mV)
	Electrolisis durante 5 minutos	-99
	Electrolisis adicional durante 6,5 horas.	-122

25

30
22109

(continúa)

TABLA 6 (Continuación)

Circuito abierto durante 17 horas	-135
Electrolisis adicional durante 7 horas.	-159

5

TABLA 7

ELECTRODO: NiMo REDUCIDO A 500 μ G. CARGA DE CATALIZADOR:76 mg.

10

Operación	Potencial frente a EHR(mV)
Electrolisis durante 5 minutos	-245
Electrolisis adicional durante 30 minutos.	-183
Electrolisis adicional durante 18 horas.	-195
Circuito abierto durante 8 horas	-210

15

20

TABLA 8

ELECTRODO: NiW REDUCIDO A 500 μ G. CARGA DE CATALIZADOR:15,2 mg.

25

Operación	Potencial frente a EHR(mV)
Electrolisis durante 5 minutos	-121
Electrolisis adicional durante 3 horas.	-134
Circuito abierto durante 19 horas	-134

30

22109

TABLA 9

ELECTRODO: NINGO REDUCIDO BAJO ATM. DE H₂ A 75%. CARGA DE
CATALIZADOR: 25 mg.

Operación	Potencial frente a EHR(mV)
Electrólisis durante 5 minutos	-99
Electrólisis adicional durante 24 horas.	-102
10 Electrólisis adicional durante 24 horas.	-98
Circuito abierto durante 17 ho ras.	-108
Electrólisis adicional durante 7 horas.	-109
15 Circuito abierto durante 17 ho ras.	-114
Electrólisis adicional durante 7 horas.	-121
Circuito abierto a temperatura ambiente durante 66 horas.	-124
20 Electrólisis adicional durante 6 horas.	-136

TABLA 10

ELECTRODO: NINGO REDUCIDO BAJO ATM. DE H₂ AL 25%. CARGA DE
CATALIZADOR: 25 mg.

Operación	Potencial frente a EHR(mV)
Electrólisis durante 5 minutos	-91
30 Electrólisis adicional durante 6 horas.	-93

TABLA 10 (continuación)

	Electrolisis adicional durante 24 horas.	-95
	Circuito abierto durante 17 horas	-105
50	Electrolisis adicional durante 7 horas.	-108
	Circuito abierto durante 17 horas	-110
	Electrolisis adicional durante 7 horas.	-112
	Circuito abierto durante 66 horas a temperatura ambiente.	-123
10	Electrolisis adicional durante 6 horas.	-129
	Circuito abierto durante 18 horas	-141

TABLA 11

ELECTRODO: NIMO REDUCIDO BAJO ATM. DE H₂ AL 100%. CARGA
DE CATALIZADOR: 36 mg.

	Operación	Potencial frente a EHR(mV)
20	Electrolisis durante 5 minutos	-94
	Electrolisis adicional durante 25 horas.	-105
	Electrolisis adicional durante 24 horas.	-106
25	Electrolisis adicional durante 24 horas.	-103
	Circuito abierto a temperatura ambiente durante 3 días.	-121
	Electrolisis adicional durante 4 horas.	-123
30	Circuito abierto a temperatura ambiente durante 9 días.	-124

En la figura 1 de los dibujos se representa la curva de polarización, para un catalizador sobre malla de níquel de 177 micras de abertura, en las condiciones siguientes: KOH al 30% peso/peso a 70°C. En ordenadas se representa mA/cm² y en abscisas mV frente a EHR. El electrodo utilizado es el del Ejemplo 1.3.

En la figura 2 se representa el ensayo de larga duración con salmuera, empleándose un sustrato de níquel de malla de 595 micras de abertura. Las condiciones son 300 mA/cm² con 10% de NaOH y 12% de NaCl a 70°C. En ordenadas representa mV frente a EHR y en abscisas el tiempo en horas.

TABLA 1.2

ELECTRODO: NÍQUEL * RECUBRIMIENTO EN LLANTA

Operación	Potencial frente a EHR (mV)
Electrolisis durante 20 minutos	-78
Electrolisis adicional durante 22 horas.	-91
Electrolisis adicional durante 31 horas.	-95
Circuito abierto durante 17 horas	-110
Electrolisis adicional durante 7 horas.	-110
Circuito abierto durante 17 horas	-116
Electrolisis adicional durante 7 horas.	-118
Circuito abierto a temperatura ambiente durante 65 horas.	-143

* No se determinó la carga de catalizador por el método de recubrimiento usado; el espesor del recubrimiento sobre

el electrodo era menor de 0,63 mm.

TABLA 13
ELECTRODO: NiMo * PULVERIZADO EN PLASMA

5

Operación	Potencial frente a EHR(mV)
Electrolisis durante 5 minutos	-136
Electrolisis adicional durante 40 minutos.	-104
Electrolisis adicional durante 6 horas.	-125
Circuito abierto a temperatura ambiente durante 68 horas.	-164
Electrolisis adicional durante 3 horas.	-167

10

15

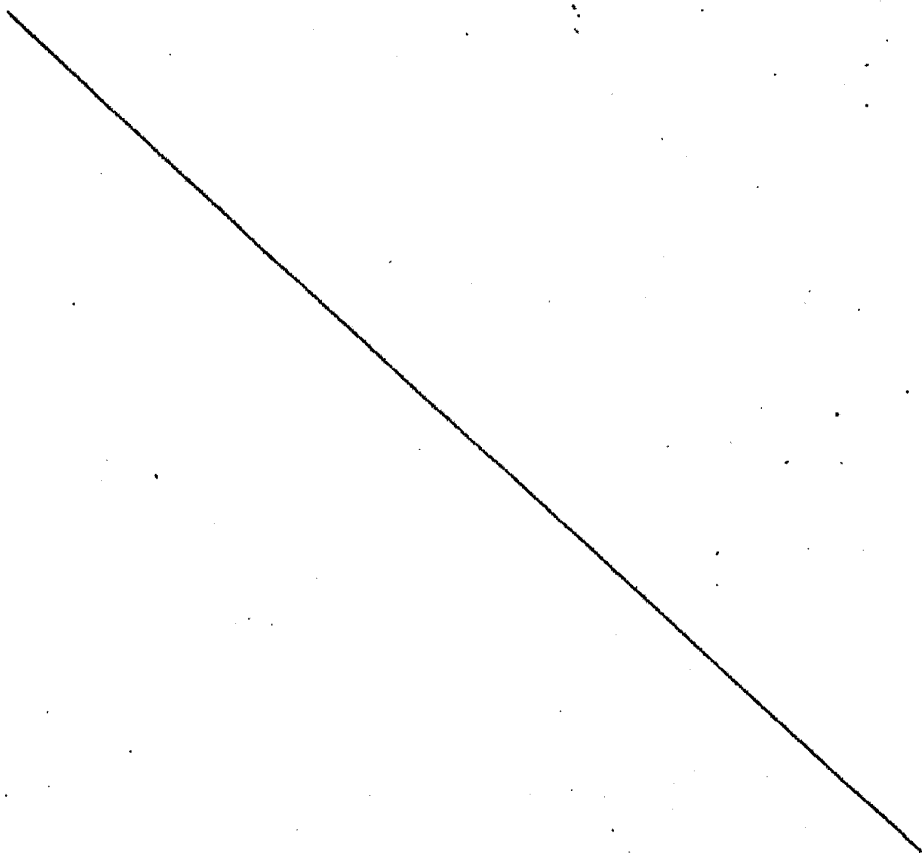
* No se determinó la carga de catalizador, a causa del método de recubrimiento usado; el recubrimiento sobre el electrodo tenía un espesor de menos de 0,63 mm.

20

25

30

22109



REIVINDICACIONES

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

1ª.- Un método de producir electrodos metálicos, que comprende tratar un sustrato de electrodo metálico, de modo que se recubra la superficie del sustrato con una disolución homogénea de los compuestos de (i) al menos un metal seleccionado de un primer grupo de hierro, cobalto, níquel y manganeso, (ii) al menos otro metal seleccionado de un segundo grupo de molibdeno, wolframio y vanadio, todos cuyos compuestos son capaces de descomponerse térmicamente al óxido de metal correspondiente, descomponer térmicamente los compuestos de metales sobre el sustrato a los óxidos u óxidos mixtos correspondientes, y curar el sustrato recubierto de óxidos en una atmósfera reductora a temperatura elevada.

2ª.- Un método de producir electrodos metálicos según la reivindicación 1ª, que comprende tratar un sustrato de electrodo metálico, de modo que se recubre la superficie del sustrato con una disolución homogénea de un compuesto de níquel y un compuesto de molibdeno, capaces ambos de descomponerse térmicamente a los óxidos correspondientes, descomponer térmicamente los compuestos de metales sobre la superficie de los sustratos a los óxidos u óxidos mixtos correspondientes, y curar el sustrato recubierto de óxidos en una atmósfera reductora a temperatura elevada.

3ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato de electrodo metálico sobre el que se efectúa el recubrimiento está seleccionado de níquel, hierro, cobre, titanio, y sus aleaciones, y otras sustancias metálicas chapadas con ellos.

5

4ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la disolución homogénea de los compuestos de metales es un líquido, y comprende una disolución de los compuestos de metales en un disolvente acuoso.

10

5ª.- Un método según la reivindicación 4ª, en el que se añade amoníaco a la disolución acuosa para mantener la homogeneidad de la disolución.

6ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la disolución homogénea se aplica a la superficie del sustrato por inmersión, pulverización, con brocha o por deposición.

15

7ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la superficie del sustrato recubierta se calienta a una temperatura de entre 250°C y 1200°C para descomponer los compuestos de metal en los óxidos correspondientes.

20

8ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª anteriores, en el que la disolución homogénea del compuesto de metal comprende una mezcla íntima de los respectivos compuestos sólidos de metal en estado finamente dividido, o una disolución sólida de los mismos.

25

9ª.- Un método según la reivindicación 8ª, en el que todos los compuestos de metal son los respectivos óxidos de metal.

30
22109

10^a.- Un método según las reivindicaciones 8^a ó 9^a, en el que la técnica de pulverización en-masa fundida está seleccionada de entre pulverización por llama y pulverización por plasma.

5 11^a.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la superficie del sustrato recubierta con el óxido de metal se cura por calentamiento en una atmósfera de hidrógeno a una temperatura de entre 250 y 700°C.

10 12^a.- "UN MÉTODO DE PRODUCIR ELECTRODOS METÁLICOS".

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

15 Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31.001.1979

F.A.

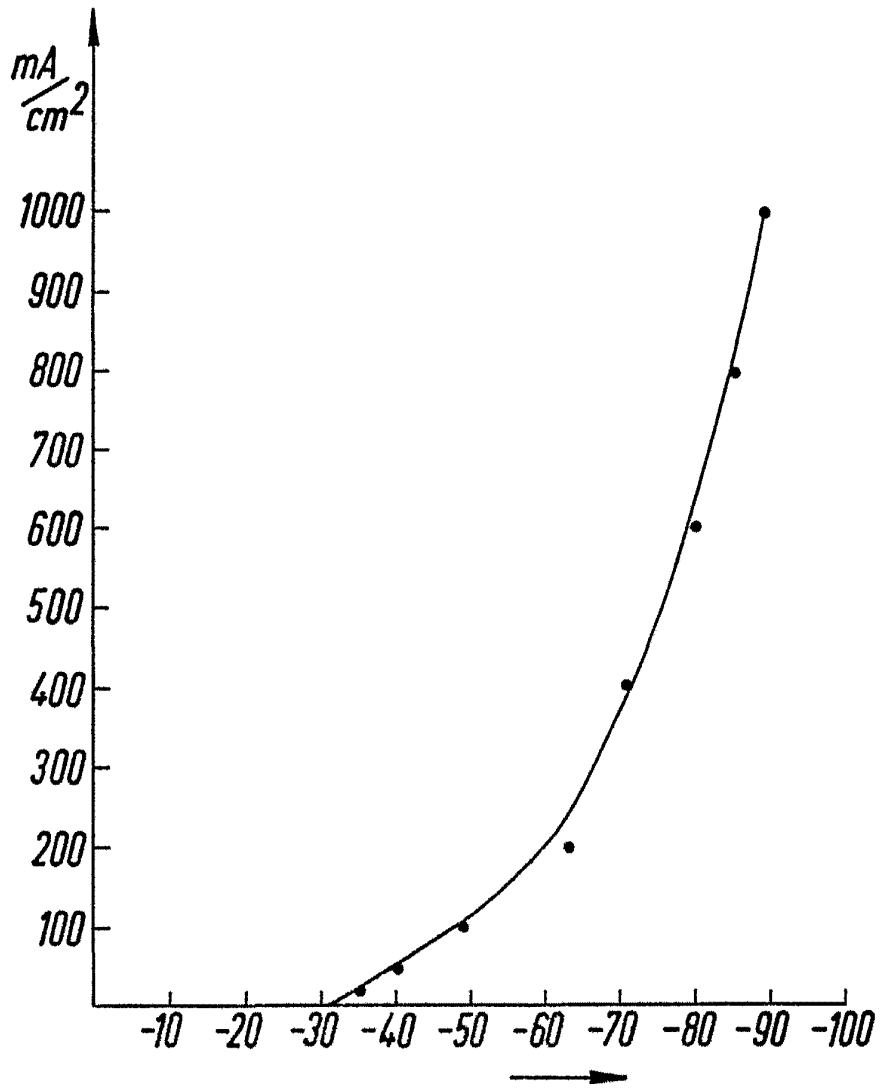
20 Fernando de Elizaburo
Por Pedro

20

25

P72894

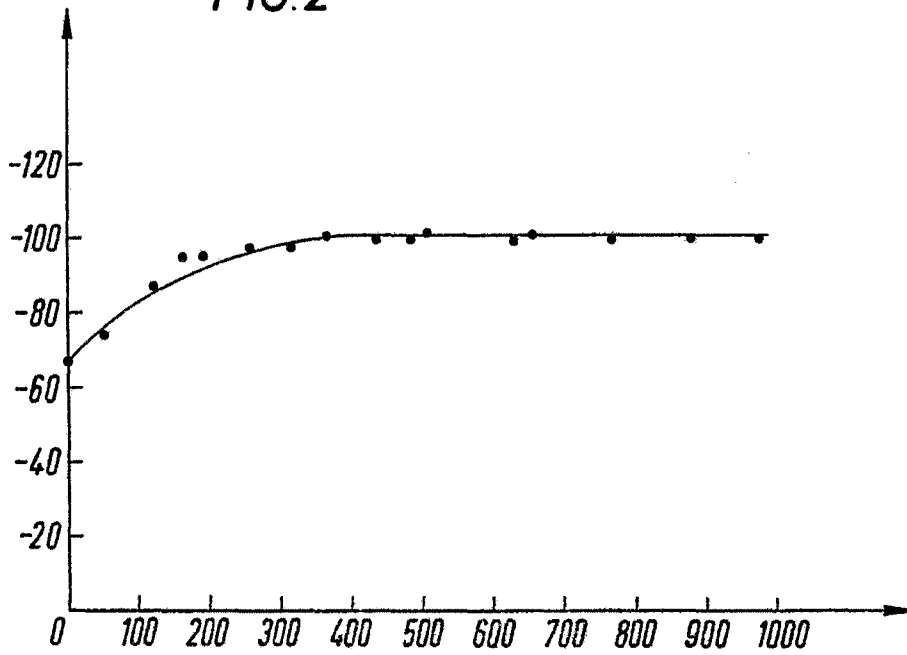
FIG.1



Fernando de Elizaburu
Per Podar

P72894

FIG.2



Permitted to reproduce
For Patent