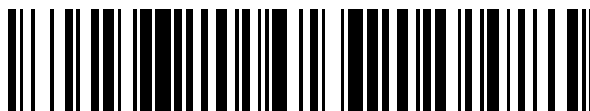


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 712**

51 Int. Cl.:

C25B 11/08 (2006.01)

C25B 1/02 (2006.01)

C25B 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.03.2003 PCT/JP2003/03423**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2003 WO03078694**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2003 E 03710454 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 1486587**

54 Título: **Electrodo para la generación de hidrógeno**

30 Prioridad:

20.03.2002 JP 2002077949

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

01.12.2016

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)
2-6, Dojimahama 1-chome, Kita-ku
Osaka-shi, Osaka 530-8205, JP**

72 Inventor/es:

**HOUDA, HIROYOSHI;
NOAKI, YASUhide y
SAKO, KENTARO**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 592 712 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 para la generación de hidrógeno

5 SECTOR TÉCNICO

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un electrodo para utilizar en la generación de hidrógeno, que se utiliza de manera adecuada en la electrólisis del cloruro de sodio basada en un procedimiento de membrana de intercambio iónico y que presenta una sobretensión baja durante un largo periodo de tiempo.

10 ANTECEDENTES TÉCNICOS

15 En el procedimiento de la electrólisis del cloruro de sodio basado en un procedimiento de membrana de intercambio iónico, la reducción del consumo de energía es una de las cuestiones más importantes. Un análisis detallado de la tensión implicada en la electrólisis del cloruro de sodio basada en un procedimiento de membrana de intercambio iónico muestra que la tensión incluye, además de la tensión requerida teóricamente, la tensión debida a la membrana de intercambio iónico, las sobretensiones del ánodo y el cátodo, y la tensión dependiente de la distancia entre el ánodo y el cátodo en el recipiente de electrólisis.

20 En cuanto a las sobretensiones de los electrodos entre estas diversas tensiones, en lo que se refiere a la sobretensión del ánodo, el denominado electrodo insoluble conocido como DSA (ánodo dimensionalmente estable), dispuesto con una capa de recubrimiento de un óxido del grupo del platino, reduce la sobretensión hasta un nivel por debajo de 50 mV o menos, de manera que no se puede esperar ninguna mejora adicional.

25 Por otra parte, en lo que se refiere al cátodo, los materiales utilizados de manera convencional, tales como acero dulce, acero inoxidable y níquel muestran sobretensiones que varían de 300 a 400 mV. Por consiguiente, se ha estudiado la activación de las superficies de estos materiales con el objetivo de reducir las sobretensiones.

30 Entre los ejemplos se incluyen un cátodo muy activo fabricado a partir de un óxido mediante pulverización térmica de óxido de níquel, cátodos que utilizan metales a base de níquel Raney, cátodos que se aprovechan de chapados compuestos de níquel y estaño, y cátodos a base de chapados compuestos de carbón activo y óxidos; todos estos cátodos han intentado aplicarse al cátodo para utilizar en la generación de hidrógeno en sosa cáustica.

35 Sin embargo, para el objetivo de reducir la tensión de la electrólisis, es necesario reducir adicionalmente la sobretensión y, por consiguiente, se han propuesto electrodos basados en diversos conceptos.

40 En el documento JP-B-3-75635 (EP129734B), se ha formado una capa de una mezcla heterogénea compuesta de un óxido del grupo del platino y óxido de níquel como una capa de recubrimiento sobre una base de metal conductor y, de este modo, se ha fabricado un cátodo que tiene una sobretensión baja.

45 En el documento USP 4.668.370, un chapado compuesto con un óxido de metal noble y níquel metálico permite obtener una sobretensión baja y mejora la durabilidad de la capa de recubrimiento. En los documentos JP-B-6-33481 y JP-B-6-33.492 (USP 4.900.419 o EP 298.055B), se adopta una sustancia compuesta que se compone de platino y cerio como material de recubrimiento de electrodo, lo que permite la mejora de la resistencia al envenenamiento frente al hierro.

50 En los documentos USP 5.645.930 y USP 5.882.723, se aplican cloruro de rutenio, cloruro de paladio y óxido de rutenio sobre una base conductora, la base procesada de esta manera se calcina al aire y, a continuación, se somete a chapado no electrolítico de níquel, mejorando así la resistencia del recubrimiento.

En el documento JP-A-11-140.680, se forma una capa de recubrimiento de electrodo compuesta principalmente de óxido de rutenio sobre una base de metal y, además, se forma una capa protectora porosa y poco activa sobre la superficie de la misma, mejorando así la durabilidad del electrodo.

55 En el documento JP-A-11-158678, se forma una capa de recubrimiento de electrodo que está provista de una capa de recubrimiento de óxido de rutenio, níquel y un metal de tierras raras capaz de absorber hidrógeno formado sobre una base de metal mediante pirólisis y, de este modo, se evita la oxidación electrolítica manteniendo el cátodo en el potencial de absorción de hidrógeno frente a la corriente inversa causada por la terminación de la electrólisis.

60 En el documento JP-A-11-229170, se describe una capa de níquel electrodepositada en la que se dispersa óxido de rutenio, la superficie de la capa se recubre con un óxido conductor compuesto de óxido de titanio y, de este modo, se mejora la resistencia al envenenamiento por mercurio.

65 Sin embargo, incluso en los ejemplos descritos anteriormente, la vida útil del electrodo es corta, de manera que en la situación actual, de hecho, un objetivo es el alargamiento adicional de la vida útil del electrodo.

En el documento WO01/28714, el interior de la capa de recubrimiento se vuelve poroso y, por lo tanto, el área de la superficie se vuelve más grande, de manera que se mejora la resistencia a las impurezas que se encuentran en las soluciones alcalinas, y se forma un cátodo que tiene una sobretensión baja.

5 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se desarrolló con el objetivo de superar los problemas descritos anteriormente y tiene como objetivo dar a conocer un cátodo que tiene una calidad estable, una sobretensión baja y una durabilidad excelente mediante la aplicación de un procedimiento de pirólisis adecuado para la producción en masa.

10 Como resultado de una investigación destinada a obtener un cátodo de acuerdo con el objetivo descrito anteriormente para el objetivo de superar los problemas descritos anteriormente, los inventores de la presente invención hallaron los resultados experimentales descritos a continuación en el transcurso de la investigación.

15 (a) El óxido de rutenio y el hidrato del mismo son eficaces como material activo de electrodo para un cátodo activo.
(b) Sin embargo, el óxido de rutenio se reduce lentamente a hidrato de rutenio en el potencial de generación de hidrógeno, de manera que se produce un cambio estructural.

(c) Cuando el cloruro de rutenio se descompone térmicamente en una atmósfera reductora de hidrógeno o un gas inerte, se reduce a rutenio metálico; el rutenio metálico presenta una sobretensión alta y se exfolia fácilmente de la base, dado lugar de este modo a una durabilidad escasa.

20 (d) Cuando se eleva la temperatura en la pirólisis, los átomos de carbono en el ácido oxálico muestran un efecto de oxidación, de manera que la generación de óxido de rutenio es escasa, incluso para el caso en el que la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera oxidante. Adicionalmente, una sustancia calcinada en presencia de ácido oxálico presenta una sobretensión baja y tiende a mantener una estructura estable incluso al potencial de generación de hidrógeno a diferencia del rutenio metálico generado mediante calcinación en una atmósfera reductora y, por consiguiente, puede mantener una sobretensión baja durante un largo período de tiempo.

25 (e) Los compuestos de lantano, cerio e itrio son en sí mismos pobres en la actividad de generación de hidrógeno, pero los óxidos de los mismos se convierten de forma de partículas a formas de aguja durante la electrólisis, y las formas de tipo aguja desempeñan el papel de mantener la capa de recubrimiento compuesta de óxido de rutenio o hidrato de rutenio, siendo así eficaces en la prevención de la exfoliación física de la capa de recubrimiento.

30 Los inventores de la presente invención perfeccionaron la presente invención mediante el descubrimiento de una técnica que permite la producción de una estructura cristalina estable como capa de recubrimiento, incluso mediante pirólisis en una atmósfera oxidativa con generación de hidrógeno reductor, como resultado de la investigación descrita anteriormente. Con el presente documento, ha sido posible dar a conocer un cátodo que tiene un número de restricciones para la producción pequeño, presenta un coste de producción bajo y puede mantener una sobretensión baja durante un período largo de tiempo.

35 Según la presente invención, se da a conocer un procedimiento para la fabricación de un electrodo para utilizar en la generación de hidrógeno, que comprende las etapas de aplicar sobre una base conductora una mezcla que comprende, como mínimo, un tipo de compuesto de rutenio seleccionado entre cloruros, sulfatos y nitratos y, como mínimo, un tipo de compuesto seleccionado del grupo que comprende un compuesto de lantano, un compuesto de cerio y un compuesto de itrio seleccionados entre cloruros, sulfatos y nitratos, en presencia de un ácido orgánico seleccionado entre ácido oxálico, ácido fórmico, ácido acético y ácido cítrico, y pirolizar la mezcla a una temperatura en el intervalo de 300 a 650°C en una atmósfera que contiene oxígeno para formar una capa de recubrimiento sobre la base conductora, en el que la cantidad de dicho, como mínimo, un tipo de compuesto seleccionado del grupo que comprende un compuesto de lantano, un compuesto de cerio y un compuesto de itrio está comprendida en el intervalo de 1/20 a 1/2 mol en relación a 1 mol de componente metálico en dicho compuesto de rutenio y la cantidad del ácido orgánico está comprendida en el intervalo de 1/20 a 2 moles en relación a 1 mol de componente metálico en el compuesto de rutenio.

El ácido orgánico es, de manera preferente, ácido oxálico.

40 El electrodo resultante se utiliza, de manera adecuada, como cátodo activo en la electrólisis de cloro-álcali basada en el procedimiento de intercambio iónico. Adicionalmente, el cátodo activo se utiliza, de manera adecuada, en particular, en un recipiente de electrólisis de cloro-álcali del tipo "zero-gap" basada en un procedimiento de membrana de intercambio iónico, mantiene una sobretensión baja durante un período largo de tiempo y presenta una durabilidad excelente, y puede prevenir el deterioro de la membrana de intercambio iónico debido a que la elución del electrodo es baja al terminar la operación en el recipiente de electrólisis.

60 DESCRIPCIÓN BREVE DE LOS DIBUJOS

La figura 1 muestra un diagrama de difracción de rayos X obtenido antes y después de la electrólisis para la capa de recubrimiento compuesta por los productos de la pirólisis de cloruro de rutenio y ácido oxálico en el ejemplo 1;

65 la figura 2 muestra un diagrama de difracción de rayos X obtenido antes y después de la electrólisis para la capa de

recubrimiento compuesta por el producto de pirólisis de $\text{RuCl}_3 + \text{CeCl}_3 +$ ácido oxálico en el ejemplo 3;

la figura 3 muestra una micrografía electrónica de transmisión de una sección de la capa de recubrimiento del cátodo del ejemplo 3 después de la energización;

5 la figura 4 muestra un diagrama de difracción de rayos X obtenido antes y después de la electrólisis para la capa de recubrimiento compuesta por el producto de pirólisis de RuCl_3 en el ejemplo comparativo 1; y

10 la figura 5 muestra un diagrama de difracción de rayos X obtenido antes y después de la electrólisis para la capa de recubrimiento compuesta por el producto de pirólisis de $\text{RuCl}_3 + \text{CeCl}_3$ en el ejemplo comparativo 2.

MODO ÓPTIMO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCIÓN

15 Dado que la base conductora se utiliza en una solución acuosa alcalina a concentración elevada, puede estar fabricada de acero inoxidable, pero el hierro y el cromo se eluyen de un electrodo de acero inoxidable y la conductividad del acero inoxidable es del orden de 1/10 la de níquel, de manera que es preferente utilizar níquel.

20 La forma de la base no está particularmente limitada, y se puede elegir una forma apropiada según el objetivo, de manera que se utilizan, de manera preferente, una forma de placa porosa, una forma expandida y una forma de malla tejida formada mediante el tejido de alambre de níquel. Con respecto a la forma de la base, una forma apropiada depende de la distancia entre el ánodo y el cátodo; cuando la distancia es finita, se utiliza una forma de placa porosa o una forma expandida, mientras que cuando la membrana y los electrodos están en contacto entre sí, es decir, se utiliza un recipiente de electrólisis del tipo "zero gap", se utiliza una malla tejida fabricada mediante el tejido de alambre fino o similar.

25 Es preferente que estas bases se recuezan en una atmósfera oxidante para aliviar la tensión residual debido a que la tensión residual generada en el momento de la fabricación todavía permanece. Adicionalmente, con el objetivo de formar la capa de recubrimiento sobre la superficie de la base de una manera adherente, es preferente formar irregularidades en la superficie de la base mediante la utilización de una rejilla de acero o de polvo de alúmina y, a
30 continuación, se aumenta el área superficial mediante el tratamiento con ácido.

El grado de rugosidad de la superficie no se especifica en particular, pero es deseable utilizar, de manera preferente, la rugosidad de la superficie JIS de $R_a = 1$ a $10 \mu\text{m}$, porque la base se utiliza, a veces, de tal manera que está en
35 contacto con la membrana de intercambio iónico. Por consiguiente, es preferente que se lleve a cabo un granallado ("blasting") mediante la utilización de polvo de alúmina de $100 \mu\text{m}$ o menos de tamaño promedio de partícula, o que se lleve a cabo un tratamiento con ácido. Como ácido, se utilizan, de manera preferente, los ácidos inorgánicos que incluyen ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico, entre los cuales el ácido sulfúrico se utiliza, de manera preferente, debido a su manipulación más sencilla. Es preferente que el tratamiento con ácido se lleve a
40 cabo a una temperatura comprendida en el intervalo de 60 a 90°C con un ácido sulfúrico acuoso del 10 al 50% en peso durante de 1 a 8 horas.

Es preferente que, como tratamiento previo de la base, se aplique sobre la misma una solución acuosa que contiene del 0,001 al 1% de surfactante y se seque y, a continuación, se aplique sobre la misma una solución de
45 recubrimiento tal como se describe a continuación. El pretratamiento mejora la humectabilidad de la superficie de la base y las irregularidades de la superficie de la base, de manera que la solución de recubrimiento se puede aplicar de manera uniforme incluso en las partes interiores de las irregularidades; por consiguiente, en el momento de la calcinación al aire, el material activo del electrodo se forma incluso en las partes interiores de las irregularidades en la superficie de la base. Esto proporciona posiblemente el efecto de aumentar el área superficial y el efecto de mejorar la adhesividad entre el material activo del electrodo, es decir, la capa de recubrimiento del electrodo y la
50 base del electrodo.

El surfactante utilizado en el pretratamiento descrito anteriormente puede ser cualquier tipo de los tipos aniónico, catiónico y no iónico y, de hecho, se utiliza, de manera preferente, un surfactante no iónico. La cantidad del surfactante puede ser pequeña, de tal modo que se utiliza, de manera preferente, una solución acuosa del 0,1 al
55 0,01%.

El compuesto del grupo del platino utilizado como componente en la solución de recubrimiento es un compuesto de rutenio.

60 El compuesto de rutenio utilizado como componente en la solución de recubrimiento puede ser cualquier forma de cloruro, sulfato y nitrato; de manera preferente, se utilizan los cloruros debido a la facilidad en la pirólisis y la facilidad en la disponibilidad de las sales brutas de los mismos. La concentración de metal en el compuesto de rutenio no está particularmente limitada, pero, de manera preferente, está comprendida en el intervalo de 10 a 200 g/l, de manera más preferente, en el intervalo de 50 a 120 g/l, en vista del grosor de la capa de recubrimiento en una
65 aplicación.

Los compuestos de lantano, los compuestos de cerio y los compuestos itrio utilizados se seleccionan entre nitratos, sulfatos y cloruros, y, de manera más preferente, se utilizan los cloruros debido a la facilidad en la pirólisis y la facilidad en la disponibilidad de las sales brutas de los mismos. La sustancia que tiene el efecto de crear la atmósfera reductora en el momento de la pirólisis se selecciona entre ácido oxálico, ácido fórmico, ácido acético y ácido cítrico, entre los cuales se utiliza, de manera preferente, ácido oxálico. Existen las dos formas de anhídrido y dihidrato para el ácido oxálico, entre las cuales se utiliza, de manera preferente, el dihidrato en vista de la facilidad de disponibilidad.

El ácido orgánico se puede añadir a una solución de una mezcla que contiene un compuesto de rutenio y, como mínimo, un tipo de compuesto seleccionado entre los grupos que comprenden compuestos de lantano, compuestos de cerio y compuestos de itrio, o el ácido orgánico se puede colocar en el horno en el momento de la pirólisis en lugar de añadirlo a la solución de la mezcla. Sin embargo, es deseable que el ácido orgánico se mezcle con el compuesto de rutenio y, como mínimo, un tipo de compuesto seleccionado del grupo que comprende compuestos de lantano, compuestos de cerio y compuestos de itrio. Se pueden añadir otras soluciones a la solución de la mezcla. La mezcla puede permanecer parcialmente como precipitado en la solución. Entre dichas soluciones se incluyen agua, diversos alcoholes, entre los que se incluyen alcohol propílico, alcohol butílico y alcohol alílico y otros disolventes, y sólo tienen que ser los que pueden disolver o suspender la mezcla. Lo más preferente es que la solución sea una solución acuosa o una suspensión en agua.

En cuanto a la mezcla que contiene un ácido orgánico, un compuesto de rutenio y, como mínimo, un tipo de compuesto seleccionado entre el grupo que comprende compuestos de lantano, compuestos de cerio y compuestos de itrio, es preferente que la cantidad del ácido orgánico esté comprendida en el intervalo de 1/20 a 2 moles y la cantidad, como mínimo, de un tipo de compuesto seleccionado entre el grupo que comprende compuestos de lantano, compuestos de cerio y compuestos de itrio esté comprendida en el intervalo de 1/20 a 1/2 mol en relación a un mol del componente de metal en el compuesto de rutenio, a efectos de que los componentes de la mezcla se descompongan térmicamente y que la capa de recubrimiento muestre un efecto suficiente.

Cuando la cantidad del ácido orgánico es menor que 1/20 mol en relación a un mol del componente de metal en el compuesto de rutenio, el efecto de prevención de la reducción del ácido orgánico no es suficiente en la capa de recubrimiento, mientras que cuando la cantidad es mayor de 2 moles, se generan precipitados y similares en la preparación de la solución de recubrimiento. De manera preferente, la cantidad del ácido orgánico está comprendida en el intervalo de 1/10 a 1 mol y la cantidad de cerio está comprendida en el intervalo de 1/8 a 1/4 mol en relación a un mol de rutenio.

Como procedimiento para la aplicación sobre la base conductora de la mezcla que contiene un ácido orgánico, un compuesto de rutenio y, como mínimo, un tipo de compuesto seleccionado del grupo que comprende compuestos de lantano, compuestos de cerio y compuestos de itrio, se utiliza, de manera preferente, un procedimiento de inmersión en el que la base se sumerge en la solución de recubrimiento, un procedimiento de cepillado en la que la base es cepillada con una solución de recubrimiento, un procedimiento de rodillo en el que el recubrimiento se produce con un rodillo de tipo esponja impregnado con la solución de recubrimiento y un procedimiento de recubrimiento electrostático, en el que la solución de recubrimiento se pulveriza, de manera que la solución de recubrimiento y la base se cargan con cargas opuestas.

Entre estos procedimientos, el procedimiento de rodillo y el procedimiento electrostático se utilizan, de manera preferente, porque estos dos procedimientos presentan una productividad elevada y permiten una aplicación uniforme de la solución de recubrimiento.

La solución de recubrimiento se aplica sobre la base, a continuación, la base se seca a una temperatura del orden de 10 a 50°C, y se lleva a cabo la pirólisis con la base colocada en un horno de mufla calentado entre 300 y 650°C. La pirólisis significa una reacción en la que la mezcla que contiene precursores se calienta con el objetivo de acelerar la descomposición; en el presente documento, la pirólisis significa una reacción en la que la sal metálica se descompone en el metal y sustancias gaseosas. De manera específica, la pirólisis significa las siguientes reacciones: si la sal metálica es un cloruro, la sal se descompone en el metal y gas cloro; si la sal metálica es un compuesto derivado de ácido nítrico, la sal se descompone en el metal y nitrógeno y gases de NOx; y si la sal metálica es un compuesto derivado de ácido sulfúrico, la sal se descompone en el metal, azufre, y gases de SOx. Por un lado, en cuanto a los metales, las reacciones implicadas dependen de la atmósfera de reacción, y muchos metales tienden a unirse a oxígeno y, forman, de este modo, óxidos en la atmósfera de oxígeno. La atmósfera de oxígeno significa una atmósfera en la que está contenido el oxígeno y, lo más preferente, la atmósfera de oxígeno es el aire en vista del coste de producción.

A efectos de acelerar la pirólisis de la mezcla que contiene un ácido orgánico, como mínimo, un tipo de compuesto de rutenio y, como mínimo, un tipo de compuesto seleccionado del grupo que comprende compuestos de lantano, compuestos de cerio y compuestos de itrio, es preferente que la temperatura de pirólisis esté comprendida en el intervalo de 450 a 600°C. A temperaturas inferiores a 450°C, la velocidad de pirólisis de la mezcla es lenta, mientras que a temperaturas superiores a 600°C, el reblandecimiento de la base de níquel se promueve fuertemente. Por consiguiente, en vista de la aceleración de la pirólisis de la mezcla y el mantenimiento de la resistencia de la base de

níquel, el intervalo de temperaturas de 500 a 550°C es lo más preferente. Es preferente que el tiempo de duración de la pirólisis sea largo con el objetivo de descomponer térmicamente de manera completa, pero en vista de la prevención de los productos descompuestos térmicamente a que se oxiden de manera completa y la productividad del electrodo, el tiempo de duración de la pirólisis para un ciclo de pirólisis está comprendido, de manera preferente, en el intervalo de 5 a 60 minutos, de manera más preferente, de 10 a 30 minutos.

La pirólisis forma la capa de recubrimiento sobre la base conductora. El grosor prescrito de la capa de recubrimiento se obtiene mediante la repetición, según la necesidad, del ciclo de aplicación, secado y calcinación por pirólisis. Cuanto más gruesa es la capa de recubrimiento, más largo es el período durante el cual se puede mantener una sobretensión baja; sin embargo, es preferente que el grosor de la capa de recubrimiento sea de 1 a 5 μm desde el punto de vista de la eficiencia económica. El peso del recubrimiento es, de manera preferente, de 6 g a 30 g por un área superficial aparente de 1 m^2 , de manera más preferente, de 2 a 3 μm , es decir, de 12 a 18 g por un área aparente de 1 m^2 como cantidad de recubrimiento.

Con el objetivo de obtener un grosor prescrito, puede incrementarse la cantidad de recubrimiento en una aplicación o puede aumentarse la concentración de metal del compuesto de rutenio; sin embargo, con una cantidad de recubrimiento elevada, pueden aparecer, posiblemente, irregularidades en el recubrimiento en el momento de aplicación y, de este modo, se puede formar una capa de recubrimiento no uniforme y, por lo tanto, es preferente que se lleven a cabo varios ciclos de aplicación-secado-calcinación por pirólisis. El grosor de la capa de recubrimiento conseguida en un ciclo se regula, de manera preferente, para que sea del orden de 0,1 a 0,7 μm , de manera más preferente, para que sea de 0,2 a 0,4 μm .

Es preferente que la calcinación se lleve a cabo durante un tiempo largo con el objetivo de estabilizar la capa de recubrimiento, después de que se haya formado la capa de recubrimiento de un grosor prescrito, de manera que la pirólisis de la capa de recubrimiento puede llevarse a cabo de manera completa. Las condiciones de calcinación especifican que el intervalo de temperaturas sea de 500 a 650°C, de manera preferente, de 500 a 550°C. Con una duración corta de tiempo de la pirólisis de la capa de recubrimiento, la pirólisis de la capa de recubrimiento no continúa hasta completarse, mientras que con una duración de tiempo demasiado larga, el efecto de reducción del ácido orgánico desaparece y, por consiguiente, la oxidación de la capa de recubrimiento continúa de manera no preferente. De este modo, una duración de tiempo razonable para la pirólisis es del orden de 30 minutos a 8 horas y, de manera preferente, está comprendida en el intervalo de una hora a 3 horas.

Como capa de recubrimiento, se dispone sobre una base conductora una composición que se obtiene mediante la descomposición térmica en presencia de un ácido orgánico, la mezcla que contiene un compuesto de rutenio y, como mínimo, un tipo de compuesto seleccionado del grupo que comprende compuestos de lantano, compuestos de cerio y compuestos de itrio.

El efecto de un ácido orgánico (de manera preferente, ácido oxálico) es mejorar la durabilidad a través de pequeños cambios estructurales de la estructura, incluso cuando el ácido orgánico se utiliza en una atmósfera de reducción con hidrógeno porque la generación de óxidos que presentan una cristalinidad elevada y se reducen fácilmente en una atmósfera de reducción con hidrógeno tiende a provocar pocos cambios estructurales. Los cambios en la medición de difracción de rayos X observados antes y después de la electrólisis en la propia capa de recubrimiento son pequeños. Incluso en la calcinación en una atmósfera que contiene una gran cantidad de oxígeno, la generación de óxidos que se reducen fácilmente en la atmósfera de hidrógeno formada en la operación real de electrólisis es escasa. Por consiguiente, es posible que sobre la base conductora se forme una composición que es evidentemente diferente de una composición obtenida mediante pirólisis en ausencia de un ácido orgánico.

La sustancia (de manera preferente, un compuesto de cerio) seleccionada del grupo que comprende compuestos de lantano, compuestos de cerio y compuestos de itrio en sí misma presenta una actividad de generación de hidrógeno baja, pero el óxido derivado de dicha sustancia se convierte de forma de partícula a forma de aguja en el medio en el que se genera hidrógeno, y la forma de tipo aguja desempeña el papel de mantener la capa de recubrimiento fabricada de un compuesto de rutenio y tiene un efecto de supresión de la exfoliación física de la capa de recubrimiento.

La capa de recubrimiento es estructuralmente estable incluso en la atmósfera reductora en la que se genera hidrógeno debido a que la capa tiene el efecto de suprimir la generación de los óxidos de rutenio y el efecto de la conversión de las formas de dichos compuestos poco activos, tales como óxido de lantano, óxido de cerio y óxido de itrio durante la electrólisis; de este modo, la exfoliación física de la capa de recubrimiento puede suprimirse y se puede mantener la sobretensión baja durante un largo período de tiempo. La participación de un ácido orgánico en el momento de la pirólisis hace que sea posible llevar a cabo la calcinación al aire que es útil desde un punto de vista industrial.

<Determinación del óxido de rutenio en la capa de recubrimiento>

En el caso en el que el óxido de rutenio se selecciona como compuesto de rutenio, la cantidad del óxido de rutenio en la capa de recubrimiento se determina de la siguiente manera.

Se coloca una muestra en la que se forma una capa de recubrimiento sobre una base de níquel en el soporte para muestras de un aparato de medición de difracción de rayos X, y se realiza la medición con un tubo de rayos X de Co o un tubo de rayos X de Cu. A continuación, se comparan las intensidades de los picos más intensos de óxido de rutenio y níquel. De manera específica, se obtiene un área de pico a partir de la altura del pico multiplicada por la mitad de la anchura máxima completa y se comparan las intensidades obtenidas de este modo. En el presente documento, la mitad de la anchura máxima completa significa que el ancho de la línea de difracción a la altura del 50% de la intensidad del pico. Con un tubo de rayos X de Co, la línea más intensa de níquel se encuentra alrededor de $2\theta = 52^\circ$ y la línea más intensa de óxido de rutenio se encuentra alrededor de $2\theta = 32,6^\circ$, en las que θ indica el ángulo de difracción.

La proporción de intensidad entre el óxido de rutenio y el níquel de la base es, de manera preferente, 5/100 o menos, de manera más preferente, 1/100 o menos. Cuando la proporción de intensidad entre el óxido de rutenio y el níquel de la base es mayor que 5/100, el contenido de óxido de rutenio aumenta y, por consiguiente, el cambio estructural está provocado por la reducción de óxido de rutenio que se produce en la atmósfera reductora en la que se genera hidrógeno fuertemente, conduciendo a la exfoliación de la capa de recubrimiento. La razón de la exfoliación de la capa de recubrimiento no está clara, pero puede ser atribuible al cambio estructural que probablemente induce a un cambio de la estructura cristalina y genera tensiones en el cristal. En realidad, en un cátodo que tiene un gran contenido de óxido de rutenio, la exfoliación de la capa de recubrimiento se confirma cuando la observación se realiza con un microscopio electrónico después de la energización.

<Medición de la sobretensión del electrodo>

La sobretensión del cátodo, con la capa de recubrimiento formada sobre el mismo, para utilizar en la generación de hidrógeno se mide mediante el siguiente procedimiento.

Se corta una pieza de cátodo de 48 x 58 mm de tamaño y se taladran dos agujeros en la pieza con el objetivo de fijar la pieza en una pequeña celda con tornillos de níquel. Se puede someter un electrodo formado mediante la aplicación de un recubrimiento sobre una base expandida a evaluación tal como es; se fija una pieza de malla tejida fabricada de alambre fino sobre una base expandida que no tiene una película de recubrimiento sobre la misma mediante la utilización de alambre de níquel fino o similar y, a continuación, se somete a medición. Un electrodo de referencia puede ser un alambre de platino recubierto de cadena de PFA (copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoroalquil vinil éter) con aproximadamente 1 mm de largo de la parte de platino expuesta, fijado sobre una superficie de electrodo que recubre la membrana de intercambio iónico.

El ánodo utilizado es uno denominado DSA compuesto de óxido de rutenio, óxido de iridio y óxido de titanio formado sobre una base de titanio, y se utilizan juntas de caucho de EPDM (etileno propileno dieno) como la celda del ánodo y la celda del cátodo entre las cuales se encuentra intercalada una lámina de membrana de intercambio iónico para llevar a cabo la electrólisis. El tipo de membrana de intercambio iónico no está particularmente limitado; sin embargo, es preferente llevar a cabo la electrólisis mediante la utilización de una membrana de intercambio catiónico "Aciplex[®]" para utilizar en la electrólisis del cloruro de sodio fabricada por Asahi Kasei Corp.

En la electrólisis, se utiliza un generador de impulsos de corriente como rectificador para la electrólisis, la corriente se hace fluir con una densidad de corriente prescrita, la corriente se desconecta instantáneamente cuando se observa la forma de onda resultante en un registro de análisis o similar y, de este modo, se deriva la sobretensión restando la resistencia de la solución entre el electrodo correspondiente y el electrodo de referencia.

Las condiciones de la electrólisis son las siguientes: la densidad de corriente: 3 kA/m² o 4 kA/m²; la concentración de solución acuosa saturada de cloruro sódico en la cámara anódica: 205 g/l; la concentración de solución alcalina en la cámara catódica: 32% en peso; y la temperatura de la electrólisis: 90°C. Con el objetivo de confirmar la estabilidad a largo plazo de la electrólisis, se realiza la medición de la sobretensión del cátodo después de que hayan pasado 30 días desde el inicio de la electrólisis. El cambio de peso de la capa de recubrimiento se obtiene de la siguiente manera: se aflojan los tornillos de fijación del electrodo para separar el electrodo después de que la electrólisis haya terminado, el electrodo no fijado se lava a fondo con agua y se seca, y se mide el peso del mismo; de este modo, se comparan los pesos antes y después de la electrólisis.

La descripción se desarrollará a continuación con referencia a los ejemplos, pero la presente invención no se limita a los ejemplos.

Ejemplo 1 (que no pertenece a la presente invención)

Se calcinó una base expandida de níquel con forma de electrodo, en la que la distancia corta de la dimensión de abertura SW era de 3 mm, la distancia larga de la dimensión de abertura era de 4,5 mm, el paso de la alimentación para el proceso de expansión era de 0,7 mm y el grosor de la placa era de 0,7 mm, al aire a 400°C durante 3 horas y, de este modo, se formó una capa de recubrimiento de óxido sobre la superficie de la misma. Posteriormente, se realizó un granallado con polvo de alúmina de 100 μm o menos de tamaño promedio en peso de partícula para

proporcionar la superficie de base con irregularidades. A continuación, la base se sometió a un tratamiento con ácido en ácido sulfúrico al 25% en peso a 90°C durante 4 horas y se proporcionó la superficie de la base con irregularidades más finas.

5 A continuación, la base de níquel se sumergió en una solución en la que un surfactante "Nonion N210" (marca comercial: un surfactante no iónico fabricado por NOF Corp. (Nippon Yushi K.K.)) estaba disuelto en agua en la proporción de 0,15 g del surfactante con respecto a 200 g de agua y, a continuación, se extrajo la base y se secó al aire.

10 A continuación, se añadió dihidrato de ácido oxálico a una solución de cloruro de rutenio en ácido clorhídrico al 6% con una concentración de metal de 100 g/l, de manera que la cantidad molar de dihidrato de ácido oxálico era 0,5 veces la cantidad molar de rutenio, y la mezcla obtenida de este modo se agitó a 90°C durante un día para producir una mezcla compuesta de cloruro de rutenio y ácido oxálico.

15 Posteriormente, la base de níquel se sumergió en la mezcla y, a continuación, se secó a 50°C durante 10 minutos y se calcinó a 500°C durante 10 minutos al aire. A continuación, se repitió 5 veces en total un proceso combinado de inmersión en la solución que contenía ácido oxálico y rutenio, secado y calcinación a 500°C, y, a continuación, la base se calcinó a 550°C durante una hora.

20 El cátodo tal como estaba en esta condición se cortó en una pieza de 48 x 58 mm, la pieza se fijó en una pequeña celda y se sometió a la evaluación de la sobretensión. La pieza de cátodo cortada en el tamaño de 48 x 58 mm, con el objetivo de que la pieza fuera extraíble, se fijó al soporte del cuerpo de la celda de níquel con tornillos de níquel. Como electrodo de referencia, se utilizó un alambre de platino recubierto de PFA, fijado longitudinalmente, con una parte del platino expuesta de aproximadamente 1 mm de longitud. El ánodo utilizado fue el denominado DSA compuesto de óxido de rutenio, óxido de iridio y óxido de titanio formado sobre una base de titanio, la celda del ánodo y la celda del cátodo utilizadas fueron juntas de caucho de EPDM (etileno propileno dieno) y la membrana de intercambio iónico utilizada fue "Aciplex[®]" F4203 fabricada por Asahi Kasei Corp.

25 En la electrólisis, se utilizó un generador de impulsos de corriente "HC114[®]" fabricado por Hokuto Denko Co., Ltd. como rectificador para la electrólisis. Las condiciones de la electrólisis fueron las siguientes: la densidad de corriente: 4 kA/m²; la concentración de solución acuosa saturada de cloruro sódico en la cámara anódica: 205 g/l; la concentración de solución alcalina en la cámara catódica: 32% en peso; y la temperatura de la electrólisis: 90°C. Se midieron las sobretensiones del cátodo después de que hubieran pasado 3 días y 30 días desde el inicio de la electrólisis. Las sobretensiones del cátodo se obtuvieron de la siguiente manera.

30 Se midió la tensión del cátodo E1 frente al alambre de platino a la densidad de corriente de 4 kA/m² y, a continuación, se midió la tensión E2 en el momento en el que se desconectó instantáneamente la corriente mediante el generador de impulsos de corriente "HC114[®]" fabricado por Hokuto Denko Co., Ltd. E2 correspondía a la tensión medida asociada con la resistencia estructural y la resistencia a la solución. De este modo, se obtuvo la sobretensión neta como E1-E2.

35 El cambio de peso se obtuvo de la siguiente manera: se aflojaron los tornillos de fijación del electrodo para separar el electrodo después de que la electrólisis hubiera terminado, el electrodo no fijado se lavó a fondo con agua y se secó, y se midió el peso del mismo; de este modo, se compararon los pesos antes y después de la electrólisis.

40 De este modo, después de 3 días, se encontró que la sobretensión fue de 74 mV y se encontró que el cambio de peso fue de 0 mg. El mismo cátodo se sometió sucesivamente a la evaluación del electrodo y se encontró que la sobretensión fue de 73 mV y que el cambio de peso fue de 1 mg incluso después de 30 días, poniendo de manifiesto que se obtuvo un cátodo que presentaba una sobretensión baja y una durabilidad excelente.

45 Adicionalmente, el patrón de difracción de rayos X de la muestra del cátodo se midió mediante la utilización de un difractómetro de rayos X Rigaku-Denki Geiger flex 4036A2 con un tubo de rayos X de Co. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 1.

50 Antes de la energización, se encontró que el pico más intenso de la base de níquel estaba alrededor de 52°, y no se encontraron picos de óxido de rutenio alrededor de 32°, 42° y 65°. Después de la energización, apenas se encontraron cambios, a excepción de la aparición de los picos debido al óxido de níquel alrededor de 44° y 51°, y no se encontró exfoliación de la capa de recubrimiento en la micrografía electrónica tomada después de la energización.

55 Ejemplos 2-6

60 Se calcinó una base expandida de níquel con forma de electrodo, en la que la distancia corta de la dimensión de apertura SW era de 3 mm, la distancia larga de la dimensión de apertura era de 4,5 mm, el paso de la alimentación para el proceso de expansión era de 0,7 mm y el grosor de la placa era de 0,7 mm, al aire a 400°C durante 3 horas y, de este modo, se formó una capa de recubrimiento de óxido sobre la superficie de la misma. Posteriormente, se

realizó un granallado con polvo de alúmina de 100 µm o menos de tamaño promedio en peso de partícula para proporcionar la superficie de la base con irregularidades. A continuación, la base se sometió a un tratamiento con ácido en ácido sulfúrico al 25% en peso a 90°C durante 4 horas y se proporcionó la superficie de la base con irregularidades más finas.

5 A continuación, la base de níquel se sumergió en una solución en la que un surfactante "Nonion N210" (marca comercial: un surfactante no iónico fabricado por NOF Corp. (Nippon Yushi K.K.)) estaba disuelto en agua en la proporción de 0,15 g del surfactante con respecto a 200 g de agua y, a continuación, se extrajo la base y se secó al aire.

10 A continuación, se añadió dihidrato de ácido oxálico a una mezcla de cloruro de rutenio que tenía una concentración de metal de 100 g/l, de manera que la proporción molar de dihidrato de ácido oxálico presentaba los valores especificados en la tabla 1 en relación a un mol de rutenio, a continuación, se añadió adicionalmente cloruro de cerio, de manera que la proporción molar de cerio presentaba los valores especificados en la tabla 1 en relación a un mol de rutenio, y la mezcla obtenida de este modo se agitó a 90°C durante un día para producir una mezcla compuesta de cloruro de rutenio, cloruro de cerio y ácido oxálico.

15 Posteriormente, la base de níquel se sumergió en la mezcla y, a continuación, se secó a 50°C durante 10 minutos y se calcinó a 500°C durante 10 minutos al aire. A continuación, se repitió 10 veces en total un proceso combinado de inmersión en la mezcla, secado y calcinación a 500°C, y, finalmente, la base se calcinó a 550°C durante una hora. El grosor de la capa de recubrimiento después de la calcinación fue de 2 a 3 µm.

20 El cátodo tal como estaba en esta condición se cortó en una pieza de 48 x 58 mm, la pieza se fijó en una pequeña celda y se sometió a la evaluación de la sobretensión. La pieza de cátodo cortada en el tamaño de 48 x 58 mm, con el objetivo de que la pieza fuera extraíble, se fijó al soporte del cuerpo de la celda de níquel con tornillos de níquel. Como electrodo de referencia, se utilizó un alambre de platino recubierto de PFA, fijado longitudinalmente sobre una superficie que está en contacto con la membrana de intercambio iónico, con una parte del platino expuesta de aproximadamente 1 mm de longitud. El ánodo utilizado fue el denominado DSA, compuesto de óxido de rutenio, óxido de iridio y óxido de titanio, formado sobre una base de titanio, la celda del ánodo y la celda del cátodo utilizadas fueron juntas de caucho de EPDM (etileno propileno dieno) y la membrana de intercambio iónico utilizada fue "Aciplex[®]" F4203 fabricada por Asahi Kasei Corp.

25 En la electrólisis, se utilizó un generador de impulsos de corriente "HC114[®]" fabricado por Hokuto Denko Co., Ltd. como rectificador para la electrólisis. Las condiciones de la electrólisis fueron las siguientes: la densidad de corriente: 3 kA/m²; la concentración de solución acuosa saturada de cloruro sódico en la cámara anódica: 205 g/l; la concentración de solución alcalina en la cámara catódica: 32% en peso; y la temperatura de la electrólisis: 90°C. Se midieron las sobretensiones del cátodo después de que hubieran pasado 30 días desde el inicio de la electrólisis.

30 Las sobretensiones del cátodo se obtuvieron de la siguiente manera. Se midió la tensión del cátodo E1 frente al electrodo de referencia a la densidad de corriente de 3 kA/m² y, a continuación, se midió la tensión E2 en el momento en el que se desconectó instantáneamente la corriente mediante el generador de impulsos de corriente HC114. E2 correspondía a la tensión asociada con la resistencia estructural y la resistencia a la solución. De este modo, se obtuvo la sobretensión neta como E1-E2.

35 El cambio de peso de la capa de recubrimiento se obtuvo de la siguiente manera: se aflojaron los tornillos de fijación del electrodo para separar el electrodo después de que la electrólisis hubiera terminado, el electrodo no fijado se lavó a fondo con agua y se secó, y se midió el peso del mismo; de este modo, se obtuvieron los cambios de peso a partir de los pesos antes de la electrólisis y después de 30 días de la energización. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1.

40 [Tabla 1]

Ejemplo	2	3	4	5	6
Ácido oxálico, moles	1	1/2	1/4	1/2	1/10
Cantidad de Ce, moles	1/4	1/4	1/4	1/8	1/4
Sobretensión, mV	72	69	73	74	71
Reducción del peso del recubrimiento, mg	3	2	3	4	2

45 En los presentes ejemplos, tal como muestra la tabla 1, las sobretensiones eran bajas y las reducciones de peso de las capas de recubrimiento de los electrodos eran pequeñas, es decir, se obtuvieron electrodos de durabilidad elevada.

50 El patrón de difracción de rayos X de la muestra del cátodo producida mediante la utilización de la mezcla de rutenio 1 mol-ácido oxálico 1/2 mol-Ce 1/4 mol en el ejemplo 2 se midió mediante un difractómetro de rayos X Rigaku-Denki Geiger flex 4036A2 con un tubo de rayos X de Co. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 2.

Antes de la energización, se encontró que el pico más intenso de la base de níquel estaba alrededor de 52°, y no se encontraron picos de óxido de rutenio alrededor de 32°. Después de la energización, apenas se encontraron cambios, a excepción de la aparición de los picos debido al óxido de níquel alrededor de 44° y 51°, y no se encontró exfoliación de la capa de recubrimiento en la micrografía electrónica tomada después de la energización.

La capa de recubrimiento del cátodo de una muestra después de 30 días de la energización se despegó de la base de níquel expandida, y la forma en sección de la muestra se sometió a acondicionamiento y, a continuación, a observación en un microscopio electrónico de transmisión. La micrografía de electrones tomada se muestra en la figura 3. Los resultados de la observación confirmaron el efecto de que el cerio se convirtió en formas de tipo aguja en las partes -1- y -2- en la figura 3, y dichas partículas en forma de aguja desempeñan el papel de mantenimiento de la capa de recubrimiento -3- compuesta de óxido de rutenio e hidrato de rutenio, de manera que se suprimió la exfoliación de la capa de recubrimiento.

El vacío hallado entre -1- y -3- en la figura 3 se formó cuando se preparó la muestra para la observación por microscopio electrónico de transmisión, lo que permite una clara observación de la condición de las partículas en forma de aguja.

Ejemplo 7

Se calcinó una base de malla tejida fabricada de un alambre fino de níquel de 0,15 mm de diámetro con una abertura de malla 50 a 400°C durante 3 horas al aire para formar una capa de recubrimiento de óxido sobre la superficie de la misma. Posteriormente, se realizó un granallado con polvo de alúmina de 100 µm o menos de tamaño promedio en peso de partícula para proporcionar la superficie de la base con irregularidades. A continuación, la base se sometió a un tratamiento con ácido en ácido sulfúrico al 25% en peso a 90°C durante 4 horas y se proporcionó la superficie de la base con irregularidades más finas.

A continuación, la base de níquel se sumergió en una solución en la que un surfactante "Nonion N210" (marca comercial: un surfactante no iónico fabricado por NOF Corp. (Nippon Yoshi K.K.)) estaba disuelto en agua en la proporción de 0,15 g del surfactante con respecto a 200 g de agua y, a continuación, se extrajo la base y se secó al aire.

A continuación, se añadió dihidrato de ácido oxálico a una solución de cloruro de rutenio en ácido clorhídrico con una concentración de metal de 100 g/l, de manera que la cantidad de dihidrato de ácido oxálico era de 0,5 moles en relación a un mol de rutenio, a continuación, se añadió cloruro de cerio a la solución, de manera que la cantidad de cerio era de 0,5 moles en relación a un mol de rutenio, y la mezcla obtenida de este modo se agitó a 90°C durante un día para producir una mezcla compuesta de cloruro de rutenio, cloruro de cerio y ácido oxálico.

La aplicación de una solución de recubrimiento sobre la malla tejida se llevó a cabo mediante la utilización de una unidad de rodillo de aplicación en la que se dispuso un recipiente que contenía la solución de recubrimiento en la posición más baja de la unidad, se impregnó un rodillo de aplicación fabricado de EPDM con la solución de recubrimiento, se dispuso otro rodillo por encima del rodillo de EPDM para estar siempre en contacto con el rodillo de EPDM, y además, se dispuso un rodillo fabricado de PVC por encima del rodillo situado por encima del rodillo de EPDM.

Se hizo pasar la base sobre la que se aplicó la solución de recubrimiento entre un par de rodillos de esponja fabricados de EPDM, rápidamente antes de que se secase la base, y se recogieron y extrajeron el conjunto de soluciones de recubrimiento en los puntos de intersección de la malla tejida. A continuación, la base de malla tejida se secó a 50°C durante 10 minutos, se calcinó al aire a 500°C durante 10 minutos, se repitió 10 veces en total una combinación de aplicación con rodillo, secado y calcinación a 500°C y, a continuación, se llevó a cabo una calcinación a 550°C durante una hora.

El cátodo tal como estaba en esta condición se cortó en una pieza de 48 x 58 mm, la pieza se fijó en una pequeña celda y se sometió a la evaluación de la sobretensión. La pieza de cátodo cortada en el tamaño de 48 x 58 mm, con el objetivo de que la pieza fuera extraíble, se fijó sobre una base expandida que no tenía película de recubrimiento sobre la misma mediante la utilización de alambre fino de níquel o similar y, a continuación, la base se fijó al soporte del cuerpo de la celda de níquel con tornillos de níquel. Como electrodo de referencia, se utilizó un alambre de platino recubierto de PFA, fijado longitudinalmente sobre una superficie que está en contacto con la membrana de intercambio iónico, con una parte del platino expuesta de aproximadamente 1 mm de longitud. El ánodo utilizado fue el denominado DSA, compuesto de óxido de rutenio, óxido de iridio y óxido de titanio, formado sobre una base de titanio, la celda del ánodo y la celda del cátodo utilizadas fueron juntas de caucho de EPDM (etileno propileno dieno) y la membrana de intercambio iónico utilizada fue "Aciplex[®]" F4203 fabricada por Asahi Kasei Corp.

En la electrólisis, se utilizó el generador de impulsos de corriente "HC114[®]" fabricado por Hokuto Denko Co., Ltd. como rectificador para la electrólisis. Las condiciones de la electrólisis fueron las siguientes: la densidad de corriente: 3 kA/m²; la concentración de solución acuosa saturada de cloruro sódico en la cámara anódica: 205 g/l; la

ES 2 592 712 T3

concentración de solución alcalina en la cámara catódica: 32% en peso; y la temperatura de la electrólisis: 90°C. Se midieron las sobretensiones del cátodo después de que hubieran pasado 30 días desde el inicio de la electrólisis.

5 Las sobretensiones del cátodo se obtuvieron de la siguiente manera. Se midió la tensión del cátodo E1 frente al electrodo de referencia a la densidad de corriente de 3 kA/m² y, a continuación, se midió la tensión E2 en el momento en el que se desconectó instantáneamente la corriente mediante el generador de impulsos de corriente HC114. E2 correspondía a la tensión asociada con la resistencia estructural y la resistencia a la solución. De este modo, se obtuvo la sobretensión neta como E1-E2.

10 La reducción del peso de la capa de recubrimiento se obtuvo de la siguiente manera: se aflojaron los tornillos de fijación del electrodo para separar el electrodo después de que la electrólisis hubiera terminado, el electrodo no fijado se lavó a fondo con agua y se secó, y se midió el peso del mismo; de este modo, se obtuvo la reducción del peso a partir de los pesos antes de la electrólisis y después de 30 días de la energización.

15 Después de 30 días desde el inicio de la electrólisis, la sobretensión fue de 68 mV, la reducción del peso del recubrimiento fue de 2 mg y, de este modo, se obtuvo un cátodo con una sobretensión baja y una durabilidad elevada.

20 Ejemplo comparativo 1

Se fabricó un cátodo basándose en las mismas operaciones que en el ejemplo 1, excepto que se utilizó una solución de cloruro de rutenio en ácido clorhídrico al 6% con una concentración de metal de 100 g/l.

25 En otras palabras, se calcinó una base expandida de níquel con forma de electrodo, en la que la distancia corta de la dimensión de abertura SW era de 3 mm, la distancia larga de la dimensión de abertura era de 4,5 mm, el paso de la alimentación para el proceso de expansión era de 0,7 mm y el grosor de la placa era de 0,7 mm, al aire a 400°C durante 3 horas y, de este modo, se formó una capa de recubrimiento de óxido sobre la superficie de la misma. Posteriormente, se realizó un granallado con polvo de alúmina de 100 μm o menos de tamaño promedio en peso de partícula para proporcionar la superficie de la base con irregularidades. A continuación, la base se sometió a un tratamiento con ácido en ácido sulfúrico al 25% en peso a 90°C durante 4 horas y se proporcionó la superficie de la base con irregularidades más finas.

30 A continuación, la base de níquel se sumergió en una solución en la que un surfactante "Nonion N210" (marca comercial: un surfactante no iónico fabricado por NOF Corp. (Nippon Yushi K.K.)) estaba disuelto en agua en la proporción de 0,15 g del surfactante con respecto a 200 g de agua y, a continuación, se extrajo la base y se secó al aire.

35 A continuación, la base de níquel se sumergió en la solución de cloruro de rutenio en ácido clorhídrico al 6% con una concentración de metal de 100 g/l, se secó a 50°C durante 10 minutos y, a continuación, se calcinó a 500°C durante 10 minutos al aire. Posteriormente, se repitió 5 veces en total una combinación de la inmersión en la solución de cloruro de rutenio, secado y calcinación a 500°C, y, a continuación, se llevó a cabo una calcinación a 550°C durante una hora.

40 El cátodo tal como estaba en esta condición se cortó en una pieza de 48 x 58 mm, la pieza se fijó en una pequeña celda y se sometió a la evaluación de la sobretensión. La pieza de cátodo cortada en el tamaño de 48 x 58 mm, con el objetivo de que la pieza fuera extraíble, se fijó al soporte del cuerpo de la celda de níquel con tornillos de níquel.

45 Como electrodo de referencia, se utilizó un alambre de platino recubierto de PFA, fijado longitudinalmente, con una parte del platino expuesta de aproximadamente 1 mm de longitud. El ánodo utilizado fue el denominado DSA compuesto de óxido de rutenio, óxido de iridio y óxido de titanio formado sobre una base de titanio, la celda del ánodo y la celda del cátodo utilizadas fueron juntas de caucho de EPDM (etileno propileno dieno) y la membrana de intercambio iónico utilizada fue "Aciplex[®]" F4203 fabricada por Asahi Kasei Corp.

50 En la electrólisis, se utilizó el generador de impulsos de corriente "HC114[®]" fabricado por Hokuto Denko Co., Ltd. como rectificador para la electrólisis. Las condiciones de la electrólisis fueron las siguientes: la densidad de corriente: 4 kA/m²; la concentración de solución acuosa saturada de cloruro sódico en la cámara anódica: 205 g/l; la concentración de solución alcalina en la cámara catódica: 32% en peso; y la temperatura de la electrólisis: 90°C. Se midió la sobretensión del cátodo después de que hubieran pasado 3 días desde el inicio de la electrólisis.

55 La sobretensión del cátodo se obtuvo de la siguiente manera.

60 Se midió la tensión del cátodo E1 frente al alambre de platino a la densidad de corriente de 4 kA/m². La tensión E1 implica la sobretensión del cátodo, la resistencia de la solución entre el electrodo de referencia y el cátodo, la resistencia de la estructura de la celda de níquel y la resistencia de contacto entre el electrodo y el soporte. A continuación, se midió la tensión E2 en el momento en el que se desconectó instantáneamente la corriente mediante el generador de impulsos de corriente "HC114". Cuando la corriente se desconecta instantáneamente, la

sobretensión del cátodo se reduce instantáneamente, y la tensión E2 se convierte en la tensión asociada con la resistencia de la solución, la resistencia estructural y la resistencia de contacto descritas anteriormente, y, de este modo, se obtuvo la sobretensión neta como E1-E2.

5 El cambio de peso antes y después de la electrólisis se obtuvo de la siguiente manera: se aflojaron los tornillos de fijación del electrodo para separar el electrodo después de que la electrólisis hubiera terminado, el electrodo no fijado se lavó a fondo con agua y se secó, y se midió el peso del mismo; de este modo, se compararon los pesos antes y después de la electrólisis.

10 A partir de estos resultados, se encontró que la sobretensión era de 75 mV y se encontró que el peso se reducía en 20 mg. El mismo cátodo se sometió sucesivamente a la evaluación de la electrólisis, y después de 30 días, se encontró que la sobretensión era de 82 mV y se encontró una reducción adicional del peso 22 mg.

15 El diagrama de difracción de rayos X obtenido con un tubo de rayos X de Co se muestra en la figura 4. Antes de la energización, el pico más intenso de la base de níquel se encontró alrededor de 52°, se encontró un pico de óxido de rutenio alrededor de 32°, y se encontraron otros picos de óxido de rutenio alrededor de 42° y 65°; la proporción de la intensidad de pico calculada fue de 50/100, demostrando que el contenido de óxido de rutenio es mayor. Después de la energización, los picos distintos de los de la base de níquel alrededor de 61° y 52° prácticamente desaparecieron.

20 La observación de la muestra después de la energización con un microscopio electrónico condujo a la confirmación del fenómeno de que la capa de recubrimiento de electrodo se exfolió físicamente de la superficie de la base. La exfoliación de la superficie del electrodo probablemente condujo a la reducción del peso de la capa de recubrimiento.

25 Ejemplo comparativo 2

Se fabricó un cátodo basándose en las mismas operaciones que en los ejemplos 2-7, excepto que se utilizaron una solución acuosa de cloruro de rutenio con una concentración de 100 g/l y una solución acuosa de cloruro de cerio.

30 En otras palabras, se calcinó una base de níquel, en la que la distancia corta de la dimensión de abertura SW era de 3 mm, la distancia larga de la dimensión de abertura era de 4,5 mm, el paso de la alimentación para el proceso de expansión era de 0,7 mm y el grosor de la placa era de 0,7 mm, al aire a 400°C durante 3 horas y, de este modo, se formó una capa de recubrimiento de óxido sobre la superficie de la misma. Posteriormente, se realizó un granallado con polvo de alúmina de 100 μm o menos de tamaño promedio en peso de partícula para proporcionar la superficie de la base con irregularidades. A continuación, la base se sometió a un tratamiento con ácido en ácido sulfúrico al 25% en peso a 90°C durante 4 horas y, de este modo, se proporcionó la superficie de la base con irregularidades más finas.

40 A continuación, la base de níquel se sumergió en una solución en la que un surfactante "Nonion N210" (marca comercial: un surfactante no iónico fabricado por NOF Corp. (Nippon Yushi K.K.)) estaba disuelto en agua en la proporción de 0,15 g del surfactante con respecto a 200 g de agua y, a continuación, se extrajo la base y se secó al aire.

45 A continuación, se añadió cloruro de cerio a una solución acuosa de cloruro de rutenio con una concentración de metal de 100 g/l, de manera que el contenido de cerio era de 1/4 mol en relación a un mol de rutenio, la mezcla obtenida de este modo se agitó a 90°C durante un día y, de este modo, se preparó una mezcla que contenía cloruro de rutenio y cloruro de cerio. A continuación, la base de níquel se sumergió en la solución de mezcla y, a continuación, se secó a 50°C durante 10 minutos y se calcinó a 500°C durante 10 minutos al aire. A continuación, se repitió 10 veces en total una combinación de la inmersión en la mezcla, secado y calcinación a 500°C, y, finalmente, la base se calcinó a 550°C durante una hora.

50 El cátodo, tal como estaba en esta condición, se cortó en una pieza de 48 x 58 mm, la pieza se fijó en una pequeña celda y se sometió a la evaluación de la sobretensión. La pieza de cátodo, cortada en el tamaño de 48 x 58 mm con el objetivo de que la pieza fuera extraíble, se fijó al soporte del cuerpo de la celda de níquel con tornillos de níquel.

55 Como electrodo de referencia, se utilizó un alambre de platino recubierto de PFA, fijado longitudinalmente sobre una superficie en contacto con la membrana de intercambio iónico, con una parte del platino expuesta de aproximadamente 1 mm de longitud. El ánodo utilizado fue el denominado DSA compuesto de óxido de rutenio, óxido de iridio y óxido de titanio formado sobre una base de titanio, la celda del ánodo y la celda del cátodo utilizadas fueron juntas de caucho de EPDM (etileno propileno dieno) y la membrana de intercambio iónico utilizada fue "Aciplex[®]" F4203 fabricada por Asahi Kasei Corp.

60 En la electrólisis, se utilizó el generador de impulsos de corriente "HC114[®]" fabricado por Hokuto Denko Co., Ltd. como rectificador para la electrólisis. Las condiciones de la electrólisis fueron las siguientes: la densidad de corriente: 3 kA/m²; la concentración de solución acuosa saturada de cloruro sódico en la cámara anódica: 205 g/l; la concentración de solución alcalina en la cámara catódica: 32% en peso; y la temperatura de la electrólisis: 90°C. Se

midió la sobretensión del cátodo después de que hubieran pasado 30 días desde el inicio de la electrólisis.

5 La sobretensión del cátodo se midió de la siguiente manera. Se midió la tensión del cátodo E1 frente al electrodo de referencia a la densidad de corriente de 3 kA/m^2 y, a continuación, se midió la tensión E2 en el momento en el que se desconectó instantáneamente la corriente mediante el generador de impulsos de corriente "HC114[®]". E2 correspondía a la tensión asociada con la resistencia estructural y la resistencia de la solución y, por lo tanto, se obtuvo la sobretensión neta como E1-E2.

10 La reducción del peso de la capa de recubrimiento se obtuvo de la siguiente manera: se aflojaron los tornillos de fijación del electrodo para separar el electrodo después de que la electrólisis hubiera terminado, el electrodo no fijado se lavó a fondo con agua y se secó, y se midió el peso del mismo; de este modo, se obtuvo la reducción del peso a partir de los pesos antes de la electrólisis y después de 30 días desde el inicio de la energización. Después de 30 días desde el inicio de la energización, se encontró que la sobretensión era de 91 mV y se encontró que el peso se había reducido en 20 mg.

15 La figura 5 muestra el diagrama de difracción de rayos X para el ejemplo comparativo 2 obtenido mediante la utilización de un tubo de rayos X de Co antes y después de la energización.

20 Según el diagrama de difracción de rayos X, antes de la energización, se encontró el pico más intenso de la base de níquel alrededor de 52° , se encontró un pico de óxido de rutenio alrededor de 32° , y se encontraron otros picos de óxido de rutenio alrededor de 42° y 65° ; la proporción de la intensidad de pico calculada fue del orden de 95/100, demostrando que el contenido de óxido de rutenio era elevado; se puede observar que, después de la energización, los picos distintos de los de la base de níquel alrededor de 61° y 52° prácticamente desaparecieron.

25 Adicionalmente, la observación de la muestra después de la energización con un microscopio electrónico condujo a la confirmación del fenómeno de que la capa de recubrimiento del electrodo se exfolió físicamente de la superficie de la base. La exfoliación de la superficie del electrodo probablemente condujo a la reducción del peso de la capa de recubrimiento.

30 APLICABILIDAD INDUSTRIAL

35 El electrodo de la presente invención se utiliza de manera adecuada en la electrólisis de cloro-álcali y se utiliza, en particular, de manera adecuada, en el recipiente de electrólisis de tipo "zero gap", en el que la membrana y los electrodos están en contacto entre sí, mediante lo cual el electrodo puede mantener una sobretensión baja durante un largo periodo de tiempo

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la fabricación de un electrodo para utilizar en la generación de hidrógeno, que comprende las etapas de aplicar sobre una base conductora una mezcla que comprende, como mínimo, un tipo de compuesto de rutenio seleccionado entre cloruros, sulfatos y nitratos y, como mínimo, un tipo de compuesto seleccionado del grupo que comprende un compuesto de lantano, un compuesto de cerio y un compuesto de itrio seleccionados entre cloruros, sulfatos y nitratos, en presencia de un ácido orgánico seleccionado entre ácido oxálico, ácido fórmico, ácido acético y ácido cítrico, y pirolizar la mezcla a una temperatura en el intervalo de 300 a 650°C en una atmósfera que contiene oxígeno para formar una capa de recubrimiento sobre la base conductora, en el que la cantidad de, como
- 10 mínimo, un tipo de compuesto seleccionado del grupo que comprende un compuesto de lantano, un compuesto de cerio y un compuesto de itrio está comprendida en el intervalo de 1/20 a 1/2 mol en relación a 1 mol de componente metálico en dicho compuesto de rutenio, y la cantidad del ácido orgánico está comprendida en el intervalo de 1/20 a 2 moles en relación a 1 mol del componente metálico en el compuesto de rutenio.
- 15 2. Procedimiento para la fabricación de un electrodo para utilizar en la generación de hidrógeno, según la reivindicación 1, en el que la base conductora está fabricada de níquel.

FIG. 1

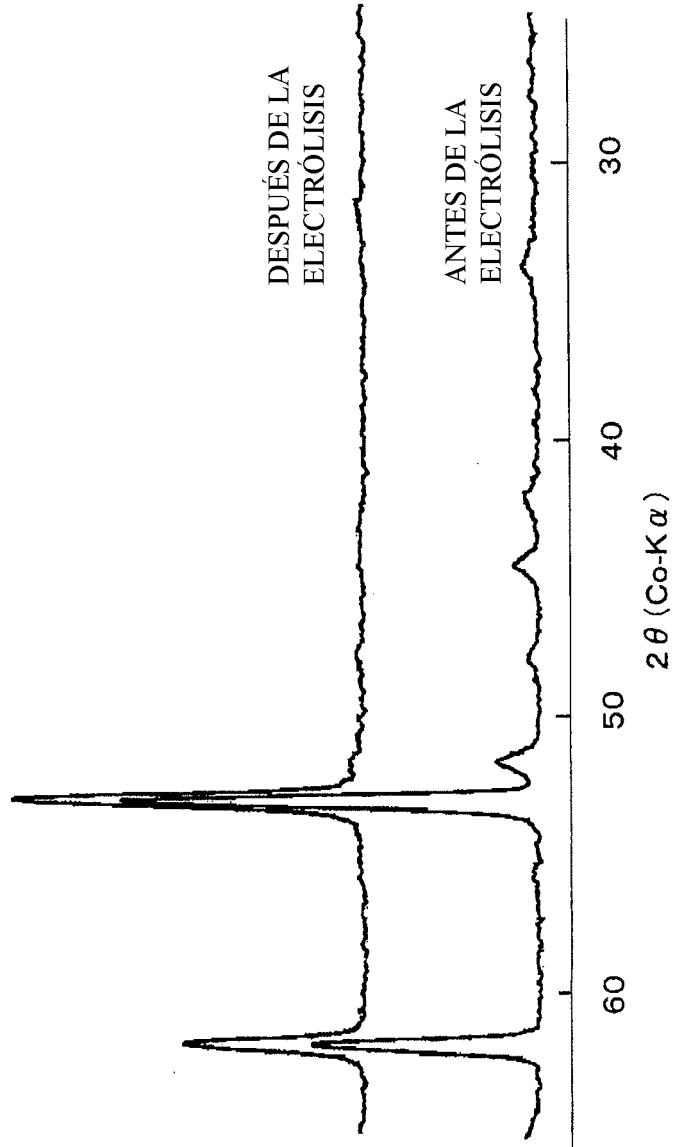


FIG. 2

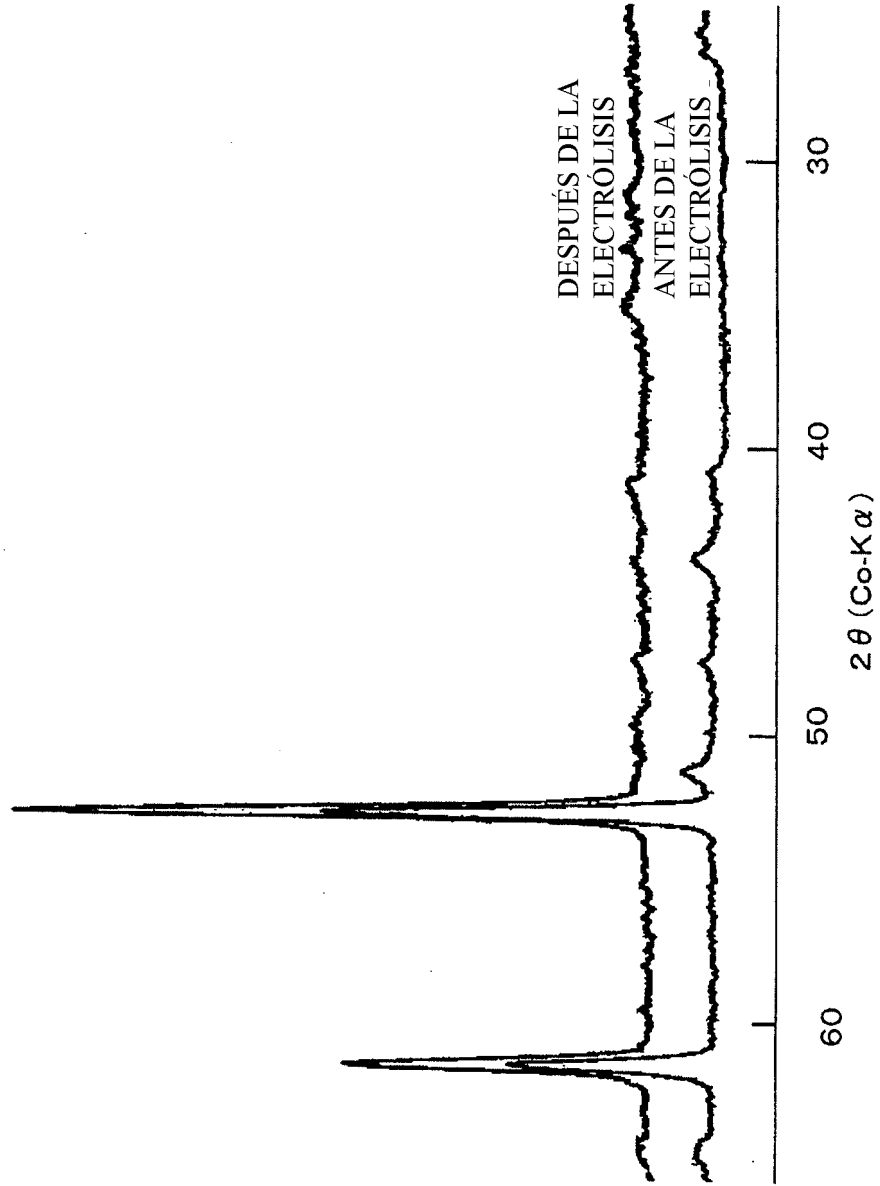


FIG. 3

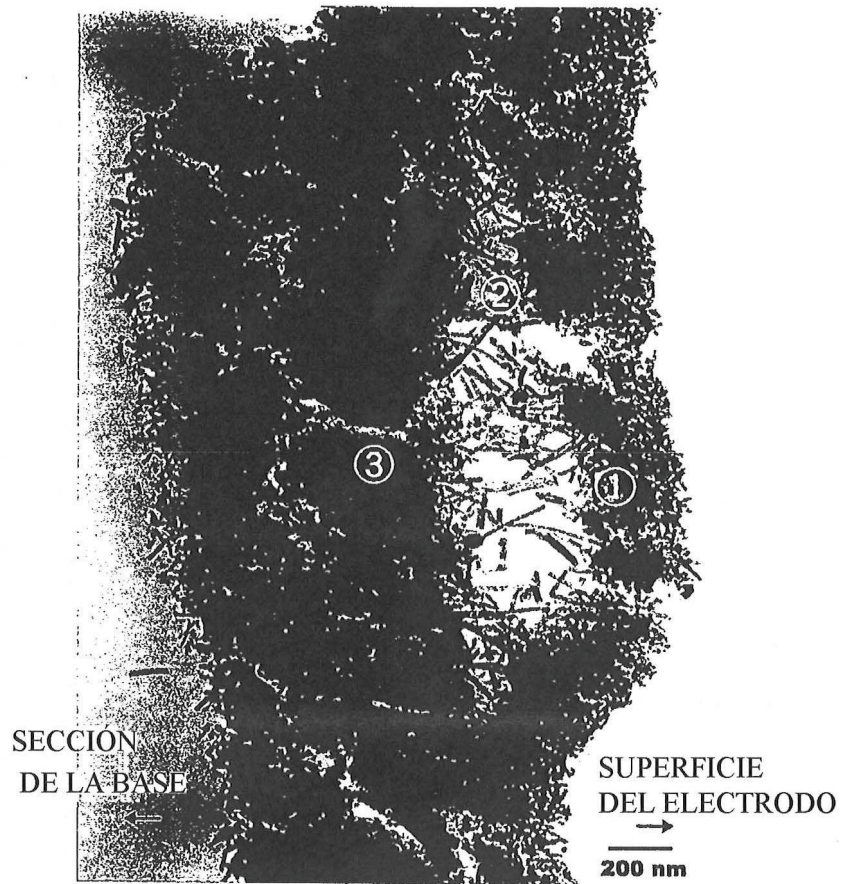


FIG. 4

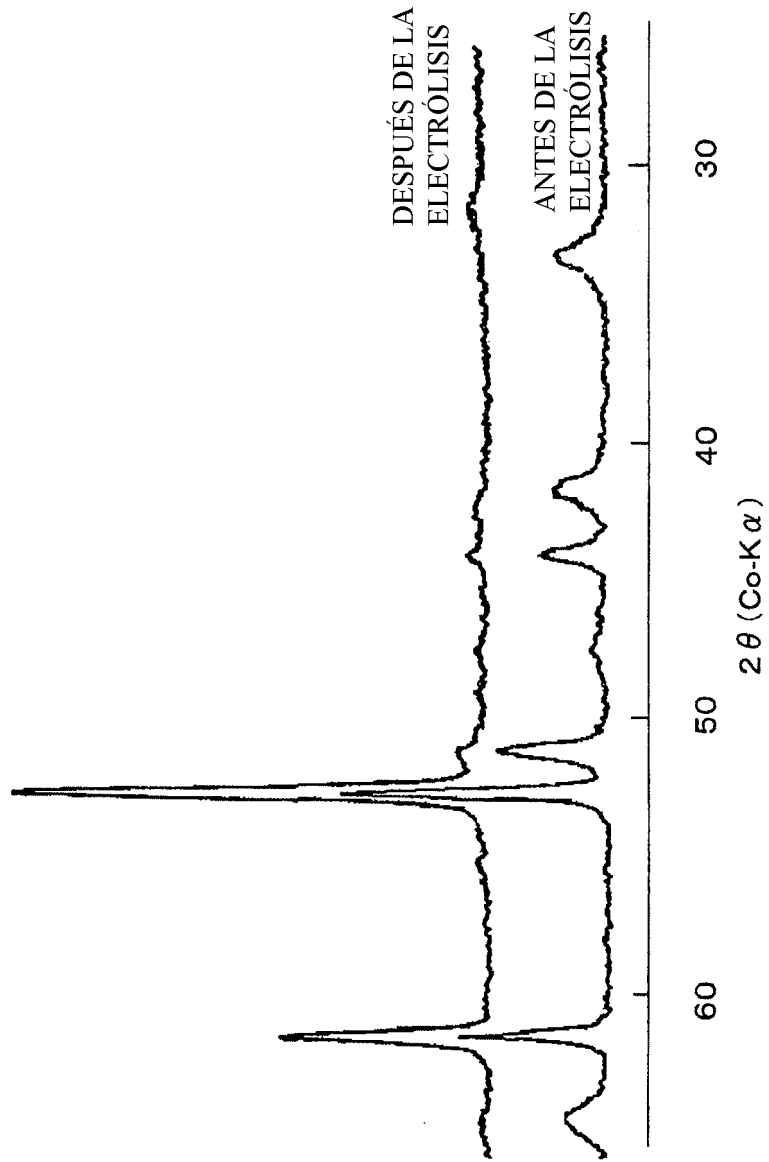


FIG. 5

