

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 009 725**

51 Int. Cl.:

C25B 1/04 (2011.01)
C25B 1/34 (2006.01)
C25B 9/19 (2011.01)
C25B 9/77 (2011.01)
C25B 11/052 (2011.01)
C25B 11/061 (2011.01)
C25B 11/093 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.08.2022 PCT/EP2022/071591**
87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2023 WO23012124**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2022 E 22761092 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2025 EP 4352280**

54 Título: **Electrodo para el desprendimiento electrolítico del hidrógeno**

30 Prioridad:

02.08.2021 IT 202100020735

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.03.2025

73 Titular/es:

**INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (100.00%)
Via Bistolfi 35
20134 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**CALDERARA, ALICE y
MORA, STEFANIA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 3 009 725 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 el desprendimiento electrolítico del hidrógeno

- 5 La presente invención se refiere a un electrodo y en particular a un electrodo adecuado para su uso como cátodo para el desprendimiento de hidrógeno en procesos electrolíticos industriales y a un método para su preparación.

Antecedentes de la invención

- 10 El campo de la invención se refiere a la preparación de un recubrimiento catalítico para electrodos utilizados en procesos electrolíticos para la producción de hidrógeno, y este recubrimiento se aplica a un sustrato metálico.

El uso del hidrógeno para producir energía ha tenido una enorme expansión a lo largo de los años y la producción económica y eficaz de hidrógeno se ha convertido en un problema técnico fundamental.

- 15 En una visión cada vez más extendida de una economía basada en el uso del hidrógeno como vector energético, la combinación de la electrólisis del agua con fuentes de energía renovables parece fundamental para una producción sostenible de hidrógeno, con la consiguiente reducción de las emisiones de dióxido de carbono.

- 20 Las fuentes de energías renovables, tales como la energía solar y eólica, se caracterizan por su variabilidad en el tiempo, por lo que resulta difícil prever el suministro de energías renovables. De hecho, es difícil predecir el suministro de energía en un plazo definido. En consecuencia, este suministro rara vez se ajusta a las demandas de consumo y uso de la energía; por lo tanto, es necesario que estas energías renovables se combinen con un sistema de almacenamiento para usarlas eficazmente. Se considera que el hidrógeno es un vector energético almacenable
25 adecuado. Por ejemplo, en lugares donde se produce energía eólica y solar, el excedente de energía eléctrica no vertida directamente a la red eléctrica puede utilizarse para llevar a cabo la electrólisis del agua para la producción de hidrógeno, que pueden almacenarse y guardarse para usarlo más adelante.

- 30 En el proceso de electrólisis del agua, se aplica corriente eléctrica para dividir el agua en sus componentes, oxígeno e hidrógeno. El proceso consiste en dos semirreacciones, la reacción de desprendimiento de oxígeno que se produce en el ánodo y la reacción de desprendimiento de hidrógeno que se produce en el cátodo. El principal reto para conseguir estas dos semirreacciones es superar su lenta cinética. Por desgracia, las complejidades cinéticas que presentan estas reacciones requieren un exceso en la tensión de la celda por encima de su potencial termodinámico (denominado "sobrepotencial" o "sobretensión") para obtener una alta eficiencia del proceso. Para reducir el
35 sobrepotencial, los electrodos utilizados en la electrólisis del agua están provistos de recubrimientos catalíticos.

- En la mayoría de los procesos de electrólisis, el coste de producción del producto deseado viene determinado en gran medida por el coste de los materiales utilizados en los recubrimientos catalíticos aplicados a los sustratos que actúan como electrodos y su actividad catalítica para la reacción deseada. En la electrólisis del agua, los metales nobles, tales como el rodio, el platino y el rutenio, ofrecen un sobrepotencial bajo y una excelente actividad catalítica para la
40 reacción de desprendimiento de hidrógeno, aunque su escasez, junto con los elevados costes resultantes, limitan su aplicación a gran escala para generar hidrógeno de gran pureza de forma económica. Por lo tanto, es importante explorar alternativas con bajas cantidades de metales nobles y a bajo coste.

- 45 Además, debido al comportamiento fluctuante e intermitente de las energías renovables, los sistemas de electrólisis del agua deben adaptarse a un funcionamiento dinámico, de hecho pueden producirse muchos ciclos de arranque y apagado del sistema; además, a menudo se producen interrupciones del suministro eléctrico por problemas técnicos. Se producen inversiones de polaridad perjudiciales para los electrodos, cuya vida útil puede verse influida negativamente, y la degradación puede acelerarse.

- 50 En general, las inversiones de corriente se evitan utilizando sistemas de polarización protectores externos, pero desde un punto de vista de contención de costes y reducción de todo el proceso, la tendencia es evitar por completo el uso de sistemas de polarización externos, con el consiguiente efecto negativo sobre la vida útil de los electrodos.

- 55 Entre varios procesos de electrólisis del agua, la electrólisis de soluciones alcalinas para la producción de hidrógeno es uno de los métodos más conocidos, que tiene ventajas con respecto a la flexibilidad, la disponibilidad y la elevada pureza del hidrógeno producido. Sin embargo, para poder usarse de forma generalizada, la producción de hidrógeno por electrólisis de soluciones alcalinas requiere un perfeccionamiento con respecto a la eficacia del proceso para reducir el consumo de energía, la seguridad, la durabilidad, la fiabilidad y, sobre todo, una reducción de los costes de
60 instalación y funcionamiento.

Con respecto a la eficacia del proceso, un menor consumo de energía, que se obtiene mediante la reducción de la tensión de la celda, es fundamental para la competitividad en el mercado.

- 65 La reducción de la tensión de la celda mencionada anteriormente se puede lograr mediante el uso de ánodos y cátodos con recubrimientos catalíticos diseñados para facilitar los procesos electroquímicos requeridos. Estos recubrimientos

catalíticos desempeñan un papel muy importante en la mejora de la eficacia del proceso de electrólisis del agua para la producción de hidrógeno, ya que guían a las reacciones de desprendimiento de hidrógeno y de oxígeno hacia una energía de activación más baja.

5 En particular, el recubrimiento del cátodo representa un elemento importante para lograr esta reducción de la tensión.

A lo largo de los años, se ha generalizado el uso de electrodos activados con un recubrimiento catalítico capaz de reducir la sobretensión catódica del hidrógeno; se han obtenido buenos resultados utilizando sustratos metálicos, tales como, por ejemplo, níquel, cobre o el propio acero, provistos de recubrimientos catalíticos a base de óxidos de rodio, platino o rutenio.

Otro factor fundamental que influye en la ventaja económica de utilizar electrodos activados con recubrimientos catalíticos a base de metales nobles, se refiere a la vida útil de los electrodos a altas densidades de corriente.

15 La mayoría de los recubrimientos catalíticos a base de metales nobles tienden a sufrir graves daños debido a las inversiones de corriente que pueden producirse, entre otras cosas, en caso de ineficiencias en las plantas industriales; el flujo de la corriente anódica con la consiguiente elevación del potencial de electrodo a valores elevados, puede causar la disolución incontrolada, por ejemplo, del rutenio.

20 Se obtuvo una solución parcial a este problema añadiendo elementos del grupo de las tierras raras a la formulación del recubrimiento catalítico. Los cátodos que tienen estos recubrimientos resultan suficientemente resistentes en condiciones normales de funcionamiento de la planta, aunque presentan una duración no óptima.

Se ha obtenido otra mejora de la resistencia a las inversiones de corriente aplicando al sustrato metálico un recubrimiento catalítico que consiste en distintas fases, que incluyen platino, rodio y/o paladio. Sin embargo, este tipo de recubrimiento requiere altas cargas de platino y rodio en la fase catalítica, por lo que aumenta bastante el coste de producción. La solicitud de patente internacional WO 2008/043766 A2 describe un cátodo adecuado para el desprendimiento de hidrógeno en la electrólisis cloroalcalina, que consiste en un sustrato de níquel provisto de un recubrimiento que comprende una zona protectora que contiene paladio y una activación catalítica físicamente diferenciada que contiene platino o rutenio mezclados opcionalmente con un óxido metálico altamente oxidante, tal como el cromo o el óxido de praseodimio.

La solicitud de patente europea EP 0298055 A1 describe un cátodo para electrólisis de una solución acuosa de cloruro de sodio que comprende una base conductora que tiene una superficie de níquel y, sobre ella, se proporciona al menos un componente del grupo del platino y al menos un componente de cerio.

La solicitud de patente internacional WO 2012/150307 A1 describe un cátodo adecuado para el desprendimiento de hidrógeno en un proceso de electrólisis que comprende un sustrato metálico recubierto con una capa catalítica externa que contiene óxido de rutenio cristalino que tiene una estructura de tipo rutilo altamente ordenada. La capa exterior catalítica puede contener óxidos de tierras raras, tales como el praseodimio. El electrodo puede comprender también una fina capa catalítica interna a base de platino, que proporciona una mayor protección contra los acontecimientos accidentales de inversión de corriente. La solicitud de patente internacional WO 2014/082843 A1 describe un cátodo para el desprendimiento de hidrógeno en procesos electrolíticos que comprende un sustrato metálico, una capa catalítica interna que contiene rodio y una capa catalítica externa que contiene rutenio.

La solicitud de patente europea EP 2537961 A1 describe un cátodo para la electrólisis de una solución acuosa de haluros de metales alcalinos, que comprende un sustrato de níquel, una capa de mezcla que incluye níquel metálico, un óxido de níquel y átomos de carbono, y una capa catalizadora de electrodo que incluye un metal del grupo del platino o un compuesto metálico del grupo del platino.

En la industria de los procesos electrolíticos, el principal motor de competitividad se busca en la reducción de tensión eléctrica. El recubrimiento del cátodo representa un elemento importante para lograr esta reducción, aunque todos los cambios que conducen a una mejora en la tensión eléctrica con frecuencia dan como resultado un recubrimiento más débil a las inversiones de corriente que pueden producirse accidentalmente en acontecimientos de mal funcionamiento en las plantas industriales.

De ahí la necesidad de tener una nueva composición catódica para los procesos electrolíticos industriales, en particular para procesos electrolíticos con desprendimiento catódico de hidrógeno, caracterizada por una excelente actividad catalítica a alta densidad de corriente, con un coste global muy inferior en materias primas y una duración y resistencia a las inversiones de corriente accidentales superior a las condiciones de funcionamiento habituales.

La presente invención tiene por objeto resolver los problemas descritos anteriormente y se refiere a un cátodo caracterizado por una baja sobretensión de hidrógeno y una excelente resistencia a las inversiones repetidas de corriente, incluso en ausencia de sistemas de polarización externos, cuando se interrumpe la electrólisis, junto con un bajo coste. La invención también se refiere a un método para producir el mismo y un electrolizador que lo contiene.

Sumario de la invención

5 La presente invención resuelve el problema mencionado proporcionando un electrodo que tiene un recubrimiento catalítico, especialmente un cátodo, con una gran resistencia, con respecto a la resistencia a las inversiones, manteniendo, al mismo tiempo, una excelente tensión de la celda.

10 La presente invención proporciona un electrodo y, en particular, un electrodo adecuado para su uso como cátodo para la generación de hidrógeno, que comprende un sustrato metálico que tiene un recubrimiento catalítico sobre el mismo, en donde dicho recubrimiento catalítico comprende al menos una primera capa protectora en contacto directo con el sustrato y una segunda capa aplicada sobre dicha primera capa protectora.

15 La expresión "en contacto directo" significa que la primera capa protectora se aplica directamente sobre la superficie del sustrato sin capas intermedias entre el sustrato y la primera capa protectora. La expresión "aplicado sobre" indica una dirección alejada de la superficie del sustrato, es decir, la segunda capa está en el lado de la primera capa protectora opuesto al sustrato. Uno de los problemas de los electrodos sometidos a un elevado número de inversiones de corriente es la oxidación del sustrato metálico durante la fase de inversión de corriente, es decir, cuando los electrodos adecuados para su uso como cátodos se someten a una corriente anódica. Las inversiones de corriente continuas y repetidas provocan un crecimiento progresivo del óxido entre el sustrato y el recubrimiento catalítico, provocando una caída progresiva de la tensión de la celda. Los inventores han descubierto que la presencia de una primera capa protectora en contacto directo con el sustrato permite resolver el problema mencionado protegiendo el sustrato metálico e impidiendo, o ralentizando, la formación de óxidos de los metales de dicho sustrato metálico.

20 La formación de un óxido durante el proceso de electrólisis puede provocar, entre otras cosas, una mala adherencia del recubrimiento catalítico al soporte, lo que conlleva una rápida degradación del propio recubrimiento catalítico.

25 Dicha primera capa protectora es preferentemente fina, con un grosor de entre 0,05-0,3 micrómetros (μm).

30 De acuerdo con la presente invención, el sustrato metálico puede ser cualquier metal adecuado para su uso como soporte de electrodos para procesos electroquímicos. En particular, como sustrato metálico de un cátodo para su uso en procesos de electrólisis del agua y electrólisis de cloro-soda. En este caso, los sustratos metálicos más utilizados se pueden seleccionar entre níquel, aleaciones de níquel, cobre y acero.

35 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un electrodo para el desprendimiento de gases en procesos electroquímicos, tal como se define en la reivindicación 1, es decir, que comprende un sustrato metálico provisto de un recubrimiento catalítico, comprendiendo dicho recubrimiento catalítico una primera capa protectora en contacto directo con el sustrato que comprende platino, en forma de metal o de sus óxidos, y una segunda capa aplicada sobre dicha primera capa protectora que comprende platino, paladio y un elemento seleccionado del grupo de las tierras raras, en forma de metales o de sus óxidos.

40 La presencia de la primera capa protectora en contacto directo con el sustrato tiene la ventaja de mejorar significativamente la tolerancia del electrodo a la inversión de corriente, llevándola sorprendentemente a valores muy próximos a los distintivos de los electrodos activados con altas cantidades de rodio, que es más robusto pero mucho más caro que otros metales nobles, tales como el platino y el paladio.

45 La primera capa protectora en contacto directo con el sustrato tiene una cantidad limitada de platino, por ejemplo, entre 0,5 y 2 g/m^2 , en forma de metales u óxidos.

50 El uso de platino como componente principal de dicha primera capa protectora permite impedir, o al menos ralentizar, la formación de dichos óxidos directamente sobre el sustrato metálico.

La presencia de uno o más elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras en la segunda capa tiene por objeto estabilizar la matriz de metal noble, haciéndola más resistente a las inversiones de corriente que pueden producirse en los electrolizadores durante acontecimientos de parada no controlados.

55 La primera capa protectora no requiere dicha estabilización y, por lo tanto, no necesita ningún elemento de tierras raras. De acuerdo con una realización del electrodo de acuerdo con la presente invención, la primera capa protectora del recubrimiento catalítico consiste en platino.

60 De acuerdo con una realización del electrodo de acuerdo con la presente invención, la primera capa protectora del recubrimiento catalítico consiste en una mezcla de platino y paladio en la que el paladio constituye hasta el 40 % en peso con respecto a los metales.

65 Por consiguiente, el recubrimiento catalítico puede consistir en una mezcla de platino y paladio, en la que el compuesto de platino constituye del 100 % al 60 % en peso referido a los metales y el paladio constituye del 0 % al 40 % en peso con respecto a los metales. El término "consiste" no excluye la presencia de trazas de otros metales, pero su concentración global alteraría los intervalos mencionados, es decir, su concentración global es inferior al 0,5 % en

peso con respecto a los metales.

De acuerdo con la presente invención, la segunda capa de dicho recubrimiento catalítico comprende del 15-40 % en peso de platino y del 10-30 % en peso de paladio y del 40-75 % en peso de un elemento seleccionado del grupo de tierras raras con respecto a los elementos.

Los inventores han observado sorprendentemente que las formulaciones de este tipo confieren una resistencia a las inversiones de corriente varias veces superior a las formulaciones de la técnica anterior con una carga específica de metal noble sustancialmente reducida.

Como se ha descrito anteriormente, en una realización, la primera capa protectora comprende sustancialmente un 100 % de platino. Los inventores han observado, a través de varios estudios, que el platino es uno de los metales nobles más eficaces en la protección del sustrato metálico y permite obtener rendimientos inesperados con respecto a la resistencia a las inversiones.

De acuerdo con otra realización, la invención se refiere a un electrodo en donde el metal elegido del grupo de las tierras raras es el praseodimio, el cerio o el lantano.

En otra realización, dicha segunda capa de dicho recubrimiento catalítico tiene una composición en peso con respecto a los metales que comprende del 20-30 % de platino, del 15-25 % de paladio y del 50-65 % de praseodimio.

La experimentación realizada por los inventores ha demostrado que el praseodimio proporciona mejores resultados que los otros elementos pertenecientes al grupo de las tierras raras, pero la invención también se puede poner en práctica con éxito con cerio y/o lantano.

En una realización, la primera capa de dicho recubrimiento catalítico tiene una composición en peso de metales que comprende del 60-98 % de platino y del 2-40 % de paladio y dicha segunda capa tiene una composición en peso de metales que comprende del 20-30 % de platino, del 15-25 % de paladio y del 50-65 % de praseodimio. Los experimentos realizados por los inventores han demostrado que tales composiciones proporcionan una mejora en la sobretensión de hidrógeno, permitiendo además alcanzar el rendimiento de la celda hasta un estado estacionario en menos tiempo en comparación con el observado en general con otras composiciones.

Debe entenderse que los elementos presentes en el recubrimiento catalítico pueden estar en forma metálica o en forma de óxidos.

En una realización, el recubrimiento catalítico tiene una carga total de metales nobles comprendida entre 2,5 y 7 g/m². Por lo tanto, la "carga total de metales nobles" se refiere a la carga combinada de metales nobles de la primera capa protectora y de la segunda capa. Los inventores han descubierto que las composiciones indicadas en peso son capaces de impartir una alta actividad catalítica combinada con una excelente resistencia a las inversiones de corriente.

En otra realización, el recubrimiento catalítico tiene una carga total de platino de entre 2,5 y 6 g/m². Los inventores han descubierto que, en el caso del recubrimiento catalítico indicado, las cargas reducidas de platino son más que suficientes para impartir una buena resistencia a las inversiones de corriente, junto con una excelente actividad catalítica que no se encuentra en la técnica anterior de los recubrimientos catalíticos a base de rodio.

Lo anterior supone una importante ventaja debido a la escasez de rodio y sus consiguientes problemas de suministro y coste.

En otra realización del electrodo de acuerdo con la invención, el sustrato metálico preferido es níquel o aleación de níquel.

El electrodo de la presente invención puede emplearse en diversas aplicaciones electroquímicas. Debido a su bajo valor de sobretensión de hidrógeno, el electrodo de la presente invención se usa preferentemente como cátodo para el desprendimiento de hidrógeno, en particular como cátodo en una celda de electrólisis para la electrólisis del agua alcalina.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para la preparación de un electrodo para el desprendimiento de productos gaseosos en celdas electrolíticas, por ejemplo, para el desprendimiento de hidrógeno en la electrólisis de salmuera alcalina o celdas de electrólisis del agua, que comprende las siguientes etapas:

- (a) aplicación a un sustrato metálico de una primera solución que contiene precursores de los componentes de dicha primera capa protectora;
- (b) secado opcional a 30-100 °C durante un tiempo comprendido entre 2 y 60 minutos;
- (c) descomposición de dicha primera solución mediante tratamiento térmico a 450-600 °C;
- (d) repetición opcional de las etapas a-c una o más veces hasta alcanzar la carga deseada;

- (e) aplicación de una segunda solución que contiene los precursores de los componentes de dicha segunda capa;
- (f) secado opcional a 30-100 °C durante un tiempo comprendido entre 2 y 60 minutos;
- (g) descomposición de dicha segunda solución mediante tratamiento térmico a 450-600 °C;
- (h) repetición opcional de las etapas e-g una o más veces hasta alcanzar la carga deseada.

5 En una realización, dicha primera solución contiene el precursor de platino y dicha segunda solución contiene los precursores del platino, del paladio y del praseodimio.

10 En otra realización, dicha primera solución contiene precursores del platino y paladio y dicha segunda solución contiene precursores de platino, del paladio y del praseodimio.

15 De acuerdo con una realización del método anterior, dicho método comprende una etapa de tratamiento inicial previa a la etapa (a) que comprende un tratamiento térmico de dicho sustrato metálico durante un tiempo no inferior a 15 minutos y a una temperatura no inferior a 450 °C.

La aplicación anterior de las soluciones de precursores puede realizarse mediante aplicación con brocha, pulverización, inmersión u otra técnica conocida.

20 Los precursores de dicha primera solución pueden seleccionarse del grupo que consiste en nitratos y nitrosil nitratos de los metales y sus mezclas.

25 Los inventores han observado que el uso de los precursores especificados, en las condiciones de preparación adoptadas, favorece la formación de una capa protectora compacta, con un impacto positivo con respecto a la protección del sustrato desde la formación del óxido, influyendo positivamente en su duración y resistencia a las inversiones de corriente.

Los precursores de dicha segunda solución son compuestos que se seleccionan del grupo que consiste en cloruros, nitratos, nitrosil nitratos metálicos y sus mezclas.

30 Los inventores han observado que el uso de los precursores especificados, en las condiciones de preparación adoptadas, favorece la formación de catalizadores con una red cristalina particularmente ordenada, con un impacto positivo con respecto a la actividad, duración y resistencia a las inversiones de corriente.

35 En otro aspecto, la invención se refiere a una celda para los procesos de electrólisis que comprende un compartimento anódico y un compartimento catódico, separados por una membrana de intercambio iónico o un diafragma, en donde el compartimento catódico está equipado con un electrodo de acuerdo con cualquiera de las formas como se ha descrito anteriormente. La celda puede usarse como celda para la electrólisis del agua. En dicha realización, el electrodo de la presente invención se usa como cátodo para el desprendimiento del hidrógeno.

40 En otro aspecto, la invención se refiere a un electrolizador que comprende una disposición modular de celdas, en donde cada celda es una celda tal como se ha definido anteriormente. El electrolizador puede usarse para la producción de hidrógeno por electrólisis del agua y comprende un compartimento anódico y un compartimento catódico separados por una membrana de intercambio iónico o un diafragma, en donde el compartimento catódico está equipado con un electrodo de acuerdo con cualquiera de las formas como se ha descrito anteriormente.

45 La celda de la presente invención también puede usarse como celda para la electrólisis de soluciones alcalinas, que comprende un compartimento anódico y un compartimento catódico, separados por un diafragma, en donde el compartimento catódico está equipado con un electrodo de acuerdo con cualquiera de las formas descritas anteriormente, utilizado como cátodo por desprendimiento de hidrógeno.

50 En otro aspecto, el electrolizador de la presente invención puede utilizarse también como electrolizador para la producción de hidrógeno y oxígeno a partir de soluciones alcalinas, que comprende una disposición modular de celdas electrolíticas con los compartimentos anódico y catódico separados por membranas o diafragmas de intercambio iónico, en donde el compartimento catódico comprende un electrodo de acuerdo con una de las formas como se ha descrito anteriormente, usado como cátodo.

55 En otro aspecto, la celda de la presente invención puede usarse como celda para la electrólisis de soluciones alcalinas de cloruro, que comprende un compartimento anódico y un compartimento catódico, separados por una membrana de intercambio iónico o un diafragma, en donde el compartimento catódico está equipado con un electrodo de acuerdo con una de las formas descritas anteriormente, utilizado como cátodo para el desprendimiento de hidrógeno.

60 En otro aspecto, el electrolizador de la presente invención se refiere a un electrolizador para la producción de cloro y álcali a partir de salmuera alcalina, que comprende una disposición modular de las celdas electrolíticas con los compartimentos anódico y catódico separados por membranas de intercambio iónico o diafragmas, en donde el compartimento catódico comprende un electrodo de acuerdo con una de las formas como se ha descrito anteriormente, usado como cátodo.

Se incluyen los siguientes ejemplos para demostrar las realizaciones particulares de la invención, cuya viabilidad ha sido ampliamente verificada en el intervalo de valores declarados. Quedará claro para los expertos en la materia que las composiciones y técnicas descritas en los siguientes ejemplos representan composiciones y técnicas que los inventores han descubierto que funcionan bien en la práctica de la invención; sin embargo, el experto en la materia también apreciará que, a la luz de la presente descripción, se pueden realizar diversos cambios en las diversas realizaciones descritas, y seguir dando lugar a resultados idénticos o similares sin apartarse del alcance de la invención.

10 EJEMPLO 1

Se sometió una malla de níquel con dimensiones de 100 mm x 100 mm x 0,89 mm a un proceso de pulido con chorro de arena de corindón, con decapado en HCl de acuerdo con el procedimiento conocido en la técnica. Se preparó una solución que contenía un precursor de platino.

Además, se preparó una segunda solución que contenía precursores de platino, paladio y praseodimio con una composición expresada en porcentaje en peso igual al 33 % de Pt, 17 % de Pd y 50 % de Pr.

La primera solución se aplicó a la malla de níquel mediante aplicación con brocha en 3 recubrimientos. Se realizó un secado a 40-80 °C durante aproximadamente 10 minutos, seguido de un tratamiento térmico a 500 °C. La malla se enfrió con aire antes de aplicar la siguiente capa.

Posteriormente, la segunda solución se aplicó mediante aplicación con brocha en 6 recubrimientos. Después de cada recubrimiento, se llevó a cabo el secado a 40-80 °C durante aproximadamente 10 minutos, seguido de un tratamiento térmico a 500 °C. La malla se enfrió con aire cada vez antes de la aplicación de la siguiente capa.

Se repitió el procedimiento hasta que se alcanzó una carga total de metales nobles de 5,8 g/m².

El electrodo así obtenido se identificó como la muestra E1.

30 EJEMPLO 2

Se sometió una malla de níquel con dimensiones de 100 mm x 100 mm x 0,89 mm a un proceso de pulido con chorro de arena de corindón, con decapado en HCl de acuerdo con el procedimiento conocido en la técnica. Se preparó una solución con precursores de platino y paladio que tiene una composición expresada en porcentaje en peso igual a 94 % de Pt y 4 % de Pd.

Además, se preparó una segunda solución que contenía precursores de platino, paladio y praseodimio con una composición expresada en porcentaje en peso igual al 28 % de Pt, 16 % de Pd y 58 % de Pr.

La primera solución se aplicó a la malla de níquel mediante aplicación con brocha en 2 recubrimientos. Se realizó un secado a 40-80 °C durante aproximadamente 10 minutos, seguido de un tratamiento térmico a 500 °C. La malla se enfrió con aire antes de aplicar la siguiente capa.

Posteriormente, la segunda solución se aplicó mediante aplicación con brocha en 4 recubrimientos. Después de cada recubrimiento, se llevó a cabo el secado a 40-80 °C durante aproximadamente 10 minutos, seguido de un tratamiento térmico a 500 °C. La malla se enfrió con aire cada vez antes de la aplicación de la siguiente capa.

Se repitió el procedimiento hasta que se alcanzó una carga total de metales nobles de 5,6 g/m².

El electrodo así obtenido se identificó como la muestra E2.

EJEMPLO 3

Se sometió una malla de níquel con dimensiones de 100 mm x 100 mm x 0,89 mm a un proceso de pulido con chorro de arena de corindón, con decapado en HCl de acuerdo con el procedimiento conocido en la técnica. Se preparó una solución que contenía un precursor de platino.

Además, se preparó una segunda solución que contenía precursores de platino, paladio y praseodimio con una composición expresada en porcentaje en peso igual al 35 % de Pt, 22 % de Pd y 43 % de Pr.

La primera solución se aplicó a la malla de níquel mediante aplicación con brocha en 2 recubrimientos. Se realizó un secado a 40-80 °C durante aproximadamente 10 minutos, seguido de un tratamiento térmico a 500 °C. La malla se enfrió con aire antes de aplicar la siguiente capa.

Posteriormente, la segunda solución se aplicó mediante aplicación con brocha en 4 recubrimientos. Después de cada

ES 3 009 725 T3

recubrimiento, se llevó a cabo el secado a 40-80 °C durante aproximadamente 10 minutos, seguido de un tratamiento térmico a 500 °C. La malla se enfrió con aire cada vez antes de la aplicación de la siguiente capa.

Se repitió el procedimiento hasta que se alcanzó una carga total de metales nobles de 5,2 g/m².

5

El electrodo así obtenido se identificó como la muestra E3.

CONTRAEJEMPLO 1

10 Se sometió una malla de níquel con dimensiones de 100 mm x 100 mm x 0,89 mm a un proceso de pulido con chorro de arena de corindón, con decapado en HCl de acuerdo con el procedimiento conocido en la técnica. Se preparó una solución que contenía precursores del platino, paladio, praseodimio y rodio con una composición expresada en porcentaje en peso igual al 26 % de Pt, 16 % de Pd, 50 % de Pr y de 8 % Rh.

15 La primera solución se aplicó a la malla de níquel mediante aplicación con brocha en 6 recubrimientos. Después de cada recubrimiento, se llevó a cabo el secado a 40-80 °C durante aproximadamente 10 minutos, seguido de un tratamiento térmico a 500 °C. La malla se enfrió con aire cada vez antes de la aplicación de la siguiente capa.

Se repitió el procedimiento hasta que se alcanzó una carga total de metales nobles de 4,7 g/m².

20

El electrodo así obtenido se identificó como la muestra CE1.

CONTRAEJEMPLO 2

25 Se sometió una malla de níquel con dimensiones de 100 mm x 100 mm x 0,89 mm a un proceso de pulido con chorro de arena de corindón, con decapado en HCl de acuerdo con el procedimiento conocido en la técnica. Se preparó una primera solución que contenía de platino, paladio y praseodimio con una composición expresada en porcentaje en peso igual al 33 % de Pt, 22 % de Pd y 45 % de Pr.

30 Además, se preparó una segunda solución que contenía precursores de platino, paladio y praseodimio con una composición expresada en porcentaje en peso igual al 42 % de Pt, 25 % de Pd y 33 % de Pr.

La primera solución se aplicó a la malla de níquel mediante aplicación con brocha en 4 recubrimientos. Se realizó un secado a 40-80 °C durante aproximadamente 10 minutos, seguido de un tratamiento térmico a 500 °C. La malla se enfrió con aire antes de aplicar la siguiente capa.

35

Posteriormente, la segunda solución se aplicó mediante aplicación con brocha en 4 recubrimientos. Después de cada recubrimiento, se llevó a cabo el secado a 40-80 °C durante aproximadamente 10 minutos, seguido de un tratamiento térmico a 500 °C. La malla se enfrió con aire cada vez antes de la aplicación de la siguiente capa.

40

Se repitió el procedimiento hasta que se alcanzó una carga total de metales nobles de 6,3 g/m².

El electrodo así obtenido se identificó como la muestra CE2.

45 CONTRAEJEMPLO 3

Se sometió una malla de níquel con dimensiones de 100 mm x 100 mm x 0,89 mm a un proceso de pulido con chorro de arena de corindón, con decapado en HCl de acuerdo con el procedimiento conocido en la técnica. Se preparó una solución que contenía precursores de platino y cerio con una composición expresada en porcentaje en peso igual al 60 % de Pt, y 40 % de Ce.

50

La primera solución se aplicó a la malla de níquel mediante aplicación con brocha en 6 recubrimientos. Se realizó un secado a 40-80 °C durante aproximadamente 10 minutos, seguido de un tratamiento térmico a 500 °C. La malla se enfrió con aire antes de aplicar la siguiente capa.

55

Se repitió el procedimiento hasta que se alcanzó una carga total de metales nobles de 5,5 g/m².

El electrodo así obtenido se identificó como la muestra CE3.

60 CONTRAEJEMPLO 4

Se sometió una malla de níquel con dimensiones de 100 mm x 100 mm x 0,89 mm a un proceso de pulido con chorro de arena de corindón, con decapado en HCl de acuerdo con el procedimiento conocido en la técnica. Se preparó una solución que contenía un precursor de platino.

65

Además, se preparó una segunda solución que contenía precursores de rutenio y praseodimio con una composición

expresada en porcentaje en peso igual al 75 % de Ru y 25 % de Pr.

5 La primera solución se aplicó a la malla de níquel mediante aplicación con brocha en una capa. Se realizó un secado a 40-80 °C durante aproximadamente 10 minutos, seguido de un tratamiento térmico a 500 °C. La malla se enfrió con aire antes de aplicar la siguiente capa.

10 Posteriormente, la segunda solución se aplicó mediante aplicación con brocha en 7 recubrimientos. Después de cada recubrimiento, se llevó a cabo el secado a 40-80 °C durante aproximadamente 10 minutos, seguido de un tratamiento térmico a 500 °C. La malla se enfrió con aire cada vez antes de la aplicación de la siguiente capa.

Se repitió el procedimiento hasta que se alcanzó una carga total de metales nobles de 9 g/m².

El electrodo así obtenido se identificó como la muestra CE4.

15 Las muestras de los ejemplos descritos anteriormente se sometieron a pruebas funcionales, con desprendimiento de hidrógeno, en una celda de laboratorio a la que se había suministrado NaOH al 32 % a una temperatura de 90 °C, además, algunas muestras se sometieron posteriormente a ensayos de vatimetría cíclica en el intervalo de potencial entre -1 y +0,5 V/NHE.

20 La tabla 1 muestra el potencial catódico inicial (no corregido por el valor de caída óhmica) medido a una densidad de corriente de 9 kA/m²; los valores mencionados indican que los electrodos con un recubrimiento catalítico de acuerdo con la presente invención tienen una sobretensión catódica comparable, o incluso mejorada, en comparación con los recubrimientos catalíticos conocidos en la técnica.

25

TABLA 1:

Muestras	mV frente al NHE
E1	968
E2	972
E3	968
CE1	991
CE2	975
CE3	998
CE4	980

La resistencia de los electrodos a las inversiones de corriente se muestra en la tabla 2.

30 Se indica la diferencia del potencial catódico registrado tras una serie de inversiones de corriente con respecto al potencial catódico inicial, medido a una densidad de corriente de 9 kA/m². Los valores mencionados indican que los electrodos con un recubrimiento catalítico de acuerdo con la presente invención tienen una excelente resistencia a las inversiones de corriente.

TABLA 2:

Muestras	mV frente al NHE
E1	157
E2	144
E3	166
CE2	213
CE3	214
CE4	205

35

La descripción anterior no pretende limitar la invención, que se puede utilizar de acuerdo con diferentes realizaciones sin desviarse por ello de los fines, y cuyo alcance está definido únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

40 En la descripción y en las reivindicaciones de la presente solicitud, los términos "comprende" y "contiene", y sus variantes, tales como "que comprende" y "que contiene", no pretenden excluir la presencia de otros elementos, componentes o etapas del proceso adicionales.

El análisis de documentos, registros, materiales, aparatos, artículos y similares se incluye en el texto con el único fin

de proporcionar contexto a la presente invención; Sin embargo, no debe entenderse que este asunto o parte del mismo constituya el conocimiento general en el campo relacionado con la invención antes de la fecha de prioridad de cada una de las reivindicaciones adjuntas a esta solicitud.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un electrodo para el desprendimiento de gas en procesos electroquímicos que comprende un sustrato metálico provisto de un recubrimiento catalítico, comprendiendo dicho recubrimiento catalítico una primera capa protectora en contacto directo con el sustrato, comprendiendo dicha primera capa protectora platino, en forma de metal o sus óxidos, y una segunda capa aplicada sobre dicha primera capa protectora, comprendiendo dicha segunda capa platino, paladio y un elemento seleccionado del grupo de las tierras raras, en forma de metales o sus óxidos, en donde dicha segunda capa comprende del 15-40 % en peso de platino y del 10-30 % en peso de paladio y del 40-75 % en peso de un elemento seleccionado del grupo de tierras raras con respecto a los metales.
- 10 2. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha primera capa protectora consiste en platino o una mezcla de platino y paladio, en donde el paladio constituye hasta un 40 % en peso con respecto a los metales.
- 15 3. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el elemento elegido del grupo de las tierras raras es el praseodimio, el cerio o el lantano.
4. El electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el recubrimiento catalítico tiene una carga total de metales nobles comprendida entre 2,5 y 7 g/m².
- 20 5. Un método para la preparación de un electrodo como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las siguientes etapas:
- 25 (a) aplicación a un sustrato metálico de una primera solución que contiene precursores de los componentes de dicha primera capa protectora;
- (b) secado opcional a 30-100 °C durante un tiempo comprendido entre 2 y 60 minutos;
- (c) descomposición de dicha primera solución mediante tratamiento térmico a 450-600 °C;
- (d) repetición opcional de las etapas a-c una o más veces hasta alcanzar la carga deseada;
- (e) aplicación de una segunda solución que contiene los precursores de los componentes de dicha segunda capa;
- 30 (f) secado opcional a 30-100 °C durante un tiempo comprendido entre 2 y 60 minutos;
- (g) descomposición de dicha segunda solución mediante tratamiento térmico a 450-600 °C;
- (h) repetición opcional de las etapas e-g una o más veces hasta alcanzar la carga deseada.
- 35 6. Un método de acuerdo con la reivindicación 5, en donde dicha primera solución contiene el precursor de platino y dicha segunda solución contiene los precursores del platino, del paladio y del praseodimio.
- 40 7. Una celda para la procesos de electrólisis, que comprende un compartimiento anódico y un compartimiento catódico separados por una membrana de intercambio iónico o por un diafragma, en donde el compartimiento catódico está equipado con un electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 45 8. Un electrolizador que comprende una disposición modular de celdas, en donde cada celda está equipada de acuerdo con la reivindicación 7.
9. El uso de la celda de la reivindicación 7 para la producción de hidrógeno por electrólisis del agua o para la producción de cloro y álcali por electrólisis de salmuera alcalina.
10. El uso del electrolizador de la reivindicación 8 para la producción de hidrógeno por electrólisis del agua o para la producción de cloro y álcali por electrólisis de salmuera alcalina.