

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 880 389**

51 Int. Cl.:

C25B 1/04 (2011.01)

C25B 11/00 (2011.01)

C25B 11/031 (2011.01)

C25B 11/057 (2011.01)

C25B 11/077 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.09.2017 PCT/JP2017/032638**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.03.2018 WO18047961**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2017 E 17848899 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.06.2021 EP 3511443**

54 Título: **Método para la producción de ánodo para la electrólisis de agua alcalina y ánodo para electrólisis de agua alcalina**

30 Prioridad:

09.09.2016 JP 2016176689

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.11.2021

73 Titular/es:

**DE NORA PERMELEC LTD (33.3%)
2023-15, Endo, Fujisawa-shi
Kanagawa 252-0816, JP;
NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION
YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY (33.3%) y
KAWASAKI JUKOGYO KABUSHIKI KAISHA
(33.3%)**

72 Inventor/es:

**MITSUSHIMA SHIGENORI;
FUJITA SHO;
NAGASHIMA IKUO;
NISHIKI YOSHINORI;
MANABE AKIYOSHI y
KATO AKIHIRO**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 880 389 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

Método para la producción de ánodo para la electrólisis de agua alcalina y ánodo para electrólisis de agua alcalina

Campo técnico

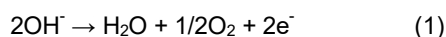
La presente invención se refiere a un ánodo usado en la electrólisis de agua alcalina, y un método para producir el ánodo.

Técnica antecedente

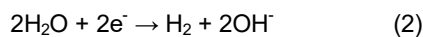
El hidrógeno es una fuente de energía de próxima generación que es adecuada para el almacenamiento y transporte, y tiene poco impacto ambiental, y por ello los sistemas de energía de hidrógeno que usan hidrógeno como un vehículo de energía están atrayendo mucho interés. Actualmente, el hidrógeno es producido principalmente mediante reformación con vapor o similar de combustibles fósiles, pero desde el punto de vista de problemas tales como el calentamiento global y la disminución de combustibles fósiles, la importancia de la electrólisis de agua alcalina usando energía renovable como una fuente de potencia continua en incremento.

La electrólisis del agua puede ser clasificada ampliamente en dos tipos. Un tipo es la electrólisis de agua alcalina, que como el electrolito usa una solución acuosa alcalina de alta concentración. El otro tipo es la electrólisis de agua con polímero sólido, que como electrolito usa un electrolito de polímero sólido (SPE). Cuando la producción de hidrógeno a gran escala es ejecutada mediante electrólisis del agua, se dice que la electrólisis de agua alcalina usando un material barato tal como un metal de níquel a base de hierro, o similar, es más adecuada que la electrólisis de agua con polímero sólido usando un electrodo de diamante o similar. Las reacciones de electrodo en los dos electrodos son como sigue.

Reacción del ánodo:

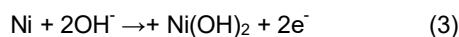


Reacción del cátodo:

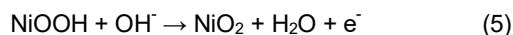
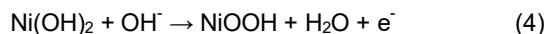


Las soluciones acuosas alcalinas de alta concentración aumentan su conductividad a medida que aumenta la temperatura, pero la corrosividad también aumenta. De acuerdo con ello, el límite superior para la temperatura de operación está restringido a aproximadamente 80 a 90 °C. El desarrollo de materiales estructurales de equipos de electrólisis y diferentes materiales para tubería que son capaces de resistir elevadas temperaturas y soluciones acuosas alcalinas de alta concentración, y el desarrollo de diafragmas y electrodos de baja resistencia que tienen incremento en su área superficial y equipados con un catalizador, ha habilitado la mejora en el desempeño de la electrólisis a aproximadamente 1.7 a 1.9 V a una densidad de corriente de 0.3 a 0.4 Acm⁻² (eficiencia: 78 a 87%).

Típicamente como el ánodo para electrólisis de agua alcalina se usa un material a base de níquel que es estable en soluciones acuosas alcalinas de alta concentración, y se ha reportado que un electrodo a base de Ni tiene una vida útil de varias décadas o más en electrólisis de agua alcalina que usa una fuente de potencia estable (Documentos 1 y 2 de no Patente). Sin embargo, cuando como la fuente de potencia se usa energía renovable, la degradación en el desempeño del ánodo de Ni causada por condiciones severas, tales como operaciones que se inician-detienen abruptamente y fluctuaciones de carga, tienden a ser problemáticas (Documento 3 de no Patente). La razón para esta degradación es que es conocido termodinámicamente que el níquel existe como un hidróxido divalente estable en soluciones acuosas alcalinas, y que la reacción de oxidación del níquel metálico avanza cerca al potencial de la reacción de generación de oxígeno, y se presume que ocurre el tipo de reacción de producción de óxido de níquel delineado abajo.



A medida que aumenta el potencial, ocurre la oxidación a estados trivalentes y tetravalentes. Las fórmulas de reacción son como sigue.



La reacción de producción de óxido de níquel y la reacción de reducción de aquel óxido avanzan en la superficie del metal, y por ello se acelera el desprendimiento del catalizador de electrodo formado sobre el metal. Si la potencia requerida para ejecutar la electrólisis no puede ser ya suministrada, se detiene la electrólisis, y el ánodo de níquel es mantenido en un potencial de electrodo que es inferior al potencial de generación de oxígeno (1.23 V vs ERH) y mayor que el potencial del cátodo para la generación de hidrógeno, que funciona como el electrodo contrario (0.00 V vs ERH). Las fuerzas electromotrices generadas por estas especies químicas ocurren dentro de la celda. El potencial del ánodo es mantenido a un potencial bajo debido al progreso de las reacciones de la celda, en otras

palabras, las reacciones de óxido reducción son promovidas de acuerdo con las fórmulas (3), (4) y (5). En el caso de un equipo de electrólisis que contiene una combinación de una pluralidad de celdas, estos tipos de reacciones de celda tienden a causar fuga de corriente a través de la tubería que conecta las celdas, y por ello las técnicas de prevención actuales son un tema que siempre debería considerarse. Una técnica tal es una medida contraria en la cual un flujo muy pequeño de corriente continúa durante las interrupciones, pero esta técnica requiere control especial de la fuente de potencia, y también da como resultado la continua generación de oxígeno e hidrógeno, y por ello el sistema de control consume tiempo. Con objeto de evitar intencionalmente un estado de corriente inversa, los tipos anteriores de reacciones de celda pueden ser evitados retirando el líquido inmediatamente después de una interrupción, pero en el caso en que las operaciones sean ejecutadas usando una fuente de potencia tal como energía renovable, que es propensa a grandes fluctuaciones de salida, éste no puede ser considerado un procedimiento adecuado.

En celdas a base de níquel, estos tipos de óxidos e hidróxidos son usados como materiales activos, pero en la electrólisis de agua alcalina, preferiblemente se suprime la actividad de estos tipos de materiales de níquel.

Convencionalmente, por lo menos un componente seleccionado de entre los metales del grupo del platino, óxidos de metales del grupo del platino, óxidos de metales válvula, óxidos del grupo de hierro y óxidos de metales del grupo de los lantánidos ha sido usado típicamente como la capa de catalizador del ánodo para la generación de oxígeno que es usado en electrólisis de agua alcalina. Otros catalizadores conocidos de ánodo incluyen aleaciones a base de níquel tales como Ni-Co y Ni-Fe, níquel con área superficial extendida, materiales cerámicos tales como espinela, Co_3O_4 y NiCo_2O_4 , óxidos conductores tales como perovskita, LaCoO_3 y LaNiO_3 , óxidos de metales nobles, y óxidos formados de un metal del grupo de los lantánidos y un metal noble (Documento 4 de no Patente).

En términos del ánodo para generación de oxígeno usado en electrólisis de agua alcalina, el níquel en sí mismo tiene un pequeño sobrevoltaje de oxígeno, y se usan en particular electrodos recubiertos con níquel que contiene azufre como el ánodo para electrólisis del agua.

Un ánodo que tiene una capa de óxido de níquel que contiene litio ya formado sobre la superficie de un sustrato de níquel, es un ánodo conocido para la generación de oxígeno para uso en electrólisis de agua alcalina, usando una solución acuosa alcalina de alta concentración (Documentos 1 y 2 de Patente). También se ha divulgado un ánodo que tiene una capa similar de óxido de níquel que contiene litio formada sobre el electrodo, no para el uso en electrólisis de agua alcalina, sino como un electrodo de níquel usado en una celda de combustible de hidrógeno y oxígeno que como el electrolito usa una solución acuosa alcalina (Documento 3 de Patente). Los Documentos 1 a 3 de Patente no mencionan el contenido de litio respecto al níquel o las condiciones de producción, y tampoco mencionan la estabilidad del electrodo bajo condiciones en las que la potencia eléctrica sufre severas fluctuaciones de salida.

El Documento 4 de Patente divulga un ánodo equipado con una capa de catalizador compuesta de un óxido de níquel que contiene litio, en la cual la relación molar entre litio y níquel (Li/Ni) está dentro de un intervalo de 0.005 a 0.15. Usando esta capa de catalizador, la estructura de cristal puede ser mantenida incluso durante uso de largo plazo, y también puede mantenerse excelente resistencia a la corrosión. Como un resultado, el ánodo puede ser usado en la electrólisis de agua alcalina que usa una fuente de potencia tal como energía renovable, que es propensa a grandes fluctuaciones de salida.

Lista de citación

Literatura de patente

Documento 1 de Patente: GB 864457

Documento 2 de Patente: US 2,928,783

Documento 3 de Patente: US 2,716,670

Documento 4 de Patente: JP 2015-086420

Documentos de no Patente

Documento 1 de no Patente 1: P.W.T. Lu, S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc., 125, 1416 (1978)

Documento 2 de no Patente 2: C.T. Bowen, Int. J. Hydrogen Energy, 9, 59 (1984)

Documento 3 de no Patente: Shigenori Mitsushima, Koichi Matsuzawa, Hydrogen Energy Systems, 36, 11 (2011)

Documento 4 de no Patente: J.P. Singh, N.K. Singh, R.N. Singh, Int. J. Hydrogen Energy, 24, 433 (1999)

Resumen de la invención

Problema técnico

La capa de catalizador compuesta de un óxido de níquel que contiene litio divulgada en el Documento 4 de Patente es formada por aplicación de una solución que contiene por lo menos el elemento litio, un sustrato conductor (en el cual por lo menos la superficie es formada de níquel o una aleación a base de níquel), y luego ejecución de un tratamiento con calor a 900 a 1,000 °C. Los ejemplos del material crudo del componente de litio incluyen nitrato de litio, carbonato de litio y cloruro de litio. Sin embargo, dado que el método descrito en el Documento 4 de Patente usa un tratamiento con calor a alta temperatura, surge un problema en que se forma un recubrimiento grueso de óxido sobre la superficie de la capa de catalizador, dando como resultado un incremento de la resistencia de la superficie y un deterioro del desempeño del catalizador. Además, se requiere un horno capaz de conducir el tratamiento de calor a alta temperatura, y surgen también otros problemas tales como un incremento en la energía requerida para el proceso de combustión, y un incremento en los costes de producción.

La presente invención tiene los objetivos del suministro de un electrodo para electrólisis que pueda ser usado en electrólisis de agua alcalina y exhiba resistencia superior a la fluctuación de salida, y un método que habilite la producción de este tipo de ánodo para electrólisis de agua alcalina, de una manera simple y de bajo coste.

Solución al problema

Los inventores de la presente invención descubrieron que mediante el uso de un precursor preparado por disolución en agua de nitrato de litio y un carboxilato de níquel, podrían reducirse dramáticamente las condiciones de temperatura del tratamiento con calor requeridas cuando se forma la capa de catalizador por un método de descomposición térmica, comparadas con las condiciones divulgadas en el Documento 4 de Patente.

En otras palabras, un aspecto de la presente invención es un método para la producción de un ánodo para electrólisis de agua alcalina, incluyendo el método un paso de disolución en agua de nitrato de litio y un carboxilato de níquel, para preparar una solución acuosa que contiene iones litio e iones níquel, un paso de aplicación de la solución acuosa a la superficie de un sustrato conductor que tiene por lo menos la superficie compuesta de níquel o una aleación a base de níquel, y un paso de sometimiento del sustrato conductor al cual se ha aplicado la solución acuosa, a un tratamiento térmico a una temperatura dentro de un intervalo de por lo menos 450 °C a no más de 600 °C, formándose de este modo sobre el sustrato conductor una capa de catalizador compuesta de un óxido de níquel que contiene litio.

En el aspecto anterior, el óxido de níquel que contiene litio es representado preferiblemente por una fórmula composicional $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ (en donde $0.02 \leq x \leq 0.5$).

Además, otro aspecto de la presente invención es un ánodo para electrólisis de agua alcalina que contiene un sustrato conductor en el cual la superficie está compuesta por lo menos de níquel o una aleación a base de níquel, y una capa de catalizador formada de un óxido de níquel que contiene litio, representada por una fórmula composicional $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ (en donde $0.02 \leq x \leq 0.5$) que se forma sobre el sustrato conductor, en donde el promedio de densidad de capa de la capa de catalizador es por lo menos 5.1 g/cm^3 pero no mayor que 6.67 g/cm^3 .

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la presente invención, mediante el uso de nitrato de litio y un carboxilato de níquel como materias primas para el precursor a la capa de catalizador, pueden formarse una capa de catalizador de óxido de níquel que contiene litio, a una temperatura de tratamiento con calor de por lo menos 450 °C pero no mayor que 600 °C, una temperatura mucho más baja que la que se ha requerido convencionalmente. Dado que la temperatura de tratamiento con calor es considerablemente más baja que las temperaturas convencionales, la producción del ánodo es más simple, y pueden disminuirse también los costes de producción, siendo las dos ventajosas. Además, mediante el uso de acetato de níquel como la materia prima de componente de níquel, puede formarse una capa más densa de catalizador, con una densidad más alta que la obtenible mediante métodos convencionales usando nitrato de níquel.

Además, dado que la temperatura de tratamiento con calor es baja, el ánodo producido usando el método de la presente invención ha disminuido la resistencia a la oxidación de la superficie. Además, no se pierde la actividad catalítica incluso después de la ejecución de pruebas aceleradas de vida. De acuerdo con ello, incluso cuando el ánodo es usado en un aparato de electrólisis de agua alcalina que utiliza una fuente de potencia tal como energía renovable, que es propensa a grandes fluctuaciones de salida, puede mantenerse la actividad catalítica superior por largos periodos, y puede obtenerse un ánodo de excelente durabilidad.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es un diagrama esquemático que ilustra una realización de un ánodo para electrólisis de agua alcalina.

La FIG. 2 ilustra los patrones de difracción de rayos X de las capas de catalizador en el Ejemplo 1 y Ejemplo 1 Comparativo.

La FIG. 3(a) ilustra imágenes SEM de secciones transversales de electrodo en el Ejemplo 1.

La FIG. 3(b) ilustra imágenes SEM de secciones transversales de electrodo en el Ejemplo 1 Comparativo.

La FIG. 4 es una gráfica que ilustra el cambio de voltaje durante una prueba acelerada de vida en el Ejemplo 1 y Ejemplo 1 Comparativo.

5 La FIG. 5 es una gráfica que ilustra el cambio en densidad de corriente durante una prueba acelerada de vida en el Ejemplo 1 y Ejemplo 1 Comparativo.

La FIG. 6 es una gráfica que ilustra el cambio en densidad de corriente durante una prueba acelerada de vida en el Ejemplo 2 y Ejemplo 2 Comparativo.

La FIG. 7 es una imagen SEM de una sección transversal de electrodo en el Ejemplo 3.

La FIG. 8 es una imagen SEM de una sección transversal de electrodo en el Ejemplo 4.

10 La FIG. 9 es una imagen SEM de una sección transversal de electrodo en el Ejemplo 5.

La FIG. 10 es una imagen SEM de una sección transversal de electrodo en el Ejemplo 6.

La FIG. 11 es una imagen SEM de una sección transversal de electrodo en el Ejemplo 7.

La FIG. 12 es una imagen SEM de una sección transversal de electrodo en el Ejemplo 8.

La FIG. 13 es una imagen SEM de una sección transversal de electrodo en el Ejemplo 3 Comparativo.

15 La FIG. 14 es una imagen SEM de una sección transversal de electrodo en el Ejemplo 4 Comparativo.

La FIG. 15 es una imagen SEM de una sección transversal de electrodo en el Ejemplo 5 Comparativo.

La FIG. 16 es una imagen SEM de una sección transversal de electrodo en el Ejemplo 6 Comparativo.

La FIG. 17 es una imagen SEM de una sección transversal de electrodo en el Ejemplo 7 Comparativo.

La FIG. 18 es una imagen SEM de una sección transversal de electrodo en el Ejemplo 8 Comparativo.

20 Descripción de realizaciones

Las realizaciones de la presente invención son descritas abajo junto con los dibujos.

La FIG. 1 es un dibujo esquemático que ilustra una realización del ánodo para electrólisis de agua alcalina de la presente invención. El ánodo 1 incluye un sustrato 2 de ánodo, y una capa 3 de catalizador formada sobre la superficie del sustrato 2 de ánodo.

25 (Sustrato de ánodo)

El sustrato 2 de ánodo es un sustrato conductor en el cual la superficie está compuesta por lo menos de níquel o una aleación a base de níquel. El sustrato 2 de ánodo puede ser producido completamente de níquel o una aleación a base de níquel. Alternativamente, el sustrato 2 de ánodo puede ser producido mediante el uso de deposición o similar, para formar un recubrimiento de níquel o una aleación de níquel sobre la superficie de un material metálico tal como hierro, acero inoxidable, aluminio o titanio.

El espesor del sustrato 2 de ánodo es de 0.05 a 5 mm. El sustrato 2 de ánodo exhibe preferiblemente una forma que tiene aberturas para habilitar la remoción de las burbujas de oxígeno que se generan. Por ejemplo, puede usarse una malla expandida o malla porosa expandida. La relación de área abierta del sustrato 2 de ánodo es preferiblemente de 10 a 95%.

35 Típicamente, se ejecuta un tratamiento de erosión química para retirar de la superficie de sustrato las partículas contaminantes, tales como metales o materia orgánica. La cantidad del sustrato consumido mediante el tratamiento de erosión es preferiblemente aproximadamente 30 a 400 g/m². Además, con objeto de mejorar la adhesión a la capa 3 de catalizador, la superficie del sustrato 2 de ánodo es sometida preferiblemente a un tratamiento que confiere rugosidad a la superficie. Los ejemplos del método usado para el tratamiento que confiere rugosidad a la superficie incluyen un tratamiento de explosión, en el cual un polvo explota sobre la superficie, un tratamiento de erosión que usa un ácido que puede disolver el sustrato, o un tratamiento de atomización de plasma.

(Capa de catalizador)

45 La capa 3 de catalizador está formada de un óxido de níquel que contiene litio. Específicamente, el óxido de níquel que contiene litio es representado preferiblemente por una fórmula composicional $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ (en donde $0.02 \leq x \leq 0.5$). Si x es menor que 0.02, entonces no puede lograrse conductividad satisfactoria. En contraste, si x excede 0.5, entonces la fortaleza física y estabilidad química tienden a deteriorarse. Mediante el uso de la composición anterior,

puede lograrse suficiente conductividad para la electrólisis, y pueden asegurarse excelente fortaleza física y estabilidad química, incluso cuando el ánodo es usado por largos periodos.

La capa 3 de catalizador es formada mediante un método de descomposición térmica.

Primero, se produce un precursor de la capa de catalizador. El precursor es una solución acuosa que contiene iones litio e iones níquel. La materia prima de componente de litio es nitrato de litio (LiNO_3), y la materia prima del componente de níquel es un carboxilato de níquel. Los ejemplos del carboxilato de níquel incluyen formiato de níquel ($\text{Ni}(\text{HCOO})_2$) y acetato de níquel ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). De estos, se prefiere el uso de acetato de níquel ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). El nitrato de litio y el carboxilato de níquel son disueltos en agua de modo que la relación molar entre litio y níquel en la solución acuosa está dentro de un intervalo de $\text{Li:Ni} = 0.02:1.98$ a $0.5:1.5$. Si se da consideración al grado de solubilidad y la estabilidad al almacenamiento, entonces la concentración del carboxilato de níquel es preferiblemente de por lo menos 0.1 mol/l pero no mayor que 1 mol/l , y es más preferiblemente de 0.1 a 0.6 mol/l .

La solución acuosa que contiene los iones litio e iones níquel es aplicada a la superficie del sustrato 2 de ánodo. Para el método de aplicación pueden usarse métodos convencionales, incluyendo aplicación mediante cepillo, rodillo, hilado o atomización electrostática. A continuación de la aplicación, se seca el sustrato 2 de ánodo. Preferiblemente la temperatura de secado es ajustada de modo que se evite la evaporación repentina del solvente (por ejemplo, aproximadamente 60 a 80°C).

Después del secado, el sustrato 2 de ánodo es sometido a un tratamiento con calor. La temperatura de tratamiento con calor es típicamente de por lo menos 450°C pero no mayor que 600°C , y es preferiblemente por lo menos 450°C pero no mayor que 550°C . La temperatura de descomposición de nitrato de litio es de aproximadamente 430°C , y la temperatura de descomposición de acetato de níquel es aproximadamente 373°C . Asegurando que la temperatura de tratamiento con calor es por lo menos 450°C , puede lograrse una descomposición confiable de los componentes. Por otro lado, si la temperatura de tratamiento con calor excede 600°C , entonces la oxidación del sustrato puede ocurrir de manera excesiva, conduciendo a un incremento en la resistencia del electrodo y un incremento en la pérdida de voltaje. El tiempo de tratamiento con calor puede ser ajustado apropiadamente con la debida consideración de la rata de reacción, la productividad y la resistencia a la oxidación de la superficie de la capa de catalizador.

Ejecutando la aplicación de la solución acuosa una pluralidad de veces, puede formarse la capa 3 de catalizador con el espesor deseado. En este caso, la aplicación de la solución acuosa y luego el secado pueden ser repetidos para cada una de las capas, siendo la totalidad de la estructura sometida a tratamiento con calor a la temperatura descrita anteriormente, después de la formación de la capa más superior. Alternativamente, la aplicación de la solución acuosa y tratamiento con calor a la temperatura anterior (pretratamiento) pueden ser repetidos para cada una de las capas, siendo la totalidad de la estructura sometida a tratamiento con calor a la temperatura descrita anteriormente, luego de completarse el tratamiento con calor de la capa más superior. El pretratamiento y el tratamiento con calor de la totalidad de la estructura pueden ser ejecutados a la misma temperatura, o a temperaturas diferentes. Además, el tiempo de pretratamiento es preferiblemente menor que el tiempo del tratamiento con calor, para la totalidad de la estructura.

Mediante la ejecución del tratamiento con calor descrito anteriormente, se forma la capa 3 de catalizador compuesta de un óxido de níquel que contiene litio. Dado que el tratamiento con calor es ejecutado a una temperatura comparativamente baja, se suprime la reacción entre el níquel del sustrato 2 de ánodo y los componentes de la capa de catalizador. En otras palabras, la composición de la capa 3 de catalizador es sustancialmente la misma que la relación molar entre litio y níquel en la solución acuosa usada como precursor.

El ánodo para la electrólisis de agua alcalina de la presente invención, que puede ser producido usando el método de producción descrito anteriormente, contiene una capa densa de catalizador que tiene una densidad elevada. En otras palabras, el ánodo para electrólisis de agua alcalina de la presente invención contiene el sustrato conductor descrito anteriormente, y la capa de catalizador formada de un óxido de níquel que contiene litio, representada por una fórmula composicional $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ (en donde $0.02 \leq x \leq 0.5$) que se forma sobre este sustrato conductor. el promedio de densidad de capa de la capa de catalizador es por lo menos 5.1 g/cm^3 pero no mayor que 6.67 g/cm^3 , es preferiblemente por lo menos 5.1 g/cm^3 pero no mayor que 6.0 g/cm^3 , y es más preferiblemente por lo menos 5.5 g/cm^3 pero no mayor que 6.0 g/cm^3 . Además, la capa de catalizador es muy densa, con sólo una pequeña proporción de poros formados dentro del interior de la capa. Específicamente, la porosidad de la capa de catalizador (el valor que representa la relación del área superficial de los poros (vacíos) respecto a la totalidad de la capa de catalizador) es preferiblemente no mayor que 0.29 , y más preferiblemente 0.18 o menos. La porosidad de la capa de catalizador puede ser calculada mediante análisis de imagen de una fotografía de sección transversal (imagen SEM) de la capa de catalizador, usando el software de procesamiento de imágenes suministrado con un microscopio digital CCD disponible comercialmente, usado para el análisis de imagen (por ejemplo, un MSX-500Di manufacturado por Moritex Corporation).

El promedio de densidad de capa (la densidad D aparente) de la capa de catalizador formada sobre el sustrato conductor puede ser medido y calculado usando el procedimiento descrito abajo. Primero, se somete a análisis de imagen una fotografía de sección transversal (imagen SEM) de la capa de catalizador, y se calcula la porosidad de

la capa de catalizador. La verdadera densidad del óxido de níquel que contiene litio (LiNiO) es 6.67 g/cm^3 . De acuerdo con ello, el promedio de densidad de capa (densidad D aparente) puede ser calculado a partir de la fórmula (1).

$$\text{Promedio de densidad de capa (g/cm}^3\text{)} = 6.67 \times (1 - \text{porosidad}) \quad (1)$$

- 5 En una capa de catalizador formada por el método de descomposición térmica usando nitrato de níquel como la materia prima del componente de níquel, tienden a formarse números comparativamente grandes de poros, y la formación de una capa densa de catalizador con elevada densidad es problemática. En contraste, cuando el acetato de níquel (un carboxilato de níquel) es usado como la materia prima de componente de níquel, la capa de catalizador formada es más densa, con una densidad más elevada, incluso cuando la combustión es ejecutada a baja temperatura.

Abajo se describen los materiales estructurales aparte del ánodo en una celda electrolítica de agua alcalina.

- 15 Para el cátodo, es necesario seleccionar un material de sustrato que pueda resistir la electrólisis de agua alcalina, y un catalizador con un pequeño sobrepotencial de cátodo. Los ejemplos de materiales que pueden ser usados como el sustrato de cátodo incluyen níquel simple, o un sustrato de níquel que ha sido recubierto con un cátodo activo. De una manera similar al ánodo, como el sustrato puede usarse una malla expandida o una malla expandida porosa.

- 20 Los electrodos de níquel poroso y sistemas de Ni-Mo que tienen un área superficial grande han sido estudiados ampliamente como materiales de cátodo. Adicionalmente, los sistemas de níquel de Raney tales como Ni-Al, Ni-Zn y Ni-Co-Zn, sistemas de sulfuro tales como Ni-S, y sistemas de aleación para almacenamiento de hidrógeno tales como Ti₂Ni están siendo investigados también. Son importantes las propiedades tales como un bajo sobrevoltaje de hidrógeno, estabilidad superior al cortocircuito y elevada resistencia al envenenamiento, y los ejemplos de otros catalizadores preferidos incluyen metales tales como platino, vanadio, rutenio e iridio, y óxidos de aquellos metales.

- 25 Los ejemplos de materiales que han sido propuestos para el diafragma electrolítico incluyen asbestos, telas no tejidas, membranas de intercambio iónico, membranas de polímero porosas, y membranas compuestas de un material inorgánico y un polímero orgánico. Por ejemplo, puede usarse un diafragma permeable a los iones, formado mediante la incorporación de una tela de fibra orgánica, en una mezcla de un material inorgánico hidrofílico tal como un compuesto de fosfato de calcio o fluoruro de calcio y un material aglutinante orgánico seleccionado de entre polisulfona, polipropileno y fluoruro de polivinilideno. Además, puede usarse también un diafragma permeable a los iones que contiene una tela de fibra orgánica estirada en una mezcla que forma película, compuesta de un material hidrofílico inorgánico en partículas, seleccionado de entre óxidos e hidróxidos de antimonio y zirconio, y un aglutinante orgánico seleccionado de entre polímeros de fluorocarbono, polisulfona, polipropileno, cloruro de polivinilo y polivinil butiral.

- 30 En la electrólisis de agua alcalina en la presente invención, como electrolito se usa un agua alcalina de elevada concentración. El electrolito es preferiblemente un álcali cáustico tal como potasa cáustica o soda cáustica, y la concentración del electrolito es preferiblemente de 1.5 a 40 % en masa. En términos de supresión del consumo de potencia, se prefiere particularmente una concentración de 15 a 40 % en masa, que representa la región en la cual la conductividad eléctrica es grande. Sin embargo, si también se da consideración a los costes asociados con la electrólisis, y la corrosividad, viscosidad y facilidad de uso del electrolito entonces incluso es más deseable una concentración de 20 a 30 % en masa.

Ejemplos

- 40 Abajo se describen los ejemplos de la presente invención, pero la presente invención no está limitada a estos ejemplos.

<Ejemplo 1>

- 45 Se añadieron a agua pura, nitrato de litio (manufacturado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., pureza: 99%) y tetrahidrato de acetato de níquel ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, manufacturado por Junsei Chemical Co., Ltd., pureza: 98.0%), y se disolvieron para formar un precursor. Se ajustó la relación molar entre litio y níquel en la solución acuosa a Li:Ni = 0.1:1.9. Se ajustó la concentración de acetato de níquel en la solución acuosa a 0.3 mol/l.

- 50 Para el sustrato de ánodo, se usó una placa de níquel (área superficial: 1.0 cm^2) que había sido sometida a un tratamiento de erosión química mediante inmersión durante 6 minutos en una solución de 17.5% en masa de ácido clorhídrico, a una temperatura cercana al punto de ebullición. La solución acuosa descrita anteriormente fue aplicada al sustrato de ánodo usando un cepillo, y luego se secó bajo condiciones de 80 °C durante 15 minutos. A continuación se ejecutó un tratamiento con calor (pretratamiento) a atmósfera abierta, bajo condiciones de 550 °C durante 15 minutos. Después de repetir 40 a 50 veces el proceso desde la aplicación del pretratamiento, se ejecutó un tratamiento con calor bajo atmósfera abierta bajo condiciones de 550 °C durante una hora, obteniendo así una capa de catalizador. El espesor de la capa de catalizador en el Ejemplo 1 fue de 15 µm.

<Ejemplo 1 Comparativo>

Se añadieron a agua pura, nitrato de litio (el mismo del Ejemplo 1) y hexahidrato de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, manufacturado por Junsei Chemical Co., Ltd., pureza: 98.0%), y se disolvieron para formar un precursor. Se ajustó a relación molar entre litio y níquel en la solución acuosa a la misma relación del Ejemplo 1. Se ajustó la concentración de nitrato de níquel en la solución acuosa a 1.0 mol/l.

- 5 Usando el mismo sustrato de ánodo del Ejemplo 1, se ejecutaron la aplicación, secado y tratamiento con calor de la misma manera que en el Ejemplo 1 para obtener una capa de catalizador. El espesor de la capa de catalizador en el Ejemplo 1 Comparativo fue de 23 μm .

- 10 Se ejecutaron análisis de difracción de rayos X para las capas de catalizador del Ejemplo 1 y Ejemplo 1 Comparativo. Se calculó la cantidad de Li que dopaba cada catalizador, a partir del patrón de difracción de rayos X. Los resultados fueron 0.12 para el Ejemplo 1 y 0.11 para el Ejemplo 1 Comparativo. Estos valores fueron equivalentes al contenido de Li en las respectivas soluciones acuosas.

La FIG. 2 muestra los patrones de difracción de rayos X para el Ejemplo 1 y Ejemplo 1 Comparativo. La FIG. 3 muestra imágenes SEM de secciones transversales de electrodo para (a) Ejemplo 1 y (b) Ejemplo 1 Comparativo.

- 15 Como se ilustra en la FIG. 2, aparecieron picos en las mismas posiciones en el Ejemplo 1 y Ejemplo 1 Comparativo. Esto indica que el Ejemplo 1 y Ejemplo 1 Comparativo tienen similares estructuras de cristal. Sin embargo, como se ilustra en la FIG. 3(a), la capa de óxido (capa de catalizador) del Ejemplo 1 fue más delgada que la capa de catalizador del Ejemplo 1 Comparativo.

- 20 Como se ilustra en la FIG. 3, es evidente que la capa de catalizador del (a) Ejemplo 1 era un óxido denso, mientras la capa de catalizador del (b) Ejemplo 1 Comparativo era un óxido poroso. Como resultado, se piensa que en el Ejemplo 1 Comparativo, es posible que el desgaste del electrodo durante la prueba de durabilidad cause penetración del electrolito dentro del sustrato, conduciendo a corrosión del sustrato.

Se ejecutaron pruebas aceleradas de vida en el Ejemplo 1, Ejemplo 1 Comparativo y una placa de níquel (sin capa de catalizador).

- 25 Primero, antes de la prueba acelerada de vida, cada muestra fue sometida a una SSV (voltametría de barrido lento) bajo las siguientes condiciones. Con base en los resultados de la SSV, para cada muestra se calcularon el voltaje y la densidad de corriente durante la generación de oxígeno.

Electrolito: 25% en masa de KOH en la solución acuosa, temperatura: $30\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$

Intervalo de potencial: 0.5 V a 1.8 V

Rata de barrido: 5 mV/seg

- 30 Electrodo contador: bobina de Ni

Electrodo de referencia: electrodo reversible de hidrógeno (ERH)

Atmósfera de medición: atmósfera de nitrógeno

Número de ciclos: 5

- 35 A continuación, se ejecutó voltametría cíclica (CV) en el mismo electrolito bajo las siguientes condiciones. Se ejecutó una SSV bajo las condiciones anteriores, después de completarse cada ciclo.

Intervalo de potencial: 0.5 V a 1.8 V

Rata de barrido: 1 V/seg

Número de ciclos: 0, 1,000, 3,000, 5,000, 10,000, 15,000, 20,000 ciclos

- 40 La FIG. 4 es una gráfica que ilustra el cambio de voltaje para cada muestra, como un resultado de la prueba acelerada de vida. La FIG. 4 ilustra el voltaje a 10 mA. La FIG. 5 es una gráfica que ilustra el cambio de la densidad de corriente para cada muestra, como un resultado de la prueba acelerada de vida. La FIG. 5 ilustra la densidad de corriente a un voltaje de 1.6 V.

- 45 En el caso de la placa de níquel, comparada con el Ejemplo 1 y Ejemplo 1 Comparativo, el voltaje antes de la prueba acelerada de vida tendió a ser más bajo, y la densidad de corriente tendió a ser más alta. Sin embargo, a medida que se incrementó el número de ciclos, se observó una tendencia al incremento del voltaje y a la disminución de la densidad de corriente. Esto indica que una vez se excede un cierto número de ciclos, el desempeño del electrodo comienza a deteriorarse.

En el Ejemplo 1, una vez se inició la prueba acelerada de vida, el voltaje descendió y se incrementó la densidad de corriente. Una vez se excedieron los 1,000 ciclos, el voltaje y la densidad de corriente en el Ejemplo 1 se tornaron constantes.

- 5 El Ejemplo 1 Comparativo exhibió sustancialmente los mismos voltaje y densidad de corriente que el Ejemplo 1 antes de la prueba acelerada de vida, pero a medida que el número de ciclos aumentaba, se observó una tendencia al incremento gradual del voltaje y la disminución gradual de la densidad de corriente.

Estos resultados indicaron que en el caso del Ejemplo 1, la prueba acelerada de vida causó una mejora en las propiedades electroquímicas, y que pudo mantenerse el desempeño por un largo periodo de tiempo.

<Ejemplo 2>

- 10 Usando un proceso similar al Ejemplo 1, se formó una capa de catalizador sobre una placa de níquel (área superficial: 1.0 cm^2), produciendo así un ánodo del Ejemplo 2.

<Ejemplo 2 comparativo>

- 15 Se produjo un ánodo del Ejemplo 2 comparativo usando el método divulgado en el Documento 4 de Patente. En otras palabras, se sumergió la misma placa de níquel del Ejemplo 1 durante una hora en una solución acuosa de hidróxido de litio al 5% en masa (materia prima del componente de litio: monohidrato de hidróxido de litio ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$), manufacturado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., pureza: 98.0 a 102.0%). A continuación, se ejecutó un tratamiento con calor en atmósfera abierta bajo condiciones de $1,000^\circ\text{C}$ durante una hora. Los resultados de análisis de difracción de rayos X revelaron que la composición de la capa de catalizador del Ejemplo 2 comparativo era $\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{1.86}\text{O}_2$.

- 20 Se sometieron el Ejemplo 2 y Ejemplo 2 comparativo a la misma prueba acelerada de vida (SSV y CV) descrita anteriormente. La FIG. 6 es una gráfica que ilustra el cambio de densidad de corriente en el Ejemplo 2 y Ejemplo 2 comparativo como un resultado de las pruebas aceleradas de vida. La FIG. 6 ilustra la densidad de corriente a un voltaje de 1.7 V.

- 25 En el Ejemplo 2, se observó una tendencia similar a la FIG. 5, aunque el voltaje era diferente, y el catalizador fue activado a medida que el número de ciclos aumentaba. En contraste, en el Ejemplo 2 comparativo, el desempeño del catalizador se deterioró a medida que el número de ciclos aumentaba.

- Además, los promedios de densidad de capa de las capas de catalizador del Ejemplos 1 y 2, calculados ejecutando análisis de imagen de imágenes SEM de las secciones transversales de electrodo, fueron de 5.5 a 5.9 g/cm^3 . En contraste, los promedios de densidad de capa de las capas de catalizador de los Ejemplos 1 y 2 comparativos, calculados mediante realización de análisis de imagen de imágenes SEM de las secciones transversales de electrodo, fueron menores de 5.1 g/cm^3 .
- 30

<Ejemplo 3>

- 35 Se añadieron a agua pura, nitrato de litio (manufacturado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., pureza: 99%) y tetrahidrato de acetato de níquel ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, manufacturado por Junsei Chemical Co., Ltd., pureza: 98.0%), y se disolvieron para formar un precursor. Se ajustó a relación molar entre litio y níquel en la solución acuosa a $\text{Li}:\text{Ni} = 0.1:1.9$. Se ajustó la concentración de acetato de níquel en la solución acuosa a 0.56 mol/l .

- 40 Para el sustrato de ánodo, se usó una malla expandida de níquel ($10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$, $\text{LW} \times 3.7\text{SW} \times 0.9\text{ST} \times 0.8\text{T}$), que había sido sometida a un tratamiento de erosión química mediante inmersión durante 6 minutos en una solución de ácido clorhídrico al 17.5% en masa, a una temperatura cercana al punto de ebullición. La solución acuosa descrita anteriormente fue aplicada al sustrato de ánodo usando un cepillo, y luego fue secada bajo condiciones de 60°C durante 10 minutos. A continuación, se ejecutó un tratamiento con calor a atmósfera abierta bajo condiciones de 500°C durante 15 minutos. Se repitió 20 veces el proceso, desde la aplicación hasta el tratamiento con calor, para obtener una capa de catalizador. El espesor de la capa de catalizador en el Ejemplo 3 fue de $3.8 \mu\text{m}$. En la FIG. 7 se muestra una imagen SEM de una sección transversal del electrodo del Ejemplo 3.

- 45 <Ejemplos 4 a 8, Ejemplos 3 a 8 comparativos >

- Con la excepción del uso de las condiciones mostradas en la Tabla 1, se formaron capas de catalizador de la misma manera que en el Ejemplo 3 descrito anteriormente, obteniendo así electrodos de los Ejemplos 4 a 8 y Ejemplos 3 a 8 comparativos. En la Tabla 2 se muestran las propiedades de cada una de las capas (óxidos) de catalizador de electrodo obtenidas. Los ejemplos representativos de los valores de promedio de densidad de capa para las capas de catalizador de los Ejemplos comparativos son mostrados sólo para los Ejemplos 3 y 4 comparativos. Además, en las FIGS. 8 a 18 se muestran las imágenes SEM de una sección transversal de cada uno de los electrodos obtenidos. Los promedios de densidad de capa de las capas de catalizador fueron calculados usando el software de procesamiento de imágenes, suministrado con un dispositivo MSX-500Di manufacturado por Moritex Corporation,
- 50

haciendo transformación binaria de las imágenes SEM de las FIGS. 7 a 14, y luego determinando el valor de [porosidad = área superficial de poro/ área superficial total] del recuento de píxeles.

[Tabla 1]

	Solución acuosa				Tratamiento con calor		
	Materia prima de componente de Ni	Materia prima de componente de Li	Relación molar de Li y Ni (Li:Ni)	Concentración de acetato de níquel (nitrato de níquel) (mol/l)	Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)	Número de repeticiones de tratamiento de aplicación de calor
Ejemplo 3	Tetrahidrato de acetato de níquel		0.1:1.9	0.56	500		20
Ejemplo 4					600		
Ejemplo 5			0.3:1.7		500		
Ejemplo 6					600		
Ejemplo 7			0.5:1.5		500		
Ejemplo 8					600		
Ejemplo 3 Comparativo	Hexahidrato de nitrato de níquel	Nitrato de litio	0.1:1.9	2	500	15	8
Ejemplo 4 Comparativo					600		
Ejemplo 5 Comparativo			0.3:1.7		500		
Ejemplo 6 Comparativo					600		
Ejemplo 7 Comparativo			0.5:1.5		500		
Ejemplo 8 Comparativo					600		

[Tabla 2]

	Capa de catalizador (óxido)			Imagen SEM
	Composición	Espesor (μm)	Promedio de densidad de capa (g/cm ³)	
Ejemplo 3	Li _{0.1} Ni _{1.9} O ₂	3.8	5.6	FIG. 7
Ejemplo 4		6.5	5.5	FIG. 8
Ejemplo 5	Li _{0.3} Ni _{1.7} O ₂	6.7	5.8	FIG. 9
Ejemplo 6		6.5	5.8	FIG. 10
Ejemplo 7	Li _{0.5} Ni _{1.5} O ₂	8.3	5.9	FIG. 11
Ejemplo 8		5.1	5.8	FIG. 12
Ejemplo Comparativo 3	Li _{0.1} Ni _{1.9} O ₂	5.1	5.0	FIG. 13
Ejemplo Comparativo 4		7.7	3.6	FIG. 14
Ejemplo Comparativo 5	Li _{0.3} Ni _{1.7} O ₂	5.0	-	FIG. 15
Ejemplo Comparativo 6		5.1	-	FIG. 16

		Capa de catalizador (óxido)			Imagen SEM
		Composición	Espesor (µm)	Promedio de densidad de capa (g/cm ³)	
Ejemplo Comparativo	7	Li _{0.5} Ni _{1.5} O ₂	5.1	-	FIG. 17
Ejemplo Comparativo	8		6.1	-	FIG. 18

Como se muestra en las FIGS. 13 a 18, es evidente que en los Ejemplos 3 a 8 comparativos, que usaron nitrato de níquel como la materia prima de componente de níquel, se formaron capas dispersas de catalizador que contenían muchos poros. En contraste, como se muestra en las FIGS. 7 a 12, es evidente que en los Ejemplos 3 a 8, que usaron acetato de níquel como la materia prima de componente de níquel, se formaron capas densas de catalizador que tenían pocos poros y elevada densidad, incluso cuando se alteraron la composición (la relación molar entre Li y Ni) y la temperatura del tratamiento con calor.

Los resultados anteriores indicaron que mediante la preparación de una solución acuosa de un precursor de capa de catalizador, usando nitrato de litio y acetato de níquel, pudo disminuirse la temperatura del tratamiento con calor usado para la formación de capa de catalizador compuesta de un óxido de níquel que contiene litio. Además, también es evidente que el ánodo producido usando el método de la presente invención exhibe desempeño mejorado de catalizador en las etapas iniciales de prueba acelerada de vida, y es capaz de mantener el desempeño superior de catalizador por largos periodos. De acuerdo con ello, incluso cuando se usa en un aparato para electrólisis de agua alcalina que usa una fuente de potencia tal como energía renovable, que es propensa a grandes fluctuaciones de salida, puede mantenerse el desempeño superior de catalizador durante un largo periodo, y puede decirse que el ánodo exhibe excelente durabilidad.

Listado de signos de referencia

1: Ánodo

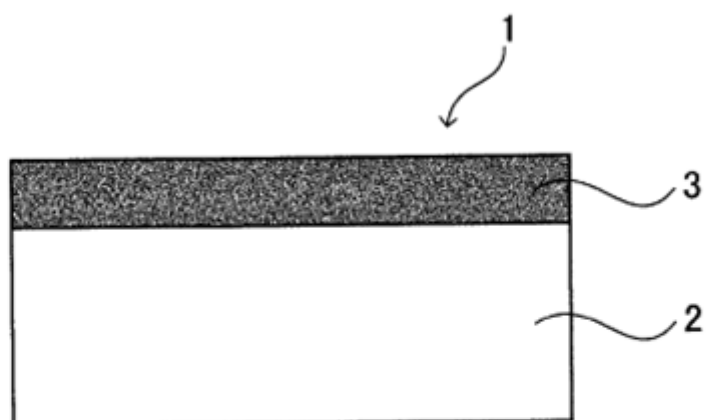
2: Sustrato de ánodo

3: Capa de catalizador

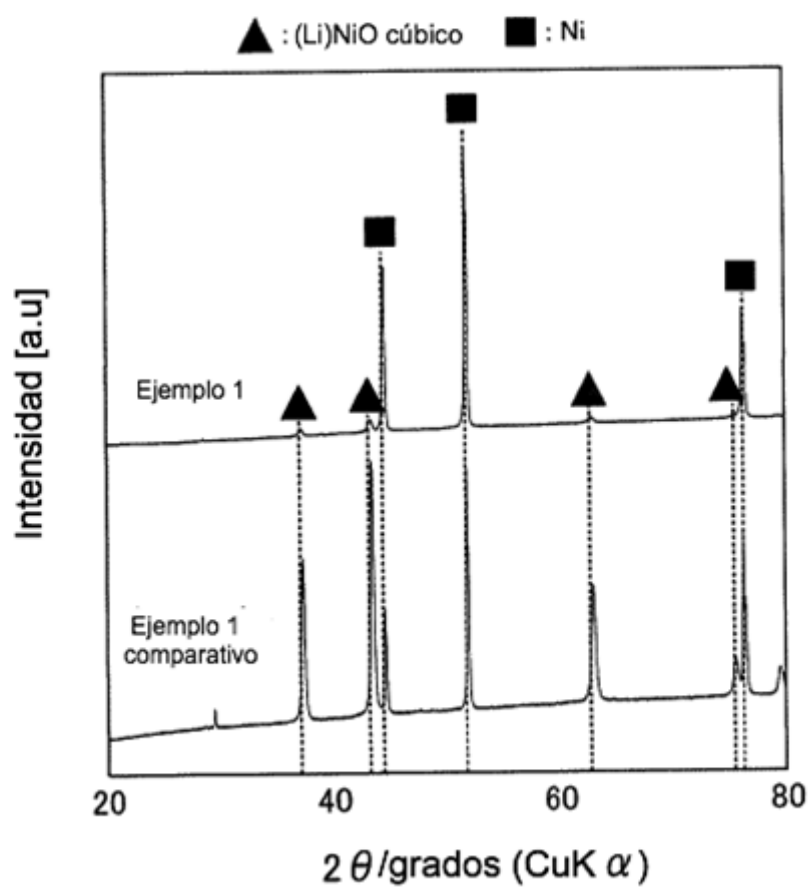
REIVINDICACIONES

1. Un método para la producción de un ánodo para electrólisis de agua alcalina, comprendiendo el método:
un paso de disolución en agua de nitrato de litio y un carboxilato de níquel, para preparar una solución acuosa que contiene iones litio e iones níquel,
- 5 un paso de aplicación de la solución acuosa a una superficie de un sustrato conductor, que tiene por lo menos una superficie compuesta de níquel o una aleación a base de níquel, y
un paso de sometimiento del sustrato conductor, al cual se ha aplicado la solución acuosa, a un tratamiento con calor a una temperatura dentro de un intervalo de por lo menos 450 °C a no más de 600 °C, formando de este modo una capa de catalizador que comprende un óxido de níquel que contiene litio sobre el sustrato conductor.
- 10 2. El método para la producción de un ánodo para electrólisis de agua alcalina de acuerdo con la Reivindicación 1, en donde el óxido de níquel que contiene litio es representado por una fórmula composicional $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ (en donde $0.02 \leq x \leq 0.5$).
3. Un ánodo para electrólisis de agua alcalina, que comprende:
un sustrato conductor que tiene por lo menos una superficie compuesta de níquel o una aleación a base de níquel, y
- 15 una capa de catalizador que comprende un óxido de níquel que contiene litio, representado por una fórmula composicional $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ (en donde $0.02 \leq x \leq 0.5$) que se forma sobre el sustrato conductor, en donde
un promedio de densidad de capa de la capa de catalizador es por lo menos 5.1 g/cm³ pero no mayor que 6.67 g/cm³.

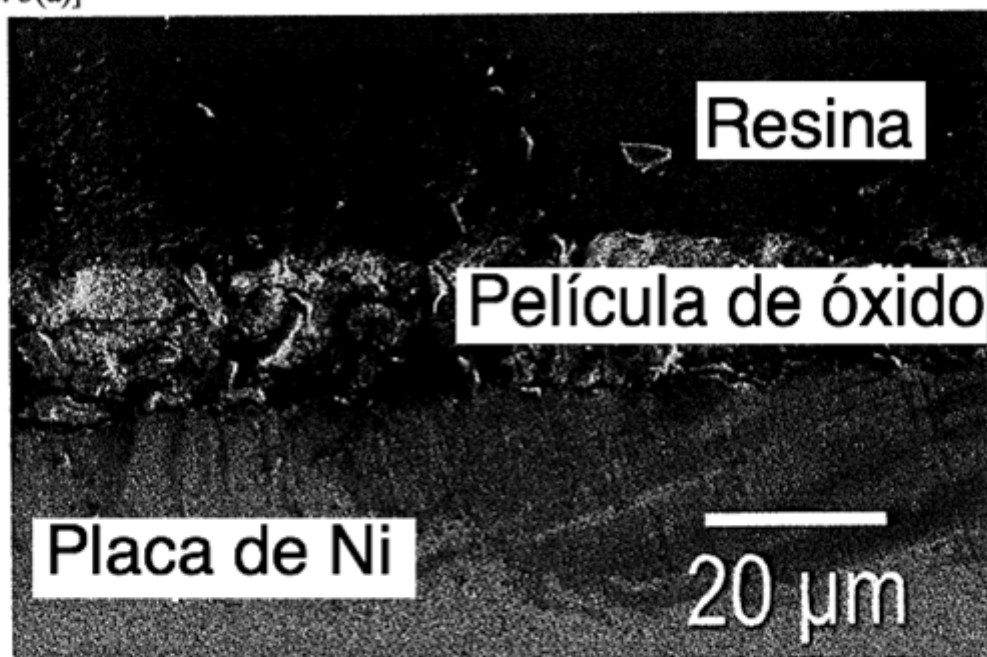
[FIG. 1]



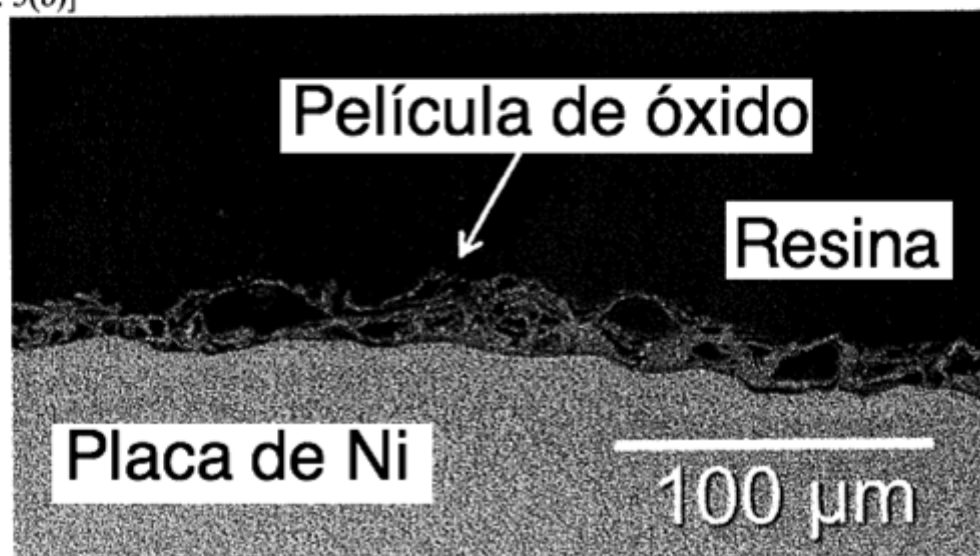
[FIG. 2]



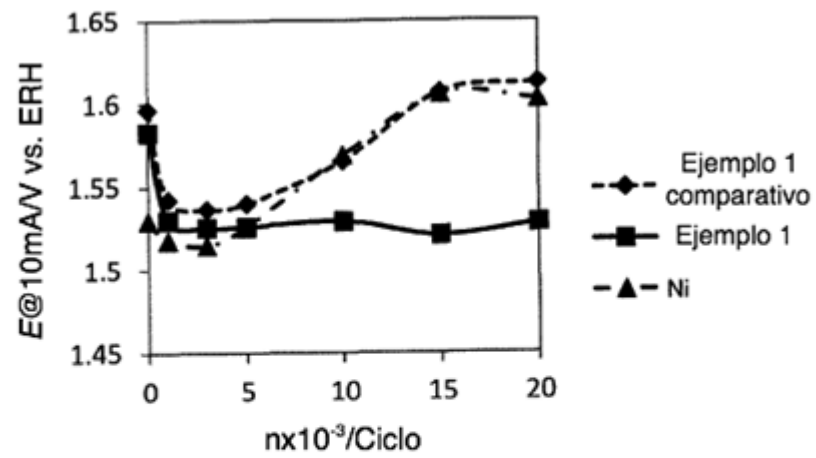
[FIG. 3(a)]



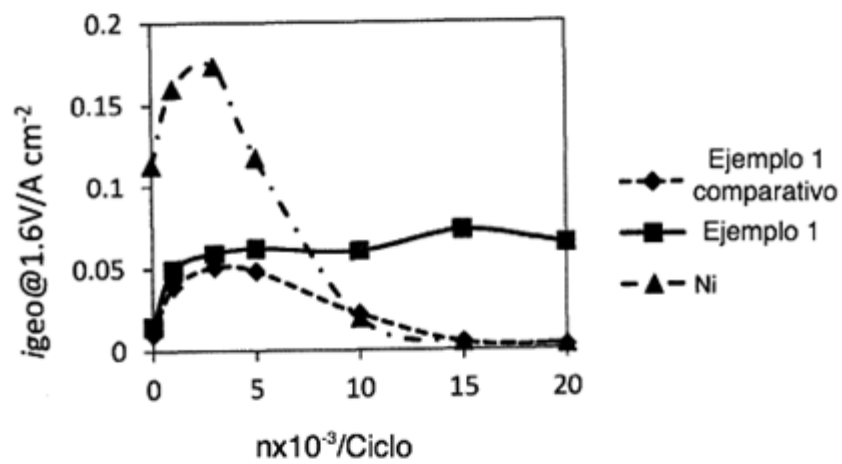
[FIG. 3(b)]



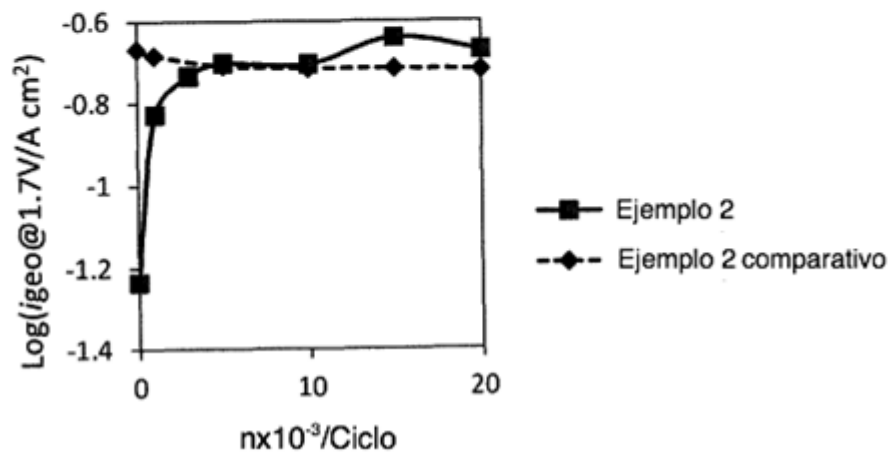
[FIG. 4]



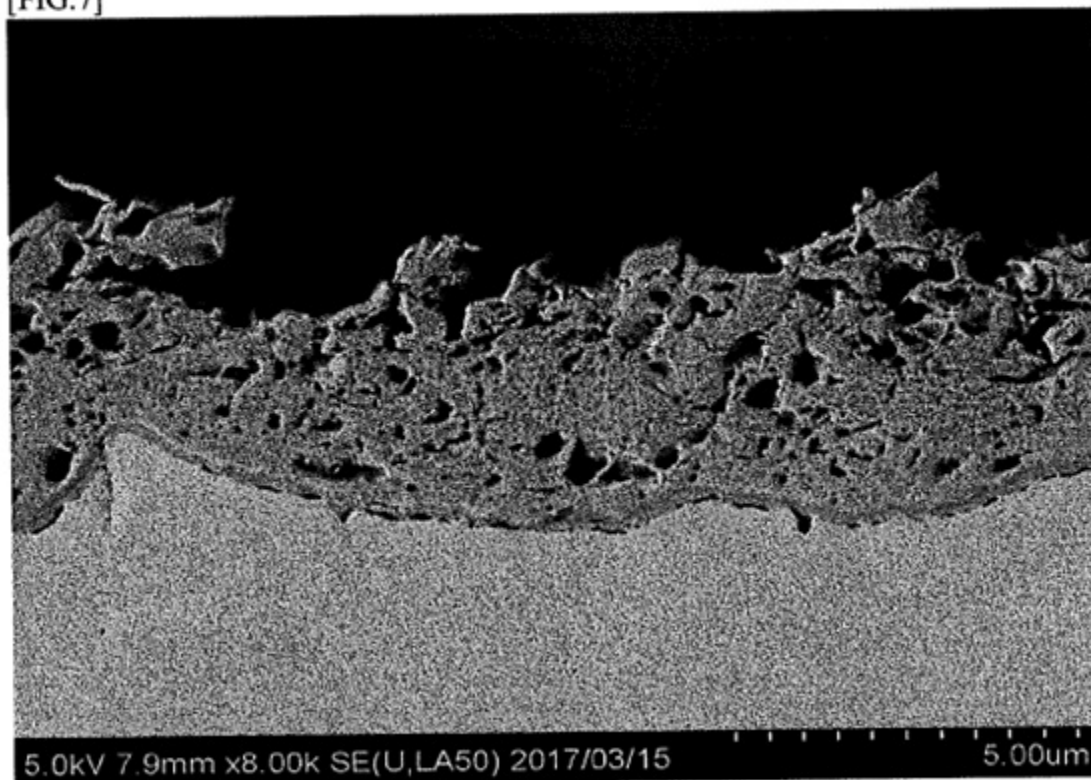
[FIG. 5]



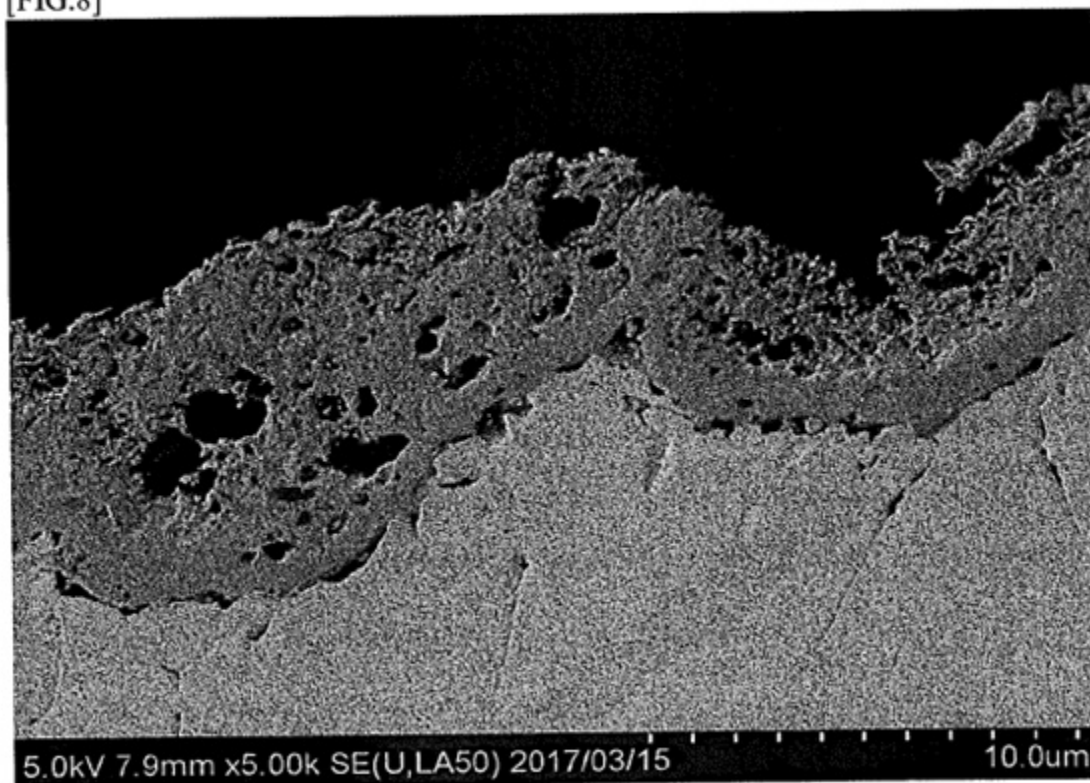
[FIG. 6]



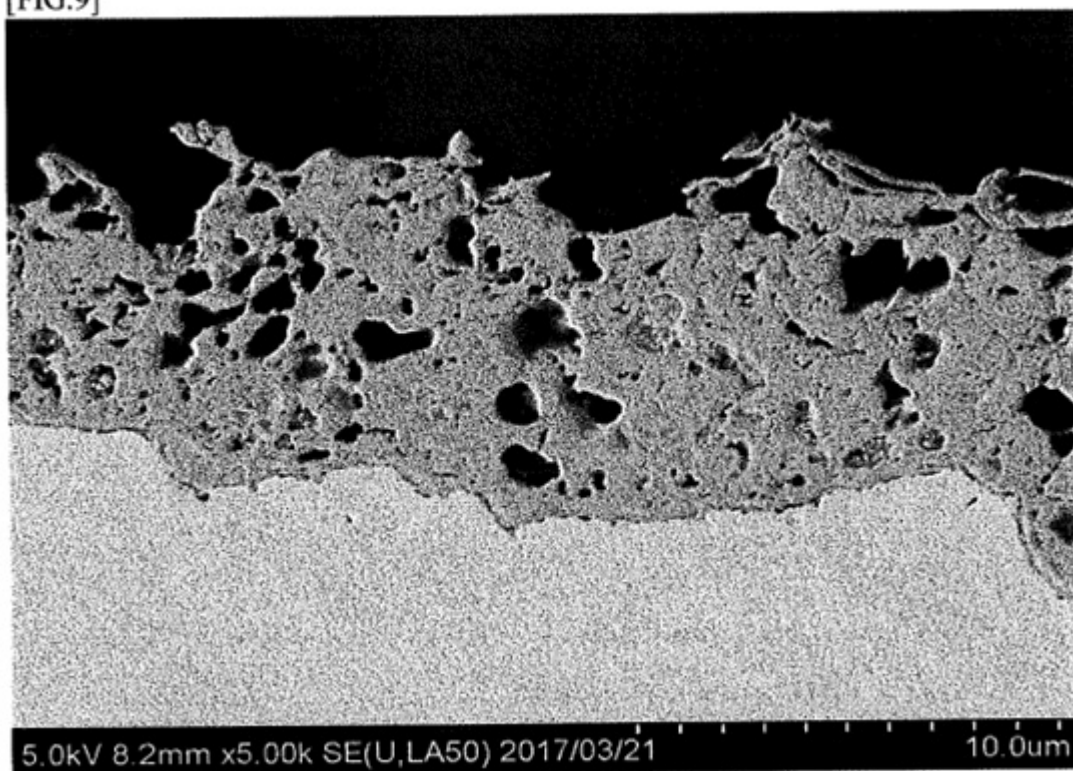
[FIG.7]



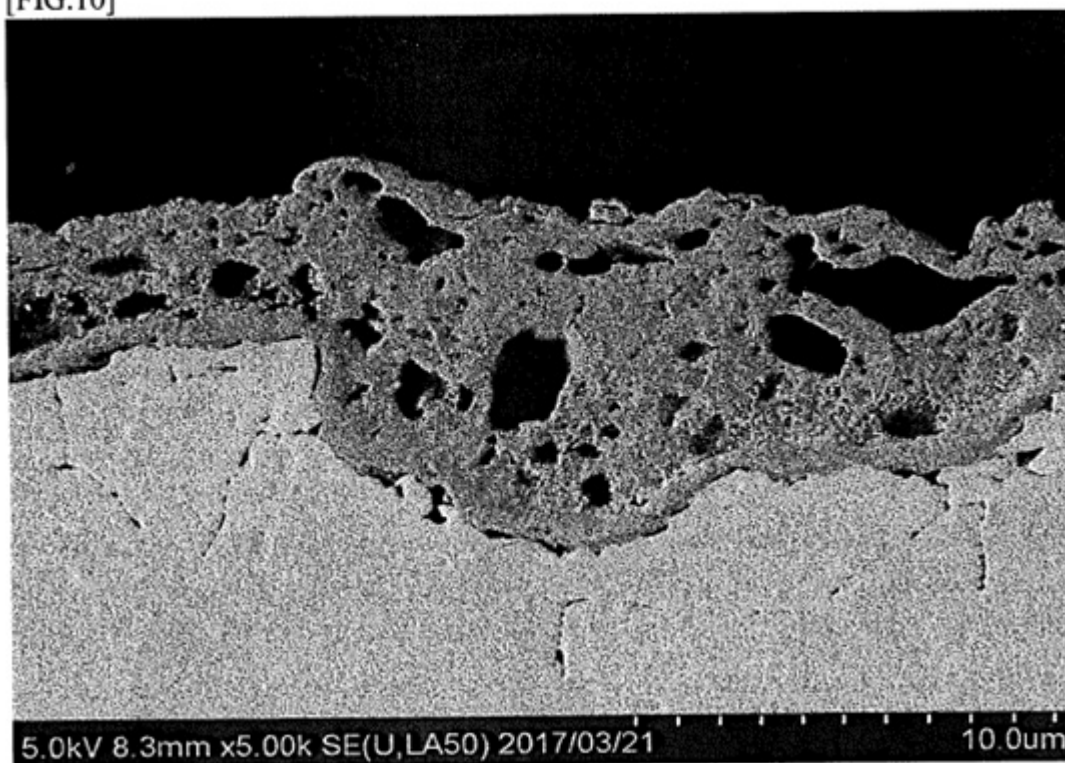
[FIG.8]



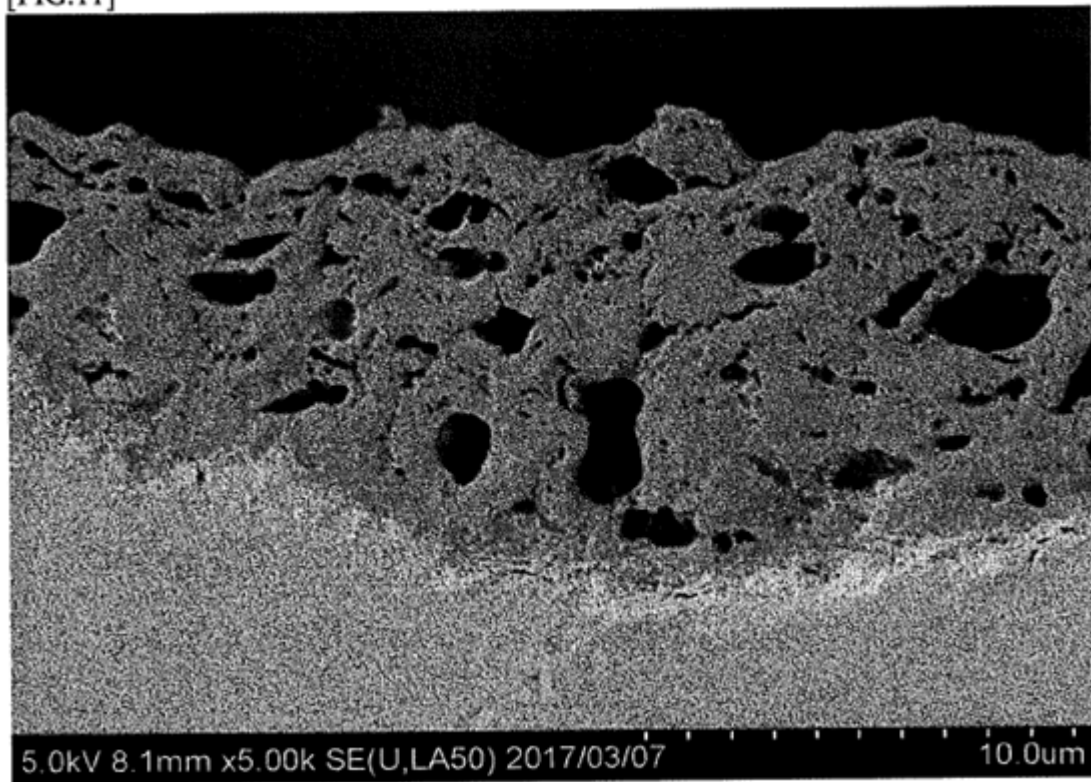
[FIG.9]



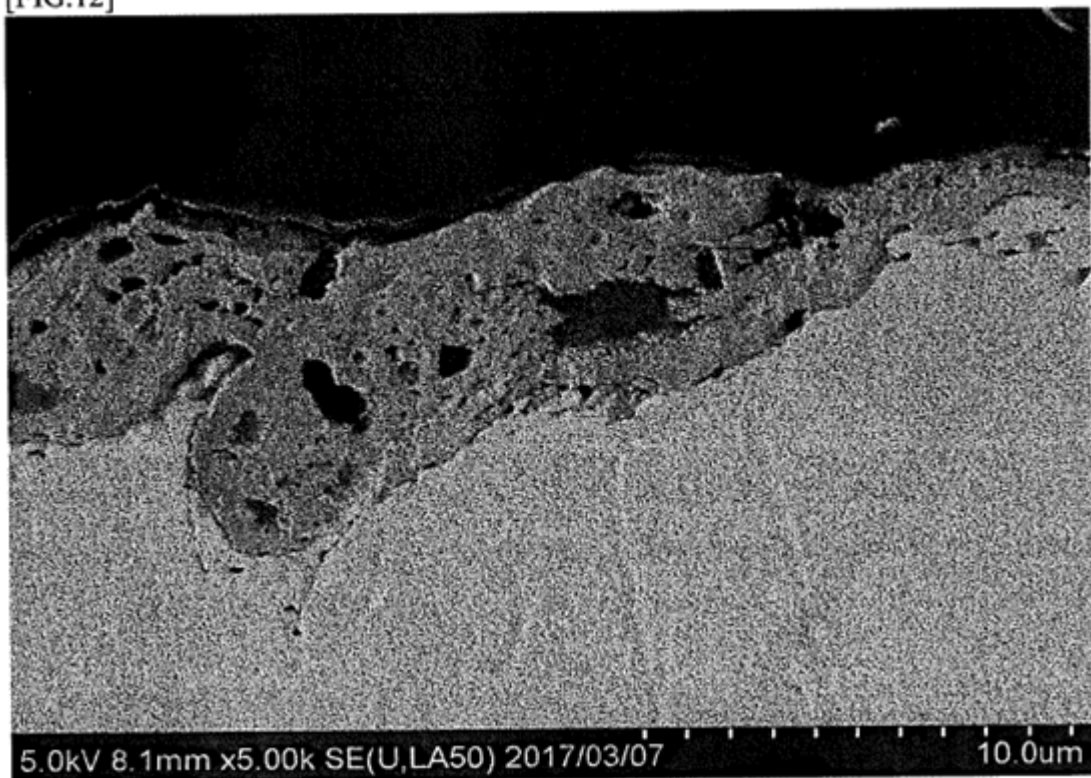
[FIG.10]



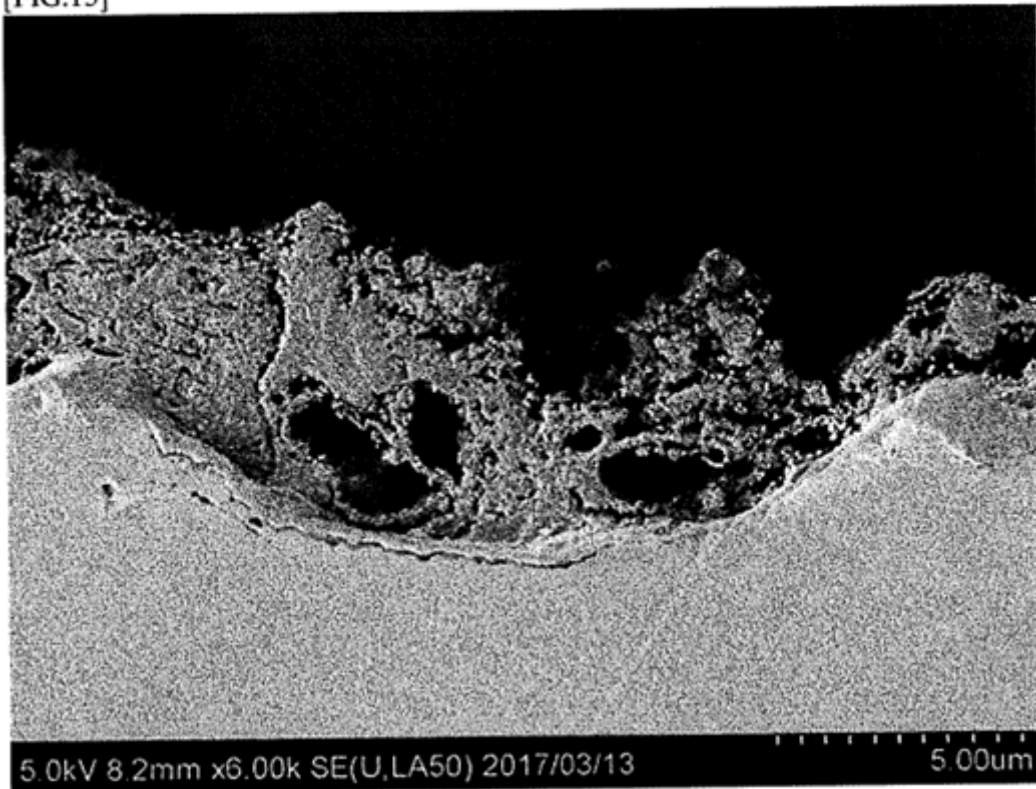
[FIG.11]



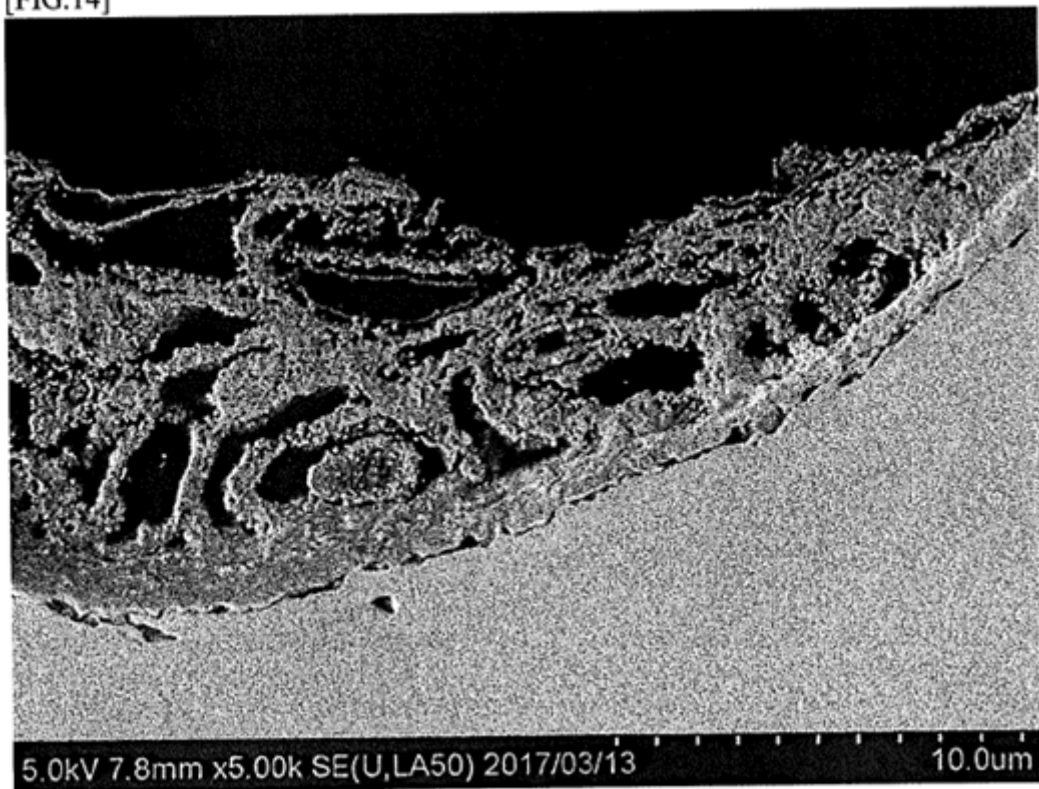
[FIG.12]



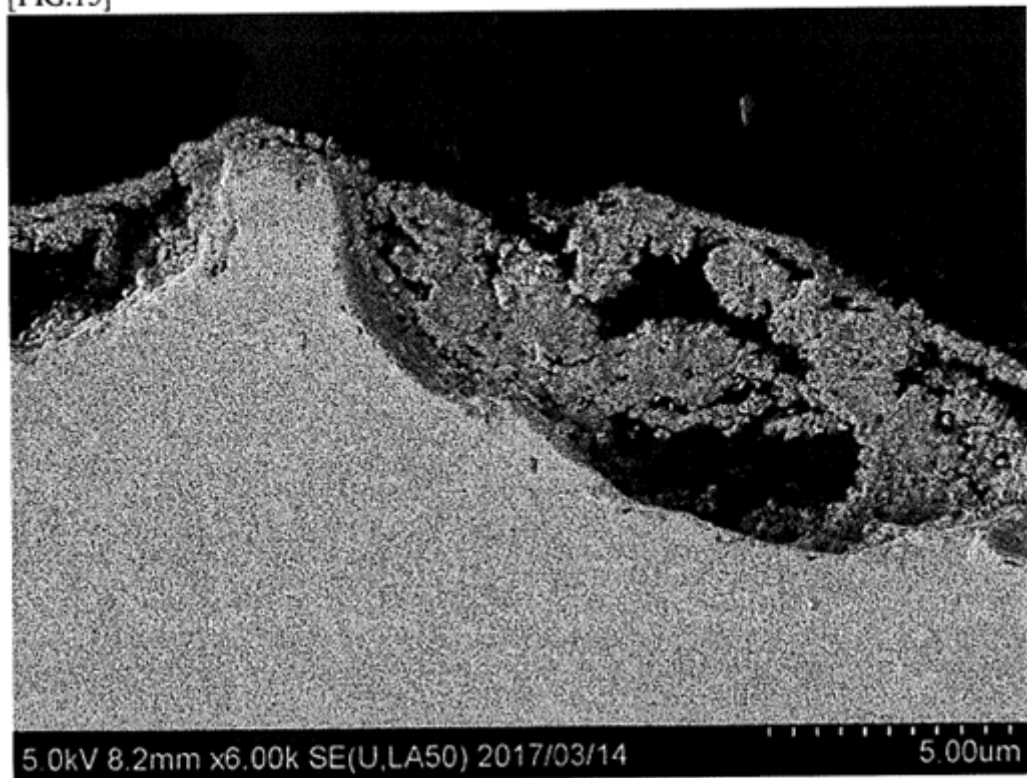
[FIG.13]



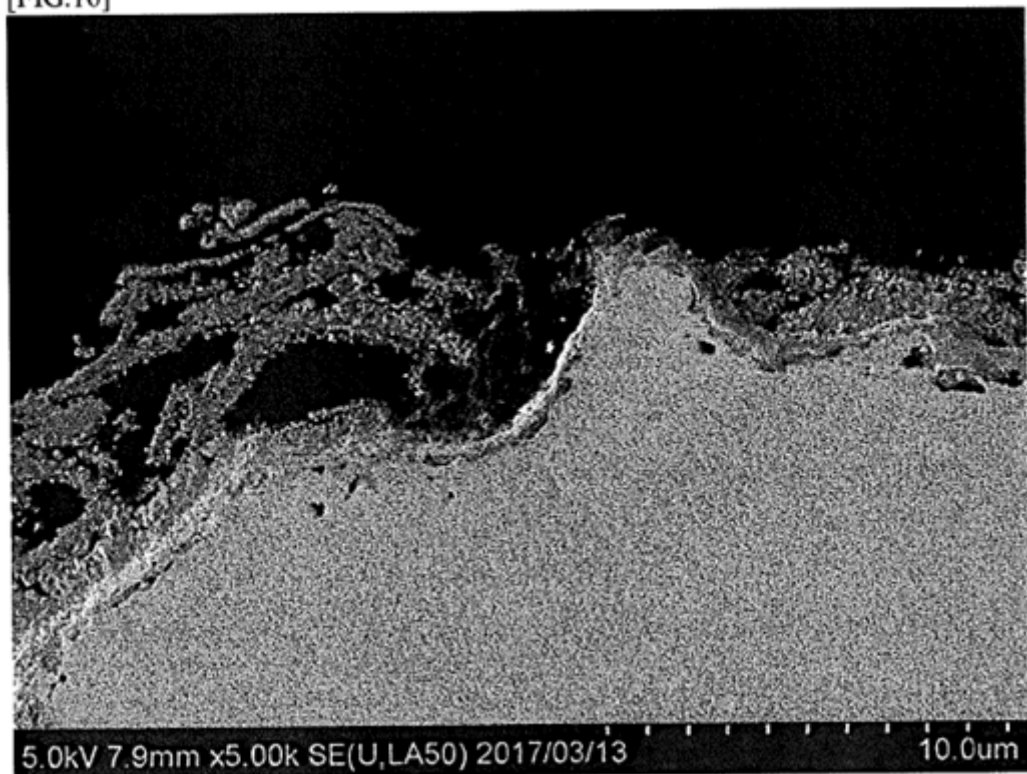
[FIG.14]



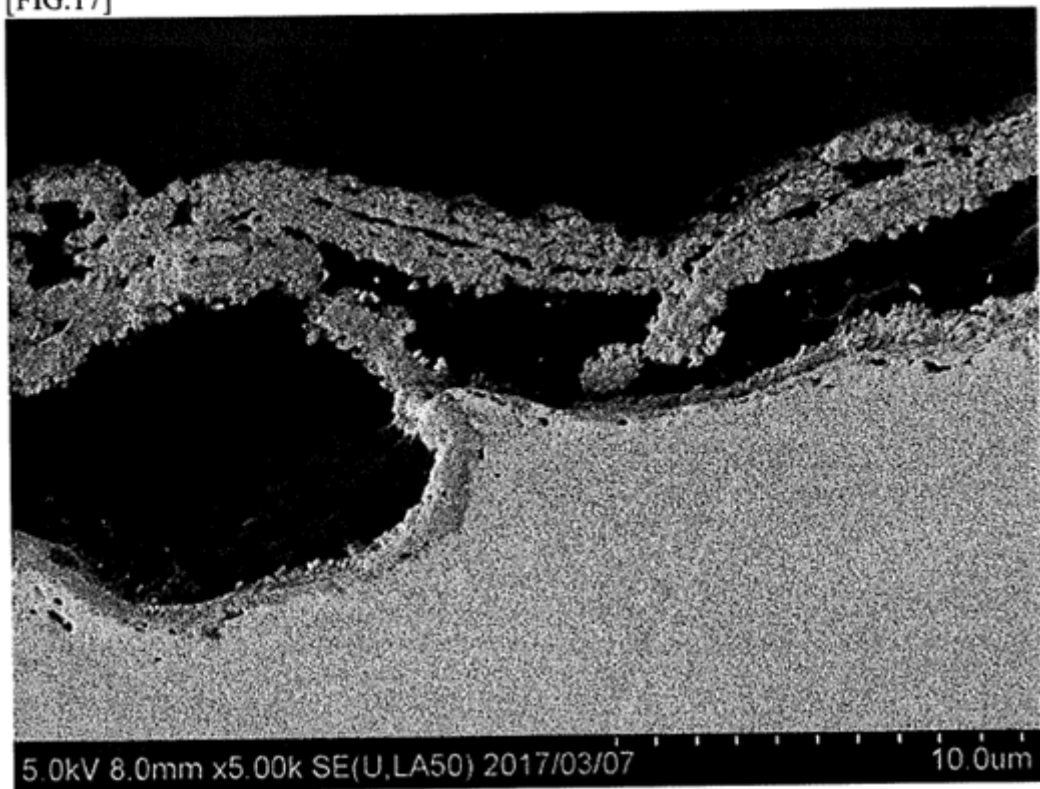
[FIG.15]



[FIG.16]



[FIG.17]



[FIG.18]

