

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.

ES	11	NUMERO	10
	21	484.361	A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		21-9-1979	

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
37556/78	21-9-1978	Gran Bretaña

67 FECHA DE PUBLICIDAD	68 CLASIFICACION INTERNACIONAL	69 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 25 B 11/10	

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

71 SOLICITANTE (S)
THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED (GTS/58/CAH/BEK BP Case No. GRD.4665A)

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

72 INVENTOR (ES)
David Emmerson BROWN, Alan Keith TURNER, Mahmood Nouraldin MAHMOOD y Dermott WOOD

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-73.001)

jga

POOR QUALITY

La presente invención se refiere a un método de preparar electrodos activos y, en particular, a tales electrodos que tienen una eficacia y/o estabilidad mejoradas, y al uso de los mismos en cubas electroquímicas.

5 Una cuba electroquímica es un dispositivo que tiene, como componentes básicos, por lo menos un ánodo y un cátodo, y un electrolito. La cuba puede utilizar energía eléctrica para conseguir una reacción química, tal como la oxidación o reducción de un compuesto químico; como en el caso
10 de una cuba electrolítica. Alternativamente, puede convertir la energía química inherente a un combustible convencional, energía eléctrica de corriente continua, de bajo voltaje, como en el caso de una pila de combustible. En una cuba como esta, los electrodos, particularmente el cátodo, pueden
15 estar hechos de un material relativamente barato, tal como hierro o níquel. Sin embargo, los electrodos de tales materiales tienden a tener una baja actividad. Estos problemas pueden superarse hasta cierto punto, utilizando electrodos hechos de metales preciosos activos, tales como platino. Es
20 tos metales preciosos pueden utilizarse en forma de recubrimientos catalíticos sobre la superficie de un núcleo o alma de electrodo hecho de un material barato. Tales recubrimientos catalíticos se denominan electrocatalizadores. La concentración de metal precioso necesaria para una actividad
25 y estabilidad altas, conduce generalmente a elevados costes.

Los problemas anteriores resultan particularmente agudos en las cubas electroquímicas que tienen un electrodo de hidrógeno. Tales cubas electroquímicas se utilizan para varias finalidades, tales como, por ejemplo, la electrolisis del agua para producir hidrógeno y oxígeno, en las cu-

5 bas electrolíticas para la obtención de cloro, donde se elec-
troliza una salmuera, y en las pilas de combustible, que ge-
neran energía mediante la oxidación del hidrógeno. De estos
procedimientos, la electrolisis del agua se utiliza a esca-
la industrial para la producción de hidrógeno de alta pure-
za.

10 En el caso de la producción de hidrógeno y oxíge-
no por electrolisis del agua, el agua se descompone en sus
elementos, cuando se hace pasar una corriente, por ejemplo
una corriente continua, entre un par de electrodos sumergi-
dos en un electrolito acuoso adecuado. Con el fin de obte-
ner los gases que se desprenden en un estado puro y en con-
diciones de seguridad, se coloca entre los electrodos una
membrana o diafragma permeable a los iones, con el fin de
15 evitar el mezclado de los gases. Los elementos básicos de
esta cuba son, por lo tanto, dos electrodos, un diafragma y
un electrolito adecuado, el cual es preferiblemente un elec-
trolito alcalino, tal como una solución acuosa de hidróxido
sódico o hidróxido potásico, debido a su alta conductividad
20 y a su corrosividad relativamente baja.

En este caso, el voltaje V , que se aplica entre
los electrodos, puede dividirse en tres componentes, el vol-
taje de descomposición del agua, E_d , el sobrevoltaje en los
electrodos, E_o , y la pérdida óhmica en la separación entre
25 los electrodos, que es el producto de la corriente de la
cuba, I , y la resistencia eléctrica (incluida la resisten-
cia de la membrana) de esta separación entre electrodos, R .

$$\text{Por lo tanto, } V = E_d + E_o + IR.$$

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

tios. Sin embargo, en la práctica las cubas operan a voltajes de 1,8 a 2,2 voltios, como resultado, entre otras cosas, del sobrevoltaje de activación.

El sobrevoltaje de activación es el resultado de la lentitud de las reacciones en la superficie del electrodo, y varía según el metal del electrodo y su estado superficial. Dicho sobrevoltaje puede reducirse mediante un funcionamiento a temperaturas elevadas y/o utilizando electrocatalizadores mejorados, pero aumenta al aumentar la densidad de corriente de la reacción de los electrodos. El uso de cátodos que contienen electrocatalizadores de metales preciosos, tales como platino, proporciona, por ejemplo, una reducción del sobrevoltaje de activación. Sin embargo, la ventaja técnica que ha de obtenerse mediante el uso de tales electrocatalizadores de metales preciosos, está substancialmente compensada por el gasto. Se ha sugerido también el empleo de óxido mixto de cobalto/molibdeno como electrocatalizador. Tal electrodo puede producirse, pintando una tela metálica fina, de níquel, con un electrocatalizador de óxido mixto de cobalto/molibdeno aglomerado con politetrafluoretileno (PTFE), seguido por un curado bajo hidrógeno a 300°C, durante 2 horas, el cual tiene inicialmente un potencial de electrodo, frente a un electrodo de hidrógeno reversible (EHR), de -182 milivoltios, para una corriente de 1.000 miliamperios/cm² y a una temperatura de 70°C. La temperatura de curado se mantiene normalmente a 300°C o menos, para evitar una excesiva sinterización del aglomerante de PTFE, que daría como resultado una pérdida de actividad. La actividad de este electrodo disminuye también substancialmente cuando se le deja sumergido en una solución alcalina,

a circuito abierto, cuando a través de la cuba no pasa nada de corriente durante un tiempo prolongado, como es el caso, por ejemplo, durante una interrupción de la aplicación industrial. Entonces, el potencial de electrodo aumenta hasta -300 milivoltios, frente a un electrodo de hidrógeno reversible como referencia, para la misma densidad de corriente y temperatura. Esta pérdida de actividad y de eficacia ha impedido hasta ahora considerar al óxido mixto de cobalto/molibdeno como alternativa de los electrocatalizadores de metales preciosos. La estabilidad de los electrodos producidos por las técnicas anteriormente mencionadas, ha sido mejorada mediante la adición de agentes estabilizadores al electrolito, para mantener su actividad a lo largo de un periodo de tiempo. Un objeto de la presente invención es producir electrodos activos y estables, que pueden ser utilizados en cubas electroquímicas.

Se ha encontrado ahora que pueden producirse electrodos de una actividad y estabilidad relativamente más altas, los cuales no necesitan ningún agente estabilizador añadido, recubriendo dichos electrodos con una aleación específica, como electrocatalizador.

Por consiguiente, la presente invención es un electrodo que tiene electrocatalizadores depositados sobre él, comprendiendo dicho electrocatalizador una aleación, cúbica, centrada en las caras, de níquel y molibdeno o wolframio, conteniendo dicha aleación entre 5 y 30 átomos de molibdeno o wolframio.

La aleación cúbica centrada en las caras contiene, preferiblemente, entre 10 y 20 átomos por ciento de molibdeno o wolframio.

Los electrodos de la presente invención pueden producirse, depositando compuestos de níquel y molibdeno o wolframio, sobre el substrato de electrodo, desde una solución homogénea que contiene los compuestos metálicos respectivos, seguida por una descomposición térmica de los compuestos metálicos para dar el óxido metálico u óxidos mixtos correspondientes y, finalmente, curando el substrato recubierto con óxido, en una atmósfera reductora y a una presión elevada, para producir un recubrimiento de electrocatalizador que contiene la aleación cúbica centrada en las caras, que contiene entre 5 y 30 átomos por ciento de molibdeno o wolframio.

El substrato de electrodo metálico sobre el cual se lleva a cabo el recubrimiento de acuerdo con la presente invención, puede ser de un material relativamente barato, tal como, por ejemplo, níquel, hierro, cobre, titanio y sus aleaciones, o de otras sustancias metálicas con un depósito electrolítico de cualquiera de estos materiales. El substrato puede estar en forma de alambre, tubo, varilla, chapa, tela metálica o tela metálica fina, planas o curvadas. Se prefiere una tela metálica de níquel o un substrato de hierro con depósito electrolítico de níquel.

Los compuestos metálicos que pueden estar presentes en la solución homogénea son, adecuadamente, compuestos que son capaces de descomposición térmica para dar el correspondiente óxido. Ejemplos de compuestos que pueden ser utilizados, incluyen los nitratos y cloruros de níquel, y los molibdatos y wolframatos, tales como, por ejemplo, paramolibdato amónico y wolframato amónico. Si se utiliza una técnica que permite la aplicación directa de los óxidos me

tálicos mediante pulverización, los compuestos metálicos son, en tal caso, los óxidos.

La solución homogénea de los compuestos metálicos utilizada para recubrir, puede ser una mezcla íntima de los compuestos metálicos sólidos respectivos, en un estado finamente dividido, una solución sólida de los compuestos metálicos o una solución de los compuestos en un disolvente. La solución homogénea contiene, adecuadamente, entre 10 y 50 átomos por ciento, preferiblemente entre 20 y 40 átomos por ciento, de molibdeno o wolframio, siendo el resto níquel, para obtener un recubrimiento de electrocatalizador que contiene las aleaciones de la presente invención. Una mezcla íntima de los compuestos metálicos sólidos puede mezclarse previamente o mezclarse inmediatamente antes del contacto con el substrato que se va a recubrir. Un ejemplo de este último es el caso en el que los compuestos metálicos respectivos se aplican por pulverización separadamente, pero de modo simultáneo sobre el substrato; si se ha mezclado previamente, la mezcla puede aplicarse, por ejemplo, pulverizándola con una simple pistola pulverizadora. Si hay soluciones en disolventes, el disolvente puede ser acuoso, tal como, por ejemplo, agua, sistemas ácidos o alcalinos o etanol acuoso, o disolventes orgánicos, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, isopropanol, formamida o dimetilformamida. La elección de un disolvente particular dependerá de la solubilidad de los compuestos metálicos deseados, en el disolvente.

En ciertos casos, en los que se utilizan sistemas acuosos, puede haber tendencia a que uno o más de los compuestos metálicos se separen por precipitación, particular-

mente, cuando se deja en reposo la solución incluso durante un periodo de tiempo relativamente corto. Por ejemplo, una solución acuosa que contiene nitrato de níquel y molibdato amónico tiende a precipitar un compuesto, al quedar en reposo. En este caso, la solución ya no es una mezcla homogénea de la concentración recomendada y, por lo tanto, puede proporcionar resultados insatisfactorios. Se ha encontrado que puede evitarse esta precipitación, especialmente en el caso de los sistemas de níquel/molibdeno, añadiendo amoníaco a la solución, de tal modo que se lleve el pH de la solución hasta aproximadamente 9.

Si la solución homogénea es un líquido, este puede aplicarse a la superficie del sustrato que se va a recubrir por ejemplo, por inmersión, pulverización, aplicación a brocha o depositándolo electrolíticamente desde una solución homogénea. El sustrato recubierto se calienta después a una temperatura elevada, para descomponer los compuestos metálicos en los óxidos correspondientes. La descomposición se realiza adecuadamente en el aire, a una temperatura comprendida entre 250 y 1200°C, preferiblemente, entre 300 y 950°C. La operación de aplicar un recubrimiento de la solución homogénea al sustrato, seguida por descomposición térmica, puede repetirse varias veces, para garantizar una adecuada cobertura de la superficie del sustrato con los óxidos metálicos.

Por otra parte, si la solución homogénea de los compuestos metálicos es una mezcla de sólidos, tanto si ha sido mezclada previamente, como si no, aquella puede aplicarse al sustrato mediante técnicas de pulverización en estado fundido, tal como, por ejemplo, pulverización con

llama o pulverización con plasma. Si se utiliza este tipo de técnica, ambas operaciones de recubrir los substratos con los compuestos metálicos, y de descomponer térmicamente el recubrimiento, se efectúan en una sola operación. Esto es debido a la temperatura relativamente alta que va asociada a tales técnicas, y que permite esperar que los compuestos metálicos se descompongan en sus óxidos.

Seguidamente, el substrato recubierto con los óxidos metálicos, tanto si lo ha sido desde un líquido homogéneo como desde una mezcla de sólidos, se cura por calentamiento en un horno, en una atmósfera reductora, a una temperatura comprendida entre 250 y 700°C. La atmósfera reductora es preferiblemente hidrógeno, y la temperatura de calentamiento está comprendida, preferiblemente entre 350 y 600 °C. Puede conseguirse alguna variación de la temperatura óptima de curado, variando la duración del tratamiento de curado.

La aleación cúbica centrada en las caras se caracterizó mediante estudios de difracción de rayos X (DRX) y mediante parámetros reticulares.

Al realizar los estudios de refracción de rayos X, se calibró el difractómetro de rayos X, utilizando polvo de níquel (parámetro reticular, $a = 3,5235\text{Å}$) y, para todas las medidas a que se hace referencia aquí y en los ejemplos que acompañan a esta memoria, se utilizó radiación K_{α} de cobre ($\lambda = 1,54184\text{Å}$).

Los porcentajes atómicos de molibdeno y wolframio de las diversas aleaciones formadas, se calcularon utilizando la ley de Vegard, tomando el parámetro reticular del polvo de níquel como $a = 3,5235\text{Å}$, y suponiendo que el ra-

radio atómico del molibdeno es $1,404\text{\AA}$. Sobre esta base, una aleación cúbica centrada en las caras de níquel/molibdeno 80/20, tendría un parámetro reticular de $a = 3,6136\text{\AA}$. Mediante interpolación, los parámetros reticulares de las aleaciones de otras composiciones pueden convertirse en porcentajes atómicos. Se utilizaron métodos similares para las aleaciones cúbicas centradas en las caras de níquel-wolframio, en las que los parámetros reticulares de referencia utilizados fueron $a = 3,5235\text{\AA}$ para el polvo de níquel, y $a = 3,6198\text{\AA}$ para la aleación cúbica centrada en las caras de níquel/wolframio 80/20.

Parece ser que la actividad de los recubrimientos electrocatalíticos de la presente invención, se mejora por la presencia de por lo menos algo de la aleación cúbica centrada en las caras de molibdeno o wolframio en níquel. Esto se pone en evidencia por la presencia de tal aleación como constituyente principal de cada una de las formulaciones electrocatalíticas ilustradas. Parecería también que aparte de las aleaciones presentes sobre la superficie del substrato, hay presentes también otras fases que contienen los metales.

Las operaciones de la preparación del electrodo pueden ajustarse de manera que se produzca un nivel apropiado de carga de catalizador sobre la superficie del substrato. La carga de catalizador es, adecuadamente, superior a 5 mg/cm^2 (con relación al peso de las especies activas depositado sobre la superficie del substrato, preferiblemente superior a 10 mg/cm^2). La carga eventual dependerá de la estabilidad mecánica y de la integridad del recubrimiento requerido, del substrato utilizado y de la pila en la cual ha de utilizarse el electrodo. Sin embargo, se ha encontrado

que utilizando un método de preparación del electrodo de acuerdo con la presente invención, pueden conseguirse potenciales de electrodo muy bajos, del orden de -70 milivoltios, frente al electrodo de hidrógeno reversible, empleando una densidad de corriente de 1 amperio/cm², a 70°C, en solución de hidróxido potásico al 30%. Este grado de reducción del potencial de electrodo no solamente permitirá el funcionamiento de las cubas con una gran densidad de corriente, sino que también aumentará significativamente el rendimiento económico de tales cubas.

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

Ejemplo 1

Aleación níquel molibdeno.

Se prepararon soluciones que contenían las proporciones atómicas requeridas de níquel y molibdeno, mezclando volúmenes medidos de nitrato de níquel hexahidrato 3,4 molar y paramolibdato amónico 1/70 molar. Las soluciones resultantes se estabilizaron mediante la adición de amoníaco concentrado, hasta que se formó una solución azul oscuro transparente.

Se preparó un recubrimiento, aplicando por pulverización sobre una malla de níquel, una solución de recubrimiento que contenía 60% atómico de níquel y 40% atómico de molibdeno. La malla recubierta se calentó seguidamente al rojo vivo, en llama directa, para descomponer las sales metálicas en los óxidos. Esta operación se repitió hasta que se hubo obtenido un recubrimiento satisfactorio. La malla recubierta con óxido, resultante, se trató térmicamente en

una atmósfera de hidrógeno, a 500°C, durante una hora. La base principal de esta preparación se identificó mediante difracción de rayos X en polvo, como una estructura cúbica centrada en las caras, con un parámetro reticular $a = 3,585 \text{ \AA}$ (confróntese con el níquel $a = 3,524 \text{ \AA}$), que confirmaba la presencia de una aleación de níquel-molibdeno, que tenía una concentración de molibdeno de 13,5% atómico. El tamaño medio de los cristalitos determinado a partir de la anchura máxima, a una altura de la mitad del máximo, del máximo de difracción 311, era de 43 \AA . La simetría cúbica centrada en las caras de la estructura fue confirmada mediante catalogación de las reflexiones 111, 200, 220, 311 y 222.

El potencial del electrodo recubierto después de corrección con infrarrojos, fue de -60 milivoltios, frente al electrodo de hidrógeno reversible (EHR), para una densidad de corriente de $0,5 \text{ amperios/cm}^2$, en hidróxido potásico al 30% en peso por volumen, a 70°C, cuando se utilizó como cátodo para el desprendimiento de hidrógeno en una cuba de tres compartimientos, de tipo estandar.

Ejemplo 2

Se preparó un recubrimiento, sumergiendo una placa de tela metálica de níquel, en una solución de recubrimiento que contenía un 80% atómico de níquel y un 20% atómico de molibdeno, como se ha descrito en el Ejemplo 1. Como antes, dicho recubrimiento se convirtió primero en los óxidos metálicos y, después, se redujo a 500°C, durante una hora. La fase principal de esta preparación se identificó como una estructura cúbica centrada en las caras, con un parámetro reticular $a = 3,567 \text{ \AA}$ (confróntese con el níquel,

3,524 $\overset{\circ}{\text{Å}}$), que confirmaba la presencia de una aleación de níquel-molibdeno, que tenía una concentración de molibdeno de 9,7% atómico. El tamaño medio de los cristalitas (véase Ejemplo 1) era de 54 $\overset{\circ}{\text{Å}}$.

5 El potencial del electrodo recubierto era -90 milivoltios, frente al electrodo de hidrógeno reversible, para una densidad de corriente de 1 amperio/cm², en hidróxido potásico al 30% en peso por volumen, a 70°C, cuando se utilizó como en el Ejemplo 1.

10 Ejemplo 3

Aleación de níquel wolframio.

15 5 ml de una solución que contenía 1,29 g de cloruro de níquel anhidro disueltos en 20 ml de metanol seco, se mezcló con 5 ml de una solución que contenía 1,453 g de hexa cloruro de wolframio disueltos en 20 ml de metanol seco. La solución homogénea resultante contenía níquel y wolframio en la proporción atómica de 73/27.

20 Se preparó un recubrimiento, sumergiendo una placa de níquel sinterizado, en esta solución de recubrimiento. La placa de níquel recubierta con las sales metálicas, se trató como en el ejemplo 1, para convertir estas sales en los óxidos metálicos y, seguidamente, se redujo a 500°C, durante 2 horas y media. La fase principal de esta preparación se identificó como una estructura cúbica centrada en las ca-
25 ras, con un parámetro reticular $a = 3,564\overset{\circ}{\text{Å}}$ (confróntese con el níquel, 3,524 $\overset{\circ}{\text{Å}}$), que confirmaba la presencia de una aleación de níquel-wolframio, que tenía una concentración de wolframio del 8,4% atómico.

El potencial de electrodo del electrodo recubier-
to, para una densidad de corriente de 1 amperio/cm², a 70°C,
era de -134 milivoltios (electrodo de hidrógeno reversible),
cuando se utilizó como en el Ejemplo 1.

5

Ejemplo 4

Los siguientes resultados sobre la actividad elec-
troquímica de recubrimientos electrocatalíticos preparados
a partir de soluciones homogéneas que contienen concentra-
ciones diversas de molibdeno, demuestra que por debajo de
un 10% atómico de molibdeno en solución, hay una notable
disminución de actividad. Por debajo de tales concentra-
ciones de molibdeno en la solución homogénea, no se forman las
aleaciones electrocatalíticamente activas de la presente in-
vención. Las mediciones se realizaron nuevamente, utilizan-
do como electrolito hidróxido potásico al 30%, y se midió
el potencial de cátodo, frente al electrodo de hidrógeno re-
versible, cuando se hizo pasar una corriente de un amperio/
cm², a 70°C, después de aplicar la corrección infrarroja.

10

15

20

Efecto del contenido de molibdeno sobre
la actividad de los electrocatalizadores

Temperatura de tratamiento térmico 500°C

Corriente 1 amperio/cm²

25

Porcentaje atómico de mo- libdeno con relación al metal total de la solución homogénea.	Potencial de elec- trodo frente a electrodo de hi- drógeno reversi- ble (milivoltios)
6,2	-297
9	-200 (aprox.)
11,8	- 80

30
31109

(continuación de tabla)

5

Porcentaje atómico de molibdeno con relación al metal total de la solución homogénea.	Potencial de electrodo frente a electrodo de hidrógeno reversible (milivoltios).
15	- 88
20	- 90
30	- 83
40	- 89

10

Leyendas de los dibujos

15

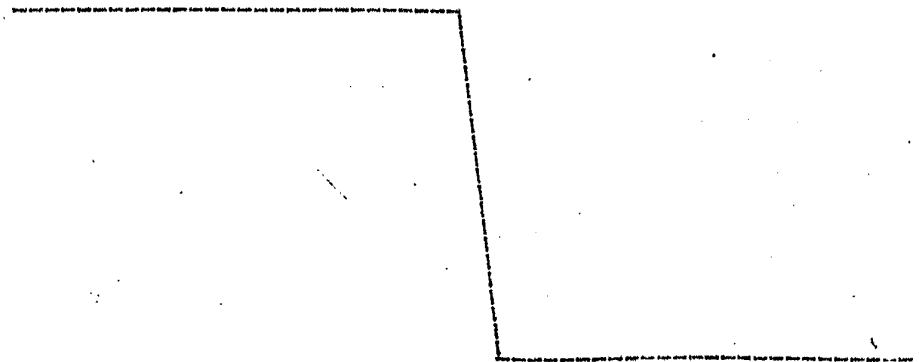
Figura 1. Curva de polarización. Catalizador sobre sustrato de níquel de malla 80. Condiciones: 30% en peso/peso de KOH, 70°C. Abscisas: Voltajes frente a electrodo de hidrógeno reversible. Ordenadas: mA/cm². Ejemplo de electrodo 13.

20

Figura 2. Ensayo prolongado en salmuera. Substrato de níquel, malla 30. Condiciones: 300 miliamperios/cm², 10% NaOH, 12% NaCl, a 70°C.

Abscisas: Tiempo (horas). Ordenadas: Voltaje frente a electrodo de hidrógeno reversible.

25



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. Un método de producir electrodos metálicos que tienen electrocatalizadores, que comprenden una aleación cúbica centrada en las caras, de níquel y molibdeno o wolfrámico, conteniendo dicha aleación entre 5 y 30% atómico de molibdeno o wolframio depositados sobre dichos electrocatalizadores, comprendiendo dicho procedimiento tratar un substrato de electrodo metálico, de tal manera que la superficie del substrato se recubra con una solución homogénea de un compuesto de níquel y de un compuesto de molibdeno o wolfrámico, siendo ambos capaces de descomposición térmica para dar los óxidos correspondientes, conteniendo dicha solución entre 10 y 50% atómico de molibdeno o wolframio, descomponer térmicamente los compuestos metálicos sobre la superficie del substrato para dar los óxidos u óxidos mixtos correspondientes, y curar el substrato recubierto con óxido, en una atmósfera reductora y a una temperatura elevada.

15

20

25

2ª. Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el cual la solución homogénea contiene entre 20 y 40% atómico de molibdeno o wolframio.

3ª. Un método de producir electrodos metálicos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante

cede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

5

Madrid, 07.NOV.1979

P.A.

Alberto de Elzaburu
Per Fedat.

10

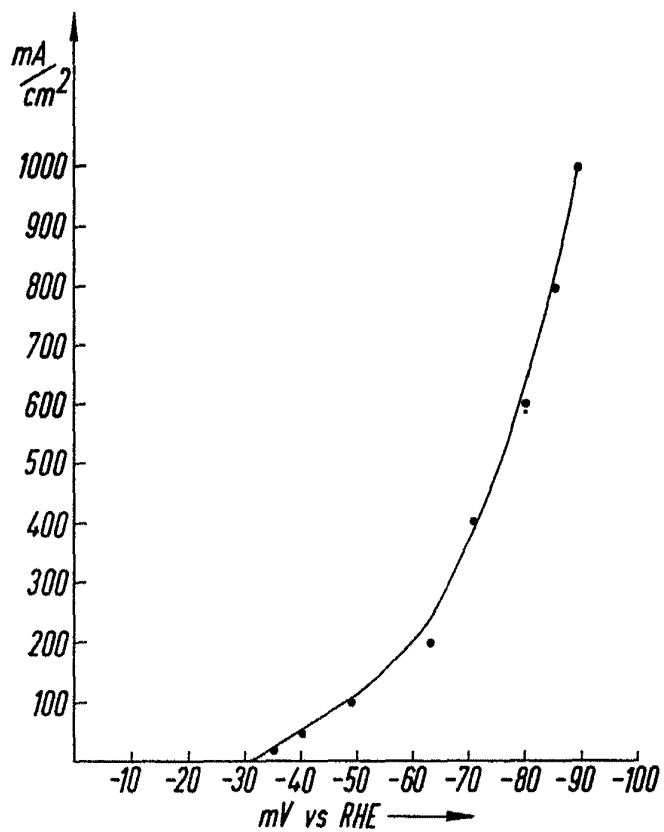
15

20

25

P73001

FIG.1



Alberto de Azavedo
Per Feden