

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 798 874**

51 Int. Cl.:

C25B 11/04 (2006.01)

C23C 28/02 (2006.01)

C25B 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2017** **E 17192444 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020** **EP 3460102**

54 Título: **Procedimiento de preparación de un electrocatalizador**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.12.2020

73 Titular/es:
HYMETH APS (100.0%)
Maskinvej 5
2860 Søborg, DK

72 Inventor/es:
BISHWAS, SUMON

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 798 874 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

Procedimiento de preparación de un electrocatalizador

5 Campo técnico

La presente descripción generalmente se refiere a electrocatalizadores. En particular, se refiere a un procedimiento para preparar un electrocatalizador y a un electrocatalizador.

10 Antecedentes

La electrólisis del agua es un proceso en el que las moléculas de agua se descomponen y se forman hidrógeno gaseoso y oxígeno gaseoso. Este proceso ocurre como resultado de una corriente eléctrica que fluye entre dos electrodos sumergidos en agua.

15 Por lo general, se agrega un electrolito al agua antes de la electrólisis para aumentar la conductancia eléctrica del agua. Esto asegura un procedimiento de electrólisis más eficiente debido a las mejores características de transporte de carga. Sin embargo, agregar un electrolito puede dar lugar a que se creen subproductos no deseados durante el procedimiento de electrólisis.

20 Se puede utilizar agua purificada con fines de electrólisis, eliminando esencialmente la creación de subproductos no deseados. Sin embargo, debido a las propiedades inherentes del agua purificada, como la baja conductancia eléctrica, puede ser más difícil iniciar un procedimiento de electrólisis eficiente en agua purificada.

25 El documento US 4 366 041 A divulga un cátodo para la evolución de hidrógeno en electrólisis cloro-alcalina, y sugiere hierro, cobalto, níquel o cobre como sustrato electroconductor. El níquel de alta área de superficie es un electrocatalizador preferido que se puede preparar por co-deposición de níquel y un metal de sacrificio, que posteriormente se elimina por disolución química en ácido o base.

30 Resumen

Un objeto de la presente descripción es mejorar o al menos reducir los problemas de la técnica anterior.

35 Por lo tanto, según un primer aspecto de la presente descripción, se proporciona un procedimiento para preparar un electrocatalizador, que comprende las etapas de: a) electrodeposición de una aleación que comprende níquel y un segundo metal sobre un sustrato de cobre, níquel u otro metal; y b) disolución electroquímica del segundo metal depositado para obtener una estructura nanoporosa sobre el sustrato de cobre.

40 La estructura porosa aumenta el área superficial del electrocatalizador, lo que hace que la reacción electroquímica sea más eficiente. Por ejemplo, si el electrocatalizador se usa como electrodo en una aplicación de electrólisis de agua, aumenta el área activa del electrodo que está en contacto con el agua. de esta manera se incrementa el área de contacto con las moléculas de agua. Por lo tanto, se puede obtener una reacción de electrólisis más eficiente y un electrolizador compacto.

45 Además, en caso de que el electrocatalizador forme parte de un electrodo para electrólisis, puede incrementarse la densidad de corriente en el agua a ser sometida a electrólisis. La densidad de corriente puede incrementarse debido a la estructura porosa del electrocatalizador, proporcionando una mayor área superficial del electrodo a base de cobre en contacto con el agua.

50 Además, dado que el cobre tiene baja resistividad eléctrica, solo habrá pérdidas eléctricas bajas durante la electrólisis. Por lo tanto, el dispositivo de electrólisis, incluido el electrodo, genera menos calor lo que aumenta la eficiencia de la electrólisis global. Menos calor también evita la generación de vapor.

55 El electrocatalizador es además muy rentable y amigable con la preparación en masa.

Según una forma de realización, se proporciona un paso de tratamiento térmico del sustrato de cobre después del paso a), pero antes del paso b).

60 Durante el tratamiento térmico, el sustrato de cobre provisto de la aleación que comprende níquel y el segundo y/o tercer metal puede someterse a una temperatura de al menos 250°C; por ejemplo, de al menos 275°C, tal como de al menos 300°C, tal como de al menos 325°C o de al menos 350°C. El tratamiento térmico puede proporcionarse en condiciones atmosféricas normales. El tratamiento térmico puede continuar, por ejemplo, durante al menos 20 minutos, tal como al menos 25 minutos; por ejemplo, durante al menos 30 minutos antes del paso b).

65 La disolución electroquímica en el paso b) puede ser un paso de corrosión selectiva.

Según una forma de realización, el segundo metal es cobre o hierro.

5 De acuerdo con una forma de realización, el segundo metal es cobre y el procedimiento comprende además el paso de: c) deposición de hierro sobre la estructura porosa. El paso c) puede realizarse después del paso b). La electrodeposición de hierro sobre un electrodo de cobre que tiene una superficie porosa de níquel aumenta la densidad de corriente por cm^2 del electrodo, por ejemplo, en una aplicación de electrólisis.

10 Para electrodepositar hierro sobre estructura porosa, puede ser usado el sulfato ferroso/hierro (II) heptahidratado $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y/o cloruro ferroso (II) 0.86 molar (concentración del 11%) y citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) o ácido bórico (H_3BO_3) como un regulador de pH para preparar una solución de baño de galvanoplastia.

De acuerdo con una forma de realización, el segundo metal es hierro y el procedimiento comprende además el paso de: c) deposición de cobre sobre la estructura porosa. El paso c) puede realizarse después del paso b).

15 Según una forma de realización, la aleación de el paso a) comprende además un tercer metal, tal como cobre o hierro; dicho tercer metal es diferente del segundo metal.

20 Según una forma de realización, el tercer metal es cobre o hierro. Por lo tanto, si el segundo metal es cobre, el tercer metal es hierro. Si el segundo metal es hierro, el tercer metal es cobre. Una aleación que comprende níquel, cobre y hierro proporciona un área de superficie más alta, eficiencia y densidad de corriente mejoradas de un procedimiento de electrólisis y estabilidad mejorada en comparación con una aleación de níquel-cobre.

25 Se puede obtener una morfología de superficie diferente usando diferentes condiciones de galvanoplastia y disolución electroquímica/corrosión selectiva. Por ejemplo, se obtiene una morfología superficial y densidad de corriente diferentes si se corroe selectivamente cobre-hierro de una aleación de cobre-hierro-níquel que en el caso de que solo se corroa selectivamente el cobre de una aleación de níquel-cobre.

30 Según una forma de realización, el segundo metal es cobre y en el paso a) se usa una solución de galvanoplastia que comprende una sal de cobre, como CuSO_4 , y una sal de níquel, como NiSO_4 .

De acuerdo con una forma de realización, en el paso a) se usa una solución de galvanoplastia que comprende una sal de cobre, tal como sulfato de cobre (CuSO_4), una sal de níquel, tal como sulfato de níquel (NiSO_4) y citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) o ácido bórico (H_3BO_3) como regulador de pH.

35 De acuerdo con una forma de realización, la relación molar de cobre a níquel en la solución de galvanoplastia está entre 1:1 y 1:3, tal como entre 1:1.5 y 1:2.5, como entre 1:1.8 y 1:2.2.

40 De acuerdo con una forma de realización, en el paso a) se usa una solución de galvanoplastia que comprende una sal de cobre, tal como sulfato de cobre (CuSO_4), una sal de níquel, tal como sulfato de níquel (NiSO_4), una sal de hierro tal como sulfato de hierro (FeSO_4) y citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) o ácido bórico (H_3BO_3) como regulador de pH.

45 Según una forma de realización, en el paso a) se usa una solución de galvanoplastia que comprende una sal de níquel, tal como sulfato de níquel (NiSO_4), y una sal de hierro tal como sulfato de hierro (FeSO_4) y citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) o ácido bórico (H_3BO_3) como un regulador de pH.

La solución de galvanoplastia puede ser acuosa, por ejemplo.

50 En una forma de realización, la concentración de níquel es mayor que la concentración de cobre en la solución de galvanoplastia. En particular, la concentración de níquel puede ser mayor que la concentración de cobre en una solución de galvanoplastia de cobre-níquel.

La concentración de níquel puede ser mayor que el hierro en una solución de galvanoplastia de hierro-níquel y en una solución de galvanoplastia de níquel-cobre-hierro.

55 De acuerdo con una forma de realización, en el paso a) se aplica un voltaje de 2-6 V en una configuración de dos electrodos. Por lo tanto, en una forma de realización, la electrodeposición en el paso a) se realiza aplicando una diferencia de voltaje en el rango de 2-6 V entre el sustrato de cobre y un segundo electrodo en una configuración de dos electrodos.

60 De acuerdo con una forma de realización, la electrodeposición en el paso a) implica aplicar un voltaje inferior a -0.5 V vs electrodo de calomel saturado (SCE), por ejemplo, entre -0.8 V y -0.9 V vs SCE, tal como al menos -0.92 V vs SCE entre el sustrato de cobre y un electrodo de referencia en una configuración de tres electrodos.

65 De acuerdo con una forma de realización, en el paso b) se usa una solución que comprende iones sulfato, tal como una solución de sulfato de potasio (K_2SO_4), una solución alcalina o una solución ácida. La solución puede ser acuosa, por ejemplo.

5 El sulfato de potasio hace un mejor baño solución de corrosión selectiva /electrolito/químico para la corrosión selectiva electroquímica de cobre y/o hierro de una aleación de cobre-níquel y níquel-cobre-hierro. Puede ser una corrosión selectiva anódica, lo que significa que el sustrato de cobre revestido con cualquiera de las aleaciones mencionadas anteriormente que se somete a una corrosión selectiva electroquímica se conecta al terminal positivo de la fuente de alimentación en una configuración de dos electrodos o se conecta como un electrodo de trabajo en una configuración de tres electrodos.

10 De acuerdo con una forma de realización, en el paso b) se aplica un voltaje de 1-12V, tal como 2-3 V, en una configuración de dos electrodos. Por lo tanto, en una forma de realización, la disolución química en el paso b) se realiza aplicando una diferencia de voltaje en el rango de 1-12 V entre el sustrato de cobre y un segundo electrodo en una configuración de dos electrodos.

15 Según una forma de realización, se aplica un voltaje pulsado en el paso b). Un voltaje de pulso más alto crea un área de superficie más alta. En una configuración de tres electrodos, por ejemplo, la variación del rango de voltaje puede ser de 1-4 V, como 1-3 V vs SEC. Los parámetros de alto voltaje de pulso pueden ser, por ejemplo, [t1=1 s, V1= 2.5 V; t2=5 s, V2=0.005 V] donde t1=1 segundo 2.5 voltios luego t2 = 5 segundos 0.005 voltios, aplicado durante aproximadamente 15 minutos.

20 Al usar un voltaje pulsado más alto en el paso b) más cobre o hierro, o ambos pueden ser expulsados de una aleación de cobre-níquel o níquel-cobre-hierro.

De acuerdo con una forma de realización, el paso c) es una electrodeposición.

25 Una forma de realización comprende además el paso de d) pasivar el hierro depositado.

Según una forma de realización, el sustrato de cobre comprende una bobina de cobre. La bobina de cobre se somete, por lo tanto, al tratamiento de los pasos a) -b). Al realizar los pasos a) -b) después de que la bobina de cobre se haya formado a partir de un alambre de cobre, se puede obtener una cobertura más uniforme de la bobina de cobre que si la bobina de cobre se hubiera formado después de los pasos a) -b). Se ha encontrado que un electrocatalizador en forma de bobina proporciona un procedimiento de electrólisis particularmente eficiente.

30 Según un segundo aspecto de la presente divulgación, se proporciona un electrocatalizador que comprende un sustrato de cobre al menos parcialmente cubierto por una estructura nanoporosa que comprende níquel y preferiblemente un segundo metal.

35 Según una forma de realización, el segundo metal es cobre o hierro.

La estructura nanoporosa puede comprender un tercer metal, que es diferente del segundo metal. El tercer metal puede ser, por ejemplo, cobre o hierro. Por lo tanto, si el segundo metal es cobre, el tercer metal es hierro. Si el segundo metal es hierro, el tercer metal es cobre.

40 Según un tercer aspecto de la presente descripción, se proporciona un electrodo para electrólisis; dicho electrodo comprende el electrocatalizador del segundo aspecto. El sustrato de cobre comprende una bobina de cobre, que está cubierta por la estructura nanoporosa que comprende níquel y preferiblemente el segundo metal, y opcionalmente también el tercer metal.

45 En general, todos los términos utilizados en las reivindicaciones deben interpretarse de acuerdo con su significado ordinario en el campo técnico, a menos que se defina explícitamente lo contrario en este documento. Todas las referencias a "un/el elemento, aparato, componente, medio, paso, etc." deben interpretarse abiertamente como al menos un ejemplo del elemento, aparato, componente, medio, paso, etc., a menos que se indique explícitamente lo contrario. Los pasos de cualquier procedimiento divulgado en este documento no tienen que realizarse en el orden exacto divulgado, a menos que se indique explícitamente.

50 Descripción detallada

55 La presente descripción se refiere a un procedimiento para preparar un electrocatalizador y a un electrocatalizador adecuado para la reacción de evolución de oxígeno e hidrógeno en electrólisis de agua alcalina. El electrocatalizador puede formar parte ventajosamente de un electrodo para un procedimiento de electrólisis.

60 El procedimiento para preparar un electrocatalizador comprende una etapa a) de electrodeposición de una aleación que comprende níquel y un segundo metal sobre un sustrato de cobre.

65 El paso a) de la electrodeposición puede ser, por ejemplo, una deposición electroquímica o una electrodeposición de pulso. Si se usa la electrodeposición de pulso, es decir, si se aplica un voltaje pulsado, se puede usar un voltaje pulsado bajo en comparación con el voltaje aplicado durante la disolución electroquímica/corrosión selectiva. Por

ejemplo, en una configuración de tres electrodos, un voltaje pulsado bajo puede ser un voltaje de -0.92 V por 5 segundos y luego -0.005 V por 1 segundo. Estos pulsos pueden aplicarse, por ejemplo, durante aproximadamente 15-30 minutos.

5 El baño químico utilizado en el paso a), es decir, en el que se sumerge el sustrato de cobre, puede incluir, por ejemplo, una solución de galvanoplastia que comprende una sal de cobre, como CuSO_4 , y una sal de níquel, como NiSO_4 . La solución de galvanoplastia puede ser preferiblemente acuosa.

10 En un ejemplo, se puede aplicar un voltaje constante al sustrato de cobre durante el paso a) para realizar la electrodeposición de la aleación sobre el sustrato de cobre. El voltaje aplicado puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 2-6 V entre el sustrato de cobre y un segundo electrodo en una configuración de dos electrodos.

En una variación, el segundo metal es el cobre. En este caso, la aleación es una aleación de cobre-níquel.

15 En otra variación, el segundo metal es el hierro. En este caso, la aleación es una aleación de níquel-hierro.

En otra variación más, la aleación también comprende un tercer metal. En este caso, el segundo metal puede ser, por ejemplo, cobre y el tercer metal puede ser hierro. Por lo tanto, en este caso, la aleación es una aleación de níquel, cobre y hierro.

20 En una variación, el sustrato de cobre provisto de la aleación obtenida en el paso a) se somete a un tratamiento térmico. Este tratamiento térmico se realiza preferiblemente antes del paso b) descrito a continuación.

25 El tratamiento térmico antes del paso b) inicia un mecanismo de difusión en una aleación de níquel-cobre, una aleación de níquel-cobre-hierro o una aleación de níquel-hierro sobre un sustrato de cobre. El tratamiento térmico después del paso a) reduce significativamente la formación de nano-grietas en el revestimiento de aleación en caso de que en el paso b) se utilice corrosión selectiva electroquímica de alto voltaje de pulso. También podría mejorar la estabilidad y la actividad del electrocatalizador. Se obtiene una estructura superficial nanoporosa más homogénea después del paso b) si el sustrato de cobre ha sido sometido a un tratamiento térmico después del paso a). El tratamiento térmico

30 aumenta la densidad de corriente si el sustrato de cobre/electrocatalizador se usa como electrodo.

En una etapa b) el sustrato de cobre se somete a una disolución electroquímica del segundo metal depositado para obtener una estructura nanoporosa sobre el sustrato de cobre.

35 La disolución electroquímica puede implicar una corrosión selectiva. La corrosión selectiva puede ser, por ejemplo, corrosión selectiva electroquímica o corrosión selectiva de pulso electroquímico.

El baño químico usado en el paso b) puede incluir, por ejemplo, una solución de corrosión selectiva que comprende iones sulfato, tal como una solución de sulfato de potasio K_2SO_4 .

40 Según un ejemplo, en el paso b) se aplica un voltaje en el intervalo de 1-12 V, como 2-3 V, entre el sustrato de cobre provisto de la aleación depositada y un segundo electrodo en una configuración de dos electrodos.

45 En una variación, se puede usar un voltaje constante durante el paso b) para realizar la disolución electroquímica del segundo metal depositado sobre el sustrato de cobre. Alternativamente, se puede usar un voltaje pulsado durante el paso b) para realizar la disolución electroquímica. En otra variación, el voltaje constante puede combinarse con un voltaje pulsado; por ejemplo, durante una parte de la corrosión selectiva se puede aplicar voltaje constante y durante otra parte se puede aplicar un voltaje pulsado.

50 En el caso en que la aleación es una aleación de cobre-níquel, al menos una porción del cobre depositado se disuelve electroquímicamente. Además, en este caso, en una etapa c) se deposita hierro sobre la estructura porosa obtenida en el paso b). La deposición en el paso c) es preferiblemente electrodeposición.

Una variación que comprende el paso c) comprende además una etapa d) de pasivar el hierro depositado.

55 En caso de que la aleación sea una aleación de níquel-hierro, al menos una porción del hierro depositado se disuelve electroquímicamente. En este caso, en una etapa opcional c) se puede depositar cobre sobre la estructura porosa obtenida en el paso b). La deposición en el paso c) es preferiblemente electrodeposición.

60 En caso de que la aleación sea una aleación de níquel-cobre-hierro, al menos una porción del hierro depositado y el cobre depositado se disuelve electroquímicamente en el paso b).

Ejemplo 1

65 Productos químicos y configuración

A continuación, se describe el procedimiento experimental para obtener alambres de cobre de gran área superficial de aproximadamente 4 cm de largo, con un diámetro de aproximadamente 1 mm. Los alambres de cobre son en este ejemplo los sustratos de cobre que se someterán a los pasos a) y b). Los alambres de cobre tenían un grado de pureza del 99.9%.

5 Productos químicos: ácido bórico (H_3BO_3 , 99.97%), sulfato de sodio (Na_2SO_4 , 99.99%), sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, grado analítico 99-100.5%), sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%).

Tratamientos electroquímicos:

10 Se conectó una celda de tres electrodos a un potencióstato, donde se usa un electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia y un electrodo de carbono como contraelectrodo. Se eligió un gran volumen de solución de galvanoplastia que contenía una fuente de níquel y un segundo metal (30 ml) para garantizar la cobertura completa de los electrodos.

15 Cabe señalar que es posible reducir el volumen tanto de la solución de galvanoplastia como de la solución de corrosión selectiva y aun así lograr los mismos resultados.

20 Se realizó una electrodeposición de una aleación que comprende níquel y cobre. La deposición de níquel y cobre sobre los alambres de cobre se realizó a partir de una solución de galvanoplastia que contenía: H_3BO_3 de 0.5 M, NiSO_4 de 0.5 M y CuSO_4 de 0.005 M, lo que da lugar a una relación 1:100 de Cu:Ni. Aproximadamente 3-3.5 cm de los alambres de cobre se sumergieron en la solución. Un voltaje constante de - 0.92 V (vs. SCE) se aplicó durante 15 minutos.

25 Los alambres de cobre provistos de la capa de níquel-cobre obtenida durante la galvanoplastia se enjuagaron brevemente con agua desionizada antes de proceder al paso de disolución electroquímica, que en el presente ejemplo es un paso de corrosión selectiva. La solución de corrosión selectiva consistió en H_3BO_3 de 0.5 M y Na_2SO_4 de 0.5 M para un volumen total de 30 ml. Los alambres de cobre provistos de una capa de cobre-níquel se sumergieron en la solución de corrosión selectiva y se corroyeron selectivamente aplicando un voltaje constante de 2.5 V (vs SCE) durante 15 minutos.

Ejemplo 2

35 El ejemplo 2 es similar al ejemplo 1 con respecto a los productos químicos y la configuración. El paso de electrodeposición también es el mismo que en el ejemplo 1. Sin embargo, durante el paso de disolución electroquímica, también aquí corrosión selectiva, se aplica un perfil de voltaje diferente.

40 En lugar de un voltaje constante, se usó un voltaje pulsado "bajo" o un voltaje pulsado "alto". Los parámetros para el voltaje pulsado "bajo" fueron [$t_1 = 1$ s, $V_1 = 0.5$ V; $t_2 = 5$ s, $V_2 = 0.005$ V], lo que significa que se aplica un voltaje de 0.5 V por 1 segundo, antes de aplicar 0.005 V por 5 segundos y repetir el procedimiento por un tiempo total de 15 minutos. Para un voltaje de pulso "alto" los parámetros son [$t_1 = 1$ s, $V_1 = 2.5$ V; $t_2 = 5$ s, $V_2 = 0.005$ V].

45 La invención se ha descrito antes principalmente con referencia a algunas formas de realización. Sin embargo, como puede apreciar fácilmente un experto en la materia, otras formas de realización distintas de las descritas anteriormente son igualmente posibles dentro del alcance de la invención, tal como se define en las reivindicaciones de patente adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un electrocatalizador, que comprende los pasos de:
 - 5 a) electrodeposición de una aleación que comprende níquel y un segundo metal sobre un sustrato de cobre; y
 - b) disolución electroquímica del segundo metal depositado para obtener una estructura nanoporosa sobre el sustrato de cobre.
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el segundo metal es cobre o hierro.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde el segundo metal es cobre y el procedimiento comprende además el paso de: c) deposición de hierro sobre la estructura porosa.
- 15 4. El procedimiento de la reivindicación 2, en donde el segundo metal es hierro y el procedimiento comprende además el paso de: c) deposición de cobre sobre la estructura porosa.
5. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que la aleación del paso a) comprende además un tercer metal, tal como cobre o hierro; dicho tercer metal es diferente del segundo metal.
- 20 6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo metal es cobre y en el paso a) se usa una solución de galvanoplastia que comprende una sal de cobre, como CuSO_4 , y una sal de níquel, como NiSO_4 .
- 25 7. El procedimiento de la reivindicación 6, en donde la relación molar de cobre a níquel en la solución de galvanoplastia está entre 1:1 y 1:3, como entre 1:1.5 y 1:2.5, como entre 1:1.8 y 1:2.2.
8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en el paso a) se aplica un voltaje de 2-6 V en una configuración de dos electrodos.
- 30 9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en el paso b) se usa una solución que comprende iones sulfato, tal como una solución de K_2SO_4 .
10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en el paso b) se aplica un voltaje de 1-12 V, tal como 2-3 V, en una configuración de dos electrodos.
- 35 11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en el paso b) se aplica un voltaje pulsado.
- 40 12. El procedimiento de la reivindicación 3 o 4, en el que el paso c) es una electrodeposición.
13. El procedimiento de la reivindicación 3, que comprende además el paso de d) pasivar el hierro depositado.
14. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato de cobre comprende una bobina de cobre.
- 45 15. Electrocatalizador obtenible mediante el procedimiento según la reivindicación 1.