

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 232**

51 Int. Cl.:

C25B 11/06 (2006.01)

C25D 15/02 (2006.01)

C25B 11/04 (2006.01)

C25D 3/12 (2006.01)

C25B 1/04 (2006.01)

C23C 18/12 (2006.01)

C01B 13/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2009 E 09771538 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2013 EP 2361324**

54 Título: **Electrodo adecuado como cátodo para el desprendimiento de hidrógeno**

30 Prioridad:

02.12.2008 IT MI20082130

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.08.2013

73 Titular/es:

**INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (100.0%)
Via Bistolfi 35
20134 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**KRSTAJIC, NEDELJKO;
JOVIC, VLADIMIR y
ANTOZZI, ANTONIO LORENZO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 421 232 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Electrodo adecuado como cátodo para el desprendimiento de hidrógeno.

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un electrodo útil como cátodo para el desprendimiento de hidrógeno en celdas de electrólisis.

Antecedentes de la invención

10 La invención se refiere a un electrodo para procesos de electrólisis, en particular, a un cátodo adecuado para el desprendimiento de hidrógeno en un proceso industrial de electrólisis. La electrólisis de salmueras alcalinas para la producción simultánea de cloro y álcali y los procesos de producción electroquímica de hipocloritos y cloratos son los ejemplos más típicos de aplicaciones electrolíticas industriales con desprendimiento de hidrógeno a partir del cátodo, pero el electrodo no está limitado a ningún uso particular. En el proceso de electrólisis la competitividad de la industria depende de varios factores, siendo el más importante el de la reducción del consumo de energía, asociado directamente a la tensión de funcionamiento: esto justifica los numerosos esfuerzos dirigidos a reducir los diversos componentes de esta última, entre los cuales se debe contar la sobretensión catódica. A pesar de que las sobretensiones catódicas que se pueden conseguir de forma natural con electrodos de materiales químicamente resistentes (por ejemplo, acero al carbono o níquel) no provistos de actividad catalítica desde hace mucho tiempo se han considerado aceptables en varias aplicaciones industriales, el incremento en los costes energéticos ahora ha hecho necesaria la utilización de sistemas catalíticos para facilitar el desprendimiento de hidrógeno a partir del cátodo. Una solución puesta en práctica en la técnica para reducir la sobretensión para el desprendimiento de hidrógeno a partir del cátodo en procesos electrolíticos viene dada por la utilización de sustratos de níquel provistos con revestimientos catalíticos basados en metales nobles, tales como platino o rutenio. No obstante, esto implica un aumento significativo de los costes debido al elevado precio de los metales nobles. Así se implementaron algunos sistemas catalíticos basados en materiales alternativos a los metales nobles, entre los cuales se encuentran diversas aleaciones de níquel con otros metales 20 tales como molibdeno, manganeso, titanio, wolframio, vanadio, indio, cromo y cinc, obtenidos mediante co-deposición galvánica o mediante procesos térmicos, tales como pulverización térmica a la llama o en plasma. De todos estos sistemas, las aleaciones galvánicas de níquel-molibdeno han proporcionado los mejores resultados, a pesar de que su actividad catalítica aún está lejos de la que se puede obtener por medio de los revestimientos a base de metales nobles; de hecho, las aleaciones citadas no muestran un verdadero efecto sinérgico, y su mayor actividad hacia la reacción de desprendimiento de hidrógeno se debe a un efecto puramente geométrico, como se demuestra por el hecho de que la pendiente de Tafel que presentan es equivalente a la correspondiente al níquel puro (-120 mV por década de corriente). Las aleaciones metálicas de níquel y molibdeno también presentan el inconveniente de una estabilidad de circuito abierto insuficiente en medio alcalino, que explica la duración no apta de los casos correspondientes utilizados en procesos de producción de cloro-álcali o en la cloración del agua mediante generación de hipoclorito. El problema se ve agravado en el caso de que dichos electrodos estén sometidos a polarización anódica, ya sea accidental (por ejemplo, por un mal funcionamiento del electrolizador correspondiente) o programada (como en el caso de las celdas de cloración, en las que la posible inversión se utiliza para la limpieza periódica de los electrodos de los depósitos de incrustaciones).

40 Por tanto, es necesario identificar una formulación catalítica exenta de metales nobles para un electrodo adecuado para su funcionamiento como cátodo para el desprendimiento de hidrógeno en celdas industriales de electrólisis que presentan características de un posible desprendimiento mejorado de hidrógeno a partir del cátodo y una mayor estabilidad en medio alcalino, opcionalmente también en circuito abierto o bajo polarización anódica.

Sumario de la invención

En las reivindicaciones anexas se exponen diversos aspectos de la presente invención.

45 En una realización, la presente invención se refiere a un electrodo que comprende un sustrato conductor, opcionalmente de níquel o cobre, provisto de un revestimiento superficial a base de níquel co-depositado con al menos un óxido de molibdeno amorfo.

50 De hecho, los inventores han observado que el sistema catalítico de níquel-molibdeno presenta una actividad catalítica y una estabilidad al medio alcalino comparable a la de los metales nobles cuando el molibdeno está presente no como fase metálica sino como fase de óxido amorfo, por ejemplo, que se puede obtener mediante co-deposición galvánica de níquel con partículas de MoO_3 preformadas. En una realización, el proceso de co-deposición galvánica se realiza sobre un baño galvánico que contiene iones de níquel, por ejemplo, un baño de Watt que contiene partículas de MoO_3 preformadas a una densidad de corriente controlada, comprendida entre 20 y 100 mA/cm^2 ; esto tiene la ventaja de favorecer la deposición de MoO_3 en una forma amorfa parcialmente reducida (con la formación de óxidos no estequiométricos expresados mediante la fórmula H_xMoO_3 , con x comprendido entre 0 y 1) y/o en forma de óxido mixto de níquel y molibdeno (NiMoO_4).

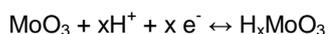
En una realización, la co-deposición galvánica se realiza con partículas preformadas de NiMoO_4 o de óxido de molibdeno parcialmente reducido expresado mediante la fórmula H_xMoO_3 con x comprendido entre 0 y 1 disperso en el baño galvánico que contiene iones de níquel.

5 Los inventores han observado que las especies indicadas presentan una pendiente de Tafel relacionada con la reacción de desprendimiento de hidrógeno a una baja densidad de corriente en torno a 30-40 mV por década de corriente, que es una indicación inconfundible de que el mecanismo de reacción ha variado con respecto al mecanismo característico de los electrodos de níquel en virtud de un efecto sinérgico, con las reacciones parciales de Heyrovsky y Tafel que asumen la misma importancia en la determinación del mecanismo general. En una
10 realización, los óxidos de molibdeno amorfos co-depositados con el níquel metálico sobre el sustrato catódico tienen un tamaño de partícula que no supera los 50 nm, por ejemplo, comprendido entre 10 y 50 nm.

Esta característica puede tener la ventaja de incrementar el número de sitios catalíticos activos por unidad de superficie. El tamaño de partícula del óxido amorfo se puede controlar actuando sobre la densidad de corriente de deposición, pero también sobre el tamaño de las partículas de óxido suspendidas en el baño galvánico. En una
15 realización, se obtienen partículas de MoO_3 de tamaño submicrométrico, adecuadas para la co-deposición de óxidos de molibdeno amorfos del tamaño de partícula indicado en una fase de níquel metálico, mediante descomposición térmica de una sal precursora, por ejemplo, un molibdato de amonio. En una realización, la relación molar de Ni:Mo referida a los elementos en el revestimiento superficial de electrodo está comprendida entre 4 y 10. Esto puede tener la ventaja de producir un revestimiento sensiblemente más activo que el que se puede obtener con una menor cantidad de molibdeno, y al mismo tiempo más estable desde el punto de vista de la adhesión mecánica que el que
20 se puede obtener con una mayor cantidad de molibdeno.

EJEMPLO 1

Se prepararon una serie de electrodos mediante la deposición simultánea de Ni y óxido de Mo amorfo a partir de un baño de Watt con la siguiente composición: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 330 g/l; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 45 g/l; H_3BO_3 , 38 g/l; pH = 2, que
25 contiene partículas submicrométricas suspendidas de MoO_3 . El polvo de MoO_3 utilizado se preparó mediante descomposición térmica de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 500 °C durante 2 h en atmósfera de aire y se dispersó en el baño mediante agitación magnética a 2500 rpm. El contenido de MoO_3 se varió hasta una concentración máxima de 20 g/l, con el fin de obtener co-deposiciones a una relación molar de Ni:Mo comprendida entre 4 y 10. Los sustratos del electrodo empleados consistían en placas de níquel de un tamaño de 10 mm x 10 mm x 0,2 mm, decapadas con HCl. La deposición del revestimiento se realizó bajo control galvanostático, manteniendo el baño en agitación a
30 40 °C, con una transferencia constante de carga eléctrica de 72 C/cm². La densidad de corriente de la deposición se varió, para las diferentes muestras, entre 10 y 100 mA/cm². Los electrodos obtenidos de esta forma se caracterizaron mediante micrografías y difracción de rayos X: dichas pruebas ponen en evidencia la formación de depósitos de níquel pigmentados con óxido de molibdeno, más compactos y menos fracturados cuanto mayor es la densidad de corriente de la deposición. El espectro de difracción de rayos X mostró en cada caso la desaparición del pico característico ($2\theta = 48^\circ$) que se puede atribuir al MoO_3 , muy visible en el polvo preparado mediante descomposición térmica. Esto es una indicación de que el óxido de molibdeno incrustado en el depósito de níquel experimentó una transición de fase, perdiendo totalmente su cristalinidad. Un posterior análisis de EDS además mostró la formación de óxidos no estequiométricos expresados mediante la fórmula H_xMoO_3 con x
35 comprendido entre 0 y 1, tal como $\text{H}_{0,93}\text{MoO}_3$ y $\text{H}_{0,34}\text{MoO}_3$, que procede de la reducción parcial de óxido de molibdeno de acuerdo con la reacción:



Por último, también se observó la presencia del óxido mixto NiMoO_4 , formado también durante la deposición. El tamaño de partícula de los óxidos de molibdeno depositados resultó estar comprendido de forma general entre 10 y 50 nm para las diversas muestras.

45 Las muestras descritas anteriormente se numeraron de 1 a 18.

A modo de comparación, se preparó un electrodo de acuerdo con la técnica anterior a base de aleación de níquel-molibdeno sobre un sustrato de níquel. El sustrato del electrodo empleado consistía en una placa de níquel equivalente a las utilizadas para la producción de las muestras anteriores. La aleación se depositó galvánicamente a partir de un baño que tiene la siguiente composición: $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,02 M; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,04 M; $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,
50 0,130 M; NaHCO_3 , 0,893 M; ZnCl_2 , 3×10^{-4} M; sulfato de hidracina, 0,0254 M; $\text{CdNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 3×10^{-4} M; KSCN, $5,8 \times 10^{-4}$ M; pH = 7,8. La deposición se realizó a 15 mA/cm² durante 5 minutos, posteriormente se incrementó a 70 mA/cm² durante 30 minutos más, manteniendo la temperatura del baño por debajo de 20 °C por intercambio térmico con un baño de agua y hielo.

La muestra de referencia descrita anteriormente se identificó con el número 0.

55 Los electrodos obtenidos se caracterizaron como cátodos de desprendimiento de hidrógeno en una celda electroquímica convencional con un catolito a base de NaOH 1 M a una temperatura de 25 °C; los potenciales del electrodo, a partir de los cuales se calcularon las sobretensiones η pertinentes, se midieron utilizando un electrodo saturado de calomelanos (ESC) como referencia. Se obtuvieron los resultados presentados en la Tabla 1, en la que

J indica la densidad de corriente de deposición del revestimiento de óxido amorfo de níquel-molibdeno, Ni:Mo indica la relación de níquel a óxido de molibdeno en el depósito que se refiere a los elementos, b_1 (V/década de corriente) indica la primera pendiente de Tafel a baja densidad de corriente (a título indicativo para $\log j < 2$ con j expresada en A/cm²), b_2 (V/década de corriente) indica la segunda pendiente de Tafel a mayor densidad de corriente, η (V) indica la sobretensión de hidrógeno a una densidad de corriente de 0,1 A/cm².

5

Tabla 1

ID muestra	J (mA/cm ²)	Ni:Mo	b_1 (V/déc)	b_2 (V/déc)	η (V)
0	---	---	- 0,124	---	0,264
1	10	4	- 0,042	- 0,172	0,250
2	30	4	- 0,043	- 0,123	0,160
3	40	4	- 0,042	- 0,110	0,166
4	50	4	- 0,048	- 0,128	0,154
5	70	4	- 0,046	- 0,124	0,184
6	100	4	- 0,048	- 0,128	0,195
7	10	6	- 0,042	- 0,147	0,235
8	20	6	- 0,042	- 0,138	0,183
9	30	6	- 0,044	- 0,120	0,173
10	40	6	- 0,043	- 0,116	0,208
11	50	6	- 0,044	- 0,119	0,158
12	100	6	- 0,049	- 0,122	0,202
13	20	10	- 0,043	- 0,124	0,189
14	30	10	- 0,044	- 0,117	0,180
15	40	10	- 0,042	- 0,111	0,172
16	50	10	- 0,043	- 0,124	0,155
17	70	10	- 0,046	- 0,118	0,192
18	100	10	- 0,046	- 0,123	0,212

Como se puede observar en la tabla, las muestras de electrodos provistas de un revestimiento superficial a base de níquel co-depositado con óxidos de molibdeno amorfos presentan dos pendientes de Tafel distintas a baja y alta densidad de corriente, lo que pone en evidencia el comienzo de los diferentes mecanismos de reacción en comparación con los que se pueden obtener con el electrodo de la técnica anterior. Además, la actividad catalítica a 0,1 A/cm² aumenta sensiblemente, especialmente para revestimientos depositados a una densidad de corriente centrada en torno a 50 mA/cm², que se manifiesta como valor óptimo. La influencia de la relación molar de Ni:Mo por el contrario parece bastante limitada dentro del intervalo considerado. Las sobretensiones del cátodo que se pueden obtener con muestras depositadas dentro del intervalo de densidad de corriente de 20 a 100 mA/cm² son similares a las esperadas para los cátodos de níquel con revestimientos pigmentados a base de níquel co-depositado con dióxido de rutenio a cargas de Ru en torno a 8-10 g/m², y aproximadamente 30-50 mV superiores a los esperados para los mismos cátodos con revestimientos pigmentados de níquel y óxido de rutenio a cargas de Ru que superan los 15 g/m².

10

15

EJEMPLO 2

Una serie de electrodos idénticos a la muestra 4 del ejemplo anterior se caracterizaron como cátodos de desprendimiento de hidrógeno en NaOH al 33% a una temperatura de 85 °C y se sometieron a polarización anódica durante 1000 segundos a diferentes potenciales (V/ESC) para simular unas condiciones de mal funcionamiento en una planta de producción de cloro-álcali. Los resultados antes y después de la polarización anódica en términos de pendiente de Tafel y potencial catódico (V/ESC) a 0,2 A/cm² se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2

Potencial anódico aplicado (t = 1000 s)	b ₁ (V/déc)	b ₂ (V/déc)	E (V/ESC) (j = 0,2 A/cm ²)
n.n.	- 0,036	- 0,108	- 1,28
0,30 V	- 0,037	- 0,107	- 1,25
0,32 V	- 0,034	- 0,109	- 1,25
0,34 V	- 0,037	- 0,109	- 1,25
0,38 V	- 0,032	- 0,112	- 1,25

La tabla permite deducir que la actividad del cátodo no se ve afectada por la aplicación prolongada de un potencial anódico del orden de magnitud indicado.

EJEMPLO 3

Se prepararon una serie de electrodos mediante deposición simultánea de Ni y óxido de Mo amorfo a partir de un baño de Watt análogo al del Ejemplo 1, que contiene partículas submicrométricas suspendidas de óxido de molibdeno pre-reducido. El polvo de óxido de molibdeno empleado se obtuvo sometiendo el polvo de MoO₃ obtenido mediante la descomposición química de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O como para el Ejemplo 1 a una reducción en atmósfera de hidrógeno a 623 K durante una hora. El espectro de difracción de rayos X del polvo tratado de esta forma presentaba los picos característicos de algunas fases del óxido de Mo (VI) parcialmente reducido, entre las cuales se pudo distinguir H_{0,93}MoO₃ y H_{0,34}MoO₃, y un pico de mucha menor intensidad atribuible al MoO₃ no reducido. La deposición se realizó a diferentes densidades de corriente comprendidas entre 20 y 100 mA/cm². Los electrodos obtenidos se caracterizaron como cátodos de desprendimiento de hidrógeno en una celda electroquímica convencional con un catolito a base de NaOH 1 M a una temperatura de 25 °C de forma análoga al Ejemplo 1; los resultados en términos de pendientes de Tafel y sobretensiones de hidrógeno estaban aproximadamente en línea con aquellos de muestras similares obtenidas con polvo de MoO₃ no reducido.

Se pueden obtener resultados análogos realizando la co-deposición a partir de una suspensión de partículas preformadas de óxidos mixtos de níquel y molibdeno tales como NiMoO₄ en el baño galvánico, por ejemplo, que se puede obtener mediante la co-precipitación de la forma hidratada a partir de un nitrato de níquel y una solución de heptamolibdato de amonio, y la posterior descomposición térmica a 550 °C, o a partir de una suspensión de diversas mezclas de MoO₃ reducido, no reducido o parcialmente reducido y otros óxidos mixtos de molibdeno de acuerdo con diferentes combinaciones, opcionalmente obtenido mediante descomposición térmica de diferentes sales precursoras de molibdeno.

La descripción previa no pretende ser una limitación de la invención, que se puede utilizar de acuerdo con las diferentes realizaciones sin apartarse de su alcance, y cuya extensión está únicamente definida por las reivindicaciones adjuntas.

A lo largo de la descripción y de las reivindicaciones de la presente solicitud, el término "comprende" y sus variaciones tales como "que comprende" y "comprenden" no pretende excluir la presencia de otros elementos o aditivos.

La descripción de documentos, actas, materiales, dispositivos, artículos y similares está incluida en esta memoria descriptiva únicamente con el fin de proporcionar un contexto para la presente invención. No se sugiere ni se representa que cualquiera o todas estas materias formen parte de la base de la técnica anterior o sean de conocimiento común y generalizado en el campo pertinente de la presente invención antes de la fecha de prioridad de cada reivindicación de esta solicitud.

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo adecuado para su utilización como cátodo para el desprendimiento de hidrógeno en procesos electrolíticos que comprende un sustrato conductor provisto de un revestimiento superficial a base de níquel co-depositado con al menos un óxido de molibdeno amorfo.
- 5 2. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho óxido de molibdeno amorfo comprende al menos una especie seleccionada entre MoO_3 , NiMoO_4 y óxido de Mo (VI) parcialmente reducido expresado mediante la fórmula H_xMoO_3 con x comprendido entre 0 y 1.
3. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en el que dicho óxido de molibdeno amorfo tiene un tamaño de partícula de 10 a 50 nm.
- 10 4. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la relación molar de Ni:Mo en referencia a los elementos de dicho revestimiento superficial está comprendida entre 4 y 10.
5. Método para la fabricación de un electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende las siguientes etapas simultáneas o secuenciales:
 - 15 - adición de partículas de una especie seleccionada entre MoO_3 , NiMoO_4 y H_xMoO_3 con x comprendido entre 0 y 1 a un baño galvánico que contiene iones de níquel;
 - co-deposición galvánica de níquel con al menos un óxido de molibdeno amorfo sobre un sustrato de un cátodo sumergido en dicho baño galvánico a una densidad de corriente de 20 a 100 mA/cm².
6. El método de acuerdo con la reivindicación 5 en el que dichas partículas de MoO_3 se obtienen mediante descomposición térmica de una sal precursora.
- 20 7. El método de acuerdo con la reivindicación 6 en el que dicha sal precursora es molibdato de amonio, opcionalmente $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7 en el que dicho baño galvánico es un baño de Watt a un pH de 3 a 4 que contiene sulfato de níquel, cloruro de níquel y ácido bórico.
- 25 9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8 en el que dicho sustrato del cátodo está fabricado de níquel o cobre.
10. Celda para procesos de electrólisis con el desprendimiento de hidrógeno a partir del cátodo que comprende al menos un electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 como cátodo.