

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 994 128**

51 Int. Cl.:

C25B 1/04 (2011.01)
C25B 11/031 (2011.01)
C25B 11/053 (2011.01)
C25B 11/056 (2011.01)
C25B 11/061 (2011.01)
C25B 11/091 (2011.01)
C25B 11/093 (2011.01)
C23C 4/08 (2006.01)
C23C 4/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.08.2021 PCT/EP2021/073772**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2022 WO22043509**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2021 E 21763107 (6)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2024 EP 4204604**

54 Título: **Electrodo con tolerancia de corte de energía mejorada**

30 Prioridad:

28.08.2020 IT 20200020587

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.01.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PINO, FRANCESCO;
TAKAAKI, NAKAI y
KATO, AKIHIRO**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 994 128 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 con tolerancia de corte de energía mejorada

5 **Campo técnico**

La presente divulgación se refiere a electrodos y, más particularmente, a electrodos para su uso en procesos de electrólisis.

10 **Antecedentes**

El hidrógeno está surgiendo como una parte importante del paradigma de la energía limpia. Se puede usar como combustible de alta eficiencia y baja contaminación, y como portador de energía para mover, almacenar y suministrar energía procedente de fuentes de energía renovables. Además, el hidrógeno se puede producir a partir del agua, que es una materia prima abundante y relativamente barata.

Se pueden usar varios procesos diferentes para producir hidrógeno a partir del agua. Estos procesos incluyen la electrólisis del agua, fotoelectrólisis, producción fotobiológica y la descomposición a alta temperatura. De estos procesos, la electrólisis del agua es la forma más práctica de producir hidrógeno usando fuentes de energía renovables, tales como la energía procedente de aerogeneradores y/o paneles solares fotovoltaicos.

Existen varios tipos de procesos de electrólisis del agua que se usan para la generación de hidrógeno, concretamente, electrólisis alcalina, electrólisis de membrana de intercambio de protones (PEM, por sus siglas en inglés) y electrólisis de celda electrolítica de óxido sólido (SOEC, por sus siglas en inglés). La electrólisis alcalina y la electrólisis PEM son las más utilizadas, siendo la electrólisis alcalina la más avanzada y la más adecuada para la implementación a gran escala.

En la electrólisis del agua, una fuente de energía eléctrica de CC se conecta a dos electrodos, que se colocan en agua. En teoría, una diferencia de potencial entre los electrodos de 1,23 voltios dividirá el agua en hidrógeno y oxígeno. El hidrógeno se produce en el cátodo, mientras que el oxígeno se produce en el ánodo. Más específicamente, hay una reacción de evolución de hidrógeno ("HER") en el cátodo y una reacción de evolución de oxígeno ("OER") en el ánodo. La HER es una reacción de reducción en la que los electrones (e^-) del cátodo se transfieren a los cationes de hidrógeno para formar gas hidrógeno, mientras que la OER es una reacción de oxidación en la que los electrones se transfieren al ánodo y se genera oxígeno.

Si bien 1,23 voltios dividirán teóricamente el agua, en la práctica se requiere una tensión más alta. La cantidad que excede los 1,23 voltios se denomina sobrepotencial o sobretensión y representa energía perdida o ineficiencia. En el proceso de electrólisis del agua, la sobretensión más grande es la sobretensión de reacción para la oxidación del agua en oxígeno en el ánodo. Como tal, se ha realizado un esfuerzo significativo para reducir la sobretensión en el ánodo.

En la electrólisis alcalina, el agua contiene un electrolito alcalino, tal como hidróxido de potasio (KOH) o hidróxido de sodio (NaOH), y los electrodos están separados por un diafragma. En la electrólisis PEM, el agua se desioniza y los electrodos se separan mediante un electrolito de polímero sólido que permite que los protones del ánodo pasen al cátodo, a la vez que aísla eléctricamente los electrodos.

Los avances recientes en la electrólisis del agua han dado como resultado que el proceso funcione a una densidad de corriente más alta. Además, a menudo se usan fuentes de energía renovables para proporcionar energía eléctrica para realizar la electrólisis del agua. El uso de densidades de corriente más altas, junto con la naturaleza intermitente de la energía renovable, genera una mayor tensión en los electrodos, lo que hace que los electrodos convencionales se deterioren más rápidamente. Como tal, existe la necesidad de electrodos más fuertes que brinden un buen rendimiento, al mismo tiempo que sean menos susceptibles a la degradación en condiciones de alta densidad de corriente y energía intermitente, es decir, numerosos cortes de energía. En particular, existe la necesidad de un ánodo con una sobretensión de oxígeno reducida que no sea susceptible a la degradación debido a la alta densidad de corriente y los cortes de energía.

El documento EP 3296431 A1 describe un electrodo de espuma de níquel oxidado que tiene una capa de recubrimiento que comprende nanopartículas cristalinas que incluyen níquel, óxido de níquel y óxido iónico. El documento WO 2019/172160 A1 describe un ánodo para electrólisis de agua alcalina que comprende un sustrato conductor que tiene una capa intermedia hecha de óxido de níquel y una capa de catalizador. El documento EP 3064614 A1 describe un ánodo para electrólisis de agua alcalina que tiene un sustrato de níquel y una capa catalítica de óxido de níquel que contiene litio formada sobre el sustrato. El documento EP 3375906 A1 describe un ánodo para reacciones electroquímicas que incluye un sustrato de níquel y una capa de óxido de níquel sobre el sustrato conductor y una capa de catalizador de oxidación dispuesta sobre la capa de óxido.

65 **Sumario**

De acuerdo con la presente divulgación, se proporciona un electrodo para su uso en un proceso de electrólisis alcalina. El electrodo incluye un sustrato metálico y una capa catalítica dispuesta sobre el sustrato metálico. La capa catalítica incluye níquel y óxido de níquel y tiene una porosidad inferior a aproximadamente 1 m²/g medida por BET. Una composición activa está dispuesta tanto sobre como dentro de la capa catalítica. La composición activa incluye uno o más compuestos metálicos seleccionados del grupo que consiste en un compuesto de cobalto, un compuesto de iridio, un compuesto de rodio, un compuesto de hierro, un compuesto de platino, un compuesto de litio y un compuesto de manganeso.

También se proporciona, de acuerdo con la presente divulgación, una unidad de electrólisis de agua alcalina que incluye el electrodo, que funciona como un ánodo. La unidad también incluye un cátodo y una solución de electrolito que está sustancialmente libre de cloro.

También se divulga en el presente documento un método para formar un electrodo. De acuerdo con el método, se proporciona un sustrato metálico y se forma una capa catalítica sobre el sustrato metálico. La capa catalítica incluye níquel y óxido de níquel formados por pulverización térmica, pulverización en frío u otro proceso de acabado de superficie tal como revestimiento láser y galvanoplastia, y tiene una porosidad inferior a aproximadamente 1 m²/g (BET). Se aplica una composición activa a la capa catalítica y se descompone térmicamente. La composición activa incluye uno o más compuestos metálicos seleccionados del grupo que consiste en un compuesto de cobalto, un compuesto de iridio, un compuesto de rodio, un compuesto de hierro, un compuesto de platino, un compuesto de litio y un compuesto de manganeso.

Breve descripción de los dibujos

Las características, aspectos y ventajas de la presente invención se entenderán mejor con respecto a la siguiente descripción, reivindicaciones adjuntas y dibujos adjuntos, donde:

- La figura 1 muestra una representación esquemática de una unidad de electrólisis de agua;
- la figura 2 muestra una representación esquemática de un electrodo de la unidad de electrólisis de agua;
- la figura 3 muestra un gráfico de la capacitancia promedio para una pluralidad de electrodos de prueba que tienen diferentes capas catalíticas;
- la figura 4 muestra un gráfico de la carga liberada para los electrodos de prueba;
- la figura 5 muestra un gráfico de la capacitancia en función de la carga liberada para los electrodos de prueba.
- La figura 6 muestra una imagen SEM de una sección transversal de un electrodo de acuerdo con la presente invención;
- la figura 7 muestra una imagen SEM/EDAX de la distribución de níquel e iridio de la misma región del electrodo de la figura 6; y
- la figura 8 muestra una imagen SEM/EDAX de la distribución de oxígeno de la misma región del electrodo de la figura 6, superpuesta a la imagen SEM de la figura 6.

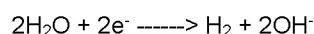
Descripción detallada de realizaciones ilustrativas

Cabe señalar que en las siguientes descripciones detalladas, los componentes idénticos tienen los mismos números de referencia, independientemente de si se muestran en diferentes realizaciones de la presente divulgación. También debe tenerse en cuenta que, con fines de claridad y concisión, los dibujos pueden no estar necesariamente a escala y determinadas características de la divulgación pueden mostrarse en forma algo esquemática.

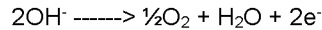
La presente divulgación se refiere a un electrodo 10 construido para su uso en un proceso de electrólisis. El electrodo 10 es especialmente adecuado para su uso en un proceso de electrólisis alcalina y, más particularmente, como un ánodo en tal proceso. En la figura 1 se muestra una unidad 12 que puede usarse para realizar la electrólisis de agua alcalina. La unidad 12 puede incluir el electrodo 10, que funciona como un ánodo, y un cátodo 14. El electrodo (ánodo) 10 y el cátodo 14 están separados por un diafragma 16 y se disponen en un recipiente 18 que contiene una solución electrolítica. La solución electrolítica usada en el proceso de electrólisis preferentemente no incluye cloro ni otros haluros. La solución electrolítica puede comprender agua e hidróxido de potasio (KOH) o agua e hidróxido de sodio (NaOH). El diafragma 16 está compuesto por un material microporoso con un tamaño de poro promedio inferior a 1 μm, que permite que los iones se desplacen entre el electrodo (ánodo) 10 y el cátodo 14, pero es impermeable al gas, impidiendo así la mezcla de los gases de hidrógeno y oxígeno generados. El diafragma 16 puede estar compuesto por un polímero poroso, tal como politetrafluoroetileno (PTFE), o un material compuesto que comprende dióxido de circonio (ZrO₂) y polisulfona, que en el momento de redactar este documento se comercializa con la marca registrada Zirfon®.

Las reacciones que se producen en el electrodo (ánodo) 10 y el cátodo 14 son las siguientes:

cátodo:



ánodo:



5 El cátodo 14 está compuesto de metal conductor, que puede ser níquel, acero con bajo contenido de carbono o acero inoxidable. El cátodo 14 puede tener una estructura como la descrita a continuación para el electrodo 10 y puede estar recubierto con níquel o una aleación de níquel-hierro.

10 Con referencia ahora a la figura 2, el electrodo 10 incluye un sustrato 22 sobre el que se dispone una capa catalítica 24. La capa catalítica 24 tiene poros formados en la misma, pero es solo moderadamente porosa. Una composición activa 26 está dispuesta en y/o sobre la capa catalítica 24. La composición activa 26 puede formar una capa y/o sus componentes constituyentes pueden estar entremezclados en los poros de la capa catalítica 24. En algunas realizaciones, la composición activa 26 no forma una capa y sus partes constituyentes están distribuidas por toda la porosidad de la capa catalítica 24. En otras realizaciones, la composición activa 26 forma una capa sobre la capa catalítica 24 y sus partes constituyentes también están distribuidas por toda la porosidad de la capa catalítica 24. La capa catalítica 24 puede estar dispuesta sobre todas las superficies externas del sustrato 22 y, de manera similar, la composición activa 26 puede estar dispuesta en y/o sobre toda la capa catalítica 24. En la figura 2, el electrodo 10 se muestra con una configuración rectangular, estando las superficies principales opuestas cubiertas con la capa catalítica 24 y la composición activa 26. Si bien no se muestra, las superficies finales del electrodo 10 también pueden estar cubiertas con la capa catalítica 24 y la composición activa 26. La capa catalítica 24 y la composición activa 26 se aplican al sustrato 22 de manera que sean sustancialmente uniformes en grosor y composición sobre el exterior del sustrato 22. Preferentemente, las desviaciones en grosor están en su mayoría dentro de un intervalo de +/-5 µm.

25 Estructuralmente, el sustrato 22 puede ser una placa perforada, alambre tejido, malla de alambre, esponja metálica, metal expandido, lámina metálica perforada o no perforada, entramado plano o corrugado, varillas o tiras espaciadas, u otras formas estructurales. Se ha encontrado que la malla de alambre funciona particularmente bien en la ejecución de la invención. El grosor del sustrato 22 es preferentemente de aproximadamente 0,15 mm a aproximadamente 3,0 mm y más preferentemente de aproximadamente 0,6 mm a aproximadamente 2,0 mm. Preferentemente, el sustrato 22 tiene aberturas para reducir la densidad de corriente. El sustrato 22 está compuesto por un metal conductor, tal como hierro, aleación de hierro, níquel, aleación de níquel o acero inoxidable. Las aleaciones de hierro que pueden usarse incluyen aleaciones de hierro-níquel, aleaciones de hierro-cromo y aleaciones de hierro-níquel-cromo. Las aleaciones de níquel que pueden usarse incluyen aleaciones de níquel-cobre y aleaciones de níquel-cromo. Preferentemente, el sustrato 22 está compuesto por níquel, una aleación de níquel o una aleación de hierro. Se ha encontrado que una malla de alambre de tejido liso de níquel es especialmente adecuada para su uso como sustrato 22.

40 La capa catalítica 24 se forma a partir de un metal usando un proceso de pulverización térmica adecuado, tal como pulverización con llama, pulverización con arco de alambre, pulverización por plasma, pulverización con oxidocombustible a alta velocidad (HVOF, por sus siglas en inglés), pulverización con aire-combustible a alta velocidad (HVOF, por sus siglas en inglés), pistola de detonación y pulverización con alambre de combustión. Se ha observado que la pulverización con arco de alambre y la pulverización por plasma funcionan particularmente bien en la ejecución de la invención. Como alternativa, la capa catalítica 24 puede formarse a partir de un metal usando pulverización en frío u otro tipo de proceso de acabado de superficie, tal como revestimiento láser y galvanoplastia.

45 El metal a partir del cual se forma la capa catalítica 24 puede ser níquel o una aleación de níquel y/o óxido de níquel (NiO). Sin embargo, se prefiere el níquel. A este respecto, se ha encontrado que el uso de una aleación de níquel-aluminio que está desaleada después de la deposición con una solución cáustica produce una capa de níquel porosa que tiende a ser demasiado frágil y se deteriora demasiado rápido. Preferentemente, el níquel se deposita sobre el sustrato 22 usando polvo de níquel en un proceso de pulverización de plasma atmosférico (APS, por sus siglas en inglés), un proceso de pulverización de gas frío o un proceso de pulverización de arco de alambre. Más preferentemente, el níquel se deposita sobre el sustrato 22 usando polvo de níquel en un proceso APS. El polvo de níquel que se usa para formar la capa catalítica 24 tiene un tamaño de partícula medio de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 150 µm, más preferentemente de aproximadamente 45 µm a aproximadamente 90 µm.

55 Antes de que el polvo metálico (por ejemplo, níquel) se pulverice sobre el sustrato 22, el sustrato 22 se trata para eliminar contaminantes y acondicionar su superficie para la recepción del polvo metálico. El tratamiento puede incluir la eliminación de aceite y grasa a través de un proceso de desengrasado usando un disolvente. Preferentemente, se realiza un proceso de granallado sobre el sustrato 22 después de que se haya realizado cualquier proceso de desengrasado. En el proceso de granallado, los medios abrasivos, tales como hierro enfriado o óxido de aluminio, se presurizan con aire comprimido y se dirigen contra las superficies del sustrato 22. El granallado elimina además cualquier contaminante y hace ásperas las superficies para formar hoyos y grietas que promueven la unión mecánica del polvo metálico que se pulveriza sobre las superficies. Los residuos del granallado pueden eliminarse mediante limpieza con aspiradora, cepillado y/o soplado de aire.

65 Un proceso APS puede realizarse con un soplete de plasma en el que se genera un arco eléctrico fuerte entre un polo cargado positivamente (ánodo) y un polo cargado negativamente (cátodo). El arco ioniza el gas de proceso que fluye

(tal como una mezcla de argón, hidrógeno, nitrógeno y helio) en un estado de plasma para formar un chorro de plasma, que puede tener una temperatura en el intervalo de aproximadamente 10.000 °C a aproximadamente 30.000 °C. Típicamente, el ánodo es circular y ayuda a formar una boquilla a través de la cual se expulsa el chorro de plasma. El ánodo puede estar compuesto por cobre, mientras que el cátodo puede estar compuesto por tungsteno toriado. El polvo metálico (por ejemplo, níquel) se fluidiza en un gas portador (que puede incluir hidrógeno) y se introduce en el chorro de plasma, fundiendo las partículas de polvo y propulsándolas a altas velocidades (tal como entre 300 y 550 m/s) sobre el sustrato 22. Durante su recorrido hacia el sustrato 22, algunas de las partículas de metal fundido se oxidan para formar óxidos, tal como óxido de níquel (NiO). Como tal, cuando se forma la capa catalítica 24 usando APS, la capa catalítica 24 incluye tanto níquel como óxido de níquel.

Las partículas de metal fundido pulverizadas desde el soplete de plasma impactan el sustrato 22, donde se aplanan en "salpicaduras", que se encogen y solidifican para formar láminas apiladas con microcaracterísticas, tales como poros. A medida que las salpicaduras se encogen y se solidifican, se unen mecánicamente al sustrato 22 a través de enganches mecánicos. Como tal, la adhesión de las partículas metálicas pulverizadas se debe principalmente a la unión mecánica.

En un proceso de pulverización en frío, el polvo metálico (por ejemplo, níquel) se fluidiza en una corriente de gas portador a alta presión, que se calienta previamente a una temperatura de hasta 1000 °C y puede estar compuesto por nitrógeno, helio o aire. La corriente de gas portador y partículas metálicas pasa a través de una boquilla DeLaval convergente-divergente, donde la corriente se enfría y se acelera a una velocidad supersónica de más de 1000 m/s. La corriente supersónica de partículas metálicas y gas portador se dirige hacia el sustrato 22, donde las partículas metálicas experimentan una deformación plástica tras el impacto. Las partículas metálicas aceleradas impactan el sustrato 22 con suficiente energía cinética para inducir la unión mecánica y/o metalúrgica entre las partículas metálicas y el sustrato 22. A diferencia de un proceso de pulverización térmica, tal como APS, las partículas metálicas no se funden durante el proceso de pulverización en frío.

En algunas realizaciones, después de que se ha formado la capa catalítica 24, tal como por APS o pulverización en frío, el sustrato 22 recubierto con la capa catalítica 24 se calienta en un horno a una temperatura de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 500 °C durante un período de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 minutos. En algunas realizaciones, el sustrato 22 recubierto con la capa catalítica 24 puede calentarse en una atmósfera que comprende hidrógeno.

La capa catalítica 24 se forma de manera que tenga un grosor en un lado del sustrato 22 de entre aproximadamente 10 µm y aproximadamente 300 µm. Sorprendentemente, se ha descubierto que con un grosor de 50 µm o menos en cada lado del sustrato 22, el electrodo 10 presenta propiedades sorprendentemente buenas, ya que puede reducir las corrientes de inversión generadas durante los cortes de energía. Como tal, la capa catalítica 24 puede tener un grosor de 50 µm o menos y, más específicamente, en un intervalo de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 50 µm, incluso más específicamente en un intervalo de aproximadamente 30 µm a aproximadamente 50 µm.

Como se ha expuesto anteriormente, la capa catalítica 24 es solo moderadamente porosa. La porosidad puede medirse mediante diferentes métodos, tal como el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) ya conocido o la porosimetría de mercurio (Hg). El método BET determina el área superficial interna y externa específica total de un sólido poroso (por unidad de masa) a partir de una medición de la adsorción física de moléculas de gas (por ejemplo, nitrógeno) por el sólido poroso. El área superficial BET determinada en m²/g proporciona una medida de la porosidad. Usando el método BET, la capa catalítica 24 tiene una porosidad inferior a 1 m²/g.

La porosidad se puede correlacionar con propiedades electroquímicas. Como se sabe, la capacitancia de doble capa de un electrodo está directamente relacionada con el área superficial total del electrodo. Con respecto a BET, la medición de la capacitancia de doble capa permite medir de manera más específica la "porosidad activa" del electrodo, es decir, el área superficial que es realmente accesible al electrolito para la reacción electroquímica. Por lo tanto, como alternativa o además del área superficial BET determinada en m²/g, la porosidad de la capa catalítica 24 puede caracterizarse en términos de su capacitancia de doble capa, antes o después de ser recubierta con la composición activa 26, normalizada por la carga de la capa catalítica 24. La carga de la capa catalítica 24 se mide como la cantidad de metal (en gramos) por cm². La capacitancia de doble capa normalizada de la capa catalítica 24 está comprendida entre aproximadamente 1,0 y aproximadamente 10,0 mF/g, y preferentemente entre aproximadamente 3,0 y aproximadamente 7,0 mF/g. La capacitancia de doble capa antes de la normalización se mide en mF/cm² de acuerdo con el procedimiento que se expone a continuación. La carga típica de la capa catalítica 24 es de 50 y 1200 g/m², más preferentemente de entre 100 y 600 g/m². Las cargas más bajas de la capa catalítica 24 son más rentables ya que obviamente requieren menos material en la capa catalítica pero también menos de la composición activa 26, que normalmente es costosa, y que de lo contrario puede diluirse excesivamente. En algunas aplicaciones, por ejemplo, sin limitación, las aplicaciones que implican la lixiviación de la composición activa 26, las cargas típicas pueden ser más altas, entre 100-3000 g/m² con respecto al metal.

Se estudió la capacitancia de doble capa de las capas catalíticas 24 que tienen diferentes composiciones en condiciones relevantes, es decir, KOH al 25 % y T = 80 °C, usando electrodos de prueba 11. Cada electrodo de prueba 11 incluía un sustrato 22 de malla expandida de níquel. En un primer electrodo de prueba 11a, el sustrato 22 se

recubrió con plasma usando níquel; en un segundo electrodo de prueba 11b, el sustrato 22 se pulverizó por plasma usando una aleación de níquel-aluminio; en un tercer electrodo de prueba 11c, el sustrato 22 se pulverizó con arco de alambre usando dos alambres de níquel; en un cuarto electrodo de prueba 11d, el sustrato se pulverizó con arco de alambre usando dos alambres, cada uno compuesto por una aleación de níquel-aluminio. Los electrodos de prueba 5 11 se acondicionaron inicialmente realizando una polarización de 10 minutos a 2 kA/m². Sucesivamente, se realizaron barridos voltamétricos en la región de potencial de 0,25 V a 0 V en función de Hg/HgO a diferentes velocidades de barrido (se entiende que, en general, el experto en la técnica seleccionará regiones de potencial adecuadas compatibles con la composición activa 26, con el fin de evitar interferencias debidas a posibles procesos farádicos). La capacitancia electroquímica de doble capa se estimó usando la ecuación estándar $dE/dt = C_{dl} \cdot dQ/dt$. Los 10 electrodos de prueba 11 mostraron una capacitancia específica (normalizada por la carga de la capa catalítica 24) en un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 30 mF/g, como se muestra en la figura 3, que representa gráficamente la capacitancia promedio en función del tipo de electrodo (11a-11d). En particular, los electrodos de prueba 11a, 11c, 11d estaban deseablemente en un intervalo de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 10,0 mF/g. Los electrodos 11b y 11d que contenían Al se lixiviaron preventivamente en una solución de KOH (30 %) a 80 °C 15 durante 2 horas.

Los electrodos de prueba 11 se caracterizaron por la cantidad de carga que podían liberar cuando se sometían a una corriente inversa en condiciones relevantes, es decir, KOH al 25 % y T = 80 °C. Los electrodos de prueba 11 se acondicionaron inicialmente realizando 2 horas de polarización anódica a 10 kA/m². Sucesivamente, se realizó una 20 etapa cronopotenciométrica, aplicando una corriente catódica de 120 A/m² hasta que el potencial del electrodo se registró como -0,8 V en función del SHE (electrodo de hidrógeno estándar). A continuación, la cantidad total de carga liberada del electrodo de prueba 11 se calculó integrando la corriente en el tiempo. Los electrodos de prueba 11 fueron capaces de liberar una carga controlada (normalizada por la carga de revestimiento) en un intervalo de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 70.000 mC/g, como se muestra en la figura 4, que representa gráficamente la carga promedio normalizada en función del tipo de electrodo (11a-11d). En particular, los electrodos 25 de prueba 11a, 11c y 11d estaban deseablemente en un intervalo de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 10.000 mC/g.

En determinadas realizaciones, más del 90 por ciento en peso del níquel en la capa catalítica está en su forma 30 metálica, mientras que hasta el 10 por ciento en peso del níquel está en su forma de óxido, predominantemente NiO, es decir, en el último caso, el porcentaje en peso se refiere a NiO. Preferentemente, el contenido de níquel metálico en la capa catalítica está en el intervalo del 90 al 99,5 % en peso, preferentemente en el intervalo del 95 al 99 % en peso. El contenido de óxido de níquel en la capa catalítica puede estar en un intervalo de al menos el 0,5 % en peso al 10 % en peso y preferentemente está en el intervalo del 1 al 5 % en peso.

Se cree que los rendimientos óptimos de la configuración de electrodos se deben a la liberación controlada de carga 35 de la capa de níquel porosa. Además, se desea una determinada cantidad de porosidad de la capa de níquel/óxido de níquel para mejorar el número de sitios catalíticos accesibles. Se puede esperar que la relación entre la porosidad y la liberación de carga varíe dependiendo de la naturaleza de la capa. El control de la porosidad/capacitancia se usa 40 para controlar la robustez del electrodo (carga). Como se muestra en la figura 5, que representa gráficamente la capacitancia media (eje y) en función de la carga media (eje x) para los electrodos 11a-11d, existe una relación lineal entre la capacitancia y la carga liberada para los electrodos 11 que tienen una capa catalítica 24. Por lo tanto, se demostró que las configuraciones de electrodos examinadas se caracterizan por la misma relación apropiada entre la 45 porosidad/capacitancia y la liberación de carga.

La composición activa 26 incluye uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en iridio (Ir), cobalto (Co), rodio (Rh), hierro (Fe), platino (Pt), litio (Li), manganeso (Mn). El iridio en la composición activa 26 puede ser un compuesto de iridio, tal como óxido de iridio (IrO₂). El cobalto en la composición activa 26 puede ser un compuesto de 50 cobalto, tal como un óxido de cobalto, concretamente, óxido de cobalto (II) (CoO) u óxido de cobalto (II, III) (Co₃O₄), o cobaltita de níquel (NiCo₂O₄). Preferentemente, el cobalto que se encuentra en la composición activa 26 es cobaltita de níquel. Incluso más preferentemente, la cobaltita de níquel que se encuentra en la composición activa 26 está en forma de espinelas. El rodio en la composición activa 26 puede ser un compuesto de rodio, tal como óxido de rodio (III) (Rh₂O₃); el manganeso en la composición activa 26 puede ser un compuesto de manganeso, tal como óxido de manganeso (MnO₂); el hierro en la composición activa 26 puede ser un compuesto de hierro, tal como óxido de hierro 55 (Fe₂O₃) o Fe₃O₄; el platino en la composición activa 26 puede ser un compuesto de platino, tal como óxido de platino (PtO₂); el litio en la composición activa 26 puede ser un compuesto mixto, tal como óxido de litio y níquel (LiNiO₂).

En algunas realizaciones, la composición activa 26 puede consistir esencialmente en un compuesto de cobalto, un compuesto de níquel, un compuesto de iridio, un compuesto de litio (por ejemplo, óxido de litio y níquel) o un 60 compuesto de hierro (por ejemplo, óxido de hierro). Como alternativa, la composición activa 26 puede consistir esencialmente en un compuesto de cobalto y un compuesto de iridio, o la composición activa 26 puede comprender un compuesto de cobalto o un compuesto de iridio o tanto un compuesto de cobalto como un compuesto de iridio. Preferentemente, la composición activa 26 comprende un compuesto de cobalto o un compuesto de iridio, más preferentemente tanto un compuesto de cobalto como un compuesto de iridio, aún más preferentemente, la 65 composición activa 26 comprende cobaltita de níquel y óxido de iridio. Por lo tanto, la composición activa 26 puede comprender: El 0-100 por ciento en moles de un compuesto de iridio, el 0-100 por ciento en moles de un compuesto

de cobalto y el 0-40 por ciento en moles de uno o más compuestos de metales de transición seleccionados del grupo que consiste en un compuesto de rodio, un compuesto de manganeso, un compuesto de hierro, un compuesto de platino, un compuesto de litio. Más preferentemente, la composición activa 26 puede comprender: Aproximadamente el 10-50 por ciento en moles de un compuesto de iridio, aproximadamente el 40-90 por ciento en moles de un compuesto de cobalto y el 0-20 por ciento en moles de uno o más compuestos de metales de transición seleccionados del grupo que consiste en un compuesto de rodio, un compuesto de manganeso, un compuesto de hierro, un compuesto de platino, un compuesto de litio. Más preferentemente, la composición activa 26 puede comprender: Aproximadamente el 10-30 por ciento en moles de un compuesto de iridio, más del 70 por ciento en moles de un compuesto de cobalto y el 0-10 por ciento en moles de uno o más compuestos de metales de transición seleccionados del grupo que consiste en un compuesto de rodio, un compuesto de manganeso, un compuesto de hierro, un compuesto de platino, un compuesto de litio. Aún más preferentemente, la composición activa 26 puede comprender: El 10-30 por ciento en moles de un compuesto de iridio, el 70-90 por ciento en moles de un compuesto de cobalto y el 0-10 por ciento en moles de uno o más compuestos de metales de transición seleccionados del grupo que consiste en un compuesto de rodio, un compuesto de manganeso, un compuesto de hierro, un compuesto de platino, un compuesto de litio.

La capa catalítica 24 y la capa activa 26, tomadas juntas como una combinación, comprenden de aproximadamente el 80 por ciento en moles a aproximadamente el 99,9 por ciento en moles de níquel, del 0 a aproximadamente el 2 por ciento en moles de óxido de níquel, de aproximadamente el 0 por ciento en moles a aproximadamente el 0,8 por ciento en moles de un compuesto de iridio, de aproximadamente el 0 por ciento en moles a aproximadamente el 2 por ciento en moles de un compuesto de cobalto, y de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 2 por ciento en moles de uno o más compuestos de metales de transición seleccionados del grupo que consiste en un compuesto de rodio, un compuesto de manganeso, un compuesto de hierro, un compuesto de platino, un compuesto de litio.

La composición activa 26 puede formarse a partir de una única composición precursora que se aplica a la capa catalítica 24 en uno o más procesos de aplicación, o la composición activa 26 puede formarse a partir de una pluralidad de diferentes composiciones precursoras que se aplican a la capa catalítica 24 en una pluralidad de procesos de aplicación. Como se ha expuesto anteriormente, la composición activa 26 puede formar una capa sobre la capa catalítica 24 como se representa esquemáticamente en la figura 2, y/o la composición activa 26 puede ser absorbida en la capa catalítica 24 y distribuirse por toda la porosidad de la capa catalítica 24. De esta manera, la capa de la composición activa 26 puede tener un grosor de aproximadamente 0 a aproximadamente 20 μm , más preferentemente de aproximadamente 0 a aproximadamente 10 μm .

Generalmente, la una o más composiciones precursoras incluyen compuestos precursoras (tales como sales metálicas orgánicas o inorgánicas) que se pueden descomponer térmicamente para formar los compuestos metálicos en la composición activa 26. Las sales metálicas pueden ser cloruros y pueden disolverse en disolventes, incluyendo ácidos (tales como ácido clorhídrico y ácido nítrico) y alcoholes, tales como alcohol isopropílico, alcohol n-propílico, alcohol n-butílico y alcohol etílico. A continuación se dan algunos ejemplos de los compuestos precursoras.

Para el óxido de iridio, el uno o más compuestos precursoras pueden incluir la sal de cloruro, sulfato o nitrato de iridio disuelta en un disolvente, tal como un ácido o un alcohol. Más específicamente, el uno o más compuestos precursoras pueden incluir una solución de cloruro de iridio (III) (IrCl_3) en su forma trihidrato ($\text{IrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$), junto con ácido clorhídrico y alcohol isopropílico y/o alcohol etílico.

Para el óxido de cobalto (II), el uno o más compuestos precursoras pueden incluir cloruro de cobalto (CoCl_2) y agua. Para el óxido de cobalto (II, III), el uno o más compuestos precursoras pueden incluir acetato de cobalto (II) tetrahidrato ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), alcohol etílico y ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$).

Para la cobaltita de níquel, el uno o más compuestos precursoras pueden incluir acetato de níquel (II) tetrahidrato ($\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y acetato de cobalto (II) tetrahidrato ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) mezclados con urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), agua desionizada, alcohol etílico, glicerol y tetraetilenglicol (TEG), en donde el acetato de níquel (II) y el acetato de cobalto (II) se precipitan conjuntamente. Como alternativa, el uno o más compuestos precursoras pueden incluir nitrato de níquel (II) hexahidrato ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de cobalto (II) hexahidrato ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), que pueden disolverse en NH_4OH .

La una o más composiciones precursoras pueden aplicarse a la capa catalítica 24 usando una brocha, o mediante electropulverización, recubrimiento con rodillo o recubrimiento por inmersión.

Después de que la una o más composiciones precursoras se han aplicado a la capa catalítica 24, el sustrato 22 recubierto con la capa catalítica 24 y la una o más composiciones precursoras se calienta para descomponer térmicamente el uno o más compuestos precursoras para formar la composición activa 26. El calentamiento puede tener lugar en un horno a una temperatura de aproximadamente 300 $^\circ\text{C}$ a aproximadamente 500 $^\circ\text{C}$ durante un período de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 minutos.

EJEMPLO 1

Una pieza de 100 x 100 mm de malla tejida de alambre de níquel, con un alambre de 0,17 mm de diámetro, se pulverizó con plasma usando polvo de níquel del 99,9 % de pureza con un tamaño de partícula de $-45/+10 \mu\text{m}$ ($\text{Fe} < 0,5$, $\text{O} < 0,4$, $\text{C} < 0,02$, $\text{S} < 0,01$ en aire ambiente en ambos lados en una cantidad de $4,8 \pm 0,5 \text{ g/dm}^2$ y con un grosor objetivo de $50 \mu\text{m}$ (en cada lado). Posteriormente, la malla de alambre pulverizada se calentó en un horno a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos en aire. La malla tejida pulverizada con plasma se dejó enfriar y a continuación se recubrió con una composición precursora, por medio de un cepillo, en una serie de etapas de recubrimiento, calentamiento y enfriamiento. La composición precursora comprendía 19,77 g de nitrato de níquel (II) hexahidrato y 39,56 g de cobalto(II)nitrato hexahidrato, llevados a un volumen de 100 ml con agua DI. Inicialmente, la malla de alambre pulverizada con plasma se recubrió con la composición precursora y a continuación se calentó en aire en un horno a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos. Después del enfriamiento, la malla de alambre se recubrió de nuevo con la composición precursora y se calentó de nuevo en el horno a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos. Este proceso de recubrimiento, calentamiento y enfriamiento se repitió para lograr una carga de $7,52 \text{ g}_{\text{METAL}}/\text{m}^2$.

El proceso anterior produjo un electrodo E1 que tenía, en cada lado, una capa catalítica y una composición activa. La capa catalítica era principalmente níquel con una pequeña cantidad de NiO. La composición activa comprendía $0,0427 \text{ mol/m}^2$ de níquel cobaltita. Cuando se observó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), la capa catalítica era una matriz de níquel formada por partículas de níquel y una fina costra de NiO, estando la cobaltita de níquel distribuida en la porosidad de la capa catalítica.

La combinación de la capa catalítica y la composición activa tenía un grosor (en un lado) de $51 \pm 6 \mu\text{m}$ y tenía una porosidad de $0,3 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET). La combinación comprendía el 97,6 por ciento en moles de níquel, el 0,9 por ciento en moles de óxido de níquel y el 1,5 por ciento en moles de cobaltita de níquel.

EJEMPLO 2

Una pieza de 100 x 100 mm de malla expandida de níquel se pulverizó con plasma usando polvo de níquel del 99,9 % de pureza con un tamaño de partícula de $-45/+10 \mu\text{m}$ ($\text{Fe} < 0,5$, $\text{O} < 0,4$, $\text{C} < 0,02$, $\text{S} < 0,01$ en aire ambiente en ambos lados en una cantidad de $4,5 \pm 0,5 \text{ g/dm}^2$ y con un grosor objetivo de $45 \mu\text{m}$ (en cada lado). Posteriormente, la malla de alambre pulverizada se calentó en un horno a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos en aire. La malla expandida pulverizada con plasma se dejó enfriar y a continuación se recubrió con una primera y una segunda composiciones precursoras, como se describe a continuación.

La primera composición precursora fue la misma que la composición precursora aplicada en el Ejemplo 1, es decir, la solución de nitrato de níquel (II) hexahidrato y nitrato de cobalto (II) hexahidrato. La primera composición precursora también se aplicó a la malla de la misma manera que en el Ejemplo 1 para lograr una carga de $7,52 \text{ g}_{\text{METAL}}/\text{m}^2$.

La segunda composición precursora comprendía 4,27 g de hidróxido de hexa-aminairidio (III) $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3$ llevado a un volumen de 100 ml con agua desionizada. Después de la aplicación de la primera composición precursora, la segunda composición precursora se aplicó con brocha en una serie de etapas de recubrimiento, calentamiento y enfriamiento. Inicialmente, la malla pulverizada con plasma y recubierta se recubrió con las segundas composiciones precursoras y a continuación se calentó en un horno a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos en aire. Después del enfriamiento, la malla se recubrió de nuevo con la segunda composición precursora y se calentó de nuevo en el horno a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos. Este proceso de recubrimiento, calentamiento y enfriamiento se repitió para lograr una carga de $1,88 \text{ g}_{\text{METAL}}/\text{m}^2$.

El proceso anterior produjo un electrodo E2 que tenía, en cada lado, una capa catalítica y una composición activa. La capa catalítica era principalmente níquel con una pequeña cantidad de NiO. La composición activa era de $9,78 \text{ mmol/m}^2$ de óxido de iridio y de $42,7 \text{ mmol/m}^2$ de cobaltita de níquel, lo que corresponde al 18,6 por ciento en moles de óxido de iridio y el 81,4 por ciento en moles de cobaltita de níquel. Cuando se observó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), la capa catalítica era una matriz de níquel formada por partículas de níquel y una fina costra de NiO, estando el óxido de iridio y la cobaltita de níquel distribuidos en la porosidad de la capa catalítica. La combinación de la capa catalítica y la composición activa tenía un grosor (en un lado) de poco menos de $50 \mu\text{m}$ y tenía una porosidad de $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET). La combinación comprendía el 98,8 por ciento en moles de níquel, el 0,12 por ciento en moles de óxido de iridio y el 0,53 por ciento en moles de cobaltita.

EJEMPLO 3

Una pieza de 100 x 100 mm de malla expandida de níquel se pulverizó con plasma usando polvo de níquel del 99,9 % de pureza con un tamaño de partícula de $-45/+10 \mu\text{m}$ ($\text{Fe} < 0,5$, $\text{O} < 0,4$, $\text{C} < 0,02$, $\text{S} < 0,01$ en aire ambiente en ambos lados en una cantidad de $4,5 \pm 0,5 \text{ g/dm}^2$ y con un grosor objetivo de $45 \mu\text{m}$ (en cada lado). Posteriormente, la malla expandida pulverizada se calentó en un horno a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos en aire. A continuación, la malla expandida pulverizada con plasma se dejó enfriar y a continuación se recubrió con una composición precursora, por medio de una brocha en una serie de etapas de recubrimiento, calentamiento y enfriamiento. La composición precursora fue la misma que la segunda composición precursora del Ejemplo 2, es decir, hidróxido de hexa-aminairidio (III) $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3$ llevado a un volumen de 100 ml con agua ionizada. Inicialmente, la malla expandida pulverizada con plasma se recubrió con la composición precursora y a continuación se calentó en un horno a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ durante

15 minutos en aire. Después del enfriamiento, la malla se recubrió de nuevo con la composición precursora y se calentó de nuevo en el horno a 350 °C durante 15 minutos. Este proceso de recubrimiento, calentamiento y enfriamiento se repitió para lograr una carga de 1,88 g_{METAL}/m².

5 El proceso anterior produjo un electrodo E3 que tenía, en cada lado, una capa catalítica y una composición activa. La capa catalítica era principalmente níquel con una pequeña cantidad de NiO. La composición activa era de 9,78 mmol/m² de óxido de iridio. Cuando se observó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), la capa catalítica era una matriz de níquel formada por partículas de níquel y una fina costra de NiO, estando el óxido de iridio distribuido en la porosidad de la capa catalítica (véanse las figuras 6-8). La combinación de la capa catalítica y la composición activa tenía un grosor (en cada lado) de poco menos de 50 µm y tenía una porosidad de 0,4 m²/g (BET). La combinación comprendía el 98,7 por ciento en moles de níquel, el 0,9 por ciento en moles de óxido de níquel y el 0,4 por ciento en moles de óxido de iridio.

15 EJEMPLO COMPARATIVO 1

Una pieza de 100 x 100 mm de malla expandida de níquel se pulverizó con plasma usando polvo de níquel del 99,9 % de pureza con un tamaño de partícula de -45/+10 µm (Fe <0,5, O<0,4, C<0,02, S<0,01 en aire ambiente en ambos lados en una cantidad de 13,0 ± 0,9 g/dm² y con un grosor objetivo de 300 µm y 100 µm en el otro lado. Posteriormente, la malla pulverizada se calentó en un horno a 350 °C durante 15 minutos. A continuación, la malla expandida pulverizada se dejó enfriar, formando así un electrodo CE1 con solo una capa catalítica que comprendía níquel y óxido de níquel. La capa catalítica tenía un grosor (en cada lado) de poco menos de 200 µm y tenía una porosidad de 0,4 m²/g (BET).

25 EJEMPLO COMPARATIVO 2

Una pieza de 100 x 100 mm de malla expandida de níquel se pulverizó con plasma usando polvo de níquel del 99,9 % de pureza con un tamaño de partícula de -45/+10 µm (Fe <0,5, O<0,4, C<0,02, S<0,01 en aire ambiente en ambos lados en una cantidad de 4,5 ± 0,5 g/dm² y con un grosor objetivo de 45 µm. Posteriormente, la malla expandida pulverizada se calentó en un horno a 350 °C durante 15 minutos. A continuación, la malla de alambre pulverizada se dejó enfriar, formando así un electrodo CE2 con solo una capa catalítica que comprendía níquel y óxido de níquel. La capa catalítica tenía un grosor (en un lado) de poco menos de 50 µm y tenía una porosidad de 0,4 m²/g (BET).

[EJEMPLO COMPARATIVO 3]

35 Salvo lo indicado a continuación, el Ejemplo 2 se volvió a realizar en otra pieza de 100 x 100 mm de malla expandida de níquel. La malla no se pulverizó con plasma ni se recubrió de ningún otro modo con una capa de níquel/óxido de níquel u otro metal. La composición activa se formó directamente sobre la malla expandida. Se aplicaron las mismas primera y segunda composiciones precursoras a la malla expandida de la misma manera que en el Ejemplo 2, excepto que no se pulverizó con plasma ninguna capa.

40 El proceso produjo un electrodo CE3 que tenía, en cada lado, una composición activa. La composición activa fue de 9,78 mmol/m² de óxido de iridio y 42,7 mmol/m² de cobaltita de níquel, lo que corresponde al 18,6 por ciento en moles de óxido de iridio y el 81,4 por ciento en moles de cobaltita de níquel.

45 PRUEBAS

Los electrodos E1, E2, E3, , CE1, CE2 y CE3 se usaron cada uno como ánodos en celdas de electrólisis y las sobretensiones de oxígeno en los ánodos se midieron en KOH al 25 % a 80 °C con una configuración de tres electrodos, usando un electrodo de referencia SCE y un potencióstato biológico VMP3 equipado con un amplificador de 20 A. La caída de iR se midió por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés). El potencial de electrodo resultante determinado a 10 kA/m² se restó por el potencial de evolución de oxígeno termodinámico a pH 14. Los resultados de estas mediciones se muestran en la Tabla 1 a continuación. Además, las celdas de electrólisis con los ánodos E2, E3, CE1, CE2 y CE3, respectivamente, se conectaron para recibir energía eléctrica con una corriente de 10 kA/m² y a continuación se sometieron a una serie de 50 cortes de energía eléctrica, con ciclos de encendido/apagado de una duración de 6 horas. Las tensiones a 10 kA/m² de las celdas se midieron después de cada corte de energía. Los resultados de estas mediciones también se muestran en la Tabla 1 a continuación.

TABLA 1

Electrodo	Sobretensión de O ₂ (mV) a 10 kA/m ²	Prueba de corte de energía
E1	240	no realizada
E2	252	0,4 mV por cada 28 cortes de energía
E3	252	2,4 ± 0,5 mV por cada 28 cortes de energía

60

(continuación)

Electrodo	Sobretensión de O ₂ (mV) a 10 kA/m ²	Prueba de corte de energía
CE1	350	0,1 ± 0,1 mV por cada 30 cortes de energía
CE2	380	0,1 ± 0,1 mV por cada 30 cortes de energía
CE3	260	10,3 ± 1,2 mV por cada 14 cortes de energía

Los resultados de las pruebas muestran que, si bien la capa catalítica del electrodo CE2 es sustancialmente más delgada que la capa catalítica del electrodo CE1 ($\approx 50 \mu\text{m}$ frente a $\approx 200 \mu\text{m}$), la sobretensión de oxígeno del electrodo CE2 no fue mucho mayor que la del electrodo CE1 (380 mV frente a 350 mV). Los electrodos E1-E3 tenían sobretensiones de oxígeno sustancialmente mejores que los electrodos CE1 y CE2. El electrodo E2 tenía una sobretensión de oxígeno significativamente mejor que CE1 y CE2 y tenía una mejor tolerancia a los cortes de energía que los electrodos E3 y CE3. El electrodo CE3 tenía una buena sobretensión de oxígeno, pero una tolerancia a los cortes de energía no muy buena. Los resultados muestran que un electrodo con solo la composición activa 26, sin la capa catalítica 24, tiene una buena sobretensión de oxígeno, pero una mala tolerancia a los cortes de energía. Por el contrario, los electrodos con solo la capa catalítica 24, sin la composición activa 26, tienen una buena tolerancia a los cortes de energía, pero una mala sobretensión. La combinación sinérgica de la capa catalítica 24 y la composición activa 26 produce un electrodo con propiedades mejoradas, es decir, una buena tolerancia a los cortes de energía y una buena sobretensión, particularmente una capa activa que comprende tanto un compuesto de cobalto como un compuesto de iridio. Un electrodo de este tipo (por ejemplo, el electrodo E2) también tiene una sobretensión de oxígeno mejorada.

Las figuras 6 a 8 muestran imágenes SEM/EDAX de una sección transversal de un electrodo de acuerdo con el Ejemplo 3 que comprende un sustrato de níquel 30, una capa catalítica 31 hecha de níquel y una pequeña cantidad de óxido de níquel y una composición activa a base de iridio aplicada térmicamente al recubrimiento catalítico. La imagen SEM de la figura 6 muestra la morfología de la capa catalítica que se obtuvo depositando níquel sobre un sustrato hecho de una malla gruesa de níquel mediante pulverización térmica. Como se puede deducir de ello, la capa catalítica 31 que presenta cierta porosidad se distingue claramente por una interfaz 32 bien definida del sustrato de níquel denso 30 que esencialmente no presenta porosidad. La porosidad de la capa catalítica 31 es resultado esencialmente de grietas 33 que se forman dentro de la capa catalítica 31. Predominantemente, estas grietas 33 están orientadas esencialmente en paralelo a la interfaz 32 entre el sustrato 30 y la capa catalítica. El área de color negro 34 corresponde a una resina necesaria para la preparación de la muestra. La composición activa (no visible en la figura 6) puede penetrar en la capa catalítica a través de grietas 33 como se puede deducir a partir de la imagen SEM/EDAX de la figura 7 que muestra la misma región de sección transversal del electrodo que la figura 6. Las áreas de color gris corresponden al níquel de la capa catalítica mientras que las áreas/puntos de color blanco corresponden al iridio de la composición activa. Aunque el mapa EDAX de iridio es bastante ruidoso, se observan claramente parches distintos con un contenido de iridio aumentado, indicados por círculos de color negro en la figura 7, lo que indica que la composición activa ha penetrado en la capa catalítica y se acumula en regiones correspondientes a las regiones porosas de la figura 6. La figura 8 es una imagen SEM/EDAX que muestra la distribución de oxígeno en la misma región del electrodo de la figura 6. La imagen EDAX de oxígeno (blanco) se superpone a la imagen SEM (gris) de la figura 6. Sin tener en cuenta el ruido, se puede deducir a partir de la figura 8 que el sustrato 30 consiste en níquel puro, mientras que la capa catalítica 31 comprende parches que contienen oxígeno (círculos de color negro) que corresponden al componente de óxido de níquel de la capa catalítica.

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo para su uso en un proceso de electrólisis alcalina, comprendiendo el electrodo:
 - 5 un sustrato metálico;
una capa catalítica dispuesta sobre el sustrato metálico, comprendiendo la capa catalítica níquel y óxido de níquel y teniendo una porosidad inferior a aproximadamente 1 m²/g medida por BET; y
una composición activa dispuesta tanto sobre como dentro de la capa catalítica, comprendiendo la composición activa uno o más compuestos metálicos seleccionados del grupo que consiste en un compuesto de cobalto, un
10 compuesto de iridio, un compuesto de rodio, un compuesto de hierro, un compuesto de platino, un compuesto de litio y un compuesto de manganeso.
2. El electrodo de la reivindicación 1, en donde el electrodo tiene una capacitancia de doble capa, normalizada por la carga de la capa catalítica con respecto al metal, en un intervalo de aproximadamente 1,0 a aproximadamente
15 10,0 mF/g.
3. El electrodo de la reivindicación 1 o 2, en donde la composición activa comprende más del 30 por ciento en moles de uno del compuesto de cobalto y el compuesto de iridio.
- 20 4. El electrodo de la reivindicación 3, en donde la composición activa comprende más del 60 por ciento en moles de uno del compuesto de cobalto y el compuesto de iridio, y en donde el compuesto de cobalto comprende cobaltita de níquel y el compuesto de iridio comprende óxido de iridio,
en donde la composición activa preferentemente consiste esencialmente en cobaltita de níquel o en donde la composición activa preferentemente consiste esencialmente en óxido de iridio.
- 25 5. El electrodo de la reivindicación 1, en donde la composición activa comprende de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 90 por ciento en moles del compuesto de cobalto, de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 50 por ciento en moles del compuesto de iridio y de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 20 por ciento en moles de uno o más del compuesto de rodio, el compuesto de hierro, el compuesto de platino, el compuesto de litio,
30 el compuesto de manganeso.
6. El electrodo de la reivindicación 5, en donde la composición activa comprende de aproximadamente el 70 a aproximadamente el 90 por ciento en moles del compuesto de cobalto, de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 30 por ciento en moles del compuesto de iridio y de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 10 por ciento en moles de uno o más del compuesto de rodio, el compuesto de hierro, el compuesto de platino, el compuesto de litio y el compuesto de níquel,
35 preferentemente, comprendiendo el compuesto de cobalto cobaltita de níquel y comprendiendo el compuesto de iridio óxido de iridio.
- 40 7. El electrodo de la reivindicación 1, en donde la composición activa comprende uno o más compuestos metálicos seleccionados del grupo que consiste en cobaltita de níquel, óxido de iridio, óxido de hierro y óxido de litio-níquel.
8. El electrodo de las reivindicaciones 1-7, en donde la capa catalítica tiene un grosor en un intervalo de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 50 µm.
- 45 9. El electrodo de las reivindicaciones 1-8, en donde el sustrato metálico del electrodo comprende uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en níquel, aleaciones de níquel y aleaciones de hierro.
10. El electrodo de la reivindicación 9, en donde la capa catalítica es una primera capa catalítica y en donde el sustrato metálico comprende un sustrato de níquel;
50 en donde el sustrato metálico tiene un primer y segundo lados opuestos, estando la primera capa catalítica dispuesta sobre y adherida al primer lado del sustrato metálico;
en donde el electrodo comprende además una segunda capa catalítica dispuesta sobre y adherida al segundo lado del sustrato metálico, teniendo la segunda capa catalítica sustancialmente la misma composición que la primera capa catalítica; y
55 en donde la composición activa está dispuesta tanto sobre como dentro de la segunda capa catalítica.
11. Una unidad de electrólisis de agua alcalina que comprende el electrodo de las reivindicaciones 1-10, en donde el electrodo es un ánodo, y en donde la unidad de electrólisis de agua alcalina comprende además:
60 un cátodo; y
una solución electrolítica que está sustancialmente libre de cloro.
- 65 12. Un método para formar un electrodo, que comprende:

- proporcionar un sustrato metálico;
formar una capa catalítica sobre el sustrato metálico mediante pulverización térmica, revestimiento láser o galvanoplastia, comprendiendo la capa catalítica níquel y óxido de níquel y teniendo una porosidad inferior a aproximadamente $1 \text{ m}^2/\text{g}$ medida por BET; y
- 5 aplicar una composición activa a la capa catalítica, en donde la etapa de aplicar la composición activa comprende aplicar una o más composiciones precursoras a la capa catalítica y a continuación calentar la una o más composiciones precursoras y la capa catalítica para formar la composición activa.
- 10 13. El método de la reivindicación 12, en donde la etapa de formar la capa catalítica se realiza mediante pulverización térmica y la capa catalítica tiene una capacitancia de doble capa en un intervalo de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 10,0 mF/g.
- 15 14. El método de la reivindicación 12 o 13, en donde la etapa de formar la capa catalítica se realiza mediante pulverización térmica y comprende pulverizar con alambre eléctrico o plasma polvo de níquel sobre el sustrato metálico en aire ambiente,
- 20 preferentemente, comprendiendo la composición activa uno o más compuestos metálicos seleccionados del grupo que consiste en un compuesto de cobalto, un compuesto de iridio, un compuesto de rodio, un compuesto de hierro, un compuesto de platino, un compuesto de litio, un compuesto de manganeso y comprendiendo la composición precursora precursores de dicho uno o más compuestos metálicos.
15. El método de la reivindicación 14, en donde la composición activa comprende de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 90 por ciento en moles del compuesto de cobalto y de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 50 por ciento en moles del compuesto de iridio, preferentemente, comprendiendo el compuesto de cobalto cobaltita de níquel y comprendiendo el compuesto de iridio óxido de iridio.

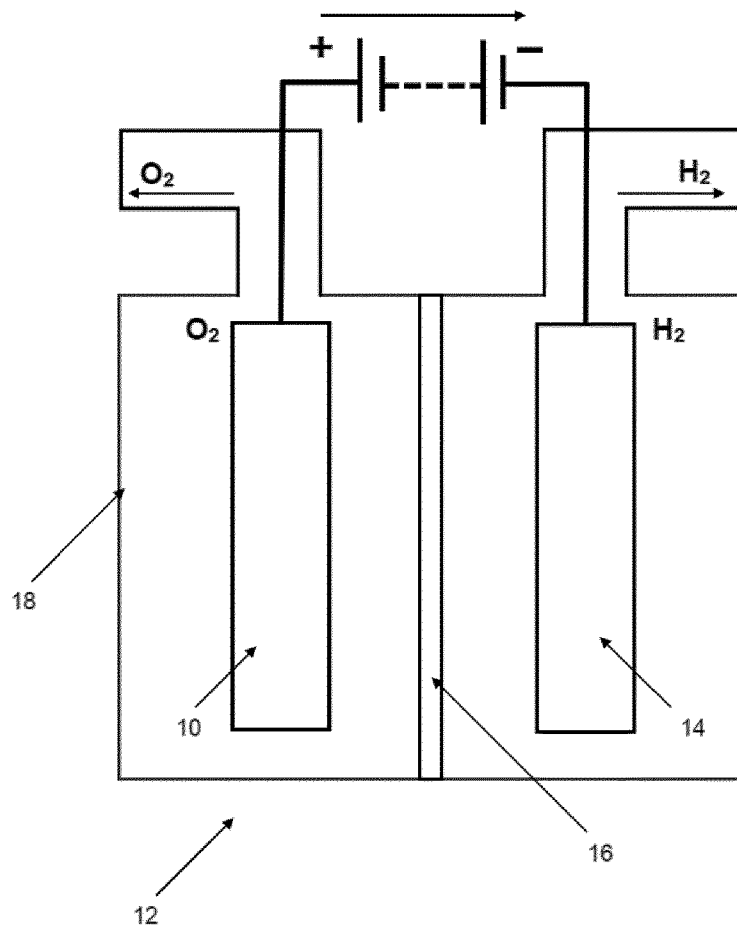


Fig. 1

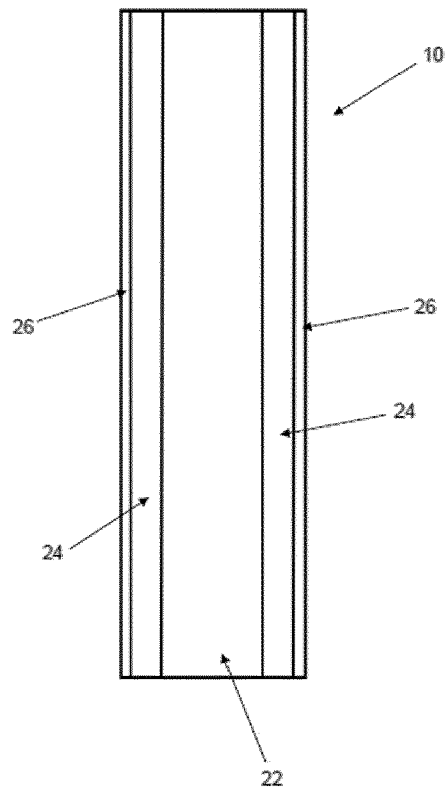


Fig. 2

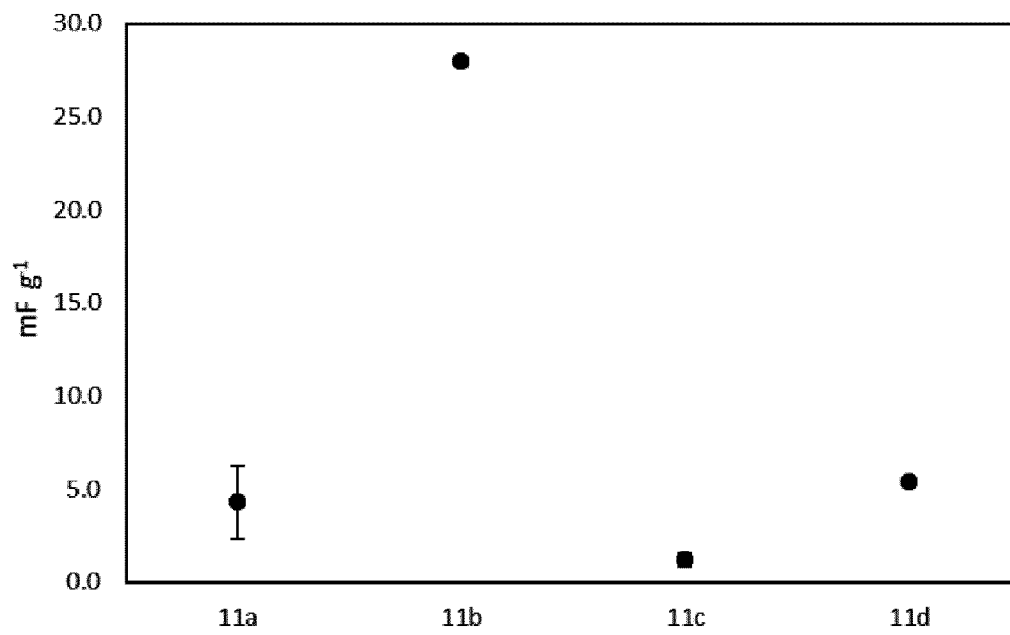


Fig. 3

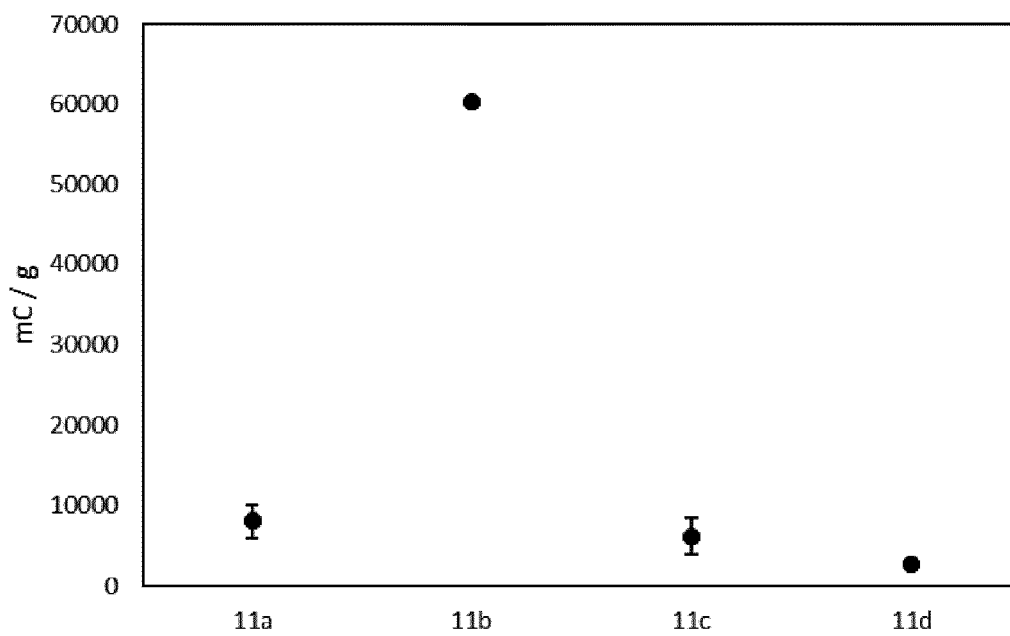


Fig. 4

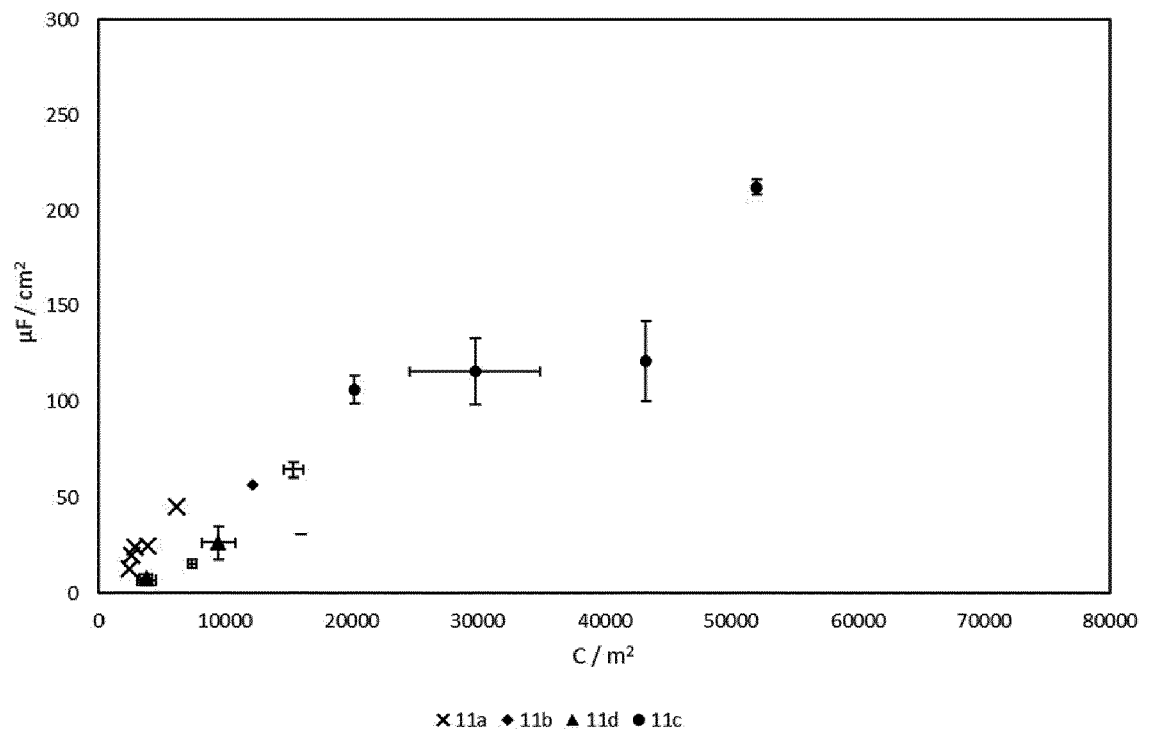


Fig. 5

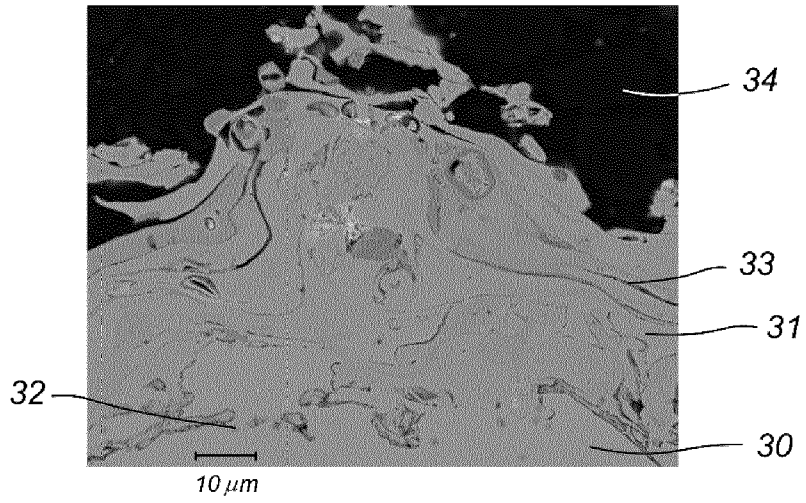


Fig. 6

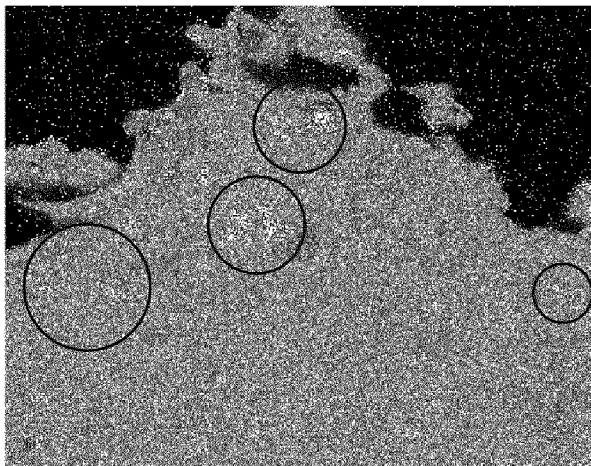


Fig. 7

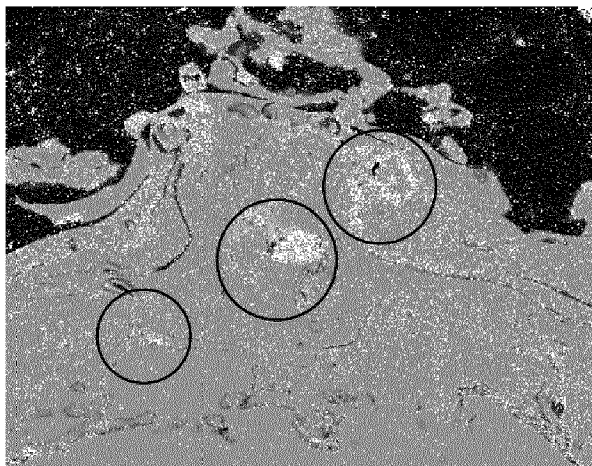


Fig. 8