

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 95.694

REQUERENTE: ATOCHEM, francesa, com sede em 4 & 8, Cours
Michelet, La Défense 10, 92800 Puteaux,
França

EPÍGRAFE: "Cátodo para a libertação de hidrogénio"

INVENTORES: Jean-Christophe Millet,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

França, 26 de Outubro de 1989, sob o Nº 89.14334

ATOCHÉM

"CÁTODO PARA A LIBERTAÇÃO DE HIDROGÉNIO"

A presente invenção diz respeito a um cátodo para a libertação de hidrogénio, a um processo para a sua fabricação e à sua aplicação em electrólise.

Este cátodo, tal como é visado pela presente invenção, compreende um substrato condutor da electricidade, designado ao longo de toda a memória descritiva apenas como substrato, sobre o qual se aplica um revestimento, ele próprio também condutor, formado por compostos oxidados simultaneamente de cobalto e de crómio e designado ao longo de toda a presente memória descritiva apenas como revestimento. O revestimento, fabricado de maneira simples e pouco onerosa de acordo com a presente invenção, adere solidamente ao substrato, permite uma pequena sobretensão de libertação de hidrogénio e uma boa estabilidade de funcionamento do cátodo durante a electrólise.

O pedido de patente de invenção europeia publicado sob o número 0126189 recorda que o aumento do custo da energia faz realçar o interesse da indústria em ter à disposição cátodos que minimizem o consumo supérfluo de energia li

gado ao valor da sobretensão de libertação de hidrogénio.

Ele mostra também que esta questão deu lugar a numerosas publicações.

Ele mesmo tem como objecto um cátodo de libertação de hidrogénio no qual o revestimento compreende um composto de crómio e um óxido de pelo menos um metal escolhido entre o níquel e o cobalto. Este revestimento é aplicado ao substrato de acordo com uma técnica escolhida exclusivamente de entre as três seguintes : projecção no estado fundido de uma mistura dos precursores em pó, fritagem em atmosfera oxidante de uma mistura dos precursores no estado solubilizado, placagem electroquímica ou química seguida de calcinação oxidante em atmosfera oxidante. Esta escolha, associada com a proporção dos elementos metálicos, faz com que se forme assim uma associação particular derivada do crómio e de um outro metal que não se diferencia da forma sob a qual se encontra este outro metal.

O cátodo de libertação de hidrogénio de acordo com a presente invenção caracteriza-se pelo facto de o cobalto presente no revestimento se encontrar sob a forma simultânea de óxido Co_3O_4 e de um composto diferente de Co_3O_4 que se apresenta como Co_2CrO_4 no ensaio de difracção de raios X e que contém o crómio presente no revestimento numa quantida-

de tal que o valor do quociente do número de átomos de crómio e o número acumulado de átomos de crómio e de cobalto presentes no revestimento fica inferior àquele a partir do qual o Co_3O_4 desaparece.

Um processo para fabricar o cátodo assim definido caracteriza-se pelo facto de o revestimento ser obtido por decomposição térmica sobre o substrato, em atmosfera inerte, por exemplo azoto ou árgon, a uma temperatura entre 250 e 700^o C, na maior parte das vezes superior a cerca de 300^oC e, de preferência, compreendida entre cerca de 350 e 500^o C, da mistura de nitrato de cobalto e de nitrato de crómio resultante sobre o substrato da eliminação do dissolvente escolhido para solubilizar conjuntamente os dois nitratos sob a forma de uma solução aplicada antes de tudo sobre o substrato.

Uma utilização do cátodo de acordo com a presente invenção é, por exemplo, a electrólise em meio aquoso, em condições bem conhecidas, aliás, de um cloreto de metal alcalino com obtenção do clorato do referido metal, por exemplo de cloreto de sódio com obtenção de clorato de sódio ou de um clorato de metal alcalino com obtenção do perclorato do mencionado metal, por exemplo transformação do clorato de sódio em perclorato de sódio. O cátodo de acordo com a presente invenção é utilizável em meio ácido, neutro ou alcalii

no, de preferência em meio de pH compreendido entre cerca de 5 e 12, nos electrólitos formados a partir dos citados cloreto, clorato, perclorato.

Na definição referida antes dos três objectivos da presente invenção e ou em toda a presente memória descritiva que se refere seguidamente, salvo precisão ou evidência em sentido contrário,

- a relação entre o número de átomos de crómio e o número acumulado de átomos de cobalto e de crómio, cujo valor é expresso em percentagem, é designado por "taxa de crómio",
- o composto que se apresenta como Co_2CrO_4 é designado como distinto de Co_3O_4 pelo facto de se diferenciar quando se faz o revestimento sobre o substrato e este é examinado por difracção de raios X e/ou por microscopia electrónica,
- diz-se que Co_3O_4 desapareceu quando não é detectável por exame do revestimento sobre o substrato com raios X,
- o nitrato de crómio e o nitrato de cobalto empregados para formar a solução que os contém conjuntamente e que é aplicada antes de tudo sobre o substrato são normalmente os sais cristalizados hidra-

tados, por exemplo $\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$. Os dois nitratos são empregados em quantidades relativas tais que seja respeitada na solução a taxa de crômio procurada para o revestimento,

- a natureza do dissolvente escolhido para formar a solução dos dois nitratos em conjunto não é crítica desde que o papel do dissolvente se limite a ser o de um vector dos dois nitratos neutro em relação a cada um deles e que a eliminação do dissolvente da solução, uma vez que esta tenha sido aplicada sobre o substrato, se possa realizar, normalmente por evaporação, sem que a decomposição térmica dos nitratos se realize para além da partida de uma perda da sua água de cristalização, isto é, sem que os nitratos propriamente ditos se decomponham; o dissolvente pode ser, por exemplo, água ou um álcool, como o etanol, ou uma solução aquosa alcoólica, como o etanol a 95 graus,
- a aplicação da solução sobre o substrato realiza-se total ou parcialmente sobre uma face ou sobre as duas faces do referido substrato, por exemplo por aplicação com pincel, por pulverização, por imersão,
- a duração do tratamento de decomposição térmica dos dois nitratos para se obter o revestimento de acordo com a presente invenção depende essencialmente

da temperatura escolhida para a realização desse tratamento; está em geral compreendida entre cerca de 5 minutos e duas horas e, na maior parte dos casos, entre cerca de 0,5 hora e uma hora,

- a espessura final do revestimento sobre o substrato pode variar entre limites bastante afastados, por exemplo entre cerca de 1 e 300 micrómetros; esta atinge-se na prática graças a aplicações sucesivas da solução dos nitratos sobre o substrato, cujo número varia em função, em particular, da concentração da mencionada solução de nitrato, sendo cada uma dessas aplicações seguida da eliminação do dissolvente e do tratamento de decomposição térmica, ou apenas da eliminação do dissolvente, sendo o tratamento térmico realizado apenas finalmente,
- o substrato, no caso do cátodo da presente invenção, é um substrato vulgarmente utilizado no caso de um cátodo para libertação de hidrogénio; ele pode ser de ferro, por exemplo, ou, de preferência, de aço macio ou de aço inoxidável, de níquel, de titânio; o pedido de patente de invenção europeia número 0126189 já citado descreve certas precauções que é necessário tomar quanto ao estado

inicial do substrato, que também se aplicam no caso presente.

Além da difractometria por raios X, a análise química por espectrometria electrónica ESCA e a microscopia electrónica foram os métodos empregados para julgar qual é ou qual não é natureza e a apresentação do revestimento sobre o substrato de acordo com a presente invenção

Assim, foi possível determinar que, para o citado revestimento :

- o crómio metálico não é detectável nem o óxido de crómio Cr_2O_3 ,
- o composto de que se disse estar presente como Co_2CrO_4 e que contém todo o crómio presente no revestimento é provavelmente Co_2CrO_4 mesmo,
- a morfologia é particular e muito diferente, por exemplo, da de um revestimento formado de acordo com o processo da invenção, mas a partir apenas de nitrato de cobalto; o aspecto da superfície do revestimento de acordo com a presente invenção é muito mais homogéneo, uniforme e contínuo,
- a taxa de crómio para a qual o composto Co_3O_4 desa

parece no revestimento, dada aqui a título indicativo, é normalmente da ordem de 30%.

As fotografias da microscopia electrónica reproduzidas respectivamente nas Figuras 1, 2 e 3 ilustram o que acaba de dizer-se a propósito do estado da superfície dos revestimentos.

A Figura 1 é a reprodução da fotografia de microscopia electrónica com uma ampliação de 2000 vezes da superfície de um revestimento do substrato, para a qual o valor da taxa de crómio é igual a 0,5%, num cátodo de acordo com a presente invenção e fabricado de acordo com o processo da presente invenção, a partir de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, empregando etanol a 95 graus como dissolvente e decompondo termicamente os nitratos sobre o substrato a 400°C , sob uma corrente de azoto durante 0,5 hora, a seguir às operações de aplicação da solução dos nitratos sobre o substrato - vaporização do dissolvente - tratamento de decomposição térmica que é repetido até à obtenção da espessura de revestimento pretendida.

A Figura 2 é a reprodução da fotografia de microscopia electrónica, com uma ampliação de 2000 vezes da superfície de um revestimento para o qual o valor da taxa de crómio é igual a 19,5% e à qual se aplica o que se disse ante-

riormente sobre a Figura 1.

A Figura 3 é, a título de comparação, a reprodução da fotografia de microscopia electrónica, com uma ampliação de 2000 vezes, da superfície do revestimento para o qual o valor da taxa de crómio é nulo, sendo o nitrato empregado somente $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sendo o que se disse para a preparação do revestimento das Figuras 1 e 2 transponível para este caso.

Em cada um dos três casos mencionados antes, o substrato é uma placa maciça de aço macio que é desengordurada e polida com coríndon antes de se proceder ao seu revestimento com uma espessura sempre a mesma.

A caracterização electroquímica de cátodos de acordo ou não com a presente invenção e, portanto, a do seu revestimento, é ilustrada pela electroactividade para a libertação de hidrogénio determinada por medição do potencial catódico, sob polarização de 20 A/dm^2 , em relação a um eléctrodo de calomelanos saturado por ECS, no electrólito constituído por água e contendo, por litro, 120 gramas de NaCl , 580 gramas de NaClO_3 e 6 gramas de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, a pH igual a 6,5 e à temperatura de 65° C , por intermédio de um capilar de Luggin, cuja função bem conhecida é a de evitar a queda óhmica na determinação.



O Quadro 1 seguinte reúne, a título indicativo mas não limitativo, os resultados das medidas realizadas, que ilustram o interesse da invenção. Para o cátodo 3, avaliado para comparação, o valor da taxa de crómio é igual a 0% pelo facto de o revestimento resultar, como no caso do cátodo objecto da Figura 3, apenas de nitrato de cobalto. Para o cátodo 4, avaliado a título de comparação, a taxa de crómio não é indicada porque o substrato é utilizado tal e qual. O cátodo 7, ao qual se aplica a sucessão de operações descritas no processo de acordo com a presente invenção, é avaliado a título de comparação, sendo o valor da taxa de crómio superior ao que corresponde ao desaparecimento de Co_3O_4 no revestimento.

Os eléctrodos 1, 2, 5 e 6 são eléctrodos de acordo com a presente invenção. Em todos os casos em que há revestimento do substrato, a espessura do revestimento é sempre a mesma.



QUADRO 1

Cátodo de Libertação de Hidrogénio

Caracterização Electroquímica

: Cátodo	: substrato	: Taxa de	: Potencial Catódico	:
:	:	: crómio	: mv/ECS	:
:	:	: %	:	:

: 1	: aço macio	: 5	: - 1120	:
: 2	: aço macio	: 19,5	: - 1120	:
: 3 comparação	: aço macio	: 0	: - 1150	:
: 4 comparação	: aço macio	: 0	: - 1400	:

: 5	: aço	:	: - 1220	:
:	: inoxidável	:	:	:

: 6	: níquel	: 19,5	: - 1120	:
: 7 comparação	: níquel	: 50	: - 1300	:

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1.- Cátodo para a libertação de hidrogénio compreendendo um substrato condutor da electricidade sobre o qual se aplica um revestimento formado por compostos oxidados derivados simultaneamente de cobalto e de crómio, caracterizado pelo facto de o cobalto presente no revestimento se encontrar sob a forma de CO_3O_4 e simultaneamente de um composto diferente de CO_3O_4 que se apresenta como CO_2CrO_4 na difracção de raios X e conter o crómio presente no revestimento em uma quantidade tal que o valor da proporção do número de átomos de crómio para o número acumulado de átomos de crómio e de cobalto presentes no revestimento seja menor do que aquele para o qual CO_3O_4 desaparece.

2.- Cátodo para a libertação de hidrogénio de acordo

com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o substrato ser constituído por um material escolhido entre o aço macio, o aço inoxidável, o níquel e o titânio.

3.- Processo para a fabricação do cátodo para a libertação de hidrogénio de acordo com uma das reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo facto de se obter o revestimento por decomposição térmica sobre o substrato, em atmosfera inerte, a uma temperatura compreendida entre 250°C e 700°C , de uma mistura de nitrato de cobalto e de nitrato de crómio resultante sobre o substrato da eliminação do dissolvente escolhido para solubilizar conjuntamente os dois nitratos sob a forma de uma solução aplicada previamente sobre o substrato.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de a solução dos dois nitratos aplicada sobre o substrato conter uma quantidade de cada um deles tal que, na referida solução, seja respeitada a proporção de crómio pretendida no revestimento.

5.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 3 e 4, caracterizado pelo facto de o dissolvente ser tal que é eliminado da solução dos dois nitratos aplicada sobre o substrato sem que os nitratos propriamente ditos sejam decompostos termicamente.

6.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 3 a 5, caracterizado pelo facto de se eliminar o dissolvente por evaporação.

7.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 3 a 6, caracterizado pelo facto de se escolher o dissolvente entre a água, o etanol e uma mistura de água e etanol.

8.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 3 a 7, caracterizado pelo facto de se realizar a decomposição térmica da mistura de nitrato de cobalto e de nitrato de crómio sobre o substrato sob atmosfera de azoto ou de árgon.

9.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 3 a 8, caracterizado pelo facto de a decomposição térmica da mistura dos dois nitratos sobre o substrato se realizar a uma temperatura superior a 300°C.

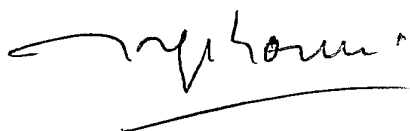
10.- Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo facto de a temperatura estar compreendida entre 350°C e 500°C.

11.- Processo para a electrólise em meio aquoso de um cloreto de metal alcalino como o cloreto de sódio ou de um clorato de metal alcalino como o clorato de sódio para a obtenção res

pectivamente de clorato ou de perclorato do mencionado metal alcalino, caracterizado pelo facto de na electrólise se utilizar o cátodo para a libertação de hidrogénio de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 e 2.

12.- Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo facto de se realizar a electrólise em meio aquoso de pH compreendido entre 5 e 12.

Lisboa, 25 de Outubro de 1990
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

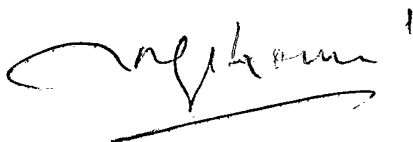
A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'Miguel', is written over a horizontal line.

R E S U M O

"CÁTODO PARA A LIBERTAÇÃO DE HIDROGÉNIO"

A presente invenção refere-se a um cátodo para a libertação de hidrogénio que compreende, sobre um substrato, um revestimento formado por CO_3O_4 e por um composto distinto de CO_3O_4 que se apresenta como CO_2CrO_4 aos raios X e que contém o crómio presente no revestimento em uma quantidade tal que o valor da proporção do número de átomos de crómio presentes no revestimento para o número acumulado de átomos de crómio e de cobalto presentes no revestimento é inferior ao valor ao qual CO_3O_4 desaparece, ao seu processo de fabricação e à sua aplicação em electrólise.

Lisboa, 25 de Outubro de 1990
O Agente Oficial da Propriedade Industrial



4.

Figura 1

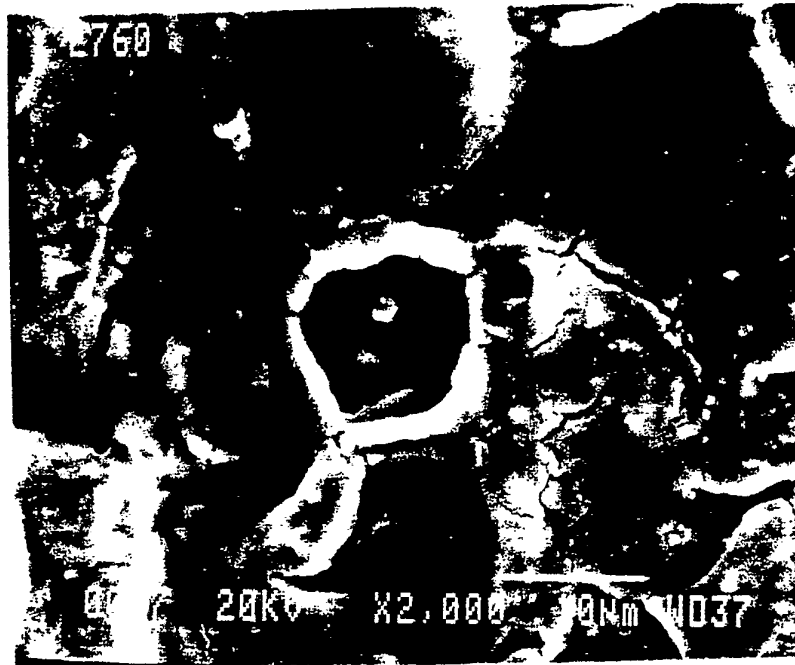


Figura 2



Figura 3

