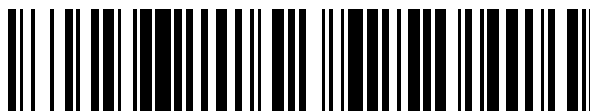


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 947 784**

51 Int. Cl.:

**C25B 9/00** (2006.01)

**C25B 15/00** (2006.01)

**C25B 1/46** (2006.01)

**C25B 11/04** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2018** **PCT/JP2018/009771**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.09.2018** **WO18168863**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2018** **E 18766625 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2023** **EP 3597792**

54 Título: **Célula electrolítica y baño electrolítico**

30 Prioridad:

**13.03.2017 JP 2017047272**

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

**18.08.2023**

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)**  
**1-1-2 Yurakucho, Chiyoda-ku**  
**Tokyo 100-0006, JP**

72 Inventor/es:

**FUNAKAWA, AKIYASU y**  
**HACHIYA, TOSHINORI**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 947 784 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

Célula electrolítica y baño electrolítico

## 5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una célula electrolítica y a un electrolizador.

## Antecedentes de la técnica

10

Un método de membrana de intercambio iónico que usa un electrolizador equipado con una membrana de intercambio iónico se usa principalmente en la descomposición electrolítica (denominada a continuación en el presente documento "electrólisis") de una disolución acuosa de cloruro de metal alcalino tal como salmuera, o agua. Este electrolizador está equipado con un gran número de células electrolíticas conectadas en serie en el mismo. La electrólisis se realiza interponiendo una membrana de intercambio iónico entre las células electrolíticas respectivas. Una cámara de cátodo que tiene un cátodo y una cámara de ánodo que tiene un ánodo están dispuestas enfrentándose sus partes posteriores a través de una pared de división (placa trasera) o a través de presión en la célula electrolítica. Los ejemplos de electrolizadores conocidos incluyen un electrolizador descrito en el documento de patente 1.

20

En los últimos años, la instalación de un electrolizador ha aumentado en cuanto a tamaño, y el número de células electrolíticas dispuestas en serie ha aumentado de desde aproximadamente 100 hasta 200 pares. Junto con esto, tiende a aumentar la corriente inversa (corriente que fluye en el sentido opuesto a la corriente electrolítica que fluye durante un funcionamiento normal) generada en el momento de la detención y, por tanto, tiende a producirse la degradación de un electrodo.

25

Con el fin de prevenir la degradación del electrodo, existen dos métodos principales. Uno de los métodos es el uso de un electrodo modificado que no se degrada de manera oxidativa ni siquiera por el flujo de la corriente inversa, y el otro método es un artificio para prevenir la elevación hasta un potencial eléctrico al que se degrada de manera oxidativa un catalizador de electrodo.

30

El primer método puede lograrse usando, como catalizador, un componente menos propenso a la degradación oxidativa en respuesta a la corriente inversa. Sin embargo, es necesario que un material de este tipo sea resistente a la corriente inversa, así como que sea altamente activo en la electrólisis para la generación de hidrógeno. Aún no se ha desarrollado ningún material práctico.

35

El segundo método se lleva a cabo habitualmente realizando la operación de sustituir una especie química (cloro para la electrólisis de sales) que genera la corriente inversa mientras se aplica una corriente débil antes de la detención del electrolizador. Sin embargo, este método de detención de electrólisis plantea problemas tales como un funcionamiento complicado y daño al electrodo o similar debido al problema de un rectificador para hacer fluir una corriente débil. Además, aumenta el coste de la electrólisis dado que se requieren tales instalaciones secundarias, lo cual necesita mejorarse desde un punto de vista económico. Mientras tanto, por ejemplo, el documento de patente 2 da a conocer que la elevación de un potencial de cátodo puede suprimirse mediante la adopción de una estructura de cátodo para la electrólisis en la que se forma níquel Raney sobre la superficie de un colector de corriente mediante galvanizado por dispersión. Además, el documento de patente 3 da a conocer una estructura de cátodo para la electrólisis en la que se forma una capa que consume la corriente inversa en una cámara de cátodo mediante un método de rociado térmico.

40

45

El documento WO 2013/141211 (correspondiente al documento EP 2816141) da a conocer una célula de electrólisis que comprende una cámara de cátodo con un cátodo y un miembro de absorción de corriente inversa que tiene un sustrato y una capa de absorción de corriente inversa. El cátodo y la capa de absorción de corriente inversa están eléctricamente conectados.

50

## Lista de referencias

55

## Documentos de patente

Documento de patente 1: publicación internacional n.º WO 2004/048643

60

Documento de patente 2: patente japonesa n.º 4846869

Documento de patente 3: patente japonesa n.º 5670600

**Sumario de la invención****Problema técnico**

Sin embargo, la aplicación de la técnica dada a conocer en el documento de patente 2 o 3 a una célula electrolítica ya en funcionamiento comercial o en almacenamiento preliminar requiere procedimientos de, por ejemplo, desintegrar temporalmente la estructura de cátodo, seguido de recubrir con la capa que consume la corriente inversa y reensamblar, o sustituir la estructura de cátodo existente por una estructura de cátodo ya recubierta con una capa de absorción de corriente inversa y, por tanto, requiere un tiempo considerable para tal operación. Alternativamente, existen desventajas tales como un alto coste de un nuevo colector de corriente.

La presente invención se ha realizado en vista de los problemas de las técnicas convencionales descritas anteriormente. Un objeto de la presente invención es proporcionar una célula electrolítica que pueda lograrse de manera conveniente a bajo coste y pueda suprimir la degradación del cátodo por la corriente inversa generada en el momento de detener la electrólisis, el daño de la membrana de intercambio iónico y la elevación de la tensión, un método para producir la célula electrolítica, y un electrolizador.

**Solución al problema**

Los presentes inventores han llevado a cabo estudios diligentes para lograr el objeto y, en consecuencia, han hallado que puede suprimirse la degradación oxidativa debida a la corriente inversa, logrando de ese modo la presente invención.

En particular, la presente invención se expone en las reivindicaciones adjuntas.

**Efectos ventajosos de la invención**

La presente invención proporciona una célula electrolítica que puede lograrse de manera conveniente a bajo coste y puede suprimir la degradación del cátodo por la corriente inversa generada en el momento de detener la electrólisis, el daño de la membrana de intercambio iónico y la elevación de la tensión, un método para producir la célula electrolítica, y un electrolizador.

**Breve descripción de los dibujos**

[Figura 1] La figura 1 muestra una vista en sección transversal esquemática que muestra un ejemplo de un primer aspecto de la célula electrolítica según la presente realización.

[Figura 2] La figura 2 muestra una vista ilustrativa que muestra las alturas de un cátodo en la célula electrolítica por medio de líneas auxiliares en el ejemplo mostrado en la figura 1.

[Figura 3] La figura 3 muestra una vista ilustrativa del caso en el que dos células electrolíticas de la figura 1 están conectadas en serie.

[Figura 4] La figura 4 muestra una vista ilustrativa que muestra un ejemplo de un electrolizador que comprende la célula electrolítica de la presente realización.

[Figura 5] La figura 5 muestra una vista ilustrativa que muestra un ejemplo del procedimiento de ensamblaje de un electrolizador que usa la célula electrolítica de la presente realización.

[Figura 6] La figura 6 muestra una vista en sección transversal esquemática que muestra un ejemplo del miembro de absorción de corriente inversa según la presente realización.

[Figura 7] La figura 7 muestra una vista en sección transversal esquemática que muestra un ejemplo de un segundo aspecto de la célula electrolítica según la presente realización.

[Figura 8] La figura 8 muestra una vista esquemática que muestra la relación posicional entre un colector de corriente y un miembro de absorción de corriente inversa en el ejemplo 1.

[Figura 9] La figura 9 muestra una vista esquemática que muestra la posición de medición de la tasa residual de rutenio sobre las superficies de cátodos en el ejemplo 1 al ejemplo 13 y los ejemplos comparativos 1 y 1-1.

[Figura 10] La figura 10 muestra una vista esquemática que muestra la relación posicional entre un colector de corriente y un miembro de absorción de corriente inversa en el ejemplo 2.

[Figura 11] La figura 11 muestra una vista esquemática que muestra la relación posicional entre un colector de corriente y un miembro de absorción de corriente inversa en el ejemplo 3.

[Figura 12] La figura 12 muestra una vista esquemática que muestra la relación posicional entre un colector de corriente y un miembro de absorción de corriente inversa en el ejemplo 4.

[Figura 13] La figura 13 muestra una vista esquemática que muestra la relación posicional entre un colector de corriente y un miembro de absorción de corriente inversa en el ejemplo 4-1 (no representativo de la presente invención).

[Figura 14] La figura 14 muestra una vista esquemática que muestra la relación posicional entre un colector de corriente y un miembro de absorción de corriente inversa en el ejemplo 5.

[Figura 15] La figura 15 muestra un gráfico que muestra resultados de medición de un potencial de electrodo en el ejemplo comparativo 2.

[Figura 16] La figura 16 muestra un gráfico que muestra resultados de medición de la tasa residual de rutenio en el ejemplo comparativo 2.

[Figura 17] La figura 17 muestra un gráfico que muestra resultados de medición de un potencial de electrodo en el ejemplo 17.

[Figura 18] La figura 18 muestra un gráfico que muestra resultados de medición de un potencial de electrodo en el ejemplo 17.

[Figura 19] La figura 19 muestra un gráfico que muestra resultados de medición de la tasa residual de rutenio en el ejemplo 17.

[Figura 20] La figura 20 muestra un gráfico que muestra resultados de medición de un potencial de electrodo en el ejemplo 17-1.

[Figura 21] La figura 21 muestra una vista esquemática que muestra la posición de medición de la tasa residual de rutenio sobre la superficie de cátodo de una célula electrolítica usada en la evaluación de la relación entre la tasa residual de rutenio y la elevación de la tensión.

### Descripción de las realizaciones

A continuación, en el presente documento, se describirá en detalle una realización para llevar a cabo la presente invención (denominada a continuación en el presente documento la "presente realización") con referencia a los dibujos adjuntos, si es necesario. La presente realización mencionada más adelante es un ejemplo para describir la presente invención. Además, se pretende que los dibujos adjuntos sólo muestren ejemplos de la presente realización. Mientras tanto, a menos que se especifique lo contrario, las relaciones posicionales tales como la derecha y la izquierda y la parte superior y la parte inferior en los dibujos se basan en las relaciones posicionales mostradas en los dibujos.

La célula electrolítica de la presente realización así configurada no sólo puede lograrse de manera conveniente a bajo coste, sino que puede suprimir la degradación del cátodo por la corriente inversa generada en el momento de detener la electrólisis, el daño de la membrana de intercambio iónico y la elevación de la tensión.

El electrolizador de la presente realización comprende la célula electrolítica de la presente realización. El electrolizador de la presente realización así configurado no sólo puede lograrse de manera conveniente a bajo coste, sino que puede suprimir la degradación del cátodo por la corriente inversa generada en el momento de detener la electrólisis, el daño de la membrana de intercambio iónico y la elevación de la tensión.

En la célula electrolítica de la presente realización, cuando la altura en la parte inferior de la cámara de cátodo se define como 0 y la altura en la parte superior de la cámara de cátodo se define como h, la razón del área S3 del cuerpo de absorción de corriente inversa presente en la posición I correspondiente a una altura de h/2 o más y h o menos con respecto al área S<sub>A</sub> de la superficie que se enfrenta con el cátodo del sustrato correspondiente a la posición I satisface  $0,20 \leq S3/S_A < 1,0$ . En este contexto, la parte superior y la parte inferior de la cámara de cátodo se determinan como porciones de extremo en el interior de la cámara de cátodo cuando el sentido de movimiento de una disolución de electrolito suministrada desde el exterior a la célula electrolítica (es decir, el sentido desde un tubo de suministro de disolución de electrolito hacia un tubo de recuperación de disolución de electrolito) se define como un sentido de altura. En una estructura de célula electrolítica típica, la parte superior y la parte inferior de una cámara de cátodo casi concuerdan con la parte superior y la parte inferior de un cátodo, la parte superior y la parte inferior de un colector de corriente y la parte superior y la parte inferior de un soporte. Sin embargo, la célula electrolítica de la presente invención no está limitada por una estructura de este tipo, y la parte superior y la parte inferior de cada miembro pueden ser de alturas diferentes, respectivamente.

Tal como se muestra en los ejemplos y ejemplos comparativos mencionados más adelante, los presentes inventores han medido el transcurso temporal de un potencial de cátodo mientras fluía la corriente inversa después de detener la electrólisis y, en consecuencia, han hallado que, en la célula electrolítica, el potencial

eléctrico del cátodo correspondiente a una altura de desde  $1/2h$  hasta  $h$  se eleva más rápidamente que el potencial eléctrico del cátodo correspondiente a una altura de desde 0 hasta menos de  $1/2 h$ . Estos resultados indican que la disolución de un catalizador de cátodo por la corriente inversa no se produce de manera uniforme dentro de la superficie del electrodo y que más bien comienza a partir de la porción superior del electrodo. Dicho

5

Ajustando  $S3/S_A$  a un valor de 0,20 o más, el área del cuerpo de absorción de corriente inversa tiene un valor suficiente para proteger toda la superficie del cátodo. Por tanto, la disolución de un catalizador de cátodo puede suprimirse en un 90 % o más en un ensayo de corriente inversa mencionado más adelante. Más preferiblemente, el valor es de 0,36 o más. En este caso, la disolución de un catalizador de cátodo tiende a poder suprimirse en casi un 100 %.

10

Mientras tanto, el cuerpo de absorción de corriente inversa puede servir como resistencia al flujo de una disolución de electrolito. Cuando  $S3/S_A$  es un valor de 1,0 o más, tiende a surgir la influencia del cuerpo de absorción de corriente inversa como tal resistencia al flujo. Como resultado, esto tiende a conducir a la aparición de daño a la membrana. Tiende a acumularse un gas generado durante la electrólisis en la porción superior de la célula electrolítica, tal como se mencionó anteriormente. La posición I en la célula electrolítica es rica en gas y, por tanto, tiende a reducir particularmente el suministro de una disolución de electrolito. Por tanto, ajustando  $S3/S_A$  a un valor de menos de 1,0, se mantiene el suministro de una disolución de electrolito. Por tanto, puede reducirse la frecuencia de la aparición de daño a la membrana. Más preferiblemente, el valor es de 0,79 o menos. En este caso, puede reducirse drásticamente la frecuencia de la aparición de daño a la membrana.

15

20

Un valor más grande descrito anteriormente en el orden de un colector de corriente, un soporte y una pared de división en cuanto a la posición de instalación del cuerpo de absorción de corriente inversa es más preferido teniendo en cuenta la distancia desde una superficie de cátodo. En el caso de, por ejemplo, instalar el cuerpo de absorción de corriente inversa sobre una pared de división,  $S3/S_A$  es más preferiblemente de 0,5 o más.

25

En la presente realización, cuando se lleva a cabo un ensayo de electrólisis descrito a continuación usando la cámara de cátodo, la razón de la cantidad M2 de un metal catalítico (elemento catalítico del cátodo) después del ensayo de electrólisis con respecto a la cantidad M1 del metal catalítico antes del ensayo de electrólisis,  $M2/M1$ , es preferiblemente de 0,1 o más. Dado que el ensayo de electrólisis adopta condiciones muy rigurosas, tiende a elevarse drásticamente la tensión junto con un aumento en la cantidad de un componente catalítico de cátodo disuelto. Sin embargo, la célula electrolítica de la presente realización puede mantener el estado del cátodo necesario para prevenir la rápida elevación de la tensión. Dicho de otro modo, cuando el valor de  $M2/M1$  es de 0,1 o más, la influencia de la disolución del componente catalítico de cátodo es pequeña. Por tanto, tiende a poder prevenirse eficazmente la elevación de la tensión. El valor es más preferiblemente de 0,2 o más, todavía más preferiblemente de 0,3 o más, desde el mismo punto de vista que se describió anteriormente. El ensayo de electrólisis puede llevarse a cabo mediante un método descrito en los ejemplos mencionados más adelante. En la presente realización, el valor de  $M2/M1$  puede ajustarse al intervalo mencionado anteriormente, por ejemplo, formando el cuerpo de absorción de corriente inversa usando un material y un método preferidos mencionados más adelante, o ajustando la posición del cuerpo de absorción de corriente inversa a una posición preferida mencionada más adelante.

35

40

45

[Ensayo de electrólisis]

En un electrolizador preparado combinando una cámara de ánodo que tiene un ánodo con un sustrato de titanio recubierto con un catalizador de ánodo, una membrana de intercambio iónico que contiene flúor y la célula electrolítica, se realiza la electrólisis de cloruro de sodio de tal manera que la concentración de NaCl de una salida de cámara de ánodo se ajusta a  $3,5 \text{ N} \pm 0,2$ , la concentración de NaOH de una salida de cámara de cátodo se ajusta al  $32 \pm 1 \%$  en masa y la temperatura se ajusta a  $88 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se permite que fluya la corriente inversa descrita a continuación en cada punto en el tiempo de 2 horas, 22 horas y 42 horas después del inicio de la electrólisis, y se permite que fluya adicionalmente 110 horas después del inicio de la electrólisis para terminar la electrólisis. La densidad de corriente hasta las 22 horas desde el inicio de la electrólisis de cloruro de sodio se ajusta a  $4 \text{ kA/m}^2$  y la densidad de corriente a, y después de, las 22 horas desde el inicio de la electrólisis de cloruro de sodio se ajusta a  $6 \text{ kA/m}^2$ .

50

55

(Condiciones para la corriente inversa)

60

Se permite que fluya la corriente inversa a una densidad de corriente de  $50 \text{ A/m}^2$  durante 15 minutos por ejecución.

La posición del cuerpo de absorción de corriente inversa no está limitada particularmente siempre que la posición satisfaga la razón de áreas mencionada anteriormente, permita el contacto con una disolución de electrolito y esté eléctricamente conectado al cátodo. El cuerpo de absorción de corriente inversa puede estar dispuesto en

65

diversas posiciones. La superficie del sustrato que se enfrenta con el cátodo (es decir, la superficie que se enfrenta con el cátodo) tiene una porción expuesta que no está recubierta con el cuerpo de absorción de corriente inversa. Por tanto, la célula electrolítica puede lograrse de manera conveniente a bajo coste.

- 5 La célula electrolítica de la presente realización así configurada puede suprimir la degradación del cátodo por la corriente inversa generada en el momento de detener la electrólisis. Dicho de otro modo, la célula electrolítica de la presente realización puede aplicarse preferiblemente a la electrólisis de sales alcalinas, a la electrólisis de agua y a células de combustible.

#### 10 <Primer aspecto>

La célula electrolítica según el primer aspecto de la presente realización puede estar configurada de la siguiente manera como un ejemplo típico. Dicho de otro modo, esta célula electrolítica puede estar configurada de tal manera que el sustrato tiene un colector de corriente, un soporte que soporta el colector de corriente, una pared

15 de división y una placa deflectora, y el miembro de absorción de corriente inversa tiene además un cuerpo elástico de metal, en la que el cuerpo elástico de metal está dispuesto entre el colector de corriente y el cátodo, el soporte está dispuesto entre el colector de corriente y la pared de división, y la pared de división, el soporte, el colector de corriente, el cuerpo elástico de metal y el cátodo están eléctricamente conectados.

- 20 La célula electrolítica también puede estar configurada de tal manera que el cuerpo de absorción de corriente inversa comprende una placa de metal o una placa porosa de metal, y una capa de absorción de corriente inversa formada sobre al menos una parte de la superficie de la placa de metal o la placa porosa de metal, el sustrato tiene un colector de corriente, un soporte que soporta el colector de corriente y una pared de división, y el miembro de absorción de corriente inversa tiene además un cuerpo elástico de metal, en la que la placa de
- 25 metal o la placa porosa de metal está dispuesta entre el colector de corriente y el cátodo o entre el colector de corriente y la pared de división, y la placa de metal o la placa porosa de metal, la pared de división, el soporte, el colector de corriente, el cuerpo elástico de metal y el cátodo están eléctricamente conectados.

- La figura 1 muestra un ejemplo de la célula electrolítica según el primer aspecto descrita anteriormente en una vista en sección transversal esquemática. La célula 1 electrolítica comprende una cámara 10 de ánodo, una
- 30 cámara 20 de cátodo, una pared 30 de división que separa entre la cámara 10 de ánodo y la cámara 20 de cátodo, un ánodo 11 instalado en la cámara 10 de ánodo, un cátodo 21 instalado en la cámara 20 de cátodo. La célula 1 electrolítica comprende además un cuerpo 18 de absorción de corriente inversa en la cámara 20 de cátodo. El cuerpo 18 de absorción de corriente inversa puede estar configurado para tener una placa 18a porosa de metal y una capa 18b de absorción de corriente inversa formada sobre la placa 18a porosa de metal, tal como se ilustra en la figura 6. El ánodo 11 y el cátodo 21 pertenecientes a una célula 1 electrolítica están eléctricamente conectados entre sí.

La placa 18a porosa de metal no está limitada particularmente, y es preferiblemente:

- 40 Ni, una aleación de Ni; o

Fe, una aleación de Fe o un material inoxidable, que comprende una capa recubierta con Ni o aleación de Ni sobre su superficie.

- 45 La cámara 20 de cátodo comprende un cátodo 21 instalado en la cámara 20 de cátodo, y un cuerpo 18 de absorción de corriente inversa instalado en la cámara 20 de cátodo. El cuerpo 18 de absorción de corriente inversa tiene una placa de metal o placa 18a porosa de metal, y una capa 18b de absorción de corriente inversa formada sobre la placa de metal o placa 18a porosa de metal, tal como se muestra en la figura 6. El cátodo 21 y la capa 18b de absorción de corriente inversa están eléctricamente conectados, es decir, el cátodo 21 y el cuerpo
- 50 18 de absorción de corriente inversa están eléctricamente conectados. La capa 18b de absorción de corriente inversa puede estar laminada sobre una parte o la totalidad de una superficie de la placa de metal o placa 18a porosa de metal, tal como se muestra en la figura 6, o puede recubrir dos o más superficies de la placa de metal o placa 18a porosa de metal o puede cubrir completamente toda la superficie de la placa de metal o placa 18a porosa de metal. La cámara 20 de cátodo tiene además un colector 23 de corriente, un soporte 24 que soporta el colector de corriente y un cuerpo 22 elástico de metal. El cuerpo 22 elástico de metal está instalado entre el colector 23 de corriente y el cátodo 21. El soporte 24 está instalado entre el colector 23 de corriente y la pared 30 de división. El colector 23 de corriente está eléctricamente conectado con el cátodo 21 a través del cuerpo 22 elástico de metal. La pared 30 de división está eléctricamente conectada con el colector 23 de corriente a través del soporte 24. Por tanto, la pared 30 de división, el soporte 24, el colector 23 de corriente, el cuerpo 22 elástico de metal y el cátodo 21 están eléctricamente conectados. El cátodo 21 y el cuerpo de absorción de corriente inversa pueden estar directamente conectados, o pueden estar indirectamente conectados a través del colector de corriente, el soporte, el cuerpo elástico de metal o la pared de división, etc. Toda la superficie del cátodo 21 está recubierta preferiblemente con una capa catalítica para la reacción de reducción. La forma de conexión
- 60 eléctrica puede ser una forma en la que la pared 30 de división y el soporte 24, el soporte 24 y el colector 23 de corriente, y el colector 23 de corriente y el cuerpo 22 elástico de metal están directamente unidos entre sí,
- 65

respectivamente, y el cátodo 21 está laminado sobre el cuerpo 22 elástico de metal. Los ejemplos del método para unir estos miembros de construcción respectivos directamente entre sí incluyen soldadura.

En la figura 1, el cuerpo 18 de absorción de corriente inversa está formado sobre el colector 23 de corriente como sustrato. En este ejemplo, el miembro de absorción de corriente inversa comprende un cuerpo 18 de absorción de corriente inversa y un colector 23 de corriente, y este miembro de absorción de corriente inversa está dispuesto para enfrentarse con el cátodo 21.

La expresión “dispuesto para enfrentarse con” significa cualquier estado en el que la superficie que se enfrenta con el cátodo del sustrato y el cátodo están dispuestos en la relación cara a cara, y puede ser un estado dispuesto con un espacio predeterminado o puede ser un estado dispuesto sin ningún espacio. Esta expresión incluye conceptualmente el caso en el que un miembro adicional está interpuesto entre las superficies tanto del sustrato como del cátodo. Sus superficies planas no tienen que ser paralelas entre sí, y el sustrato y el cátodo pueden enfrentarse entre sí con una pendiente.

La superficie que se enfrenta con el cátodo del sustrato puede interpretarse de la misma manera que en el término “cara” mencionado anteriormente. En el aspecto a modo de ejemplo mostrado en la figura 1 en el que la pared 30 de división y el soporte 24, el soporte 24 y el colector 23 de corriente, y el colector 23 de corriente y el cuerpo 22 elástico de metal están directamente unidos entre sí, respectivamente, y el cátodo 21 está laminado sobre el cuerpo 22 elástico de metal, la “superficie que se enfrenta con el cátodo del sustrato” es una superficie en el lado de cátodo 21 del colector 23 de corriente. Por tanto, en la presente realización, la superficie que se enfrenta con el cátodo del sustrato es preferiblemente una superficie en el lado de cátodo del colector de corriente.

En la célula electrolítica de la presente realización, tal como se muestra en la figura 2, el área S3 del cuerpo 18 de absorción de corriente inversa presente en la posición I correspondiente a una altura de  $h/2$  o más y  $h$  o menos, que se determina cuando la altura en la parte 19C inferior de la cámara de cátodo se define como 0 y la altura en la parte 19D superior de la cámara de cátodo se define como  $h$ , es importante en relación con el área  $S_A$  de la superficie que se enfrenta con el cátodo del sustrato. En el ejemplo mostrado en la figura 2, la parte 19A inferior de la cámara de ánodo y la parte 19C inferior de la cámara de cátodo concuerdan entre sí en la altura 0, y la parte 19B superior de la cámara de ánodo y la parte 19D superior de la cámara de cátodo concuerdan entre sí en la altura  $h$ .

En la presente memoria descriptiva, el área del cuerpo de absorción de corriente inversa significa el área de la superficie que se enfrenta con el cátodo del cuerpo de absorción de corriente inversa. Cuando hay una pluralidad de cuerpos 18 de absorción de corriente inversa, el área total de los mismos se considera como S3. Las formas del cátodo y del cuerpo de absorción de corriente inversa no están limitadas particularmente. Cuando el cátodo y/o el cuerpo de absorción de corriente inversa tienen una abertura que tiene una forma reticular o similar y cuando (i) la razón de aberturas es menor del 90 %, la porción de abertura también se incluye en el área con respecto a S3 y  $S_A$ . Por otro lado, cuando (ii) la razón de aberturas es del 90 % o más, S3 y  $S_A$  se calculan usando un área que excluye la porción de abertura con el fin de garantizar suficientemente la función del cuerpo de absorción de corriente inversa. En este contexto, la razón de aberturas es un valor numérico (%) obtenido dividiendo el área total  $S'$  de la porción de abertura en la superficie que se enfrenta con el cátodo del cuerpo de absorción de corriente inversa entre el área  $S''$  de la superficie que se enfrenta con el cátodo del cuerpo de absorción de corriente inversa obtenido incluyendo la porción de abertura en el área ( $100 \times S' / S''$ ).

Cuando el sustrato está configurado para tener un colector 23 de corriente, un soporte 24 que soporta el colector 23 de corriente, una pared 30 de división y una placa deflectora (no mostrada) tal como se muestra en la figura 1, la superficie que se enfrenta con el cátodo del sustrato es una superficie del colector 23 de corriente que se enfrenta con el cátodo 21.

Aunque la figura 1 muestra un ejemplo en el que el cuerpo 18 de absorción de corriente inversa está dispuesto sólo sobre el colector 23 de corriente, el cuerpo de absorción de corriente inversa puede estar dispuesto adicionalmente sobre la pared 30 de división, el soporte 24, el cuerpo 22 elástico de metal, una placa deflectora (no mostrada), o similares, sin limitaciones a los mismos. Cuando una pluralidad de cuerpos 18 de absorción de corriente inversa en la posición I se superponen entre sí en altura (por ejemplo, cuando dos cuerpos de absorción de corriente inversa están presentes a la misma altura, uno de los cuales está dispuesto sobre la pared de división y el otro de los cuales está dispuesto sobre el colector de corriente), el área S3 se determina como un área observada desde una superficie electrolítica. Dicho de otro modo, se excluye la porción superpuesta mencionada anteriormente.

Cuando un cuerpo 18 de absorción de corriente inversa se extiende tanto en la posición I como en la posición II, sólo se incluye el área de una porción correspondiente a la posición I en el área S3.

En la célula electrolítica de la presente realización, el área del cuerpo de absorción de corriente inversa presente en la posición II correspondiente a una altura de desde 0 o más y menos de  $1/2 h$  se define como S4, y se

satisface la relación de  $S4 < S3$ .

Un gas generado mediante electrólisis se mueve hacia arriba en la célula electrolítica. Por tanto, una porción más próxima a la parte superior de la célula electrolítica está en un estado más rico en gas durante la electrólisis. Dicho de otro modo, las burbujas generadas generalmente tienden a acumularse en la posición I, aunque depende de la estructura o las condiciones de funcionamiento de la célula electrolítica. Más específicamente, el gas de hidrógeno generado en el cátodo discurre entre el cátodo y el colector de corriente y se mueve hacia arriba al tiempo que escapa parcialmente al lado de pared de división de cátodo desde el colector de corriente. Por tanto, la porción superior de la célula electrolítica es propensa a la acumulación de una disolución de electrolito en comparación con la porción inferior de la misma. Habitualmente, una membrana de intercambio iónico está diseñada para ejercer alto rendimiento y alta durabilidad en un intervalo de concentración cáustica predeterminada. La porción superior de la célula electrolítica en la que se acumula fácilmente una disolución de electrolito rica en el gas producido tiene un entorno que es más probable que reduzca el rendimiento o la durabilidad.

En la presente realización, el área del cuerpo de absorción de corriente inversa presente en la posición I es más grande que el área del cuerpo de absorción de corriente inversa presente en la posición II. Esto tiende a poder proteger todo el cátodo al tiempo que reduce el coste. Por ejemplo, cuando se comparan entre sí células electrolíticas que tienen el mismo valor de  $S4/S_A$ , todo el cátodo tiende a poder protegerse instalando el cuerpo de absorción de corriente inversa sobre el colector de corriente de tal manera que el área es más grande en la posición I que la de en la posición II (es decir,  $S4 < S3$ ), porque el daño al cátodo se produce más fácilmente en la porción superior de la célula electrolítica.

La figura 3 muestra una vista en sección transversal de dos células 1 electrolíticas adyacentes en el electrolizador 4 de la presente realización. La figura 4 muestra el electrolizador 4. La figura 5 muestra el procedimiento de ensamblaje del electrolizador 4. Tal como se muestra en la figura 3, una célula 1 electrolítica, una membrana 2 de intercambio iónico y una célula 1 electrolítica están dispuestas en serie en este orden. La membrana 2 de intercambio iónico está dispuesta entre la cámara de ánodo de una de las dos células 1 electrolíticas adyacentes en el electrolizador y la cámara de cátodo de la otra célula 1 electrolítica. Dicho de otro modo, la membrana 2 de intercambio iónico separa entre la cámara 10 de ánodo de la célula 1 electrolítica y la cámara 20 de cátodo de la célula 1 electrolítica adyacente a la misma. Tal como se muestra en la figura 4, el electrolizador 4 está constituido por una pluralidad de células 1 electrolíticas conectadas en serie a través de membranas 2 de intercambio iónico. Dicho de otro modo, el electrolizador 4 es un electrolizador de tipo bipolar que comprende una pluralidad de células 1 electrolíticas dispuestas en serie, y membranas 2 de intercambio iónico dispuestas entre las células 1 electrolíticas adyacentes. Tal como se muestra en la figura 5, el electrolizador 4 se ensambla disponiendo una pluralidad de células 1 electrolíticas en serie a través de las membranas 2 de intercambio iónico y conectándolas usando una máquina 5 de prensado.

El electrolizador 4 tiene un terminal 7 de ánodo y un terminal 6 de cátodo conectados a una fuente de alimentación. El ánodo 11 de la célula 1 electrolítica posicionado en el extremo entre una pluralidad de células 1 electrolíticas conectadas en serie en el electrolizador 4 está eléctricamente conectado con el terminal 7 de ánodo. El cátodo 21 de la célula electrolítica posicionado en el extremo opuesto al terminal 7 de ánodo entre una pluralidad de células 1 electrolíticas conectadas en serie en el electrolizador 4 está eléctricamente conectado con el terminal 6 de cátodo. La corriente en el momento de la electrólisis fluye desde el lado de terminal 7 de ánodo hacia el terminal 6 de cátodo a través del ánodo y del cátodo de cada célula 1 electrolítica. Una célula electrolítica que tiene sólo una cámara de ánodo (célula de terminal de ánodo) y una célula electrolítica que tiene sólo una cámara de cátodo (célula de terminal de cátodo) pueden estar dispuestas en ambos extremos de las células 1 electrolíticas conectadas. En este caso, el terminal 7 de ánodo está conectado con la célula de terminal de ánodo dispuesta en un extremo del mismo y el terminal 6 de cátodo está conectado con la célula de terminal de cátodo dispuesta en el otro extremo del mismo.

En el caso de realizar la electrólisis de agua salada, se suministra agua salada a cada cámara 10 de ánodo y se suministra agua pura o una disolución acuosa de hidróxido de sodio que tiene una baja concentración a la cámara 20 de cátodo. Cada líquido se suministra desde un tubo de suministro de disolución de electrolito (omitido en el dibujo) a cada célula 1 electrolítica a través de un manguito de suministro de disolución de electrolito (omitido en el dibujo). Además, la disolución de electrolito y un producto de la electrólisis se recuperan mediante un tubo de disolución de electrolito (omitido en el dibujo). En la electrólisis, los iones de sodio en el agua salada se mueven desde la cámara 10 de ánodo de una célula 1 electrolítica hasta la cámara 20 de cátodo de la célula 1 electrolítica adyacente a través de la membrana 2 de intercambio iónico. Por tanto, la corriente durante la electrólisis fluye a lo largo del sentido en el que las células 1 electrolíticas están conectadas en serie. Dicho de otro modo, la corriente fluye desde la cámara 10 de ánodo hacia la cámara 20 de cátodo a través de la membrana 2 de intercambio iónico. Junto con la electrólisis de agua salada, se genera gas de cloro en el lado de ánodo 11 y se generan hidróxido de sodio (soluta) y gas de hidrógeno en el lado de cátodo 21.

La corriente inversa se genera mediante una tensión (diferencia de potencial eléctrico) entre la célula 1 electrolítica y el tubo de suministro de disolución de electrolito o tubo de recuperación de disolución de electrolito



conectado a tierra en el momento de detener la electrólisis. La corriente inversa fluye hasta el tubo de suministro de disolución de electrolito o el tubo de recuperación de disolución de electrolito a través del manguito de suministro de disolución de electrolito. La corriente inversa fluye en un sentido opuesto al sentido de la corriente en el momento de la electrólisis.

Esta corriente inversa se genera debido al estado en el que se forma una batería que tiene cloro como especie reactiva en el momento de detener la electrólisis. El cloro generado en el lado de cámara 10 de ánodo se disuelve en la disolución de electrolito (salmuera o similar) en la cámara 10 de ánodo en el momento de la electrólisis. Luego, se genera una tensión entre la célula 1 electrolítica y el tubo de suministro de disolución de electrolito o tubo de recuperación de disolución de electrolito conectado a tierra en el momento de detener la electrólisis y, por tanto, fluye la corriente inversa, porque el potencial en equilibrio del cloro disuelto en esta cámara 10 de ánodo es alto.

El hidrógeno y el cloro se generan en el cátodo 21 y el ánodo 11, respectivamente, en el momento de la electrólisis. La cantidad de cloro disuelto en la cámara 10 de ánodo es incomparablemente mayor en comparación con la cantidad de hidrógeno disuelto en la cámara 20 de cátodo. Por este motivo, la corriente inversa (corriente de oxidación) no se consume completamente por sólo la reacción inversa de la reacción de generación de hidrógeno en el cátodo 21 y, por tanto, el propio cátodo 21 consume la corriente inversa (corriente de oxidación), por ejemplo, si no hay capa 18b de absorción de corriente inversa. En consecuencia, la degradación del cátodo 21 (oxidación del cátodo 21, y disolución u oxidación de la capa catalítica) por la corriente inversa se produce cuando se detiene la electrólisis en el estado en el que está contenida una gran cantidad de cloro disuelto en la cámara 10 de ánodo. Por ejemplo, en el caso de usar un material de catalizador que puede disolverse por la corriente inversa, tal como Ru o Sn, como capa catalítica del cátodo, la capa catalítica del cátodo se disuelve por la corriente inversa generada en el momento de detener la electrólisis y, por tanto, disminuye la cantidad de catalizador del cátodo 21, como resultado, se acorta significativamente la vida útil del cátodo 21 o se produce la elevación de la tensión.

Por otro lado, en el caso de usar un material de catalizador que no puede disolverse por la corriente inversa, tal como Ni o Pt, como capa catalítica del cátodo, se producen la oxidación del componente catalítico por la corriente inversa generada en el momento de detener la electrólisis y una reacción de generación de oxígeno en el lado de cátodo 21. Además, se genera un gas mixto de hidrógeno y oxígeno en la cámara 20 de cátodo cuando la corriente inversa es grande. Además, la capa catalítica del cátodo se deteriora fácilmente por la oxidación debida a la detención de la electrólisis y la reducción debida a la reenergización y, por tanto, se acorta la vida útil del cátodo 21.

#### <Mecanismo>

El mecanismo mediante el cual se suprime la degradación del cátodo por el consumo de la corriente inversa en el cuerpo 18 de absorción de corriente inversa se describe en, por ejemplo, la patente japonesa n.º 5670600.

Diversas reacciones de oxidación de sustancias que tienen un potencial de oxidación-reducción menos noble que el potencial de generación de oxígeno del cátodo avanzan en el cátodo durante el periodo de tiempo desde cuando se detiene la electrólisis hasta cuando el potencial eléctrico del cátodo alcanza el potencial de generación de oxígeno. Por norma general, también avanza la reacción de oxidación del componente contenido en la capa catalítica (recubrimiento) del cátodo. La oxidación del componente contenido en el recubrimiento del cátodo afecta de manera adversa al recubrimiento del cátodo de tal manera que reduce el rendimiento y la durabilidad del cátodo.

Sin embargo, la célula electrolítica de la presente realización está configurada de tal manera que un cuerpo de absorción de corriente inversa que tiene un potencial de oxidación-reducción menos noble que el del componente contenido en la capa catalítica del cátodo está eléctricamente conectado con el cátodo. La corriente inversa generada en el momento de detener la electrólisis no se consume en el cátodo sino que se consume en el cuerpo de absorción de corriente inversa eléctricamente conectado con el cátodo. Dicho de otro modo, el cuerpo de absorción de corriente inversa absorbe la corriente inversa de modo que avanza la reacción de oxidación de la capa de absorción de corriente inversa correspondiente a la cantidad eléctrica de la corriente inversa. Como resultado, se suprimen la oxidación y la degradación de la capa catalítica del cátodo 21 por la corriente inversa. Además, el uso del cuerpo de absorción de corriente inversa también puede prevenir la reducción en el rendimiento y la durabilidad de la capa catalítica del cátodo por las impurezas (particularmente, iones de Fe) contenidas en el líquido de cátodo. Supuestamente, eso se debe a que el cuerpo de absorción de corriente inversa tiene una gran área de superficie específica y la reacción de reducción electrolítica de los iones de Fe en el cuerpo de absorción de corriente inversa se produce más fácilmente que la reacción en la capa catalítica del cátodo.

#### <Mecanismo en el caso de usar un cátodo de Ru>

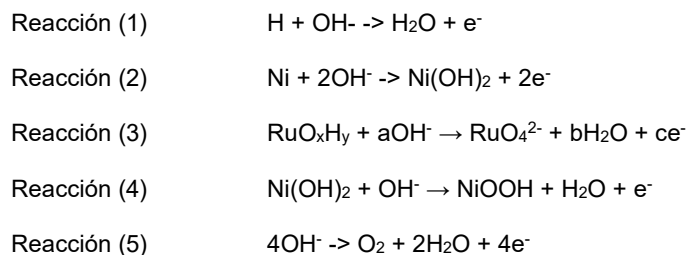
El mecanismo en el caso de usar un sustrato de Ni que tiene una superficie recubierta con una capa catalítica

que contiene Ru en el cátodo se describe en, por ejemplo, la patente japonesa n.º 5670600.

La reacción de oxidación de Ni del cuerpo de absorción de corriente inversa avanza cuando un miembro de absorción de corriente inversa equipado con un cuerpo de absorción de corriente inversa que contiene Ni se introduce en la cámara de cátodo y está eléctricamente conectado con el cátodo, y el potencial eléctrico del cátodo (capa catalítica) no se eleva hasta o por encima del potencial eléctrico del cuerpo de absorción de corriente inversa cuando la cantidad eléctrica consumida por esta reacción es mayor que la cantidad eléctrica de la corriente inversa. Esto se debe a que el cátodo y el cuerpo de absorción de corriente inversa están eléctricamente conectados y, por tanto, los potenciales eléctricos de los mismos son constantemente los mismos. Como resultado, la reacción de disolución oxidativa de Ru de la capa catalítica puede suprimirse porque la reacción de oxidación de Ni del cuerpo de absorción de corriente inversa avanza preferentemente a la reacción de disolución de Ru.

(Capa catalítica)

Aunque se ha descrito anteriormente el caso en el que la capa catalítica del cátodo está constituida por Ru, puede usarse un elemento distinto de Ru en la capa catalítica. Los ejemplos del elemento para la capa catalítica incluyen C, Si, P, S, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu. Puede obtenerse el mismo efecto que en el caso de Ru seleccionando un material que tiene un potencial de oxidación-reducción menos noble que el potencial de oxidación-reducción de estos elementos como material del cuerpo de absorción de corriente inversa. En el caso de usar el elemento distinto de Ru en la capa catalítica, también avanza una reacción de oxidación cuando se eleva el potencial de cátodo y, por tanto, se produce una reducción en el rendimiento, etc. Además, avanzan las reacciones (1), (2), (4) y (5) entre las reacciones (1) a (5) descritas a continuación.



El compuesto de níquel de trivalente a tetravalente generado particularmente en la reacción (4) entre estas reacciones tiene una estructura de tipo aguja, hexagonal o en capas de columnas hexagonales y, además, se genera en la superficie de contacto de la capa catalítica y el sustrato de cátodo. Como resultado, se produce el desprendimiento de la capa catalítica a partir del cátodo, lo que conduce a la reducción en el rendimiento y la durabilidad de la capa catalítica. En este contexto, el uso de un cuerpo de absorción de corriente inversa que tiene una capa de absorción de corriente inversa constituida por Ni puede mantener el potencial de cátodo en el potencial eléctrico menos noble que el potencial de oxidación-reducción del elemento contenido en la capa catalítica del cátodo o el potencial eléctrico de la reacción (4) mediante el mismo principio que se describió anteriormente y, por tanto, puede suprimir la oxidación de la capa catalítica y la generación del compuesto de níquel de trivalente a tetravalente en el cátodo y mantener el rendimiento y la durabilidad de la capa catalítica.

(Cátodo)

El cátodo 21 se proporciona en el marco de la cámara 20 de cátodo. El cátodo 21 tiene preferiblemente un sustrato de níquel y una capa catalítica que recubre el sustrato de níquel. Los ejemplos del componente de la capa catalítica sobre el sustrato de níquel incluyen metales tales como C, Si, P, S, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu, y óxidos o hidróxidos de los metales. Pueden combinarse dos o más tipos de elementos. Los ejemplos del elemento incluyen rutenio solo, rutenio + níquel, rutenio + cerio, rutenio + lantano, rutenio + lantano + platino, rutenio + lantano + paladio, rutenio + praseodimio, rutenio + praseodimio + platino, rutenio + praseodimio + platino + paladio, rutenio + neodimio, rutenio + neodimio + platino, rutenio + neodimio + manganeso, rutenio + neodimio + hierro, rutenio + neodimio + cobalto, rutenio + neodimio + cinc, rutenio + neodimio + galio, rutenio + neodimio + azufre, rutenio + neodimio + plomo, rutenio + neodimio + níquel, rutenio + neodimio + cobre, rutenio + samario, rutenio + samario + manganeso, rutenio + samario + hierro, rutenio + samario + cobalto, rutenio + samario + cinc, rutenio + samario + galio, rutenio + samario + azufre, rutenio + samario + plomo, rutenio + samario + níquel, platino + cerio, platino + paladio + cerio, platino + paladio + lantano + cerio, platino + iridio, platino + paladio, platino + iridio + paladio, platino + níquel + paladio, aleación de platino y níquel, aleación de platino y cobalto, aleación de platino y hierro, y aleación de platino, níquel y paladio.

Un catalizador que no contiene metal del grupo del platino, óxido de metal del grupo del platino, hidróxido de metal del grupo del platino o aleación que contiene un metal del grupo del platino de manera preferible está compuesto principalmente por un elemento de níquel.

- 5 Se prefiere que contenga al menos un tipo de metal, óxido o hidróxido de níquel.

Puede añadirse un metal de transición como segundo componente. El segundo componente que va a añadirse contiene preferiblemente al menos un tipo de elemento seleccionado de titanio, estaño, molibdeno, cobalto, manganeso, hierro, azufre, cinc, cobre y carbono.

- 10 Los ejemplos preferidos de la combinación incluyen níquel + estaño, níquel + titanio, níquel + molibdeno, y níquel + cobalto.

- 15 La capa catalítica descrita anteriormente puede usarse como primera capa, y puede formarse una segunda capa sobre la primera capa. Los ejemplos preferidos de la combinación de elementos contenidos en la segunda capa incluyen las combinaciones enumeradas con respecto a la primera capa. La combinación de la primera capa y la segunda capa puede ser una combinación que tiene la misma composición y razones composicionales diferentes o puede ser una combinación que difiere en cuanto a composición.

- 20 Si es necesario, puede proporcionarse una capa intermedia entre la primera capa y el sustrato de níquel. La instalación de la capa intermedia puede mejorar la durabilidad del cátodo.

- 25 Los ejemplos del método para formar la capa catalítica incluyen galvanizado, galvanizado de aleación, galvanizado por dispersión y compuesto, CVD, PVD, descomposición térmica y rociado térmico. Estos métodos pueden combinarse. Además, el cátodo 21 puede someterse a un tratamiento de reducción, si es necesario. Mientras tanto, puede usarse una aleación de níquel como sustrato del cátodo 21 en lugar del sustrato de níquel.

- 30 En la presente realización, el cátodo tiene preferiblemente: un sustrato de cátodo fabricado de Ni o una aleación de Ni, o Fe galvanizado con Ni o una aleación de Ni; y una capa catalítica que contiene el metal catalítico, formada sobre el sustrato de cátodo.

(Cuerpo de absorción de corriente inversa)

- 35 El cuerpo de absorción de corriente inversa (también denominado "capa 18b de absorción de corriente inversa" particularmente cuando está contenida una placa de metal o una placa porosa de metal; lo mismo es válido para la descripción a continuación) contiene preferiblemente un elemento que tiene un potencial de oxidación-reducción menos noble (potencial de oxidación-reducción bajo) en comparación con el cátodo. Dicho de otro modo, el potencial de oxidación-reducción de la reacción de oxidación del cuerpo de absorción de corriente inversa es preferiblemente menos noble en comparación con el potencial de oxidación-reducción de la reacción de oxidación de la capa catalítica que recubre la superficie del cátodo 21.

- 40 Los ejemplos del material del cuerpo de absorción de corriente inversa incluyen una sustancia inorgánica tal como un material de metal o un material de óxido que tiene una alta área de superficie específica, y un material de carbono que tiene una alta área de superficie específica.

- 45 El material que tiene una alta área de superficie específica es un material que tiene un potencial de oxidación-reducción menos noble que el potencial de oxidación-reducción del componente contenido en la capa catalítica (recubrimiento) del cátodo 21. Los ejemplos de un material de este tipo incluyen C, Cr, Ni, Ti, Fe, Co, Cu, Al, Zr, Ru, Rh, Pd, Ag, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Bi, Cd, Hg, Mn, Mo, Sn, Zn, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, y Lu. Por ejemplo, cuando la capa catalítica del cátodo 21 contiene Ru, por ejemplo, como material que constituye el cuerpo de absorción de corriente inversa puede usarse Ni, Mn, Cr, Fe, Co, Re, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb o Lu que tiene un potencial de oxidación-reducción menos noble que el del Ru. La corriente inversa se absorbe por la reacción que forma un hidróxido o un óxido a partir del elemento anterior contenido en el cuerpo de absorción de corriente inversa de modo que se suprime la oxidación del cátodo. El uso de una mezcla, una aleación o un óxido compuesto de los elementos descritos anteriormente como cuerpo de absorción de corriente inversa también puede producir el efecto de absorber la corriente inversa. Cuando la capa catalítica del cátodo 21 contiene Pt, por ejemplo, como material de metal que constituye el cuerpo de absorción de corriente inversa puede usarse Ni, Mn, Cr, Fe, Co, Re, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb o Lu que tiene un potencial de oxidación-reducción menos noble que el del Pt.

- 60 Los ejemplos del material de carbono que tiene una alta área de superficie específica pueden incluir carbono activado, fibras de carbono activado, negro de carbono, grafito, fibras de carbono, nanotubos de carbono y carbono mesoporoso. El material de carbono que tiene una alta área de superficie específica puede funcionar como condensador que almacena la cantidad eléctrica de la corriente inversa.

- 65 Puede usarse una sustancia orgánica tal como un polímero conductor como material del cuerpo de absorción de

corriente inversa. Los ejemplos del polímero conductor incluyen polianilina, 1,5-diaminoantraquinona, un trímero de indol cíclico y poli(3-metiltiofeno).

5 Los materiales del cuerpo de absorción de corriente inversa descritos anteriormente también pueden usarse en combinación.

Entre los materiales del cuerpo de absorción de corriente inversa descritos anteriormente, se prefieren el material de metal que tiene una alta área de superficie específica y un material de óxido, y se prefiere más níquel que  
10 tiene una alta área de superficie específica, desde el punto de vista de la durabilidad durante un periodo prolongado.

Preferiblemente, el cuerpo de absorción de corriente inversa es un cuerpo poroso que contiene un elemento de níquel, y la anchura a media altura del pico de línea de difracción de metal de Ni al ángulo de difracción  $2\theta = 44,5^\circ$  en un patrón obtenido en la difracción de rayos X de polvo del cuerpo poroso es de  $0,6^\circ$  o menos. La capa 18b  
15 de absorción de corriente inversa es más preferiblemente una capa porosa que contiene Ni o NiO.

Cuando la anchura a media altura es de  $0,6^\circ$  o menos, aumenta la cristalinidad del cuerpo de absorción de corriente inversa. Por tanto, tienden a aumentar la durabilidad física y la durabilidad química. Alta durabilidad física significa que el cuerpo de absorción de corriente inversa se refuerza cuando está presente metal de níquel  
20 como estructura principal y, por tanto, el cuerpo de absorción de corriente inversa apenas se elimina por desprendimiento a partir del colector de corriente aunque se aplique al mismo una fuerza física (por ejemplo, presión debida al cuerpo elástico de metal). Además, alta durabilidad química significa que el interior del metal de níquel presente en el cuerpo de absorción de corriente inversa como estructura principal no está sujeto a una oxidación o una reducción. El metal de níquel puede estar presente de manera estable al tiempo que se  
25 mantiene la estructura principal durante la electrólisis y la electrólisis inversa debida a la alta durabilidad química porque la reacción electroquímica inversa es una reacción de superficie. La anchura a media altura descrita anteriormente es más preferiblemente de  $0,5^\circ$  o menos, de manera particularmente preferible de  $0,45^\circ$  o menos. Aunque el límite inferior de la anchura a media altura no está limitado particularmente, la anchura a media altura es, por ejemplo, de  $0,01^\circ$  o más. La anchura a media altura es preferiblemente de  $0,1^\circ$  o más, más  
30 preferiblemente de  $0,2^\circ$  o más.

La difracción de rayos X puede realizarse mediante un método descritos en los ejemplos mencionados más adelante. En la presente realización, la anchura a media altura puede ajustarse, por ejemplo, controlando la cantidad de calor en el momento de la producción de recubrimiento, y específicamente, puede disminuirse  
35 aumentando la cantidad de calor y puede aumentarse disminuyendo la cantidad de calor. Un método de este tipo o similar puede ajustar el valor de la anchura a media altura para que esté dentro del intervalo mencionado anteriormente.

El cuerpo de absorción de corriente inversa se constituye usando un elemento que presenta un potencial de oxidación-reducción menos noble que el potencial de oxidación-reducción del elemento catalítico del cátodo. El elemento que presenta un potencial de oxidación-reducción menos noble que el del elemento catalítico de cátodo se oxida antes que el elemento catalítico de cátodo tras la generación de la corriente inversa y, por tanto, tiende a funcionar eficazmente.

45 El cuerpo de absorción de corriente inversa puede tener los elementos mencionados anteriormente distintos de Ni. Por ejemplo, C, Cr, Al, Zr, Ru, Rh, Ag, Re, Os, Ir, Pt, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Pd, Sn, Ti, W, Zn, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu también pueden absorber la corriente inversa a través de una reacción para formar un hidróxido o un óxido de los mismos. Por tanto, el cuerpo de absorción de corriente inversa puede contener estos elementos o una mezcla, una aleación o un óxido compuesto de los  
50 mismos además de Ni o NiO. En el caso de que contenga un elemento distinto de Ni, la proporción de Ni con respecto a los elementos totales contenidos en el cuerpo de absorción de corriente inversa es preferiblemente del 10 % en mol o más y el 100 % en mol o menos. La proporción es más preferiblemente del 30 % en mol o más y el 100 % en mol o menos, todavía más preferiblemente de 50 % en mol o más y el 100 % en mol o menos.

55 El cuerpo de absorción de corriente inversa contiene preferiblemente al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, níquel, cobalto, cobre, cinc, paladio, rutenio y platino, teniendo en cuenta el entorno de uso, el coste, etc. La forma del compuesto puede ser una mezcla de óxidos, un óxido compuesto o una aleación.

60 El cuerpo de absorción de corriente inversa se forma preferiblemente mediante rociado térmico con Ni o NiO sobre al menos una parte de la superficie del colector de corriente, o mediante descomposición térmica con una disolución que contiene Ni. El cuerpo de absorción de corriente inversa formado mediante rociado térmico con NiO o formado mediante descomposición térmica se forma preferiblemente realizando un tratamiento de reducción al NiO. Esto puede aumentar la cantidad de la corriente inversa absorbida por el cuerpo de absorción  
65 de corriente inversa a partir de la etapa inicial de la electrólisis. Además, el cuerpo de absorción de corriente inversa también tiene una mayor durabilidad.

En el cuerpo de absorción de corriente inversa, el volumen de poro de los poros que tienen un tamaño de poro de 10 nm o superior es preferiblemente de 80 % o más, más preferiblemente de 85 % o más, todavía más preferiblemente del 90 % o más, del volumen total de poros en la curva de distribución de tamaño de poro medida mediante el método de adsorción de gas de nitrógeno. Esto puede suprimir eficazmente la generación de calor cuando el electrolizador se detiene y el cuerpo de absorción de corriente inversa se expone al aire. Por tanto, tiende a mejorarse más la seguridad.

<Área de superficie específica, curva de distribución de tamaño de poro y volumen de poro>

El área de superficie específica, la curva de distribución de tamaño de poro y el volumen de poro del cuerpo de absorción de corriente inversa pueden obtenerse de la siguiente manera. Se introduce la muestra para la medición en una célula dedicada y se somete a evacuación de calor para realizar el pretratamiento, eliminando de ese modo el adsorbato sobre la superficie de poro. Después de eso, se mide la isoterma de adsorción y desorción de la adsorción de nitrógeno en la muestra para la medición a  $-196^{\circ}\text{C}$ . El área de superficie específica de la muestra para la medición puede determinarse analizando la isoterma de adsorción y desorción así obtenida mediante el método de BET. Además, la curva de distribución de tamaño de poro y el volumen de poro de la muestra para la medición pueden determinarse analizando la isoterma de adsorción y desorción así obtenida mediante el método de BJH.

La suma de las áreas de superficie efectiva de todos los cuerpos de absorción de corriente inversa que alberga una célula electrolítica es preferiblemente de desde 10 hasta 100.000  $\text{m}^2$ . El área de superficie efectiva significa el área de superficie que incluye el poro del cuerpo de absorción de corriente inversa. Tal como se mencionó anteriormente, avanzan más reacciones electroquímicas en el cuerpo de absorción de corriente inversa que tiene una mayor área de superficie específica y, por tanto, puede absorberse más cantidad eléctrica de la corriente inversa. Por ese motivo, el cuerpo de absorción de corriente inversa puede absorber suficientemente la corriente inversa cuando la suma de las áreas de superficie efectiva de todos los cuerpos de absorción de corriente inversa que alberga una célula electrolítica está en el intervalo descrito anteriormente.

La suma de las áreas de superficie efectiva (área de superficie efectiva total) de todos los cuerpos de absorción de corriente inversa que alberga una célula electrolítica se calcula multiplicando el área de superficie específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) del cuerpo de absorción de corriente inversa medida mediante el método de adsorción de nitrógeno por la cantidad (g) de todos los cuerpos de absorción de corriente inversa que alberga una célula electrolítica.

<Capacidad de oxidación-reducción y capacidad de carga y descarga>

Los límites superiores de la capacidad de oxidación-reducción y la capacidad de carga y descarga del cuerpo de absorción de corriente inversa no están limitados particularmente. La capacidad de oxidación-reducción y la capacidad de carga y descarga del cuerpo de absorción de corriente inversa están representadas por el valor obtenido dividiendo la suma de las cantidades eléctricas que pueden absorberse por todos los cuerpos de absorción de corriente inversa instalados en una célula electrolítica entre el área electrolítica de la célula electrolítica. El área electrolítica de la célula electrolítica es igual a la suma de las áreas de todos los cátodos o todos los ánodos en la célula electrolítica. El cuerpo de absorción de corriente inversa tiene preferiblemente la capacidad de oxidación-reducción que presenta 1.000 C o más y 2.000.000 C o menos de cantidad eléctrica por  $\text{m}^2$  de área electrolítica. Dicho de otro modo, la cantidad eléctrica absorbida por todos los cuerpos de absorción de corriente inversa que alberga una célula electrolítica es preferiblemente de 1.000 a 2.000.000 [culombios/ $\text{m}^2$ ]. Tal como se mencionó anteriormente, la cantidad de cuerpo de absorción de corriente inversa que contrarresta la cantidad eléctrica de la corriente inversa puede introducirse con el fin de permitir que la reacción que consume suficiente cantidad eléctrica para absorber la cantidad eléctrica de la corriente inversa avance en el cuerpo de absorción de corriente inversa. El cuerpo de absorción de corriente inversa puede absorber suficientemente la corriente inversa cuando la cantidad eléctrica que puede absorberse por todos los cuerpos de absorción de corriente inversa que alberga una célula electrolítica está en el intervalo descrito anteriormente. Esto puede suprimir más la degradación del cátodo. Alternativamente, el cuerpo de absorción de corriente inversa tiene la capacidad de carga y descarga que presenta preferiblemente 2.000.000 C o menos de cantidad eléctrica, más preferiblemente 1.500.000 C o menos de cantidad eléctrica, todavía más preferiblemente 1.000.000 C o menos de cantidad eléctrica, por  $\text{m}^2$  de área electrolítica.

El hecho de que el cuerpo de absorción de corriente inversa tenga la capacidad de oxidación-reducción que presenta 1.000 C o más de cantidad eléctrica por  $\text{m}^2$  del área electrolítica significa que puede provocarse una reacción de oxidación o una reacción de reducción sobre la superficie del cuerpo de absorción de corriente inversa cuando fluyen en el mismo 1.000 C o más de cantidad eléctrica por  $\text{m}^2$  de área electrolítica.

El hecho de que el cuerpo de absorción de corriente inversa tenga la capacidad de carga y descarga que presenta 1.000 C o más de cantidad eléctrica por  $\text{m}^2$  del área electrolítica significa que puede realizarse una carga sobre la superficie del cuerpo de absorción de corriente inversa cuando fluyen en el mismo 1.000 C o más de cantidad eléctrica por  $\text{m}^2$  de área electrolítica.

La suma de cantidades eléctricas absorbidas por todos los cuerpos de absorción de corriente inversa que alberga una célula electrolítica puede medirse, por ejemplo, mediante el siguiente método. El potencial eléctrico del cuerpo de absorción de corriente inversa en la disolución acuosa de hidróxido de sodio se ajusta al mismo potencial eléctrico (-1,2 V frente a Ag|AgCl) que aquel durante la electrólisis de sal. Después de eso, el potencial eléctrico del cuerpo de absorción de corriente inversa se monitoriza mientras se aplica una corriente inversa por una corriente constante, y se mide el tiempo hasta que el potencial eléctrico alcanza un determinado potencial eléctrico. Por ejemplo, se mide el tiempo hasta que el potencial eléctrico del cuerpo de absorción de corriente inversa alcanza -0,1 V (frente a Ag|AgCl) que es el potencial eléctrico al que comienza la disolución oxidativa del Ru. La cantidad eléctrica de la corriente inversa que puede absorberse por todos los cuerpos de absorción de corriente inversa hasta la disolución oxidativa del Ru se calcula mediante el producto de este tiempo y la densidad de corriente de la corriente inversa.

La capa 18b de absorción de corriente inversa puede ser una forma de película delgada, una forma de polvo, una forma de tipo placa o una forma reticular. La capa 18b de absorción de corriente inversa puede unirse a la placa 18a porosa de metal o puede recubrir el sustrato.

El área de superficie específica del cuerpo de absorción de corriente inversa es preferiblemente de 0,01 a 100 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente de 0,1 a 30 m<sup>2</sup>/g, todavía más preferiblemente de 0,2 a 10 m<sup>2</sup>/g, desde el punto de vista de aumentar más la cantidad de la corriente inversa absorbida. El área de superficie específica puede medirse mediante el método de adsorción de nitrógeno (método de BET). Cuando el área de superficie específica es de 0,01 m<sup>2</sup>/g o más, puede obtenerse fácilmente el efecto de la presente invención. Cuando el área de superficie específica es de 100 m<sup>2</sup>/g o menos, puede suprimirse eficazmente la generación de calor que puede producirse cuando el cuerpo de absorción de corriente inversa se expone al aire después de detener el electrolizador. Por tanto, tiende a mejorarse más la seguridad.

En la presente realización, el área de superficie puede ajustarse, por ejemplo, controlando la cantidad de calor en el momento de la formación de recubrimiento, y específicamente, puede disminuirse aumentando la cantidad de calor y puede aumentarse disminuyendo la cantidad de calor. Un método de este tipo o similar puede ajustar el valor del área de superficie específica del cuerpo de absorción de corriente inversa para que esté dentro del intervalo mencionado anteriormente.

La cantidad de cuerpo de absorción de corriente inversa que contrarresta la cantidad eléctrica de la corriente inversa puede introducirse con el fin de permitir que avance la reacción de oxidación del cuerpo de absorción de corriente inversa que consume suficiente cantidad eléctrica para absorber la cantidad eléctrica de la corriente inversa. Para permitir que avancen más reacciones electroquímicas en el cuerpo de absorción de corriente inversa, es deseable que el cuerpo de absorción de corriente inversa tenga más áreas de superficie, porque la reacción electroquímica es una reacción de superficie. Por este motivo, el cuerpo de absorción de corriente inversa que tiene una mayor área de superficie específica permite que avancen más reacciones electroquímicas y, por tanto, puede absorber más cantidad eléctrica de corriente inversa cuando dos cuerpos de absorción de corriente inversa que tienen la misma masa se comparan entre sí. Además, un cuerpo de absorción de corriente inversa que tiene una mayor masa tiene una mayor área de superficie total y, por tanto, puede absorber más cantidad eléctrica cuando dos cuerpos de absorción de corriente inversa que tienen la misma área de superficie específica se comparan entre sí.

Con el fin de formar la capa 18b de absorción de corriente inversa en una capa porosa deseada, por ejemplo, puede adoptarse un método en el que un polvo de materia prima tal como polvo de níquel metálico o polvo de óxido de níquel se granula para dar una partícula de desde 10 hasta 100 μm, y luego la capa 18b de absorción de corriente inversa se forma a partir del polvo de materia prima mediante el método de rociado térmico. La formación del cuerpo de absorción de corriente inversa mediante el método de rociado térmico tiende a mejorar moderadamente la adhesión de la capa 18b de absorción de corriente inversa a la placa 18a porosa de metal o la adhesión de las partículas de níquel en la capa 18b de absorción de corriente inversa. En el caso de formar la capa 18b de absorción de corriente inversa sobre el colector 23 de corriente, también se mejora moderadamente la adhesión de la capa 18b de absorción de corriente inversa al colector 23 de corriente. Esto también puede mejorar la durabilidad.

Alternativamente, el cuerpo de absorción de corriente inversa puede formarse mediante el método de descomposición térmica de aplicar una disolución de un compuesto de níquel disuelto en la misma a la placa 18a porosa de metal, seguido de secado y calcinación. La formación del cuerpo de absorción de corriente inversa mediante el método de descomposición térmica tiende a mejorar moderadamente la adhesión de la capa 18b de absorción de corriente inversa a la placa 18a porosa de metal o la adhesión de las partículas de níquel en la capa 18b de absorción de corriente inversa. En el caso de formar la capa 18b de absorción de corriente inversa sobre el colector 23 de corriente, también se mejora moderadamente la adhesión de la capa 18b de absorción de corriente inversa al colector 23 de corriente. Esto también puede mejorar la durabilidad.

Con el fin de obtener 0,6 ° o menos de la anchura a media altura del pico de línea de difracción de metal de Ni a

un ángulo de difracción  $2\theta = 44,5^\circ$  en un patrón de difracción de rayos X de polvo de la capa 18b de absorción de corriente inversa, por ejemplo, puede adoptarse un método en el que la capa 18b de absorción de corriente inversa se forma mediante el método de rociado térmico o el método de descomposición térmica.

- 5 En el método de rociado térmico, el polvo de materia prima tal como polvo de níquel metálico o polvo de óxido de níquel en un estado semifundido puede rociarse sobre el sustrato en el plasma de alta temperatura. El polvo de materia prima es preferiblemente un polvo granulado para dar una partícula de desde 10 hasta 100  $\mu\text{m}$ . Esto tiende a mejorar la adhesión entre el sustrato y el cuerpo de absorción de corriente inversa. Además, el polvo de materia prima en un estado semifundido rociado sobre el sustrato se enfría al mismo tiempo que se une al mismo y se solidifica y tiende a formar una partícula que tiene una cristalinidad moderadamente alta. La anchura a media altura del pico de línea de difracción de metal de Ni a un ángulo de difracción  $2\theta = 44,5^\circ$  en un patrón de difracción de rayos X de polvo del cuerpo de absorción de corriente inversa puede ser de  $0,6^\circ$  o menos aumentando la cristalinidad del metal de níquel en el cuerpo de absorción de corriente inversa de esta manera.
- 10
- 15 En el método de descomposición térmica, una disolución de un complejo de níquel tal como nitrato de níquel, cloruro de níquel, sulfato de níquel, hidróxido de níquel o hexamino-níquel disuelto en agua, alcohol o un disolvente orgánico se aplica preferiblemente al sustrato, seguido de secado y calcinación. La temperatura de calcinación está preferiblemente en un intervalo de desde  $200^\circ\text{C}$  hasta  $600^\circ\text{C}$ .
- 20 Con el fin de producir un cuerpo de absorción de corriente inversa cuyo volumen de poro de los poros que tienen un tamaño de poro de 10 nm o mayor sea el 80 % o más del volumen total de poros, un polvo de materia prima tal como polvo de níquel metálico o polvo de óxido de níquel se granula para dar una partícula de desde 10 hasta 100  $\mu\text{m}$ , y luego puede formarse el cuerpo de absorción de corriente inversa a partir del polvo de materia prima mediante el método de rociado térmico. Alternativamente, el cuerpo de absorción de corriente inversa puede formarse mediante el método de descomposición térmica de aplicar una disolución de un compuesto de níquel disuelto en la misma a la placa 18a porosa de metal, seguido de secado y calcinación.
- 25

(Relación posicional entre el cuerpo de absorción de corriente inversa y el sustrato y el cuerpo elástico de metal)

- 30 El cuerpo 18 de absorción de corriente inversa es un cuerpo diferente del sustrato tal como el colector de corriente, la placa deflectora, la pared de división y el soporte, o el cuerpo elástico de metal. Dicho de otro modo, el cuerpo de absorción de corriente inversa puede unirse fácilmente a la cámara de cátodo existente del electrolizador más adelante. Dicho de otro modo, el cuerpo de absorción de corriente inversa independiente puede conferir capacidad de absorción de corriente inversa a la cámara de cátodo existente del electrolizador. En la presente memoria descriptiva, el cuerpo elástico de metal que puede incluirse como parte del miembro de absorción de corriente inversa es un cuerpo diferente del sustrato. El número del cuerpo de absorción de corriente inversa, el número del cuerpo elástico de metal o el número del sustrato puede ser uno o puede ser más de uno. Además, la forma del sustrato o del cuerpo elástico de metal en el miembro de absorción de corriente inversa puede ser un cubo, un cuboide, una forma de tipo placa, una forma de tipo varilla, una forma reticular, una forma de tipo disco o una forma esférica. Al menos una parte del sustrato en el miembro de absorción de corriente inversa puede ser el colector de corriente, la placa deflectora, la pared de división o el soporte. Dicho de otro modo, al menos una parte del cuerpo de absorción de corriente inversa puede estar dispuesta entre el cátodo y el cuerpo elástico de metal, puede estar dispuesta entre el cuerpo elástico de metal y el colector de corriente, y puede estar instalada entre el colector de corriente y la pared de división.
- 35
- 40
- 45 Además, el cuerpo de absorción de corriente inversa puede estar instalado, por ejemplo, en el interior del cuerpo elástico de metal, entre el colector de corriente y la placa deflectora, entre la placa deflectora y la pared de división o sobre la pared de división, siempre que el cuerpo de absorción de corriente inversa entre en contacto con una disolución de electrolito. Cuando el cuerpo de absorción de corriente inversa reside entre el cátodo y el cuerpo elástico de metal, el cuerpo de absorción de corriente inversa puede estar eléctricamente conectado directamente con el cátodo. Cuando el cuerpo de absorción de corriente inversa reside entre el cuerpo elástico de metal y el colector de corriente, el cuerpo de absorción de corriente inversa está eléctricamente conectado con el cátodo a través del cuerpo elástico de metal. Cuando el cuerpo de absorción de corriente inversa reside entre el colector de corriente y la pared de división, el cuerpo de absorción de corriente inversa está eléctricamente conectado con el cátodo a través del colector de corriente y el cuerpo elástico de metal.
- 50
- 55 Alternativamente, el cuerpo de absorción de corriente inversa está eléctricamente conectado con el cátodo a través del soporte, el colector de corriente y el cuerpo elástico de metal.

- 60 El cuerpo elástico de metal está dispuesto sobre al menos una superficie del sustrato en el miembro de absorción de corriente inversa, y el cuerpo de absorción de corriente inversa puede formarse sobre la superficie de este cuerpo elástico de metal. Cuando el cuerpo de absorción de corriente inversa se forma sobre la superficie del cuerpo elástico de metal y el cuerpo elástico de metal está eléctricamente conectado con el cátodo, el cuerpo de absorción de corriente inversa puede absorber la corriente inversa. Cuando el cuerpo de absorción de corriente inversa funciona como cuerpo elástico de metal, es posible instalar fácilmente el cuerpo de absorción de corriente inversa simplemente colocando el cuerpo de absorción de corriente inversa sobre el colector de corriente. Dicho de otro modo, puede realizarse fácilmente la sustitución del cuerpo de absorción de
- 65

corriente inversa. Además, el cuerpo de absorción de corriente inversa tiene un mayor efecto protector de cátodo por el contacto directo con el cátodo.

Al menos una parte del sustrato en el miembro de absorción de corriente inversa es la pared de división, y el cuerpo de absorción de corriente inversa puede formarse sobre la superficie de la pared de división. Cuando la pared de división está eléctricamente conectada con el cátodo a través del soporte, el colector de corriente y el cuerpo elástico de metal, el cuerpo de absorción de corriente inversa formado sobre la pared de división puede absorber la corriente inversa. También es posible reducir el coste de fabricación de la célula electrolítica debido a que la pared de división sirve como sustrato en el miembro de absorción de corriente inversa.

Al menos una parte del sustrato del cuerpo de absorción de corriente inversa es el soporte, y el cuerpo de absorción de corriente inversa puede formarse sobre la superficie del soporte. Cuando el soporte está eléctricamente conectado con el cátodo a través del colector de corriente y el cuerpo elástico de metal, el cuerpo de absorción de corriente inversa formado sobre el soporte puede absorber la corriente inversa. También es posible reducir el coste de fabricación de la célula electrolítica debido a que el soporte sirve como sustrato en el miembro de absorción de corriente inversa.

Al menos una parte del sustrato del cuerpo de absorción de corriente inversa es el colector de corriente, y el cuerpo de absorción de corriente inversa puede formarse sobre la superficie del colector de corriente. Cuando el colector de corriente está eléctricamente conectado con el cátodo a través del cuerpo elástico de metal, el cuerpo de absorción de corriente inversa formado sobre el colector de corriente puede absorber la corriente inversa. También es posible reducir el coste de fabricación de la célula electrolítica debido a que el colector de corriente sirve como sustrato en el miembro de absorción de corriente inversa.

Al menos una parte del sustrato del cuerpo de absorción de corriente inversa es la placa deflectora, y el cuerpo de absorción de corriente inversa puede formarse sobre la superficie de la placa deflectora. Cuando la placa deflectora está eléctricamente conectada con el cátodo a través del soporte, el colector de corriente y el cuerpo elástico de metal, el cuerpo de absorción de corriente inversa formado sobre la placa deflectora puede absorber la corriente inversa. También es posible reducir el coste de fabricación de la célula electrolítica debido a que la placa deflectora sirve como sustrato en el miembro de absorción de corriente inversa.

Tal como se mencionó anteriormente, la posición del cuerpo de absorción de corriente inversa según la presente realización no está limitada. El cuerpo de absorción de corriente inversa está dispuesto preferiblemente sobre el colector de corriente, desde el punto de vista de que una pequeña cantidad del cuerpo de absorción de corriente inversa ejerce un efecto de absorción de corriente inversa suficiente. Se prefiere más que se ajuste la posición de instalación sobre el colector de corriente tal como se menciona más adelante.

Los ejemplos del método para producir el cuerpo de absorción de corriente inversa incluyen un método de CVD, un método de PVD, un método de descomposición térmica y un método de rociado térmico. El método de rociado térmico se clasifica por la fuente de calor o el material que va a rociarse, y los ejemplos específicos del mismo incluyen rociado por llama, rociado por llama de alta velocidad, rociado por arco, rociado por plasma, rociado por explosión de cable y rociado en frío. Estos métodos pueden combinarse. El miembro de absorción de corriente inversa se obtiene formando el cuerpo de absorción de corriente inversa sobre el sustrato mediante estos métodos. Además, el miembro de absorción de corriente inversa (o el cuerpo de absorción de corriente inversa) puede someterse a un tratamiento de reducción, si es necesario. En la presente realización, el cuerpo de absorción de corriente inversa es preferiblemente una capa preparada reduciendo NiO. Los ejemplos del método de tratamiento de reducción incluyen un método en el que un reductor tal como hidrógeno o hidrazina se pone en contacto directo con el cuerpo de absorción de corriente inversa, y un método en el que el cuerpo de absorción de corriente inversa se reduce electroquímicamente. Los ejemplos específicos del método para producir el cuerpo de absorción de corriente inversa incluyen un método en el que polvo de óxido de níquel, polvo de níquel metálico o polvo de níquel Raney se rocía térmicamente sobre la superficie de sustrato. El sustrato así rociado térmicamente con el polvo puede someterse a la reducción de hidrógeno o a la reducción electrolítica. La reducción electrolítica puede realizarse como electrólisis de un compuesto de metal alcalino en el momento de usar el cuerpo de absorción de corriente inversa. En el caso de realizar la reducción electrolítica en el momento de usar el cuerpo de absorción de corriente inversa, la electrólisis de la disolución acuosa de hidróxido de sodio se realiza preferiblemente, por ejemplo, a una densidad de corriente de 0,1 a 15 kA/m<sup>2</sup>. En este momento, la reacción de generación de hidrógeno avanza principalmente sobre el cátodo pero no avanza sobre el cuerpo de absorción de corriente inversa. Sin embargo, dado que el cuerpo de absorción de corriente inversa está eléctricamente conectado con el cátodo, el potencial eléctrico del cuerpo de absorción de corriente inversa se mantiene al potencial de generación de hidrógeno de modo que el cuerpo de absorción de corriente inversa se expone a la atmósfera reductora. La reducción electrolítica puede realizarse mediante un método de este tipo. Alternativamente, la reducción electrolítica puede realizarse usando el cuerpo de absorción de corriente inversa como cátodo para la generación de hidrógeno de la electrólisis de un compuesto de metal alcalino. En el caso de realizar la reducción electrolítica usando el cuerpo de absorción de corriente inversa como cátodo para la generación de hidrógeno, la electrólisis de la disolución acuosa de hidróxido de sodio se realiza preferiblemente, por ejemplo, a una densidad de corriente de 0,1 a 15 kA/m<sup>2</sup>.



(Relación posicional entre el cuerpo de absorción de corriente inversa y el cátodo)

5 Los presentes inventores han investigado la distribución de potencial eléctrico del cátodo durante el flujo de corriente inversa y, en consecuencia, han revelado un efecto de prevenir que se vuelva noble el potencial de cátodo no sólo en una porción que se enfrenta con el cuerpo de absorción de corriente inversa sino también en la proximidad de la misma.

10 A partir de este efecto observado de prevenir que se vuelva noble el potencial de cátodo en la proximidad de la porción en la que está instalado el cuerpo de absorción de corriente inversa, los presentes inventores han hallado que puede obtenerse el efecto descrito anteriormente incluso instalando cuerpos de absorción de corriente inversa que tienen una forma de tipo banda o una forma redonda de tal manera que los cuerpos de absorción de corriente inversa están dispersados en la cámara de cátodo.

15 Se tomará como ejemplo la célula electrolítica que tiene la configuración mostrada en la figura 1, es decir, el caso en el que el cuerpo de absorción de corriente inversa está dispuesto sobre el colector de corriente. La densidad a la que están dispuestos los cuerpos de absorción de corriente inversa puede estar representada por la razón de la suma S2 de las áreas de los cuerpos de absorción de corriente inversa sobre el colector de corriente con respecto al área S1 de la superficie que se enfrenta con el cátodo del sustrato (es decir, la superficie que se enfrenta con el cátodo del colector de corriente). S2/S1 es preferiblemente de 0,05 a 0,9, más preferiblemente de 0,1 a 0,8, todavía más preferiblemente de 0,2 a 0,7. Cuando la razón satisface el intervalo mencionado anteriormente, una pequeña cantidad del cuerpo de absorción de corriente inversa tiende a producir un efecto de absorción de corriente inversa suficiente.

25 Los presentes inventores han confirmado además la distribución de potencial eléctrico detallada del cátodo mientras flúa la corriente inversa. Como resultado, los presentes inventores han revelado que el potencial eléctrico del cátodo no es uniforme en los sentidos vertical y horizontal, y han hallado que se produce una gran distribución de potencial eléctrico particularmente en el sentido vertical y que el potencial eléctrico puede ser más noble en una porción más próxima a la parte superior del cátodo.

30 No se pretende que la causa de la distribución de potencial eléctrico en un cátodo esté limitada por un mecanismo de acción específico, pero supuestamente es de la siguiente manera.

35 Cuando se mide la distribución de potencial eléctrico del ánodo instalado en la cámara de ánodo que se enfrenta con la cámara de cátodo a través de la membrana de intercambio iónico, se produce una gran distribución de potencial eléctrico particularmente en el sentido vertical, al igual que en el cátodo. Esto puede deberse en parte a que se aumenta la concentración de cloro disuelto en la porción superior de la cámara de ánodo. La porción superior del cátodo es propensa a tener un potencial eléctrico noble y es susceptible a la degradación oxidativa. Por otro lado, puede considerarse que la porción inferior del cátodo es menos propensa a tener un potencial eléctrico noble y es menos susceptible a la degradación oxidativa. Dicho de otro modo, puede prevenirse la degradación del cátodo debida a la corriente inversa en la totalidad del cátodo aumentando la densidad a la que están dispuestos los cuerpos de absorción de corriente inversa en una posición correspondiente a la porción superior del cátodo, incluso si los cuerpos de absorción de corriente inversa no están instalados en posiciones correspondientes a toda la superficie en el interior de la cámara de cátodo.

45 Tal como se muestra en la figura 2, preferiblemente 200 o más, más preferiblemente 300 o más, todavía más preferiblemente 400 o más, de los cuerpos de absorción de corriente inversa están presentes en la posición I. Cuando la densidad satisface el intervalo mencionado anteriormente, particularmente una pequeña cantidad del cuerpo de absorción de corriente inversa tiende a producir un efecto de absorción de corriente inversa suficiente. 50 En la célula electrolítica de la presente realización, el valor de h no está limitado particularmente y puede ser, por ejemplo, de 95 mm a 1600 mm. La anchura de la célula electrolítica no está limitada particularmente y puede ser de un tamaño, por ejemplo, de 110 mm a 3800 mm.

(Pared de división)

55 La pared 30 de división, también denominada separador, está dispuesta entre la cámara 10 de ánodo y la cámara 20 de cátodo y separa entre la cámara 10 de ánodo y la cámara 20 de cátodo. Una pared de división conocida como separador para la electrolisis puede usarse como pared 30 de división, y los ejemplos de la misma incluyen una pared de división obtenida mediante la soldadura de una placa de níquel en el lado de cátodo y una placa de titanio en el lado de ánodo.

(Cámara de ánodo)

65 La cámara 10 de ánodo tiene un ánodo 11. Además, la cámara 10 de ánodo tiene preferiblemente: una unidad de suministro de disolución de electrolito de lado de ánodo que suministra una disolución de electrolito a la cámara 10 de ánodo; una placa deflectora dispuesta por encima de la unidad de suministro de disolución de

electrolito de lado de ánodo y sustancialmente paralela o diagonal con respecto a la pared 30 de división, y una unidad de separación de gas-líquido de lado de ánodo que separa el gas a partir de una disolución de electrolito mezclada con el gas, estando la unidad de separación de gas-líquido de lado de ánodo dispuesta por encima de la placa deflectora.

5

(Ánodo)

El ánodo 11 se proporciona en el marco de la cámara 10 de ánodo. Como ánodo 11 puede usarse un electrodo de metal tal como el denominado DSA(R) (De Nora Permelec Ltd.). DSA es un sustrato de titanio que tiene una superficie recubierta con un óxido que tiene rutenio, iridio y titanio como componente.

10

En la presente realización, la distancia entre el ánodo y el miembro de absorción de corriente inversa en el electrolizador es preferiblemente de 35 mm a 0,1 mm desde el punto de vista del daño de la membrana de intercambio iónico que se usa como membrana.

15

(Unidad de suministro de disolución de electrolito de lado de ánodo)

La unidad de suministro de disolución de electrolito de lado de ánodo suministra una disolución de electrolito a la cámara 10 de ánodo, y está conectada con el tubo de suministro de disolución de electrolito. La unidad de suministro de disolución de electrolito de lado de ánodo está dispuesta preferiblemente por debajo de la cámara 10 de ánodo. Por ejemplo, puede usarse una tubería que tiene una porción de apertura formada sobre la superficie (tubería de dispersión) como unidad de suministro de disolución de electrolito de lado de ánodo. La tubería está dispuesta más preferiblemente a lo largo de la superficie del ánodo 11 y en paralelo con respecto a la parte inferior de la célula electrolítica. En el ejemplo mostrado en la figura 2, la parte inferior de la célula electrolítica concuerda con la parte 19A inferior de la cámara de ánodo y la parte 19C inferior de la cámara de cátodo. Esta tubería está conectada con el tubo de suministro de disolución de electrolito (boquilla de suministro de líquido) que suministra una disolución de electrolito al interior de la célula 1 electrolítica. La disolución de electrolito suministrada desde la boquilla de suministro de líquido se transporta al interior de la célula 1 electrolítica por la tubería y se suministra al interior de la cámara 10 de ánodo a través de una porción de apertura proporcionada sobre la superficie de la tubería. La tubería está dispuesta preferiblemente a lo largo de la superficie del ánodo 11 y en paralelo con respecto a la parte 19A inferior de la cámara de ánodo porque puede suministrarse de manera uniforme una disolución de electrolito al interior de la cámara 10 de ánodo.

20

25

30

(Unidad de separación de gas-líquido de lado de ánodo)

35

La unidad de separación de gas-líquido de lado de ánodo está dispuesta preferiblemente por encima de la placa deflectora. La unidad de separación de gas-líquido de lado de ánodo tiene la función de separar el gas producido tal como gas de cloro a partir de la disolución de electrolito durante la electrólisis. A menos que se especifique lo contrario, parte superior significa en el sentido hacia arriba en la célula 1 electrolítica de la figura 1 y parte inferior significa en el sentido hacia abajo en la célula 1 electrolítica de la figura 1.

40

En el momento de la electrólisis, puede producirse vibración por la fluctuación de presión en el interior de la célula 1 electrolítica cuando el gas producido generado en la célula 1 electrolítica y la disolución de electrolito se descargan al exterior del sistema en una fase mixta (fase mixta de gas-líquido), lo que provoca el daño físico de la membrana de intercambio iónico. Con el fin de suprimir esto, en la célula 1 electrolítica de la presente realización se proporciona preferiblemente una unidad de separación de gas-líquido de lado de ánodo para separar un gas a partir de un líquido. Preferiblemente se instala una placa de despumación para eliminar las burbujas en la unidad de separación de gas-líquido de lado de ánodo. Las burbujas pueden estallar cuando el flujo de fase mixta de gas-líquido pasa a través de la placa de despumación y, por tanto, puede separarse el gas a partir de la disolución de electrolito. Como resultado, puede prevenirse la vibración en el momento de la electrólisis.

45

50

(Placa deflectora)

La placa deflectora está dispuesta preferiblemente por encima de la unidad de suministro de disolución de electrolito de lado de ánodo y sustancialmente en paralelo o diagonal con respecto a la pared 30 de división. La placa deflectora es una placa de división que controla el flujo de disolución de electrolito en la cámara 10 de ánodo. La disolución de electrolito (agua salada o similar) en la cámara 10 de ánodo se hace circular de manera interna proporcionando la placa deflectora de modo que la concentración de la misma puede ser uniforme. Con el fin de provocar la circulación interna, la placa deflectora está dispuesta preferiblemente para separar el espacio en la proximidad del ánodo 11 a partir del espacio en la proximidad de la pared 30 de división. Desde este punto de vista, la placa deflectora se proporciona preferiblemente para enfrentarse con las superficies respectivas del ánodo 11 y la pared 30 de división. La concentración de la disolución de electrolito (concentración de agua salada) disminuye a medida que avanza la electrólisis, y el gas producido tal como gas de cloro se genera en el espacio en la proximidad del ánodo separado por la placa deflectora. Esto provoca una diferencia en la densidad aparente del gas y el líquido en el espacio en la proximidad del ánodo 11 y el espacio en la proximidad de la

55

60

65

pared 30 de división separados por la placa deflectora. Usando esto, se fomenta la circulación interna de la disolución de electrolito en la cámara 10 de ánodo de modo que la distribución de concentración de la disolución de electrolito en la cámara 10 de ánodo puede ser más uniforme.

- 5 Puede proporcionarse por separado un colector de corriente en el interior de la cámara 10 de ánodo aunque no se muestra en la figura 1. El colector de corriente puede ser del mismo material o tener la misma constitución que el colector de corriente de la cámara de cátodo mencionado más adelante. El propio ánodo 11 también puede funcionar como colector de corriente en la cámara 10 de ánodo.

#### 10 (Cámara de cátodo)

- La cámara 20 de cátodo tiene un cátodo 21 y un cuerpo de absorción de corriente inversa, y el cátodo 21 y el cuerpo de absorción de corriente inversa están eléctricamente conectados. La cámara 20 de cátodo también tiene preferiblemente una unidad de suministro de disolución de electrolito de lado de cátodo, una unidad de separación de gas-líquido de lado de cátodo y una placa deflectora, al igual que en la cámara 10 de ánodo. Se omitirá la descripción sobre las mismas partes que las partes respectivas que constituyen la cámara 10 de ánodo entre las partes respectivas que constituyen la cámara 20 de cátodo.

#### (Colector de corriente)

- 20 La cámara 20 de cátodo comprende preferiblemente un colector 23 de corriente. Esto potencia el efecto de captación de corriente. En el ejemplo mostrado en la figura 1, el colector 23 de corriente tiene una forma de tipo placa. En la presente realización, el colector de corriente está dispuesto preferiblemente de tal manera que su superficie es sustancialmente paralela con respecto a la superficie del cátodo 21. Un colector de corriente de este tipo tiende a producir un efecto de captación de corriente al tiempo que suprime la deformación del cuerpo elástico de metal mencionado más adelante.

- El colector 23 de corriente se fabrica preferiblemente de, por ejemplo, un metal que presenta conductividad eléctrica, tal como níquel, hierro, cobre, plata o titanio. El colector 23 de corriente puede ser una mezcla, una aleación o un óxido compuesto de estos metales. La forma del colector 23 de corriente puede ser cualquier forma que funcione como colector de corriente, y puede ser una forma reticular.

#### (Cuerpo elástico de metal)

- 35 Cuando el cuerpo 22 elástico de metal está instalado entre el colector 23 de corriente y el cátodo 21, los cátodos 21 respectivos de una pluralidad de células 1 electrolíticas conectadas en serie se presionan contra la membrana 2 de intercambio iónico para disminuir la distancia entre los ánodos 11 respectivos y los cátodos 21 respectivos. Esto puede disminuir la tensión aplicada a toda la pluralidad de células 1 electrolíticas conectadas en serie. El consumo de potencia eléctrica puede disminuirse a medida que disminuye la tensión. El cuerpo elástico de metal así configurado puede tomar una constitución de base sin huecos al tiempo que mantiene la eficiencia de corriente.

- Como cuerpo 22 elástico de metal puede usarse un miembro dúctil tal como una bobina o un resorte en espiral, una estera de amortiguación o similar. Como cuerpo 22 elástico de metal puede adoptarse un cuerpo elástico de metal apropiadamente adecuado teniendo en cuenta el esfuerzo que presiona contra la membrana de intercambio iónico, etc. El cuerpo 22 elástico de metal puede proporcionarse sobre la superficie del colector 23 de corriente de la cámara 20 de lado de cátodo o sobre la superficie de la pared de división sobre la cámara 10 de lado de ánodo. El cuerpo 22 elástico de metal se proporciona preferiblemente entre el colector 23 de corriente y el cátodo 21 de la cámara 20 de cátodo desde el punto de vista de la resistencia o similar del marco, porque las dos cámaras habitualmente están divididas de tal manera que la cámara 20 de cátodo es más pequeña que la cámara 10 de ánodo. Además, el cuerpo 22 elástico de metal se fabrica preferiblemente de un metal que presenta conductividad eléctrica, tal como níquel, hierro, cobre, plata o titanio.

#### (Soporte)

- 55 La cámara 20 de cátodo comprende preferiblemente un soporte 24 que conecta eléctricamente el colector 23 de corriente y la pared 30 de división. Esto puede permitir que la corriente fluya de manera eficiente.

- El soporte 24 se fabrica preferiblemente de un metal que presenta conductividad eléctrica, tal como níquel, hierro, cobre, plata o titanio. Además, la forma del soporte 24 puede ser cualquier forma que pueda soportar el colector 23 de corriente, y puede ser una forma de tipo varilla, una forma de tipo placa o una forma reticular. En el aspecto mostrado en la figura 1, el soporte 24 es una forma de tipo placa y preferiblemente tiene una configuración en la que una placa de metal se dobla para dar una forma de L. Una pluralidad de soportes 24 están dispuestos entre la pared 30 de división y el colector 23 de corriente. La pluralidad de soportes 24 están alineados de tal manera que las superficies respectivas de los mismos son paralelas entre sí. El soporte 24 está dispuesto de manera sustancialmente perpendicular con respecto a la pared 30 de división y el colector 23 de

corriente.

(Placa deflectora)

- 5 La placa deflectora está dispuesta preferiblemente por encima de la unidad de suministro de disolución de electrolito de lado de cátodo y sustancialmente en paralelo o diagonal con respecto a la pared 30 de división. La placa deflectora es una placa de división que controla el flujo de disolución de electrolito en la cámara 20 de cátodo. La disolución de electrolito (disolución cáustica o similar) en la cámara 20 de cátodo se hace circular de manera interna proporcionando la placa deflectora de modo que la concentración de la misma puede ser
- 10 uniforme. Con el fin de provocar la circulación interna, la placa deflectora está dispuesta preferiblemente para separar el espacio en la proximidad del cátodo 21 a partir del espacio en la proximidad de la pared 30 de división. Desde este punto de vista, la placa deflectora se proporciona preferiblemente para enfrentarse con las superficies respectivas del cátodo 21 y la pared 30 de división. La concentración de la disolución de electrolito (concentración cáustica) disminuye a medida que avanza la electrólisis, y el gas producido tal como gas de
- 15 hidrógeno se genera en el espacio en la proximidad del cátodo separado por la placa deflectora. Esto provoca una diferencia en la densidad aparente del gas y el líquido en el espacio en la proximidad del cátodo 21 y el espacio en la proximidad de la pared 30 de división separados por la placa deflectora. Usando esto, se fomenta la circulación interna de la disolución de electrolito en la cámara 20 de cátodo de modo que la distribución de concentración de la disolución de electrolito en la cámara 20 de cátodo puede ser más uniforme.

20 (Junta de lado de ánodo y junta de lado de cátodo)

- La junta 51 de lado de ánodo está dispuesta preferiblemente sobre la superficie del marco que constituye la cámara 10 de ánodo. La junta 50 de lado de cátodo está dispuesta preferiblemente sobre la superficie del marco que constituye la cámara 20 de cátodo. Las células electrolíticas están conectadas entre sí de tal manera que la
- 25 membrana 2 de intercambio iónico se intercala entre la junta 51 de lado de ánodo que alberga una célula electrolítica y la junta 50 de lado de cátodo de la célula electrolítica adyacente a la misma (véase la figura 3). Puede conferirse hermeticidad a los sitios de conexión cuando una pluralidad de células 1 electrolíticas están conectadas en serie a través de la membrana 2 de intercambio iónico por estas juntas.

- 30 La junta forma un sello entre la membrana de intercambio iónico y la célula electrolítica. Los ejemplos específicos de la junta incluyen una lámina de caucho con forma de marco que tiene una porción de apertura formada en el centro. Se desea que la junta tenga resistencia a una disolución de electrolito corrosiva, al gas producido, o similares, y pueda usarse durante un periodo de tiempo prolongado. Por tanto, como junta se usa habitualmente
- 35 un producto vulcanizado de caucho de etileno-propileno-dieno (caucho EPDM) o caucho de etileno-propileno (caucho EPM), un producto reticulado con peróxido, o similares, en cuanto a resistencia química y dureza. Alternativamente, puede usarse una junta en la que la región en contacto con un líquido (parte húmeda) se recubre con una resina a base de flúor tal como politetrafluoroetileno (PTFE) o copolímero de perfluoroalquil vinil éter de tetrafluoroetileno (PFA), si es necesario. La forma de estas juntas no está limitada particularmente
- 40 siempre que las juntas tengan respectivamente una porción de apertura para no bloquear el flujo de la disolución de electrolito. Por ejemplo, se fija una junta con forma de marco a lo largo de la periferia de cada porción de apertura del marco de cámara de ánodo que constituye la cámara 10 de ánodo o del marco de cámara de cátodo que constituye la cámara 20 de cátodo con un adhesivo o similar. Por ejemplo, cuando dos células 1 electrolíticas están conectadas a través de la membrana 2 de intercambio iónico (véase la figura 3), cada una de
- 45 las células 1 electrolíticas fijadas con una junta puede sujetarse a través de la membrana 2 de intercambio iónico. Esto puede prevenir que la disolución de electrolito, el hidróxido de metal alcalino generado por la electrólisis, el gas de cloro, el gas de hidrógeno, o similares, escape al exterior de la célula 1 electrolítica.

(Membrana de intercambio iónico)

- 50 La membrana de intercambio iónico no está limitada particularmente, y puede usarse una membrana de intercambio iónico conocida. En el caso de, por ejemplo, producir cloro y álcali mediante la electrólisis de cloruro de álcali o similar, se prefiere una membrana de intercambio iónico que contiene flúor desde el punto de vista de resistencia al calor, resistencia química, o similares, excelentes. Los ejemplos de la membrana de intercambio
- 55 iónico que contiene flúor incluyen una membrana de intercambio iónico que contiene un polímero que contiene flúor que tiene una función selectivamente permeable a los iones generados durante la electrólisis y que tiene un grupo de intercambio iónico. En este contexto, el polímero que contiene flúor que tiene un grupo de intercambio iónico se refiere a un polímero que contiene flúor que tiene un grupo de intercambio iónico o un precursor de grupo de intercambio iónico que puede convertirse en un grupo de intercambio iónico mediante hidrólisis. Los
- 60 ejemplos de un polímero que contiene flúor de este tipo incluyen un polímero que consiste en una cadena principal de hidrocarburo fluorado, tiene un grupo funcional que puede convertirse en un grupo de intercambio iónico mediante hidrólisis o similar como cadena lateral colgante, y que permite un procedimiento de fusión.

<Segundo aspecto>

- 65 La célula electrolítica según el segundo aspecto de la presente realización es la misma que la del primer aspecto

a excepción de las siguientes diferencias. A continuación, en el presente documento, sólo se describirán las diferencias entre el primer aspecto y el segundo aspecto, y se omitirá la descripción sobre el contenido común de ambos aspectos. Según el segundo aspecto, es posible suprimir la oxidación y la degradación del cátodo, al igual que en el primer aspecto.

La figura 7 es una vista en sección transversal de una célula 1 electrolítica según el segundo aspecto. La célula 1 electrolítica según el segundo aspecto es diferente de la célula 1 electrolítica según el primer aspecto en que la célula 1 electrolítica del segundo aspecto no comprende ni un cuerpo elástico de metal ni un colector de corriente. La cámara 20 de cátodo que alberga la célula 1 electrolítica del segundo aspecto tiene un soporte de cátodo 24 dispuesto entre el cátodo 21 y la pared 30 de división. El soporte 24 soporta el cátodo 21. La pared 30 de división está eléctricamente conectada con el cátodo 21 a través del soporte de cátodo 24. Dicho de otro modo, en el segundo aspecto, la cámara de cátodo tiene, como sustrato, una pared de división y un soporte de cátodo que soporta el cátodo. El soporte de cátodo está dispuesto entre el cátodo y la pared de división, y la pared de división, el soporte de cátodo y el cátodo están eléctricamente conectados. En este contexto, al menos una parte del cuerpo de absorción de corriente inversa está dispuesta preferiblemente entre el cátodo y la pared de división.

En el segundo aspecto, el cuerpo de absorción de corriente inversa puede ser independiente de la pared de división y el soporte. El cuerpo de absorción de corriente inversa está instalado, por ejemplo, entre el cátodo y la pared de división. El cuerpo de absorción de corriente inversa puede estar eléctricamente conectado directamente con la superficie del cátodo o la pared de división.

Al menos una parte del sustrato del cuerpo de absorción de corriente inversa es el soporte de cátodo, y el cuerpo de absorción de corriente inversa puede formarse sobre la superficie del soporte de cátodo. Cuando el soporte de cátodo está eléctricamente conectado con el cátodo, el cuerpo de absorción de corriente inversa formado sobre el soporte de cátodo puede absorber la corriente inversa. También es posible reducir el coste de fabricación de la célula electrolítica debido a que el soporte se incluye como parte del miembro de absorción de corriente inversa.

Al menos una parte del sustrato del cuerpo de absorción de corriente inversa es la pared de división, y el cuerpo de absorción de corriente inversa puede formarse sobre la superficie de la pared de división. Cuando la pared de división está eléctricamente conectada con el cátodo a través del soporte, el cuerpo de absorción de corriente inversa formado sobre la pared de división puede absorber la corriente inversa. También es posible reducir el coste de fabricación de la célula electrolítica debido a que la pared de división se incluye como parte del miembro de absorción de corriente inversa.

<Tercer aspecto>

La célula electrolítica según el tercer aspecto de la presente realización es la misma que la del primer aspecto a excepción de las siguientes diferencias. A continuación, en el presente documento, sólo se describirán las diferencias entre el primer aspecto y el tercer aspecto, y se omitirá la descripción sobre el contenido común de ambos aspectos. Según el tercer aspecto, es posible suprimir la oxidación y la degradación del cátodo, al igual que en el primer aspecto.

La célula electrolítica según el tercer aspecto puede estar configurada, por ejemplo, tal como se muestra en la figura 1 de la patente japonesa n.º 4723250. La célula electrolítica según la tercera realización es diferente de las células electrolíticas según las realizaciones primera y segunda en que una cámara de ánodo y una cámara de cátodo no se encuentran en una estructura solidaria. La célula electrolítica de la tercera realización consiste en un elemento que constituye una cámara de ánodo con forma de bañera y un elemento que constituye una cámara de cátodo. Una junta y una membrana de intercambio iónico están intercaladas entre la cámara de ánodo y la cámara de cátodo, y están integradas con un perno para preparar una unidad. En la tercera realización, tales unidades están dispuestas en serie para preparar el electrolizador 4.

El cuerpo de absorción de corriente inversa está dispuesto en la cámara de cátodo de la misma manera que en el primer aspecto.

### Ejemplos

A continuación, en el presente documento, la presente realización se describirá en más detalle con referencia a los ejemplos.

#### [Ejemplo 1]

Se usó metal expandido de níquel como placa porosa de metal. Se procesó la placa de níquel que tenía un grosor de 1 mm a SW = 3, LW = 4 y alimentación = 1. El grosor después del procesamiento fue de 1,2 mm. Se sometió a tratamiento de granallado este metal expandido de níquel con granalla de acero (n.º de partícula 70,

intervalo de tamaño de partícula: de 420  $\mu\text{m}$  a 1000  $\mu\text{m}$ ).

Se secó por pulverización un líquido mixto que consistía en polvo de óxido de níquel, goma arábica y agua pura para preparar gránulos esféricos que tenían un tamaño de partícula de 5 a 50  $\mu\text{m}$ . Se sometieron los gránulos a pulverización térmica de plasma sobre el metal expandido de níquel usando nitrógeno como gas primario e hidrógeno como gas secundario. El grosor después de la pulverización térmica de plasma fue de 1,6 mm. Posteriormente, se llevó a cabo un tratamiento de reducción de hidrógeno a 200 °C en una atmósfera de hidrógeno (diluida con nitrógeno). No se cambió el grosor después de la reducción de hidrógeno y todavía fue de 1,6 mm. De esta manera, se produjo un cuerpo de absorción de corriente inversa.

(Medición de la difracción de rayos X de polvo de la capa de absorción de corriente inversa)

La medición de un patrón de difracción de rayos X de polvo se llevó a cabo mediante eliminación por desprendimiento de la capa de absorción de corriente inversa a partir del sustrato de níquel, procesándola para dar un polvo y cargando una placa de muestra de vidrio con la muestra de polvo. Se usó RINT2000 UltraX18 (Rigaku Corporation) como difractómetro de rayos X. Se usó rayo de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54184$  Angstrom) como fuente de rayos X. La medición se realizó en condiciones que implicaban una tensión de aceleración de 50 kV, una corriente de 200 mA, un eje de barrido de  $2\theta/\theta$ , un intervalo de paso de 0,02°, una velocidad de barrido de 2,0 °/min y un intervalo de medición  $2\theta =$  de 20 a 60 °.

En el patrón de difracción de rayos X de polvo, el ángulo de difracción  $2\theta = 44,5^\circ$  es la línea de difracción de metal de Ni y el ángulo de difracción  $2\theta = 43,28^\circ$  es la línea de difracción de NiO. Los resultados de medición de la anchura a media altura del pico de línea de difracción de metal de Ni se muestran en la tabla 12. La medición de la anchura a media altura se llevó a cabo mediante los siguientes procedimientos. La capa de absorción de corriente inversa se eliminó por desprendimiento a partir de la placa porosa de metal y se procesó para dar un polvo, seguido de la medición de la difracción de rayos X de polvo. En los resultados obtenidos, los puntos a un ángulo de difracción  $2\theta = 39,5^\circ$  y un ángulo de difracción  $2\theta = 48,5^\circ$  se conectaron con una línea recta, que se usó como línea base. Se dibujó una línea perpendicular desde la parte superior de pico del pico de difracción de metal de Ni observado alrededor de  $2\theta = 44,5^\circ$  hasta la línea base. Se dibujó una línea paralela a la línea base en el punto medio entre la parte superior de pico y el punto de intersección de la línea perpendicular y la línea base. Se midió la distancia entre dos puntos de esta línea que cruza el pico y se usó como anchura a media altura. La anchura a media altura fue de 0,33 °.

Los grados de oxidación antes y después del tratamiento de reducción de hidrógeno o antes y después de la electrólisis preliminar (grado X de oxidación: antes del tratamiento de reducción de hidrógeno o la electrólisis preliminar, grado Y de oxidación: después de la reducción de hidrógeno o la electrólisis preliminar) se muestran en la tabla 12. El grado de oxidación fue un valor calculado según la expresión dada a continuación. En ejemplos predeterminados descritos a continuación, también se midió el grado de oxidación de la misma manera que se describió anteriormente.

Grado de oxidación = (intensidad de difracción de NiO) / (intensidad de difracción de metal de Ni + intensidad de difracción de NiO)  $\times$  100

en la que

Intensidad de difracción de NiO = (valor de parte superior de pico de difracción de NiO) – (valor de fondo)

Intensidad de difracción de metal de Ni = (valor de parte superior de pico de difracción de metal de Ni) – (valor de fondo)

Valor de fondo = (recuento a  $39,5^\circ$  + recuento a  $48,5^\circ$ ) / 2

El grado X de oxidación fue del 78 % y el grado Y de oxidación fue del 3,3 %. En ejemplos predeterminados descritos a continuación, también se realizó la medición de difracción de rayos X de la misma manera que se describió anteriormente.

(Evaluación de la absorción de corriente inversa)

Se cortó el cuerpo de absorción de corriente inversa para dar un tamaño de 3 cm  $\times$  3 cm y se fijó a una varilla de níquel recubierta con PTFE con tornillos de níquel. Se usó una malla de platino como contraelectrodo (ánodo).

Se colocó una disolución acuosa al 32 % en peso de hidróxido de sodio en un vaso de precipitados de PFA y se calentó hasta 90 °C, y se instalaron en el mismo el cuerpo de absorción de corriente inversa y la malla de platino. Se aplicó la corriente eléctrica durante 1 hora entre el cuerpo de absorción de corriente inversa y la malla de platino para generar hidrógeno sobre el cuerpo de absorción de corriente inversa mediante la electrólisis de la

disolución acuosa de hidróxido de sodio. La densidad de corriente en el momento de la electrólisis fue de 4 kA/m<sup>2</sup>. Después de eso, se midió el potencial eléctrico del cuerpo de absorción de corriente inversa mientras se aplicaba la corriente inversa que tenía una densidad de corriente de 250 A/m<sup>2</sup> entre la malla de platino y el cuerpo de absorción de corriente inversa. El potencial eléctrico del cuerpo de absorción de corriente inversa es el potencial eléctrico del cuerpo de absorción de corriente inversa con respecto al electrodo de referencia de Ag|AgCl, y se usó un capilar de Luggin para la medición del potencial eléctrico. Se midió el tiempo T (s) desde cuando la corriente inversa comenzó a fluir hasta cuando el potencial eléctrico del cuerpo de absorción de corriente inversa alcanzó el potencial eléctrico de la reacción de disolución oxidativa de Ru (-0,1 V frente a Ag|AgCl). Se calculó la cantidad eléctrica que fluyó entre la malla de platino y el cuerpo de absorción de corriente inversa (cantidad de la corriente inversa absorbida por el cuerpo de absorción de corriente inversa, unidad: C/m<sup>2</sup>) a partir del tiempo T y el producto del tiempo T y la densidad de corriente de 250 A/m<sup>2</sup> en el ejemplo 1, y se muestra en la tabla 12. El tiempo T fue de 2234 segundos y la cantidad de la corriente inversa absorbida fue de 558500 C/m<sup>2</sup>. En ejemplos predeterminados descritos a continuación, también se midieron el tiempo T y la cantidad de la corriente inversa absorbida de la misma manera que se describió anteriormente.

(Medición del área de superficie específica)

El área de superficie específica, la curva de distribución de tamaño de poro y el volumen de poro de la capa de absorción de corriente inversa de los ejemplos se midieron usando "TriStar II 3020 (dispositivo de medición de adsorción de gas de nitrógeno)" fabricado por Shimadzu Corporation. Se realizó el pretratamiento mediante secado a vacío a una presión de 26,7 Pa (200 mTorr) o inferior en condiciones de 80 °C durante 2 horas. Los resultados de medición se muestran en la tabla 12. Estas mediciones se realizaron con respecto a la capa de absorción de corriente inversa que se eliminó por desprendimiento a partir de la placa porosa de metal y se procesó para dar un polvo. Los resultados se muestran en la tabla 12. El área de superficie específica fue de 3,3 m<sup>2</sup>/g, y la proporción del volumen de poro de los poros que tenía un tamaño de poro de 10 nm o superior con respecto al volumen total de poros fue del 94 %. En ejemplos predeterminados descritos a continuación, también se midió el área de superficie específica de la misma manera que se describió anteriormente.

(Experimento de electrólisis usando un electrolizador de gran tamaño)

El experimento de electrólisis se llevó a cabo usando una célula que tenía el mismo tamaño que el de una célula electrolítica de base sin huecos para su uso en plantas comerciales. En este ejemplo, como ejemplo se usó una célula electrolítica que tenía la estructura dada a conocer en la patente japonesa n.º 4453973. La célula electrolítica se usó después de 1 año de uso. En este ensayo de electrólisis, se usó un electrolizador en el que se dispusieron en serie 10 pares de células electrolíticas de este tipo. En la célula electrolítica usada, la distancia entre el colector de corriente y el ánodo fue de aproximadamente 4,5 mm cuando se ensambló el electrolizador. Dicho de otro modo, la célula electrolítica tenía una estructura en la que el cuerpo de absorción de corriente inversa, una estera elástica, el cátodo y la membrana de intercambio iónico se mantuvieron a este intervalo de 4,5 mm, y el cátodo y el colector de corriente tenían la misma área y estaba enfrentados entre sí en paralelo. Dicho de otro modo, las posiciones en la parte superior y la parte inferior de la cámara de cátodo concordaban con las posiciones en la parte superior y la parte inferior, respectivamente, del colector de corriente, y las alturas para la cámara de cátodo (altura 0, altura h, posición I y posición II según la presente realización) se determinaron mediante las alturas para el colector de corriente (en los ejemplos 1 a 4, 4-1 y 13 y el ejemplo comparativo 1, se yuxtapusieron e instalaron dos materiales que tenían un tamaño de 1150 mm de longitud × 1190 mm de anchura) (lo mismo es válido para la descripción a continuación).

Se retiraron temporalmente el cátodo y una estera de amortiguación que van a instalarse en la cámara de cátodo de la célula electrolítica, y se unieron dos cuerpos de absorción de corriente inversa que tenían un tamaño de 230 mm de longitud × 1190 mm de anchura sobre el colector de corriente fabricado de metal expandido de níquel mediante soldadura con TIG. Para la unión, se unió cada uno de los cuerpos de absorción de corriente inversa a los 0 mm desde el lado superior del colector de corriente, es decir, una posición que permitía la superposición del lado superior del cuerpo de absorción de corriente inversa con el lado superior del colector de corriente (figura 8). La estera de amortiguación y el cátodo retirados volvieron a unirse sobre la misma.

Como estera de amortiguación se fijó al colector de corriente mediante soldadura por puntos un material textil tejido preparado usando alambre de níquel de 0,1 mm y procesado para dar una forma de onda. Se laminó una malla de alambre (40 de malla) que tenía una abertura de tamiz de 0,420 mm con una forma de línea de 0,15 mm recubierta con rutenio como componente principal y se fijó como cátodo para la generación de hidrógeno sobre la estera de amortiguación.

Como ánodo se usó el denominado DSA(R), un sustrato de titanio recubierto con un óxido que tiene rutenio, iridio y titanio como componente.

Como membrana de intercambio iónico se usó "Aciplex" (R) F6801 (fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation).

La electrólisis de sal se llevó a cabo a una densidad de corriente de 4 kA/m<sup>2</sup> mientras se realizaba el ajuste de tal manera que la concentración de NaCl de la salida de cámara de ánodo fue de 3,5 N ± 0,2 N, la concentración de NaOH de la salida de cámara de cátodo fue del 32 % en peso ± 1 % en peso y la temperatura fue de 88 °C ± 1 °C. Se detuvo temporalmente la electrólisis después de 2 horas desde el inicio de la electrólisis, y se forzó el flujo de la corriente inversa. Después del flujo de la corriente inversa predeterminada, se reinició la electrólisis de sal a una densidad de corriente de 4 kA/m<sup>2</sup>. Se permitió el flujo de la corriente inversa después de 20 horas desde el reinicio. Del mismo modo, se permitió el flujo de la corriente inversa después de 20 horas desde el reinicio. Después de eso, se reinició la electrólisis a 6 kA/m<sup>2</sup> y se hizo funcionar durante 68 horas, y luego se permitió el flujo de la corriente inversa. Se proporcionaron un total de cuatro registros de corriente inversa. Las condiciones para la corriente inversa fueron tal como se muestran a continuación.

Densidad de corriente establecida del rectificador para la corriente inversa = 50 A/m<sup>2</sup>

Tiempo = 15 minutos

Se monitorizó el valor de corriente durante 15 minutos cuando fluía la corriente inversa. Se calculó la cantidad eléctrica de la corriente inversa que fluía y, en consecuencia, fue de 49000 C/m<sup>2</sup>. Esto se debe a que permanece una gran cantidad de cloro en la cámara de ánodo durante algunos minutos cuando la corriente inversa comenzó a fluir y desestabiliza la corriente eléctrica.

Por tanto, se dismanteló temporalmente el electrolizador debido a los cuatro registros de corriente inversa, y se midió la cantidad restante de rutenio en el cátodo de generación de hidrógeno usando un aparato de análisis de rayos X fluorescente de tipo manual (Niton XL3t-800S, Thermo Fisher Scientific Inc.) para calcular la tasa residual de rutenio después del ensayo de electrólisis (medición A).

Después de la medición de recubrimiento, se reensambló el electrolizador y se sometió a electrólisis de sal. La electrólisis se realizó de manera continua durante un total de 23 días que implicaban 5 días a una densidad de corriente de 4 kA/m<sup>2</sup> y 18 días a una densidad de corriente de 6 kA/m<sup>2</sup>. Después de eso, se dismanteló el electrolizador, y se midió la cantidad restante de rutenio en el cátodo de generación de hidrógeno usando XRF (un aparato de análisis de rayos X fluorescente de tipo manual Niton XL3t-800S, Thermo Fisher Scientific Inc.) para calcular la tasa residual de rutenio después de la electrólisis de sal (medición B). Se calcularon las tasas residuales de las mediciones A y B basándose en el valor medido antes del ensayo de electrólisis. En ambas mediciones A y B descritas anteriormente, se midieron los 30 puntos mostrados en la figura 9.

Aunque se observó visualmente la disolución de hidróxido de sodio descargada a partir de la salida de cátodo con cada una de las cuatro aplicaciones de la corriente inversa, no se observó coloración o similar. Los resultados de la medición A se muestran en la tabla 1. La tasa residual de rutenio fue del 99 % o más en casi todos los puntos de medición. El valor promedio de los 30 puntos fue del 98 %.

Posteriormente, se extrajo la membrana de intercambio iónico usada, y se observó la presencia o ausencia de daño a la membrana, tal como desprendimiento, formación de espuma o aplastamiento. Se sumaron todos los sitios dañados, incluyendo también los muy ligeramente dañados. En los resultados de observación de membrana, un nivel sin problema en el rendimiento de electrólisis se evaluó como ○, un nivel que podría provocar un problema a largo plazo se evaluó como △ y un nivel con un problema se evaluó como ×. Específicamente, un total de 260 o menos sitios dañados se evaluaron como ○, un total de más de 260 y 310 o menos sitios dañados se evaluaron como △ y un total de 310 o más sitios dañados se evaluaron como ×. En ejemplos predeterminados descritos a continuación, se evaluó la presencia o ausencia del daño de la membrana de intercambio iónico de la misma manera que se describió anteriormente. Los resultados sobre el ejemplo 1 fueron ○.

[Tabla 1]

Posición 1 de medición	Tasa residual/%	Posición 1 de medición	Tasa residual/%	Posición 1 de medición	Tasa residual/%	Posición 1 de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%
1	100	7	100	13	100	19	100	25	100
2	100	8	99	14	100	20	100	26	100
3	100	9	100	15	100	21	100	27	100
4	99	10	195	16	100	22	100	28	100
5	96	11	95	17	93	23	100	29	97
6	92	12	95	18	93	24	97	30	97



Los resultados de la medición B se muestran en la tabla 2. La tasa residual de rutenio fue del 99 % o más en casi todos los puntos de medición. El valor promedio de los 30 puntos fue del 99 %.

[Tabla 2]

5

Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%
1	100	7	100	13	100	19	100	25	100
2	100	8	99	14	100	20	100	26	100
3	100	9	100	15	100	21	100	27	100
4	100	10	98	16	100	22	100	28	98
5	96	11	93	17	98	23	98	29	95
6	92	12	99	18	97	24	97	30	98

[Ejemplo 2]

- El ensayo de electrólisis se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1 usando el mismo cuerpo de absorción de corriente inversa que el del ejemplo 1, a excepción de que se cambió la posición de instalación tal como se muestra en la figura 10 de tal manera que los cuerpos de absorción de corriente inversa se instalaron a una posición de 165 mm desde el lado superior del colector de corriente. Los resultados de medición de la tasa residual de rutenio después del ensayo de electrólisis se muestran en las tablas 3 (medición A) y 4 (medición B). La tasa residual de rutenio fue del 99 % o más en casi todos los puntos de medición. Aunque se observó visualmente la disolución de hidróxido de sodio descargada a partir de la salida de cátodo con cada una de las cuatro aplicaciones de la corriente inversa, no se observó coloración o similar. En ambas mediciones, el valor promedio de los 30 puntos fue del 100 %. Después de eso, se examinó el daño de la membrana llevando a cabo la electrólisis a una densidad de corriente de 6 kA/m<sup>2</sup> durante medio año. Se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en un sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, pero fue ○ en el ejemplo 2.

[Tabla 3]

Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%
1	100	7	99	13	100	19	100	25	100
2	98	8	100	14	98	20	100	26	95
3	100	9	100	15	100	21	100	27	100
4	100	10	100	16	100	22	97	28	100
5	100	11	100	17	100	23	100	29	100
6	100	12	100	18	100	24	100	30	100

25

[Tabla 4]

Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%
1	100	7	100	13	100	19	100	25	100
2	100	8	100	14	100	20	98	26	97
3	100	9	100	15	100	21	100	27	96
4	100	10	100	16	100	22	100	28	100
5	100	11	100	17	100	23	100	29	100
6	100	12	100	18	100	24	100	30	100

## [Ejemplo 3]

El ensayo de electrólisis se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1 usando el mismo cuerpo de absorción de corriente inversa que el del ejemplo 1, a excepción de que se cambió la posición de instalación del cuerpo de absorción de corriente inversa tal como se muestra en la figura 11 de tal manera que los cuerpos de absorción de corriente inversa se instalaron a una posición de 265 mm desde el lado superior del colector de corriente. Los resultados de medición de la tasa residual de rutenio después del ensayo de electrólisis se muestran en las tablas 5 (medición A) y 6 (medición B). La tasa residual de rutenio fue del 99 % o más en casi todos los puntos de medición. Aunque se observó visualmente la disolución de hidróxido de sodio descargada a partir de la salida de cátodo con cada una de las cuatro aplicaciones de la corriente inversa, no se observó coloración o similar. En ambas mediciones, el valor promedio de los 30 puntos fue del 100 %. Después de eso, se examinó el daño de la membrana llevando a cabo la electrólisis a una densidad de corriente de 6 kA/m<sup>2</sup> durante medio año. Se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en un sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, pero fue ○ en el ejemplo 3.

[Tabla 5]

Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%
1	100	7	100	13	100	19	100	25	100
2	100	8	97	14	100	20	99	26	98
3	98	9	100	15	100	21	100	27	100
4	100	10	100	16	98	22	100	28	99
5	100	11	100	17	100	23	100	29	100
6	100	12	100	18	100	24	100	30	100

[Tabla 6]

Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%
1	100	7	100	13	100	19	100	25	100
2	100	8	100	14	100	20	100	26	100
3	95	9	99	15	100	21	98	27	100
4	100	10	100	16	100	22	100	28	100
5	198	11	100	17	100	23	100	29	100
6	100	12	100	18	100	24	100	30	100

## [Ejemplo 4]

El ensayo de electrólisis se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1 usando el mismo cuerpo de absorción de corriente inversa que el del ejemplo 1, a excepción de que se cambió la posición de instalación del cuerpo de absorción de corriente inversa tal como se muestra en la figura 12 de tal manera que los cuerpos de absorción de corriente inversa se instalaron a una posición de 365 mm desde el lado superior del colector de corriente. Los resultados de medición de la tasa residual de rutenio después del ensayo de electrólisis se muestran en las tablas 7 (medición A) y 8 (medición B). La tasa residual de rutenio fue del 99 % o más en casi todos los puntos de medición. Aunque se observó visualmente la disolución de hidróxido de sodio descargada a partir de la salida de cátodo con cada una de las cuatro aplicaciones de la corriente inversa, no se observó coloración o similar. En ambas mediciones, el valor promedio de los 30 puntos fue del 99 %. Después de eso, se examinó el daño de la membrana llevando a cabo la electrólisis a una densidad de corriente de 6 kA/m<sup>2</sup> durante medio año. Se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en un sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, pero fue ○ en el ejemplo 4.

[Tabla 7]

Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%
----------------------	-----------------	----------------------	-----------------	----------------------	-----------------	----------------------	-----------------	----------------------	-----------------

1	95	7	100	13	100	19	96	25	100
2	100	8	99	14	100	20	96	26	100
3	91	9	100	15	100	21	97	27	100
4	95	10	100	16	98	22	100	28	99
5	100	11	100	17	100	23	97	29	100
6	100	12	98	18	100	24	100	30	100

[Tabla 8]

Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%
1	97	7	99	13	100	19	100	25	99
2	95	8	97	14	98	20	99	26	100
3	93	9	100	15	100	21	100	27	100
4	100	10	100	16	100	22	100	28	100
5	100	11	100	17	100	23	98	29	96
6	100	12	100	18	100	24	100	30	100

## 5 [Ejemplo 4-1] (no es según la invención)

El ensayo de electrólisis se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1 usando el mismo cuerpo de absorción de corriente inversa que el del ejemplo 1, a excepción de que se cambió la posición de instalación del cuerpo de absorción de corriente inversa tal como se muestra en la figura 13 de tal manera que los cuerpos de absorción de corriente inversa se instalaron a una posición de 460 mm (justo en el centro del electrolizador) desde el lado superior del colector de corriente. Los resultados de medición de la tasa residual de rutenio después del ensayo de electrólisis se muestran en la tabla 9 (medición A). Aunque se observó visualmente la disolución de hidróxido de sodio descargada a partir de la salida de cátodo con cada una de las cuatro aplicaciones de la corriente inversa, se observó una coloración muy ligera. El valor promedio de los 30 puntos fue del 90 %. Después de eso, se examinó el daño de la membrana llevando a cabo la electrólisis a una densidad de corriente de 6 kA/m<sup>2</sup> durante medio año. Se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en un sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, pero fue ○ en el ejemplo 4-1.

20

[Tabla 9]

Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%
1	55	7	70	13	76	19	86	25	74
2	68	8	74	14	77	20	61	26	73
3	100	9	100	15	100	21	100	27	100
4	100	10	100	16	100	22	100	28	100
5	100	11	100	17	100	23	100	29	100
6	96	12	96	18	100	24	100	30	100

En el ejemplo 4-1, la tasa residual de rutenio hasta 200 mm desde la parte superior del cátodo fue del 55 % al 77 % y presentaba una tendencia decreciente, aunque la degradación del cátodo pudo suprimirse suficientemente cuando se evaluó como conjunto la superficie de cátodo. Estos resultados, tomados junto con los resultados sobre los ejemplos 1 a 4, sugirieron que tiende a poder suprimirse la degradación del cátodo dependiendo de la posición de instalación del cuerpo de absorción de corriente inversa. Dicho de otro modo, los resultados sugirieron que, para también proteger suficientemente frente a la degradación en la porción superior del cátodo, se prefiere más instalar el cuerpo de absorción de corriente inversa en una posición desplazada con respecto al centro del electrolizador hacia la porción superior que instalar el cuerpo de absorción de corriente inversa en el centro del electrolizador.

25

30

## [Ejemplo comparativo 1]

El ensayo de electrólisis se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1, a excepción de que no se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa. Como resultado de la observación visual, la disolución de hidróxido de sodio descargada a partir de la salida de cátodo por cada aplicación de la corriente inversa se coloreó de marrón debido a la disolución de rutenio. Por tanto, se halló que el recubrimiento de cátodo se disolvía por cada aplicación de la corriente inversa. Los resultados de medición de la tasa residual de rutenio después del ensayo de electrólisis se muestran en la tabla 10 (medición A). La tasa residual de rutenio disminuyó drásticamente en casi todos los puntos de medición. El valor promedio de los 30 puntos fue del 5 %. Después de eso, se examinó el daño de la membrana llevando a cabo la electrólisis a una densidad de corriente de 6 kA/m<sup>2</sup> durante medio año, pero fue ○ en el ejemplo comparativo 1.

[Tabla 10]

Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%	Posición de medición	Tasa residual/%
1	4	7	5	13	5	19	7	25	7
2	4	8	4	14	5	20	4	26	3
3	4	9	4	15	4	21	4	27	4
4	3	10	4	16	4	22	4	28	3
5	5	11	5	17	6	23	5	29	5
6	5	12	6	18	6	24	6	30	5

Tal como se describió anteriormente, cuando la tasa residual de rutenio fue del 5 % (ejemplo comparativo 1), la elevación de la tensión era obvia. Por tanto, para prevenir tal elevación de la tensión, se halló que era importante ajustar la tasa residual de rutenio al 10 % o más.

## [Ejemplo 5]

Se usó metal expandido de níquel como placa porosa de metal. Se procesó la placa de níquel que tenía un grosor de 0,2 mm a SW = 2, LW = 3 y alimentación = 0,2 y luego se sometió a un tratamiento de laminación para ajustar el grosor a 0,2 mm. La longitud longitudinal fue de 230 mm y la longitud horizontal fue de 1190 mm. Se sometió este metal expandido de níquel a tratamiento de granallado con granalla de acero (n.º de partícula 20, intervalo de tamaño de partícula: de 75 µm a 300 µm).

Se secó por pulverización un líquido mixto que consistía en polvo de óxido de níquel, goma arábica y agua pura para preparar gránulos esféricos que tenían un tamaño de partícula de 5 a 50 µm. Se sometieron los gránulos a pulverización térmica de plasma sobre el metal expandido de níquel usando nitrógeno como gas primario e hidrógeno como gas secundario. El grosor después de la pulverización térmica de plasma fue de 0,59 mm. De esta manera, se produjeron cuatro cuerpos de absorción de corriente inversa. En el ejemplo 5, no se realizó el tratamiento de reducción del ejemplo 1, y, en su lugar, se llevó a cabo electrólisis de sal como electrólisis preliminar a una densidad de corriente de 4 kA/m<sup>2</sup> a una temperatura de 88 °C durante aproximadamente 100 horas para reducir el cuerpo de absorción de corriente inversa. Se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa entre el colector de corriente y una estera. Dicho de otro modo, el cuerpo de absorción de corriente inversa no funcionaba como cátodo, pero se expuso a la atmósfera reductora en la que se generó hidrógeno. Después de eso, se midió el tiempo T hasta alcanzar -0,1 V frente a Ag|AgCl de la misma manera que en el ejemplo 1 y, en consecuencia, fue de 871 segundos. La cantidad de la corriente inversa absorbida fue de 217750 C/m<sup>2</sup>. La anchura a media altura de la difracción de rayos X de metal de Ni fue de 0,32 °. Además, la anchura a media altura del pico de línea de difracción de metal de Ni fue de 0,32 °, el grado X de oxidación fue del 80%, el grado Y de oxidación fue del 51 %, el área de superficie específica fue de 1,5 m<sup>2</sup>/g y la proporción del volumen de poro de los poros que tenían un tamaño de poro de 10 nm o superior con respecto al volumen total de poros fue del 90 % (tabla 12).

En la célula electrolítica usada en el ejemplo 5, la distancia entre el colector de corriente y el ánodo fue de aproximadamente 2 mm cuando se ensambló el electrolizador. Dicho de otro modo, la célula electrolítica tenía una estructura en la que el cuerpo de absorción de corriente inversa, una estera elástica, el cátodo y la membrana de intercambio iónico se mantuvieron a este intervalo de 2 mm. La célula electrolítica se usó después de 1 año de uso, al igual que en el ejemplo 1. En el ejemplo 5, como colector de corriente se yuxtapusieron y usaron dos materiales que tenían un tamaño de 1160 mm de longitud × 1190 mm de anchura (lo mismo es válido para los ejemplos 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12 y el ejemplo comparativo 1-1 a continuación). Las posiciones en la parte superior y la parte inferior de la cámara de cátodo concordaban con las posiciones en la parte superior y la parte inferior, respectivamente, del colector de corriente. Tal como se muestra en la figura 14, se dispusieron

estrechamente cuatro cuerpos de absorción de corriente inversa de tal manera que el lado superior del cuerpo de absorción de corriente inversa estaba ubicado en una posición de 250 mm desde la parte superior del colector de corriente en el electrolizador. Se fijaron mediante soldadura con TIG. La superficie sobre la que se instalaron los cuatro cuerpos de absorción de corriente inversa tenía 460 mm de longitud y 2380 mm de anchura. La distancia entre el lado inferior del cuerpo de absorción de corriente inversa y la parte inferior del colector de corriente fue de 450 mm.

Después de la electrólisis preliminar mencionada anteriormente, el ensayo de electrólisis se llevó a cabo usando el electrolizador de la misma manera que en el ejemplo 1. Como resultado de llevar a cabo la medición A, el valor promedio de los 30 puntos fue del 100 %.

Aunque se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en un sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, no se observó daño a la membrana. Después de eso, se examinó el daño de la membrana llevando a cabo la electrólisis a una densidad de corriente de 6 kA/m<sup>2</sup> durante medio año. Se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en el sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, pero fue ○ en el ejemplo 5.

#### [Ejemplo 6]

Se usó metal expandido de níquel como placa porosa de metal. Se procesó la placa de níquel que tenía un grosor de 0,3 mm a SW = 2, LW = 4 y alimentación = 0,3 y luego se sometió a un tratamiento de laminación para ajustar el grosor a 0,3 mm. La anchura fue de 230 mm y la longitud fue de 1190 mm. Se sometió este metal expandido de níquel a tratamiento de granallado con granalla de acero (n.º de partícula 20, intervalo de tamaño de partícula: de 75 µm a 300 µm).

Se secó por pulverización un líquido mixto que consistía en polvo de óxido de níquel, goma arábica y agua pura para preparar gránulos esféricos que tenían un tamaño de partícula de 5 a 50 µm. Se sometieron los gránulos a pulverización térmica de plasma sobre el metal expandido de níquel usando nitrógeno como gas primario e hidrógeno como gas secundario. El grosor después de la pulverización térmica de plasma fue de 0,66 mm. De esta manera, se produjeron cuatro cuerpos de absorción de corriente inversa. En el ejemplo 6, no se realizó el tratamiento de reducción del ejemplo 1, y, en su lugar, se llevó a cabo electrólisis de sal como electrólisis preliminar a una densidad de corriente de 4 kA/m<sup>2</sup> a una temperatura de 88 °C durante aproximadamente 100 horas para reducir el cuerpo de absorción de corriente inversa. Se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa entre el colector de corriente y una estera. Dicho de otro modo, el cuerpo de absorción de corriente inversa no funcionaba como cátodo, pero se expuso a la atmósfera reductora en la que se generó hidrógeno. Después de eso, se midió el tiempo T hasta alcanzar -0,1 V frente a Ag|AgCl de la misma manera que en el ejemplo 1 y, en consecuencia, fue de 1051 segundos. La cantidad de la corriente inversa absorbida fue de 262750 C/m<sup>2</sup>. Además, la anchura a media altura del pico de línea de difracción de metal de Ni fue de 0,32 °, el grado X de oxidación fue del 80 %, el grado Y de oxidación fue del 57 %, el área de superficie específica fue de 1,7 m<sup>2</sup>/g y la proporción del volumen de poro de los poros que tenían un tamaño de poro de 10 nm o superior con respecto al volumen total de poros fue del 91 % (tabla 12).

Se instalaron cuatro cuerpos de absorción de corriente inversa en el electrolizador de la misma manera que en el ejemplo 5. En el ejemplo 6, después de la electrólisis preliminar mencionada anteriormente, el ensayo de electrólisis se llevó a cabo usando el electrolizador de la misma manera que en el ejemplo 1. Como resultado de llevar a cabo la medición A, el valor promedio de los 30 puntos fue del 100 %.

Aunque se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en un sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, no se observó daño a la membrana. Después de eso, se examinó el daño de la membrana llevando a cabo la electrólisis a una densidad de corriente de 6 kA/m<sup>2</sup> durante medio año. Se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en el sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, pero fue ○ en el ejemplo 6.

#### [Ejemplo comparativo 1-1]

Se unieron los cuerpos de absorción de corriente inversa producidos en el ejemplo 6 sin espacio a toda la superficie del colector de corriente mediante soldadura. La evaluación de electrólisis se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1. Como resultado de llevar a cabo la medición A, el valor promedio de los 30 puntos fue del 100 %.

Después de eso, se examinó el daño de la membrana llevando a cabo la electrólisis a una densidad de corriente de 6 kA/m<sup>2</sup> durante medio año. Los resultados fueron X en el ejemplo comparativo 1-1.

## [Ejemplo 7]

Se usó metal expandido de níquel como placa porosa de metal. Se procesó la placa de níquel que tenía un grosor de 0,2 mm a SW = 2, LW = 3 y alimentación = 0,5 y luego se sometió a un tratamiento de laminación para ajustar el grosor a 0,2 mm. La anchura fue de 230 mm y la longitud fue de 1190 mm. Se sometió este metal expandido de níquel a tratamiento de granallado con granalla de acero (n.º de partícula 20, intervalo de tamaño de partícula: de 75 µm a 300 µm).

Se secó por pulverización un líquido mixto que consistía en polvo de óxido de níquel, goma arábica y agua pura para preparar gránulos esféricos que tenían un tamaño de partícula de 5 a 50 µm. Se sometieron los gránulos a pulverización térmica de plasma sobre el metal expandido de níquel usando nitrógeno como gas primario e hidrógeno como gas secundario. El grosor después de la pulverización térmica de plasma fue de 0,49 mm. De esta manera, se produjeron cuatro cuerpos de absorción de corriente inversa. En el ejemplo 7, no se realizó el tratamiento de reducción del ejemplo 1, y, en su lugar, se llevó a cabo electrólisis de sal como electrólisis preliminar a una densidad de corriente de 4 kA/m<sup>2</sup> a una temperatura de 88 °C durante aproximadamente 100 horas para reducir el cuerpo de absorción de corriente inversa. Se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa entre el colector de corriente y una estera. Dicho de otro modo, el cuerpo de absorción de corriente inversa no funcionaba como cátodo, pero se expuso a la atmósfera reductora en la que se generó hidrógeno. Después de eso, se midió el tiempo T hasta alcanzar -0,1 V frente a Ag|AgCl de la misma manera que en el ejemplo 1 y, en consecuencia, fue de 972 segundos. La cantidad de la corriente inversa absorbida fue de 243000 C/m<sup>2</sup>. Además, la anchura a media altura del pico de línea de difracción de metal de Ni fue de 0,34 °, el grado X de oxidación fue del 80 %, el grado Y de oxidación fue del 52 %, el área de superficie específica fue de 1,7 m<sup>2</sup>/g y la proporción del volumen de poro de los poros que tenían un tamaño de poro de 10 nm o superior con respecto al volumen total de poros fue del 91 % (tabla 12).

Se instalaron cuatro cuerpos de absorción de corriente inversa en el electrolizador de la misma manera que en el ejemplo 5. En el ejemplo 7, después de la electrólisis preliminar mencionada anteriormente, la evaluación de electrólisis se llevó a cabo usando el electrolizador de la misma manera que en el ejemplo 1. Como resultado de llevar a cabo la medición A, el valor promedio de los 30 puntos fue del 100 %.

Aunque se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en un sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, no se observó daño a la membrana. Después de eso, se examinó el daño de la membrana llevando a cabo la electrólisis a una densidad de corriente de 6 kA/m<sup>2</sup> durante medio año. Se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en el sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, pero fue ○ en el ejemplo 7.

## [Ejemplo 8]

Se produjo el cuerpo de absorción de corriente inversa de la misma manera que en el ejemplo 7 y luego se sometió a un tratamiento de reducción de hidrógeno a 200 °C en una atmósfera de hidrógeno (diluida con nitrógeno) sin llevar a cabo electrólisis preliminar.

El tiempo T hasta alcanzar -0,1 V frente a Ag|AgCl fue de 938 segundos y la cantidad de la corriente inversa absorbida fue de 234500 C/m<sup>2</sup>. Además, la anchura a media altura de la difracción de rayos X de metal de Ni fue de 0,36 °, el grado X de oxidación fue del 80 %, el grado Y de oxidación fue del 2,5 %, el área de superficie específica fue de 1,9 m<sup>2</sup>/g y la proporción del volumen de poro de los poros que tenían un tamaño de poro de 10 nm o superior con respecto al volumen total de poros fue del 93 % (tabla 12).

Se instalaron cuatro cuerpos de absorción de corriente inversa en el electrolizador de la misma manera que en el ejemplo 5. Como resultado de llevar a cabo la medición A después del ensayo de electrólisis, el valor promedio de los 30 puntos fue del 100 %.

Aunque se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en un sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, no se observó daño a la membrana. Después de eso, se examinó el daño de la membrana llevando a cabo la electrólisis a una densidad de corriente de 6 kA/m<sup>2</sup> durante medio año. Se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en el sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, pero fue ○ en el ejemplo 8.

## [Ejemplo 9]

Se usó metal expandido de níquel como placa porosa de metal. Se procesó la placa de níquel que tenía un grosor de 0,2 mm a SW = 1,8, LW = 3 y alimentación = 0,5 y luego se sometió a un tratamiento de laminación para ajustar el grosor a 0,2 mm. La anchura fue de 230 mm y la longitud fue de 1190 mm. Se sometió este metal expandido de níquel a tratamiento de granallado con granalla de acero (n.º de partícula 20, intervalo de tamaño de partícula: de 75 µm a 300 µm).

Se secó por pulverización un líquido mixto que consistía en polvo de óxido de níquel, goma arábica y agua pura para preparar gránulos esféricos que tenían un tamaño de partícula de 5 a 50  $\mu\text{m}$ . Se sometieron los gránulos a pulverización térmica de plasma sobre el metal expandido de níquel usando nitrógeno como gas primario e hidrógeno como gas secundario. El grosor después de la pulverización térmica de plasma fue de 0,47 mm. De esta manera, se produjeron cuatro cuerpos de absorción de corriente inversa. En el ejemplo 9, no se realizó el tratamiento de reducción del ejemplo 1, y, en su lugar, se llevó a cabo electrólisis de sal como electrólisis preliminar a una densidad de corriente de 4  $\text{kA/m}^2$  a una temperatura de 88 °C durante aproximadamente 100 horas para reducir el cuerpo de absorción de corriente inversa. Se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa entre el colector de corriente y una estera. Dicho de otro modo, el cuerpo de absorción de corriente inversa no funcionaba como cátodo, pero se expuso a la atmósfera reductora en la que se generó hidrógeno. Después de eso, se midió el tiempo T hasta alcanzar -0,1 V frente a  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  y, en consecuencia, fue de 1017 segundos. La cantidad de la corriente inversa absorbida fue de 254250  $\text{C/m}^2$ . Además, la anchura a media altura del pico de línea de difracción de metal de Ni fue de 0,34 °, el grado X de oxidación fue del 81 %, el grado Y de oxidación fue del 55 %, el área de superficie específica fue de 1,6  $\text{m}^2/\text{g}$  y la proporción del volumen de poro de los poros que tenían un tamaño de poro de 10 nm o superior con respecto al volumen total de poros fue del 90 % (tabla 12).

Se instalaron cuatro cuerpos de absorción de corriente inversa en el electrolizador de la misma manera que en el ejemplo 5. En el ejemplo 9, después de la electrólisis preliminar mencionada anteriormente, el ensayo de electrólisis se llevó a cabo usando el electrolizador de la misma manera que en el ejemplo 1. Como resultado de llevar a cabo la medición A, el valor promedio de los 30 puntos fue del 100 %.

Aunque se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en un sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, no se observó daño a la membrana. Después de eso, se examinó el daño de la membrana llevando a cabo la electrólisis a una densidad de corriente de 6  $\text{kA/m}^2$  durante medio año. Se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en el sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, pero fue  $\bigcirc$  en el ejemplo 9.

[Ejemplo 10]

Se produjo el cuerpo de absorción de corriente inversa de la misma manera que en el ejemplo 9 y luego se sometió a un tratamiento de reducción de hidrógeno a 200 °C en una atmósfera de hidrógeno (diluida con nitrógeno) sin realizar electrólisis preliminar.

El tiempo T hasta alcanzar -0,1 V frente a  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  fue de 1032 segundos y la cantidad de la corriente inversa absorbida fue de 258000  $\text{C/m}^2$ . Además, la anchura a media altura de la difracción de rayos X de metal de Ni fue de 0,45 °, el grado X de oxidación fue del 81 %, el grado Y de oxidación fue del 2,4 %, el área de superficie específica fue de 2,0  $\text{m}^2/\text{g}$  y la proporción del volumen de poro de los poros que tenían un tamaño de poro de 10 nm o superior con respecto al volumen total de poros fue del 92 % (tabla 12).

Se instalaron cuatro cuerpos de absorción de corriente inversa en el electrolizador de la misma manera que en el ejemplo 5. Se llevó a cabo el mismo ensayo de electrólisis que el del ejemplo 1. Como resultado de llevar a cabo luego la medición A, el valor promedio de los 30 puntos fue del 100 %.

Aunque se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en un sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, no se observó daño a la membrana. Después de eso, se examinó el daño de la membrana llevando a cabo la electrólisis a una densidad de corriente de 6  $\text{kA/m}^2$  durante medio año. Se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en el sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, pero fue  $\bigcirc$  en el ejemplo 10.

[Ejemplo 11]

Se usó metal expandido de níquel como placa porosa de metal. Se procesó la placa de níquel que tenía un grosor de 0,2 mm a  $\text{SW} = 1,6$ ,  $\text{LW} = 3$  y alimentación = 0,5 y luego se sometió a un tratamiento de laminación para ajustar el grosor a 0,2 mm. La anchura fue de 230 mm y la longitud fue de 1190 mm. Se sometió este metal expandido de níquel a tratamiento de granallado con granalla de acero (n.º de partícula 20, intervalo de tamaño de partícula: de 75  $\mu\text{m}$  a 300  $\mu\text{m}$ ).

Se secó por pulverización un líquido mixto que consistía en polvo de óxido de níquel, goma arábica y agua pura para preparar gránulos esféricos que tenían un tamaño de partícula de 5 a 50  $\mu\text{m}$ . Se sometieron los gránulos a pulverización térmica de plasma sobre el metal expandido de níquel usando nitrógeno como gas primario e hidrógeno como gas secundario. El grosor después de la pulverización térmica de plasma fue de 0,45 mm. De esta manera, se produjeron cuatro cuerpos de absorción de corriente inversa. En el ejemplo 11, no se realizó el

tratamiento de reducción del ejemplo 1, y, en su lugar, se llevó a cabo electrólisis de sal como electrólisis preliminar a una densidad de corriente de  $4 \text{ kA/m}^2$  a una temperatura de  $88^\circ\text{C}$  durante aproximadamente 100 horas para reducir el cuerpo de absorción de corriente inversa. Se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa entre el colector de corriente y una estera. Dicho de otro modo, el cuerpo de absorción de corriente inversa no funcionaba como cátodo, pero se expuso a la atmósfera reductora en la que se generó hidrógeno. Después de eso, se midió el tiempo T hasta alcanzar  $-0,1 \text{ V}$  frente a  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  y, en consecuencia, fue de 751 segundos. La cantidad de la corriente inversa absorbida fue de  $187750 \text{ C/m}^2$ . Además, la anchura a media altura del pico de línea de difracción de metal de Ni fue de  $0,36^\circ$ , el grado X de oxidación fue del 81 %, el grado Y de oxidación fue del 56 %, el área de superficie específica fue de  $1,6 \text{ m}^2/\text{g}$  y la proporción del volumen de poro de los poros que tenían un tamaño de poro de 10 nm o superior con respecto al volumen total de poros fue del 90 % (tabla 12).

Se instalaron cuatro cuerpos de absorción de corriente inversa en el electrolizador de la misma manera que en el ejemplo 5. Después de la electrólisis preliminar mencionada anteriormente, el ensayo de electrólisis se llevó a cabo usando el electrolizador de la misma manera que en el ejemplo 1. Como resultado de llevar a cabo la medición A, el valor promedio de los 30 puntos fue del 100 %.

Aunque se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en un sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, no se observó daño a la membrana. Después de eso, se examinó el daño de la membrana llevando a cabo la electrólisis a una densidad de corriente de  $6 \text{ kA/m}^2$  durante medio año. Se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en el sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, pero fue  $\bigcirc$  en el ejemplo 11.

[Ejemplo 12]

Se produjo el cuerpo de absorción de corriente inversa de la misma manera que en el ejemplo 11 y luego se sometió a un tratamiento de reducción de hidrógeno a  $200^\circ\text{C}$  en una atmósfera de hidrógeno (diluida con nitrógeno) sin realizar electrólisis preliminar.

El tiempo T hasta alcanzar  $-0,1 \text{ V}$  frente a  $\text{Ag}|\text{AgCl}$  fue de 1098 segundos y la cantidad de la corriente inversa absorbida fue de  $274500 \text{ C/m}^2$ . Además, la anchura a media altura de la difracción de rayos X de metal de Ni fue de  $0,33^\circ$ , el grado X de oxidación fue del 81 %, el grado Y de oxidación fue del 1,8 %, el área de superficie específica fue de  $1,8 \text{ m}^2/\text{g}$  y la proporción del volumen de poro de los poros que tenían un tamaño de poro de 10 nm o superior con respecto al volumen total de poros fue del 90 % (tabla 12).

Después de eso, se instalaron cuatro cuerpos de absorción de corriente inversa en el electrolizador de la misma manera que en el ejemplo 5. Se llevó a cabo el mismo ensayo de electrólisis que el del ejemplo 1. Como resultado de llevar a cabo luego la medición A, el valor promedio de los 30 puntos fue del 100 %.

Aunque se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en un sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, no se observó daño a la membrana. Después de eso, se examinó el daño de la membrana llevando a cabo la electrólisis a una densidad de corriente de  $6 \text{ kA/m}^2$  durante medio año. Se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en el sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, pero fue  $\bigcirc$  en el ejemplo 12.

[Ejemplo 13]

Se usó el mismo cuerpo de absorción de corriente inversa que el del ejemplo 1. El procesamiento de metal expandido se llevó a cabo a  $\text{SW} = 3$ ,  $\text{LW} = 4$  y alimentación = 1. El grosor del cuerpo de absorción de corriente inversa usado fue de 1,6 mm después de la pulverización térmica de plasma y un tratamiento de reducción de hidrógeno.

Se usó la misma célula electrolítica que la del ejemplo 5. Dicho de otro modo, en la célula electrolítica usada, la distancia entre el colector de corriente y el ánodo fue de aproximadamente 2 mm cuando se ensambló el electrolizador. La célula electrolítica tenía una estructura en la que el cuerpo de absorción de corriente inversa, una estera elástica, el cátodo y la membrana de intercambio iónico se mantuvieron a este intervalo de 2 mm. En el ejemplo 13, como colector de corriente se yuxtapusieron y usaron dos materiales que tenían un tamaño de 1150 mm de longitud  $\times$  1190 mm de anchura. Las posiciones en la parte superior y la parte inferior de la cámara de cátodo concordaban con las posiciones en la parte superior y la parte inferior, respectivamente, del colector de corriente.

En el ejemplo 13, se vació una parte del colector de corriente y se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa en la parte vaciada. Específicamente, se vació la región desde 365 mm hasta 595 mm desde la parte superior del colector de corriente con una anchura de 2380 mm desde el colector de corriente. Se insertaron dos



cuerpos de absorción de corriente inversa que tenían un tamaño de 230 mm de longitud  $\times$  1190 mm de anchura en la parte vaciada y se fijaron sobre nervaduras mediante soldadura por puntos. Dado que el colector de corriente era metal expandido de níquel que tenía un grosor de 1,2 mm, la distancia de la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa desde el ánodo fue de aproximadamente 1,6 mm. Como resultado de llevar a cabo el mismo ensayo de electrólisis que el del ejemplo 1, el valor promedio de los 30 puntos en la medición A fue del 100 %.

Aunque se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en un sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, no se observó daño a la membrana. Después de eso, se examinó el daño de la membrana llevando a cabo la electrólisis a una densidad de corriente de 6 kA/m<sup>2</sup> durante medio año. Se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en el sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, pero fue  $\bigcirc$  en el ejemplo 13.

[Ejemplo 14]

Se combinaron una célula de ánodo que tenía una cámara de ánodo en la que se instaló un ánodo (célula de terminal de ánodo, fabricada de titanio) y una célula de cátodo que tenía una cámara de cátodo en la que se instaló un cátodo (célula de terminal de cátodo, fabricada de níquel) para enfrentarse entre sí. Se dispuso un par de juntas entre las células y se intercaló una membrana de intercambio iónico entre el par de juntas. Luego, se unieron estrechamente la célula de ánodo, la junta, la membrana de intercambio iónico, la junta y el cátodo para obtener una célula electrolítica.

Como ánodo se usó el denominado DSA(R) en el que se formó un óxido que tenía rutenio, iridio y titanio como componente sobre un sustrato de titanio. Como cátodo se usó una malla de alambre trenzado plano de níquel recubierta con óxido de rutenio y óxido de cerio. Se doblaron los cuatro lados del cátodo cortados para dar un tamaño de 95 mm de longitud  $\times$  110 mm de anchura a un ángulo derecho en aproximadamente 2 mm. Como colector de corriente se usó metal expandido de níquel. El tamaño del colector de corriente fue de 95 mm de longitud  $\times$  110 mm de anchura. Como cuerpo elástico de metal se usó una estera de amortiguación tejida con un alambre delgado de níquel que tenía un diámetro de 0,1 mm. Se colocó la estera de amortiguación del cuerpo elástico de metal sobre el colector de corriente.

Se cortó el cuerpo de absorción de corriente inversa producido en el ejemplo 6 para dar una forma de tipo banda de 38 mm de longitud y 110 mm de anchura y se fijó al colector de corriente de la cámara de cátodo. El cuerpo de absorción de corriente inversa se fijó mediante soldadura de tal manera que su parte superior estaba ubicada en una posición de 10 mm desde la parte superior del colector de corriente. Se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa horizontalmente a lo largo. La distancia entre la parte inferior del cuerpo de absorción de corriente inversa y la parte inferior del colector de corriente fue de 47 mm.

Posteriormente, se cubrió el colector de corriente con el cátodo en un estado en el que la porción doblada del cátodo estaba hacia el colector de corriente. Luego, se fijaron las cuatro esquinas del cátodo al colector de corriente con un hilo fabricado de Teflon(R). Como junta se usó una junta de caucho EPDM (etileno-propileno-dieno). Como membrana de intercambio iónico se usó "Aciplex" (R) F6801 (fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation).

La electrólisis de sal se realizó usando la célula electrolítica descrita anteriormente. La concentración de agua salada (concentración de cloruro de sodio) en la cámara de ánodo se ajustó a 205 g/l. La concentración de hidróxido de sodio en la cámara de cátodo se ajustó a 32 % en peso. La temperatura de cada una de la cámara de ánodo y la cámara de cátodo se ajustó de tal manera que la temperatura en el interior de cada una de las células electrolíticas fue de 90 °C.

La electrólisis de sal se realizó durante 2 horas a una densidad de corriente de 6 kA/m<sup>2</sup> y luego se disminuyó la densidad de corriente hasta 0 kA/m<sup>2</sup> de una sola vez. Después de eso, se intercambiaron el positivo y el negativo de los terminales de rectificador y se aplicó a la célula electrolítica la corriente eléctrica (corriente inversa) en el sentido opuesto a la electrólisis. Se permitió el flujo de la corriente inversa durante 15 minutos con su densidad de corriente establecida a 50 A/m<sup>2</sup>. Se midió el potencial eléctrico del cátodo con respecto al electrodo de referencia de Ag|AgCl usando un capilar de Luggin introducido en el interior de la cámara de cátodo mientras fluía la corriente inversa.

Como resultado de medir la tasa residual de rutenio después del ensayo de electrólisis mediante XRF, la cantidad restante de rutenio fue del 99 % o más en todas las posiciones dentro de la superficie de cátodo. En este contexto, las posiciones de medición por XRF se determinaron como 30 posiciones de medición en un tamaño de 95 mm de longitud  $\times$  110 mm de anchura realizando el cálculo de proporción para que correspondiera a las 30 posiciones de medición mostradas en la figura 9 (1150 mm de longitud  $\times$  2380 mm de anchura).

Después de eso, se examinó el daño de la membrana llevando a cabo la electrólisis a una densidad de corriente

de 6 kA/m<sup>2</sup> durante medio año. Se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en un sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios. El número de sitios dañados se convirtió en el de un tamaño grande a partir de la razón entre el área electrolítica de la célula electrolítica usada en este ejemplo y el área electrolítica de la célula electrolítica en un electrolizador de gran tamaño, y, en consecuencia, fue de  $\Delta$  en el ejemplo 14.

Los resultados de ensayo sobre los ejemplos 1 a 14, el ejemplo 4-1, el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo comparativo 1-1 se resumen en la tabla 11. En cada ejemplo, el valor numérico (%) obtenido dividiendo el área total S' de la porción de abertura en la superficie que se enfrenta con el cátodo del cuerpo de absorción de corriente inversa entre el área S'' de la superficie que se enfrenta con el cátodo del cuerpo de absorción de corriente inversa obtenido incluyendo la porción de abertura en el área ( $100 \times S' / S''$ ) fue menor del 90 %. Por tanto, la porción de abertura también se incluyó en el área al igual que para S3 y S<sub>A</sub>.

Tal como resulta evidente, el valor de la medición A después del ensayo de electrólisis aumenta a medida que aumenta el valor de S3/S<sub>A</sub>. El valor de la medición A fue del 5 % cuando S3/S<sub>A</sub> fue de 0, del 90 % cuando S3/S<sub>A</sub> fue de 0,20 y del 98 % o más cuando S3/S<sub>A</sub> fue de 0,36 o más.

Por otro lado, tal como resulta evidente, la frecuencia de la aparición de daño a la membrana disminuye a medida que disminuye el valor de S3/S<sub>A</sub>. La frecuencia de la aparición de daño a la membrana fue alta (X) cuando S3/S<sub>A</sub> fue de 1,00,  $\Delta$  cuando S3/S<sub>A</sub> fue de 0,79 y  $\bigcirc$  cuando S3/S<sub>A</sub> fue de 0,36 o menos.

Se halló el intervalo óptimo del valor de S3/S<sub>A</sub> en vista tanto de la tasa residual del recubrimiento como del daño a la membrana.

[Tabla 11]

	S3/S <sub>A</sub>	Relación entre S3 y S4	Medición A/%	Medición B/%	Frecuencia de aparición de daño a la membrana
Ejemplo 1	0,40	S4 < S3	98	99	$\bigcirc$
Ejemplo 2	0,40	S4 < S3	100	100	$\bigcirc$
Ejemplo 3	0,40	S4 < S3	100	100	$\bigcirc$
Ejemplo 4	0,36	S4 < S3	99	99	$\bigcirc$
Ejemplo 4-1*	0,20	S4 = S3	90	-	$\bigcirc$
Ejemplo comparativo 1	0,00	-	5	-	$\bigcirc$
Ejemplo comparativo 1-1	1,00	S4 = S3	100	-	X
Ejemplo 5	0,56	S4 < S3	100	-	$\bigcirc$
Ejemplo 6	0,56	S4 < S3	100	-	$\bigcirc$
Ejemplo 7	0,56	S4 < S3	100	-	$\bigcirc$
Ejemplo 8	0,56	S4 < S3	100	-	$\bigcirc$
Ejemplo 9	0,56	S4 < S3	100	-	$\bigcirc$
Ejemplo 10	0,56	S4 < S3	100	-	$\bigcirc$
Ejemplo 11	0,56	S4 < S3	100	-	$\bigcirc$
Ejemplo 12	0,56	S4 < S3	100	-	$\bigcirc$
Ejemplo 13	0,36	S4 < S3	100	-	$\bigcirc$
Ejemplo 14	0,79	S4 < S3	99		$\Delta$
* no es según la invención					

[Ejemplo 15]

Se usó metal expandido de níquel como placa porosa de metal. Se procesó la placa de níquel que tenía un grosor de 1 mm a SW = 3, LW = 4 y alimentación = 1. El grosor después del procesamiento fue de 1,2 mm. Se sometió este metal expandido de níquel a tratamiento de granallado con granalla de acero (n.º de partícula 70, intervalo de tamaño de partícula: de 420  $\mu$ m a 1000  $\mu$ m).

Como líquido de recubrimiento se preparó una disolución acuosa de nitrato de níquel (II) hexahidratado (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., calidad especial) disuelto en agua pura. La concentración del elemento de níquel en el líquido de recubrimiento fue de 230 g/l. Se aplicó esta disolución acuosa al metal expandido de níquel con

un cepillo, luego se secó a 75 °C durante 10 minutos y se calcinó a 500 °C durante 10 minutos. Se repitió esta serie de operaciones de aplicación, secado y calcinación hasta obtener una cantidad de níquel predeterminada aplicada. Después de eso, se eliminó por desprendimiento una parte del recubrimiento y se llevó a cabo la medición de difracción de rayos X. Como resultado, se observó sólo la línea de difracción de óxido de níquel. Por tanto, se confirmó que el níquel se aplicó como óxido de níquel. La cantidad de óxido de níquel aplicada fue de 373 g/m<sup>2</sup>. Posteriormente, se llevó a cabo un tratamiento de reducción de hidrógeno a 200 °C en una atmósfera de hidrógeno (diluida con nitrógeno).

El tiempo T hasta alcanzar -0,1 V frente a Ag|AgCl fue de 723 segundos y la cantidad de la corriente inversa absorbida fue de 180750 C/m<sup>2</sup>. Además, la anchura a media altura de la difracción de rayos X de metal de Ni fue de 0,39 °, el grado X de oxidación fue del 99 %, el grado Y de oxidación fue del 3,8 %, el área de superficie específica fue de 3,9 m<sup>2</sup>/g y la proporción del volumen de poro de los poros que tenían un tamaño de poro de 10 nm o superior con respecto al volumen total de poros fue del 86 % (tabla 12).

El ensayo de electrólisis se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 14, y luego se midió la tasa residual de rutenio después del ensayo de electrólisis mediante XRF. Los puntos de medición fueron los 5 puntos mostrados en la figura 21 (medición C). La cantidad restante de rutenio fue del 99 % o más en todas las posiciones dentro de la superficie de cátodo. Se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en un sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, pero fue ○ en el ejemplo 15. El cuerpo de absorción de corriente inversa también pudo producirse mediante el método de descomposición térmica usando una disolución que contenía níquel.

[Ejemplo 16]

El recubrimiento se llevó a cabo usando el mismo sustrato y el mismo líquido de recubrimiento de nitrato de níquel que los del ejemplo 15. Se eliminó por desprendimiento una parte del recubrimiento y se llevó a cabo la medición de difracción de rayos X. Como resultado, se observó sólo la línea de difracción de óxido de níquel. Por tanto, el níquel se aplicó como óxido de níquel, y la cantidad de óxido de níquel aplicada fue de 852 g/m<sup>2</sup>. Posteriormente, se llevó a cabo un tratamiento de reducción de hidrógeno a 200 °C en una atmósfera de hidrógeno (diluida con nitrógeno).

El tiempo T hasta alcanzar -0,1 V frente a Ag|AgCl fue de 1210 segundos y la cantidad de la corriente inversa absorbida fue de 302500 C/m<sup>2</sup>. Además, la anchura a media altura de la difracción de rayos X de metal de Ni fue de 0,36 °, el grado X de oxidación fue del 99%, el grado Y de oxidación fue del 1,5 %, el área de superficie específica fue de 4,2 m<sup>2</sup>/g y la proporción del volumen de poro de los poros que tenían un tamaño de poro de 10 nm o superior con respecto al volumen total de poros fue del 85 % (tabla 12).

El ensayo de electrólisis se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 15, y luego se midió la tasa residual de rutenio después del ensayo de electrólisis mediante XRF. Como resultado, la cantidad restante de rutenio fue del 99 % o más en todas las posiciones dentro de la superficie de cátodo. Se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en un sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, pero fue ○ en el ejemplo 16.

El cuerpo de absorción de corriente inversa también pudo producirse mediante el método de descomposición térmica usando una disolución que contenía níquel.

Los valores de propiedad física predeterminados medidos en los ejemplos 1, 5 a 12, 15 y 16 se resumen colectivamente en la tabla 12 a continuación.

[Tabla 12]

	Cantidad de corriente inversa absorbida C/m <sup>2</sup>	Anchura a media altura de la difracción de rayos X de metal de Ni /°	Área de superficie específica de la capa de absorción de corriente inversa m <sup>2</sup> /g	Proporción de volumen de poro de poros que tienen un tamaño de poro de 10 nm o superior con respecto al volumen total de poros /%	Grado X de oxidación /%	Grado Y de oxidación /%
Ejemplo 1	558500	0,33	3,3	94	78	3,3
Ejemplo 5	217750	0,32	1,5	90	80	51
Ejemplo 6	262750	0,32	1,7	91	80	57
Ejemplo 7	243000	0,34	1,7	91	80	52
Ejemplo 8	234500	0,36	1,9	93	80	2,5

Ejemplo 9	254250	0,34	1,6	90	81	55
Ejemplo 10	258000	0,45	2,0	92	81	2,4
Ejemplo 11	187750	0,36	1,6	90	81	56
Ejemplo 12	274500	0,33	1,8	90	81	1,8
Ejemplo 15	180750	0,39	3,9	86	99	3,8
Ejemplo 16	302500	0,36	4,2	85	99	1,5

[Ejemplo 15-1]

El ensayo se llevó a cabo usando la misma célula electrolítica que la del ejemplo 14. Se cortó el cuerpo de absorción de corriente inversa producido en el ejemplo 15 para dar una forma de tipo banda de 37 mm de longitud y 110 mm de anchura y se fijó al colector de corriente de la cámara de cátodo. El cuerpo de absorción de corriente inversa se fijó mediante soldadura de tal manera que su parte superior estaba ubicada en una posición de 20 mm desde la parte superior del colector de corriente. Se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa horizontalmente a lo largo. La distancia entre la parte inferior del cuerpo de absorción de corriente inversa y la parte inferior del colector de corriente fue de 38 mm. La altura en la posición de instalación del cuerpo de absorción de corriente inversa fue sustancialmente similar a aquella en la posición del ejemplo 5. El ensayo de electrólisis se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 15, y luego se midió la tasa residual de rutenio después del ensayo de electrólisis mediante XRF. Como resultado, la cantidad restante de rutenio fue del 99 % o más en todas las posiciones dentro de la superficie de cátodo. El cuerpo de absorción de corriente inversa también pudo producirse mediante el método de descomposición térmica usando una disolución que contenía níquel. Se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en un sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, pero fue ○ en el ejemplo 15-1.

[Ejemplo 16-1]

El ensayo se llevó a cabo usando la misma célula electrolítica que la del ejemplo 14. Se cortó el cuerpo de absorción de corriente inversa producido en el ejemplo 16 para dar una forma de tipo banda de 37 mm de longitud y 110 mm de anchura y se fijó al colector de corriente de la cámara de cátodo. El cuerpo de absorción de corriente inversa se fijó mediante soldadura de tal manera que su parte superior estaba ubicada en una posición de 20 mm desde la parte superior del colector de corriente. Se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa horizontalmente a lo largo. La distancia entre la parte inferior del cuerpo de absorción de corriente inversa y la parte inferior del colector de corriente fue de 38 mm. La altura en la posición de instalación del cuerpo de absorción de corriente inversa fue sustancialmente similar a aquella en la posición del ejemplo 5. El ensayo de electrólisis se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 15, y luego se midió la tasa residual de rutenio después del ensayo de electrólisis mediante XRF. Como resultado, la cantidad restante de rutenio fue del 99 % o más en todas las posiciones dentro de la superficie de cátodo. El cuerpo de absorción de corriente inversa también pudo producirse mediante el método de descomposición térmica usando una disolución que contenía níquel. Se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en un sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, pero fue ○ en el ejemplo 16-1.

[Ejemplo comparativo 2]

Se llevó a cabo el siguiente experimento de electrólisis para medir la distribución de potencial eléctrico en el sentido vertical del cátodo cuando fluía la corriente inversa. La célula electrolítica se fabricó con un material acrílico transparente con el fin de observar el interior de la cámara de ánodo y el interior de la cámara de cátodo de la célula electrolítica desde el exterior. Se combinaron una célula de ánodo que tenía una cámara de ánodo en la que se instaló un ánodo (célula de terminal de ánodo) y una célula de cátodo que tenía una cámara de cátodo en la que se instaló un cátodo (célula de terminal de cátodo) para enfrentarse entre sí. Se dispuso un par de juntas entre las células y se intercaló una membrana de intercambio iónico entre el par de juntas. Luego, se unieron estrechamente la célula de ánodo, la junta, la membrana de intercambio iónico, la junta y el cátodo para obtener una célula electrolítica. La célula electrolítica tenía una estructura en la que los tamaños del ánodo, el cátodo y el colector de corriente tenían una longitud horizontal de 95 mm y una longitud longitudinal de 1160 mm y se enfrentaban entre sí en paralelo.

Como estera de amortiguación se fijó un material textil tejido preparado usando alambre de níquel de 0,1 mm y procesado para dar una forma de onda al colector de corriente mediante soldadura por puntos para obtener una cámara de cátodo. Se laminó una malla de alambre (40 de malla) que tenía una abertura de tamiz de 0,420 mm con una forma de línea de 0,15 mm recubierta con rutenio como componente principal y se fijó como cátodo para la generación de hidrógeno sobre la estera de amortiguación.

Como ánodo se usó el denominado DSA(R), un sustrato de titanio recubierto con un óxido que tiene rutenio, iridio y titanio como componente. Como membrana de intercambio iónico se usó "Aciplex" (R) F6801 (fabricado por Asahi Kasei Chemicals Corporation).

- 5 Se instalaron capilares de Luggin con el fin de medir los potenciales de electrodo del ánodo y del cátodo. Se instalaron tres capilares de Luggin en las posiciones de 140 mm, 578 mm y 1100 mm, respectivamente, desde la parte superior del ánodo en la cámara de ánodo. Se instalaron seis capilares de Luggin en las posiciones de 50 mm, 200 mm, 350 mm, 578 mm, 870 mm y 1100 mm, respectivamente, desde la parte superior del cátodo en la cámara de cátodo. Como electrodo de referencia se usó un electrodo de plata-cloruro de plata (KCl saturado).
- 10 Se usó el dispositivo ScopeCorder SL1400 (Yokogawa Electric Corporation) en la medición y el registro de los potenciales de electrodo.

- La electrólisis de sal se llevó a cabo a una densidad de corriente de 4 kA/m<sup>2</sup> mientras se realizaba el ajuste de tal manera que la concentración de NaCl de la salida de cámara de ánodo fue de 3,5 N y la concentración de NaOH de la salida de cámara de cátodo fue del 32 % en peso. La electrólisis se detuvo después de 2 horas desde el inicio de la electrólisis. El ánodo y el cátodo se cortocircuitaron eléctricamente con una resistencia de 0,5  $\Omega$ , y se permitió el flujo de la corriente inversa.
- 15

- La figura 15(A) muestra los potenciales eléctricos del ánodo y del cátodo con respecto al electrodo de plata-cloruro de plata inmediatamente después del cortocircuito con la resistencia. La figura 15(B) muestra los potenciales eléctricos del ánodo y del cátodo con respecto al electrodo de plata-cloruro de plata después de 6 minutos desde el cortocircuito con la resistencia.
- 20

- Tal como resulta evidente a partir de estos dibujos, el potencial eléctrico del cátodo se elevó más rápidamente en una porción más próxima a la parte superior de la célula electrolítica. Esto sugirió que el potencial eléctrico del cátodo alcanza más rápidamente -0,1 V frente a Ag|AgCl que es el potencial eléctrico al que se disuelve el componente catalítico rutenio, para iniciar la disolución oxidativa del rutenio. Como resultado de observar realmente el interior de la cámara de cátodo a través de la célula de material acrílico transparente, la porción superior del cátodo se coloreó de marrón. Por tanto, pudo confirmarse visualmente que la disolución del rutenio ya había comenzado. El estado cortocircuitado con la resistencia se mantuvo durante 40 minutos, y luego, se desmanteló la célula electrolítica. La cantidad de rutenio se midió antes y después del ensayo del ejemplo comparativo 2 usando un aparato de análisis de rayos X fluorescente de tipo manual (Niton XL3t-800S, Thermo Fisher Scientific Inc.) para calcular la tasa residual de rutenio. Tal como se muestra en la figura 16, la tasa residual de rutenio disminuyó en la porción superior del cátodo.
- 25
- 30

- 35 [Ejemplo 17]

- El ensayo de electrólisis se llevó a cabo usando la misma célula electrolítica que la del ejemplo comparativo 2. Se unió el cuerpo de absorción de corriente inversa producido de la misma manera que en el ejemplo 1 y cortado para dar un tamaño de 95 mm de anchura y 230 mm en altura mediante soldadura con TIG de tal manera que la parte superior del cuerpo de absorción de corriente inversa estaba posicionada a 365 mm desde la parte superior del colector de corriente instalado en la cámara de cátodo de la célula electrolítica.
- 40

- El ensayo de electrólisis se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo comparativo 2. La figura 17(A) muestra los potenciales eléctricos del ánodo y del cátodo con respecto al electrodo de plata-cloruro de plata inmediatamente después del cortocircuito con la resistencia. La figura 17(B) muestra los potenciales eléctricos del ánodo y del cátodo con respecto al electrodo de plata-cloruro de plata después de 15 minutos desde el cortocircuito con la resistencia. La figura 18(A) muestra los potenciales eléctricos del ánodo y del cátodo con respecto al electrodo de plata-cloruro de plata después de 39 minutos desde el cortocircuito con la resistencia. La figura 18(B) muestra los potenciales eléctricos del ánodo y del cátodo con respecto al electrodo de plata-cloruro de plata después de 119 minutos desde el cortocircuito con la resistencia.
- 45
- 50

- Tal como resulta evidente a partir de estos dibujos, el cátodo mostró una curva de potencial eléctrico en la que el potencial eléctrico fue mínimo alrededor de 365 mm a 595 mm donde se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa. Luego se elevó gradualmente el potencial eléctrico de todo el cátodo y se volvió casi el mismo potencial como conjunto después de 119 minutos, alcanzando -0,1 V frente a Ag|AgCl que era el potencial eléctrico al que se disolvía el rutenio. Aunque se observó el interior de la cámara de cátodo a través de la célula de material acrílico transparente, la clara disolución del rutenio no pudo confirmarse visualmente. El estado cortocircuitado con la resistencia se mantuvo durante 142 minutos, y luego se desmanteló la célula electrolítica. La cantidad de rutenio se midió antes y después del ensayo del ejemplo 17 usando un aparato de análisis de rayos X fluorescente de tipo manual (Niton XL3t-800S, Thermo Fisher Scientific Inc.) para calcular la tasa residual de rutenio. Tal como se muestra en la figura 19, el recubrimiento de cátodo permaneció con una tasa residual uniforme en las porciones superior e inferior del cátodo.
- 55
- 60

- 65

## [Ejemplo de referencia 17-1]

El ensayo de electrólisis se llevó a cabo usando la misma célula electrolítica que la del ejemplo comparativo 2. Se unió el cuerpo de absorción de corriente inversa producido de la misma manera que en el ejemplo 1 y cortado para dar un tamaño de 95 mm de anchura y 230 mm en altura mediante soldadura con TIG de tal manera que la parte superior del cuerpo de absorción de corriente inversa estaba posicionada 930 mm desde la parte superior del colector de corriente instalado en la cámara de cátodo de la célula electrolítica. Dicho de otro modo, el cuerpo de absorción de corriente inversa se unió a una posición que permitió la superposición de su parte inferior con la parte inferior del colector de corriente.

El ensayo de electrólisis se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo comparativo 2. La figura 20(A) muestra los potenciales eléctricos del ánodo y del cátodo con respecto al electrodo de plata-cloruro de plata inmediatamente después del cortocircuito con la resistencia. La figura 20(B) muestra los potenciales eléctricos del ánodo y del cátodo con respecto al electrodo de plata-cloruro de plata después de 11 minutos desde el cortocircuito con la resistencia. La figura 20(C) muestra los potenciales eléctricos del ánodo y del cátodo con respecto al electrodo de plata-cloruro de plata después de 79 minutos desde el cortocircuito con la resistencia.

Tal como resulta evidente a partir de estos dibujos, el potencial eléctrico del cátodo apenas se elevó alrededor de 930 mm a 1160 mm donde se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y se elevó rápidamente en la porción superior del cátodo, alcanzando, en la porción superior, -0,1 V frente a Ag|AgCl que era el potencial eléctrico al que se disolvía el rutenio. Como resultado de observar realmente el interior de la cámara de cátodo a través de la célula de material acrílico transparente, la porción superior del cátodo se coloreó ligeramente de marrón. Por tanto, pudo confirmarse visualmente que la disolución del rutenio ya había comenzado. El estado cortocircuitado con la resistencia se mantuvo durante 84 minutos, y luego se desmanteló la célula electrolítica. Pudo prevenirse que el potencial de cátodo se volviera noble, en comparación con el ejemplo comparativo 2.

## [Ejemplo 18]

El ensayo se llevó a cabo usando la misma célula electrolítica que la del ejemplo 14. Se produjo el cuerpo de absorción de corriente inversa usando de la misma manera que en el ejemplo 12 y se cortó para dar una forma de tipo banda de 37 mm de longitud y 110 mm de anchura. Se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa sobre una estera de amortiguación y se fijó mediante soldadura de tal manera que la parte superior del cuerpo de absorción de corriente inversa estaba ubicada en una posición de 20 mm desde la parte superior del colector de corriente. Se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa horizontalmente a lo largo. La distancia entre la parte inferior del cuerpo de absorción de corriente inversa y la parte inferior del colector de corriente fue de 38 mm. La altura en la posición de instalación del cuerpo de absorción de corriente inversa fue sustancialmente similar a aquella en la posición del ejemplo 5.

En este ejemplo, se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa entre la estera de amortiguación del cuerpo elástico de metal y el cátodo. La distancia entre el ánodo y el cuerpo de absorción de corriente inversa fue de aproximadamente 0,3 mm.

El ensayo de electrólisis se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 15, y se midió la tasa residual de rutenio después del ensayo de electrólisis mediante XRF. Como resultado, la cantidad restante de rutenio fue del 99 % o más en todas las posiciones dentro de la superficie de cátodo, y el valor promedio también fue del 99 % o más. Se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en un sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, pero fue ○ en el ejemplo 18.

## [Ejemplo 19] (no es según la invención)

Se produjo el cuerpo de absorción de corriente inversa de la misma manera que en el ejemplo 12, y se prepararon dos cuerpos de absorción de corriente inversa de este tipo cortados para dar una forma de tipo banda de 17 mm de longitud y 110 mm de anchura.

Se usó la misma célula electrolítica que la del ejemplo 14, y se cambiaron las posiciones de los cuerpos de absorción de corriente inversa. Se fijaron los cuerpos de absorción de corriente inversa al colector de corriente de la cámara de cátodo. Se fijó uno de los cuerpos de absorción de corriente inversa a una posición de 20 mm desde la parte superior del colector de corriente y se fijó el otro cuerpo de absorción de corriente inversa a una posición de 20 mm desde la parte inferior del colector de corriente. Ambos cuerpos de absorción de corriente inversa se fijaron horizontalmente a lo largo.

El ensayo de electrólisis se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 15, y luego se midió la tasa residual de rutenio después del ensayo de electrólisis mediante XRF. Como resultado, la cantidad restante de rutenio fue del 99 % o más en todas las posiciones dentro de la superficie de cátodo, y el valor promedio también fue del 99 % o más. Se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en un sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, pero fue ○ en el ejemplo 19.

[Ejemplo 20] (no es según la invención)

Se produjo el cuerpo de absorción de corriente inversa de la misma manera que en el ejemplo 12, y se prepararon dos cuerpos de absorción de corriente inversa de este tipo cortados para dar una forma de tipo banda de 95 mm de longitud y 20 mm de anchura.

Se usó la misma célula electrolítica que la del ejemplo 14, y se cambiaron las posiciones de los cuerpos de absorción de corriente inversa. Se fijaron los cuerpos de absorción de corriente inversa al colector de corriente de la cámara de cátodo. Se fijó uno de los cuerpos de absorción de corriente inversa a una posición de 20 mm desde el extremo izquierdo del colector de corriente y se fijó el cuerpo de absorción de corriente inversa a una posición de 20 mm desde el extremo derecho del colector de corriente. Ambos cuerpos de absorción de corriente inversa se fijaron horizontalmente a lo largo.

El ensayo de electrólisis se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 15, y luego se midió la tasa residual de rutenio después del ensayo de electrólisis mediante XRF. Como resultado, la cantidad restante de rutenio fue del 99 % o más en todas las posiciones dentro de la superficie de cátodo, y el valor promedio también fue del 99 % o más. Se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en un sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, pero fue ○ en el ejemplo 20.

(Relación entre la cantidad restante y la elevación de tensión)

Se usó la misma célula electrolítica que la del ejemplo 18 mencionado anteriormente. El ensayo de electrólisis se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 18, a excepción de que: no se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa; la densidad de corriente se estableció a 4 kA/m<sup>2</sup>; y se cambió el tiempo durante el cual fluía la corriente inversa (8 patrones). De esta manera se obtuvieron ocho muestras de la célula electrolítica después del ensayo de electrólisis. Se midió el valor promedio de las tasas residuales de rutenio en 5 puntos (mostrados en la figura 21) en estas muestras y, en consecuencia, fue del 100 %, el 90 %, el 81 %, el 48 %, el 26 %, el 21 %, el 12 % y el 5 % en el orden de un tiempo más corto durante el cual fluía la corriente inversa. Volvió a unirse el cátodo a la célula electrolítica. Se realizó el ajuste de tal manera que la densidad de corriente fue de 4 kA/m<sup>2</sup>, la concentración de agua salada (concentración de cloruro de sodio) de la cámara de ánodo fue de 205 g/l, la concentración de hidróxido de sodio de la cámara de cátodo fue del 32 % en peso y la temperatura en el interior de la célula electrolítica fue de 90 °C. Se llevó a cabo la electrólisis y se midió la tensión. Los resultados de confirmación de la relación entre la tasa residual de rutenio después del ensayo de electrólisis y la elevación de la tensión de esta manera se muestran en la tabla 13 a continuación.

La elevación de la tensión se calculó midiendo y comparando la tensión promedio de 20 minutos antes y después del ensayo de electrólisis. La medición de tensión se realizó usando un registrador de datos (TRV-1000, fabricado por Keyence Corporation). La tensión se midió a intervalos de 5 segundos durante 20 minutos, y se promediaron los valores obtenidos.

[Tabla 13]

Cantidad de recubrimiento de Ru (valor promedio)/%	Elevación de tensión/mV (4 kA/m <sup>2</sup> )
100	0
90	2
81	0
48	5
26	0
21	12
12	49
5	251

[Ejemplo 21]

Se produjo el cuerpo de absorción de corriente inversa mediante el método de descomposición térmica de la misma manera que en el ejemplo 15, a excepción de que como líquido de recubrimiento se usó una disolución acuosa de nitrato de hierro(III) nonahidratado (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., calidad especial) disuelto en agua pura. La concentración del elemento de hierro en el líquido de recubrimiento fue de 230 g/l. Se eliminó por desprendimiento una parte del recubrimiento y se llevó a cabo la medición de difracción de rayos X. Como resultado, se observó sólo la línea de difracción de óxido de hierro. Por tanto, se confirmó que el hierro se aplicó como óxido de hierro. La cantidad de óxido de hierro aplicada fue de 411 g/m<sup>2</sup>. Posteriormente, se llevó a cabo

un tratamiento de reducción de hidrógeno a 200 °C en una atmósfera de hidrógeno (diluida con nitrógeno).

El tiempo T hasta alcanzar -0,1 V frente a Ag|AgCl fue de 72 segundos y la cantidad de la corriente inversa absorbida fue de 18000 C/m<sup>2</sup>.

5

10

15

20

El ensayo se llevó a cabo usando la misma célula electrolítica que la del ejemplo 14. Se cortó el cuerpo de absorción de corriente inversa para dar una forma de tipo banda de 37 mm de longitud y 110 mm de anchura y se fijó al colector de corriente de la cámara de cátodo. Se fijó el cuerpo de absorción de corriente inversa mediante soldadura de tal manera que su parte superior estaba ubicada en una posición de 20 mm desde la parte superior del colector de corriente. Se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa horizontalmente a lo largo. La distancia entre la parte inferior del cuerpo de absorción de corriente inversa y la parte inferior del colector de corriente fue de 38 mm. La altura en la posición de instalación del cuerpo de absorción de corriente inversa fue sustancialmente similar a aquella en la posición del ejemplo 5. El ensayo de electrólisis se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 15, y luego se midió la tasa residual de rutenio después del ensayo de electrólisis mediante XRF. Como resultado, la cantidad restante de rutenio fue del 67 % o más en todas las posiciones dentro de la superficie de cátodo. Se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en un sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, pero fue ○ en el ejemplo 21. El cuerpo de absorción de corriente inversa también pudo producirse mediante el método de descomposición térmica usando una disolución que contenía hierro.

[Ejemplo 22]

25

30

Se produjo el cuerpo de absorción de corriente inversa mediante el método de descomposición térmica de la misma manera que en el ejemplo 15, a excepción de que como líquido de recubrimiento se usó una disolución acuosa de nitrato de cobalto (II) hexahidratado (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., calidad especial) disuelto en agua pura. La concentración del elemento de cobalto en el líquido de recubrimiento fue de 115 g/l. Se eliminó por desprendimiento una parte del recubrimiento y se llevó a cabo la medición de difracción de rayos X. Como resultado, se observó sólo la línea de difracción de óxido de cobalto. Por tanto, se confirmó que el cobalto se aplicó como óxido de cobalto. La cantidad de óxido de cobalto aplicada fue de 405 g/m<sup>2</sup>. Posteriormente, se llevó a cabo un tratamiento de reducción de hidrógeno a 200°C en una atmósfera de hidrógeno (diluida con nitrógeno).

El tiempo T hasta alcanzar -0,1 V frente a Ag|AgCl fue de 2133 segundos y la cantidad de la corriente inversa absorbida fue de 533250 C/m<sup>2</sup>.

35

40

45

El ensayo se llevó a cabo usando la misma célula electrolítica que la del ejemplo 14. Se cortó el cuerpo de absorción de corriente inversa para dar una forma de tipo banda de 37 mm de longitud y 110 mm de anchura y se fijó al colector de corriente de la cámara de cátodo. Se fijó el cuerpo de absorción de corriente inversa mediante soldadura de tal manera que su parte superior estaba ubicada en una posición de 20 mm desde la parte superior del colector de corriente. Se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa horizontalmente a lo largo. La distancia entre la parte inferior del cuerpo de absorción de corriente inversa y la parte inferior del colector de corriente fue de 38 mm. La altura en la posición de instalación del cuerpo de absorción de corriente inversa fue sustancialmente similar a aquella en la posición del ejemplo 5. El ensayo de electrólisis se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 15, y luego se midió la tasa residual de rutenio después del ensayo de electrólisis mediante XRF. Como resultado, la cantidad restante de rutenio fue del 99 % o más en todas las posiciones dentro de la superficie de cátodo. Se examinó el daño de la membrana de intercambio iónico en un sitio que se enfrenta con la porción en la que se instaló el cuerpo de absorción de corriente inversa, y en los demás sitios, pero fue ○ en el ejemplo 22. El cuerpo de absorción de corriente inversa también pudo producirse mediante el método de descomposición térmica usando una disolución que contenía cobalto.

50

Los resultados de llevar a cabo la evaluación relacionada con la razón de áreas, la medición C y la presencia o ausencia de daño a la membrana en los ejemplos 15 a 22 se resumen colectivamente en la tabla 14.

[Tabla 14]

	S3/S <sub>A</sub>	Relación entre S3 y S4	Medición C/%	Frecuencia de aparición de daño a la membrana
Ejemplo 15	0,58	S4 < S3	99	○
Ejemplo 16	0,58	S4 < S3	99	○
Ejemplo 15-1	0,58	S4 < S3	99	○
Ejemplo 16-1	0,58	S4 < S3	99	○
Ejemplo 18	0,58	S4 < S3	99	○
Ejemplo 19*	0,36	S4 = S3	99	○



Ejemplo 20*	0,36	$S4 = S3$	99	○
Ejemplo comparativo 2	0,00	-	-	-
Ejemplo 17	0,37	$S4 < S3$	-	-
Ejemplo de referencia 17-1	0,00	$S4 > S3$	-	-
Ejemplo 21	0,58	$S4 < S3$	67	○
Ejemplo 22	0,58	$S4 < S3$	99	○
* no es según la invención				

# REIVINDICACIONES

1. Célula (1) electrolítica que comprende una cámara (20) de cátodo, comprendiendo la cámara (20) de cátodo:  
5 un cátodo (21); y  
un miembro de absorción de corriente inversa que comprende un sustrato y un cuerpo (18) de absorción de corriente inversa, estando el miembro de absorción de corriente inversa dispuesto para enfrentarse con el cátodo (21) y el cuerpo (18) de absorción de corriente inversa comprende un elemento que tiene un potencial de oxidación-reducción menos noble que el de un elemento catalítico del cátodo (21),  
10 en la que el cátodo (21) y el cuerpo (18) de absorción de corriente inversa están eléctricamente conectados, y  
cuando la altura en la parte inferior de la cámara (20) de cátodo se define como 0 y la altura en la parte superior de la cámara (20) de cátodo se define como h, la razón del área S3 del cuerpo (18) de absorción de corriente inversa presente en la posición I correspondiente a una altura de h/2 o más y h o menos con respecto al área S<sub>A</sub> de la superficie que se enfrenta con el cátodo del sustrato correspondiente a la posición I satisface  $0,20 \leq S3/S_A < 1,0$ ,  
15  
20 caracterizada porque la relación entre el área S4 del cuerpo (18) de absorción de corriente inversa presente en la posición II correspondiente a una altura de 0 o más y menos de 1/2h y el área S3 en la célula electrolítica satisface  $S4 < S3$ .  
2. Célula (1) electrolítica según la reivindicación 1, en la que el cuerpo (18) de absorción de corriente inversa comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, níquel, cobalto, cobre, cinc, paladio, rutenio y platino.  
25  
3. Célula (1) electrolítica según la reivindicación 1 ó 2,  
30 en la que el cuerpo (18) de absorción de corriente inversa es un cuerpo poroso que comprende un elemento de níquel, y  
la anchura a media altura de un pico de línea de difracción de metal de Ni a un ángulo de difracción  $2\theta = 44,5^\circ$  en un patrón obtenido en difracción de rayos X de polvo del cuerpo poroso, determinada tal como se describe en la descripción, es de  $0,6^\circ$  o menos.  
35  
4. Célula (1) electrolítica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el cuerpo (18) de absorción de corriente inversa es una capa que comprende Ni o NiO.  
40  
5. Célula (1) electrolítica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,  
en la que el sustrato comprende un colector (23) de corriente, un soporte (24) que soporta el colector (23) de corriente, una pared (30) de división y una placa deflectora,  
45 el miembro de absorción de corriente inversa comprende además un cuerpo (22) elástico de metal,  
el cuerpo (22) elástico de metal está dispuesto entre el colector (23) de corriente y el cátodo (21),  
el soporte (24) está dispuesto entre el colector (23) de corriente y la pared (30) de división, y  
50 la pared (30) de división, el soporte (24), el colector (23) de corriente, el cuerpo (22) elástico de metal y el cátodo (21) están eléctricamente conectados.  
6. Célula (1) electrolítica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,  
55 en la que el cuerpo (18) de absorción de corriente inversa comprende una placa de metal o una placa (18a) porosa de metal y una capa (18b) de absorción de corriente inversa formada sobre al menos una parte de una superficie de la placa de metal o la placa (18a) porosa de metal,  
60 el sustrato comprende un colector (23) de corriente, un soporte que soporta el colector (23) de corriente y una pared (30) de división,  
el miembro de absorción de corriente inversa comprende además un cuerpo (22) elástico de metal,  
65 la placa de metal o la placa (18a) porosa de metal está dispuesta entre el colector (23) de corriente y el cátodo (21), o entre el colector (23) de corriente y la pared (30) de división, y

la placa de metal o la placa (18a) porosa de metal, la pared (30) de división, el soporte (24), el colector (23) de corriente, el cuerpo (22) elástico de metal y el cátodo (21) están eléctricamente conectados.

5 7. Célula (1) electrolítica según la reivindicación 5 ó 6, en la que al menos una parte del cuerpo (18) de absorción de corriente inversa está dispuesta entre el cuerpo (22) elástico de metal y el colector (23) de corriente.

10 8. Célula electrolítica según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en la que al menos una parte del cuerpo (18) de absorción de corriente inversa está dispuesta entre el colector (23) de corriente y la pared (30) de división.

15 9. Célula electrolítica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la cámara (20) de cátodo comprende, como sustrato, una pared (30) de división y un soporte (24) de cátodo que soporta el cátodo (21),

el soporte (24) de cátodo está dispuesto entre el cátodo (21) y la pared (30) de división, y

20 la pared de división, el soporte de cátodo y el cátodo están eléctricamente conectados.

10. Célula (1) electrolítica según la reivindicación 9, en la que al menos una parte del cuerpo (18) de absorción de corriente inversa está dispuesta entre el cátodo (21) y la pared (30) de división.

25 11. Célula (1) electrolítica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que al menos una parte del sustrato y/o el cuerpo (22) elástico de metal es un cubo, un cuboide, una forma de tipo placa, una forma de tipo varilla, una forma reticular, una forma de tipo disco o una forma esférica.

30 12. Célula electrolítica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el área de superficie específica del cuerpo (18) de absorción de corriente inversa, determinada tal como se describe en la descripción, es de 0,01 a 100 m<sup>2</sup>/g.

13. Célula (1) electrolítica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que la suma de áreas de superficie efectiva del cuerpo (18) de absorción de corriente inversa es de 10 a 100.000 m<sup>2</sup>.

35 14. Electrolizador (4) que comprende la célula (1) electrolítica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

15. Electrolizador (4) según la reivindicación 14, en el que la distancia entre un ánodo (11) y el miembro de absorción de corriente inversa en el electrolizador es de 35 mm a 0,1 mm.

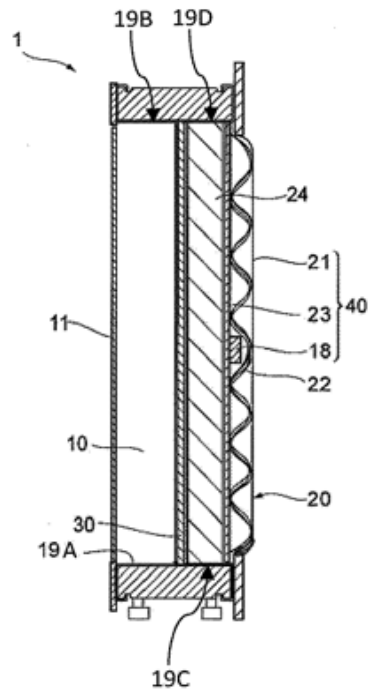
40 16. Método para producir la célula electrolítica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende

45 una etapa de formación de formar el cuerpo (18) de absorción de corriente inversa sobre el sustrato o el cuerpo (22) elástico de metal para obtener el miembro de absorción de corriente inversa,

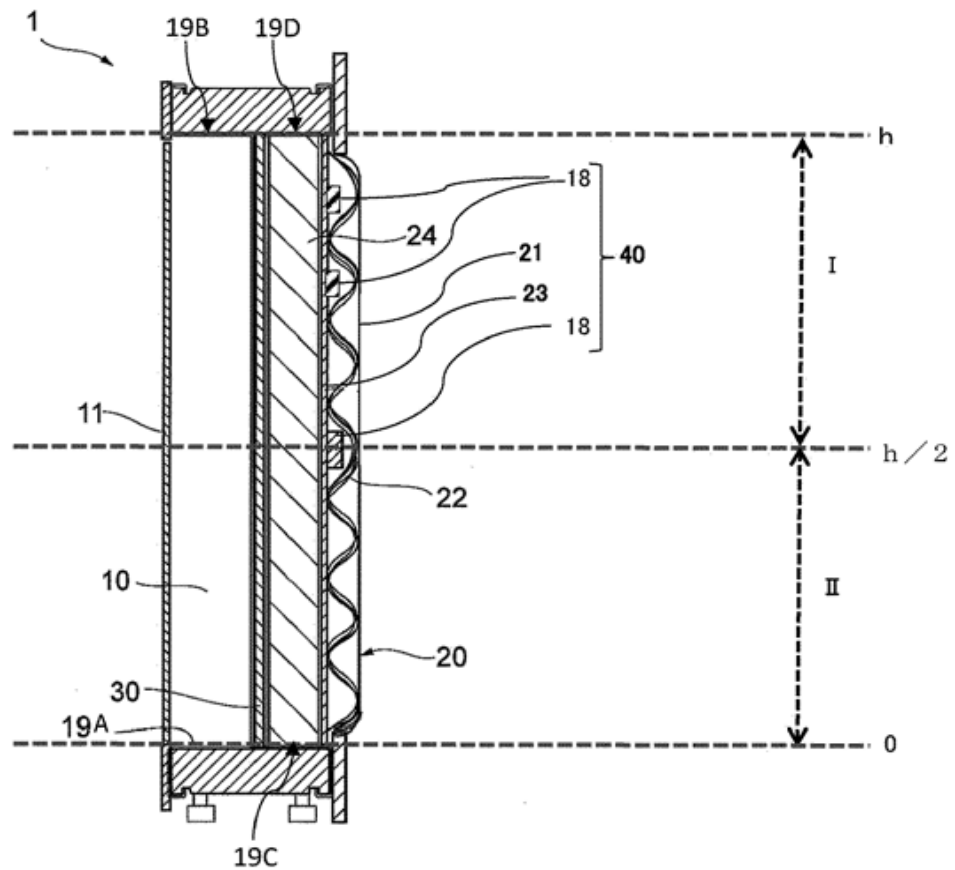
en el que, después de la etapa de formación, la razón del área S<sub>3</sub> con respecto al área S<sub>A</sub> satisface  $0,20 \leq S_3/(S_A) < 1,0$ .

50

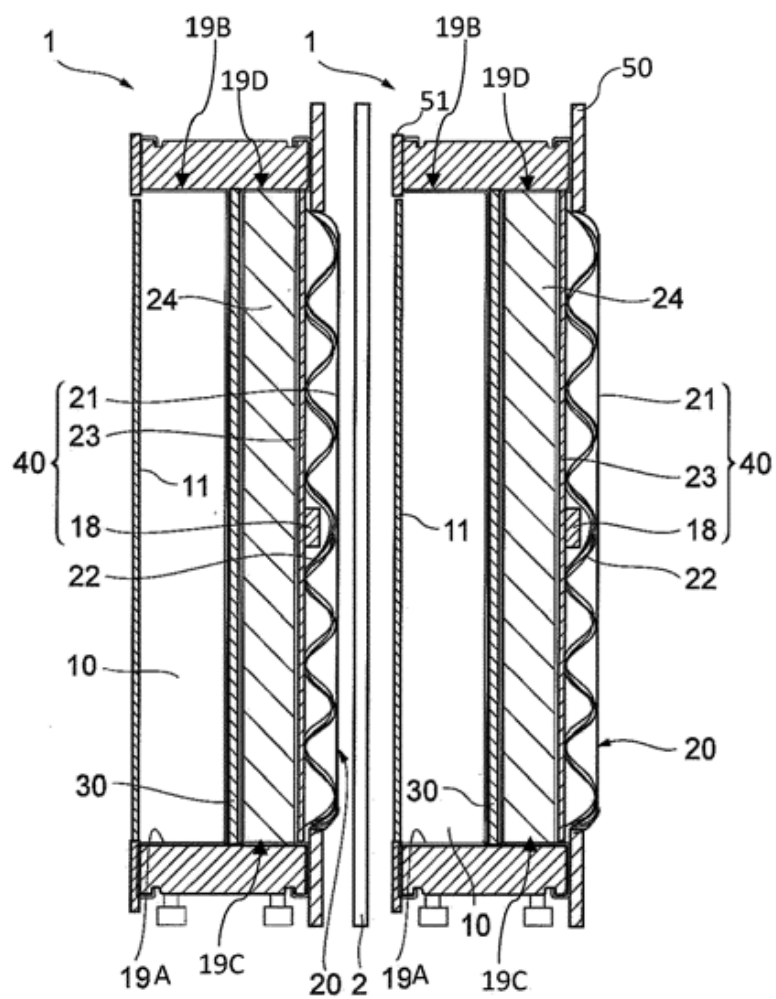
[Figura 1]



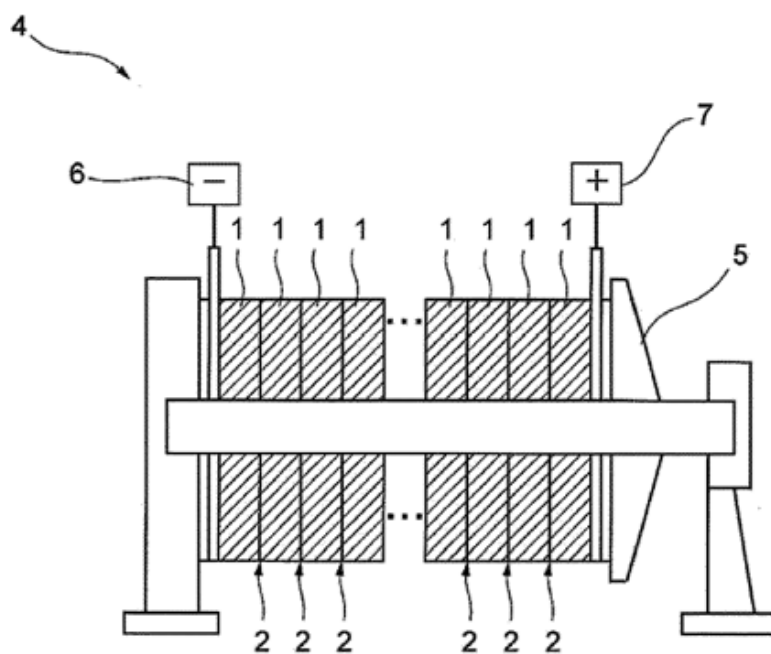
[Figura 2]



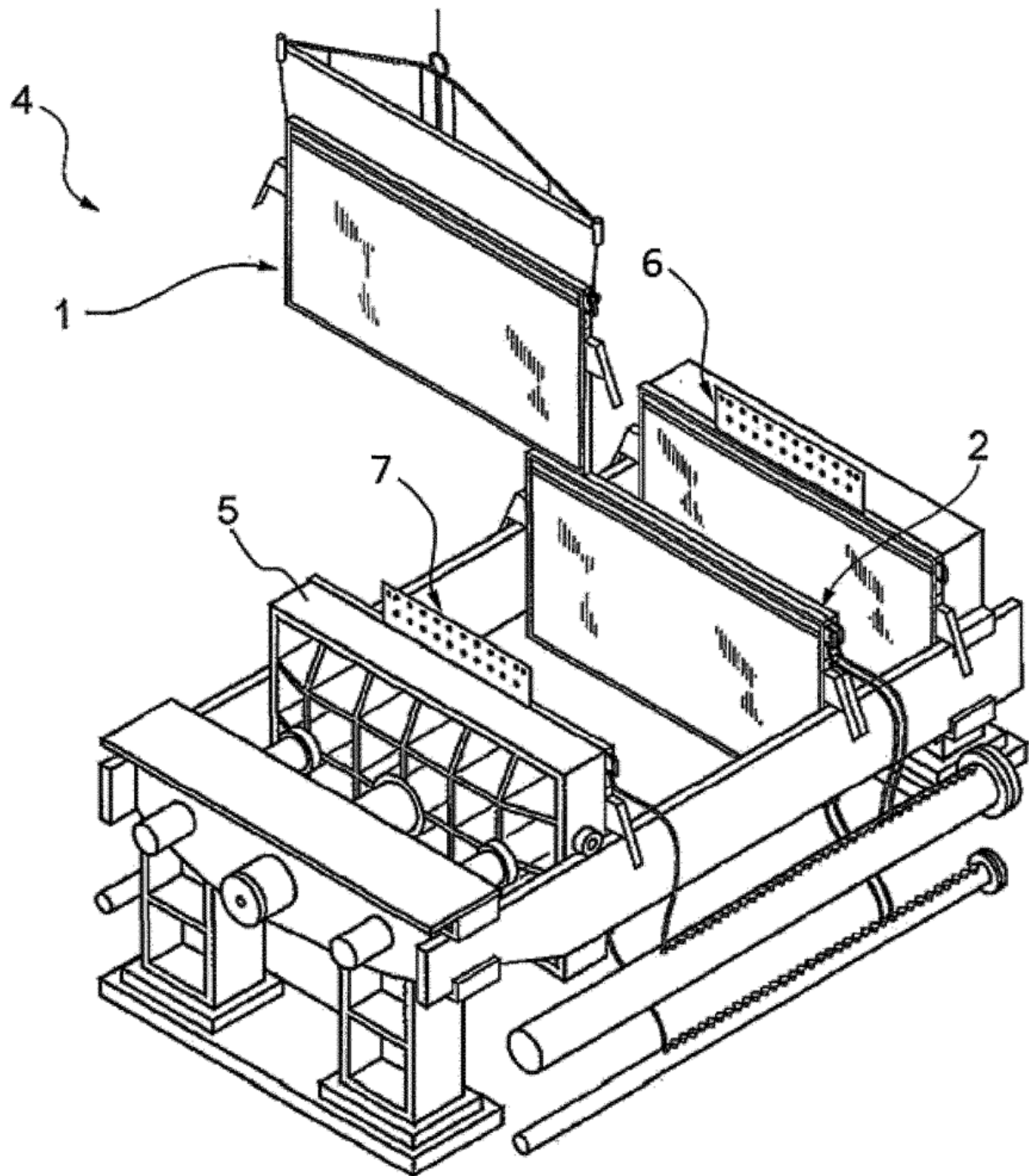
[Figura 3]



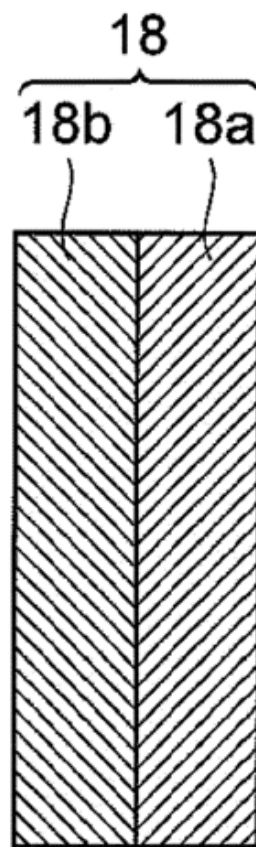
[Figura 4]



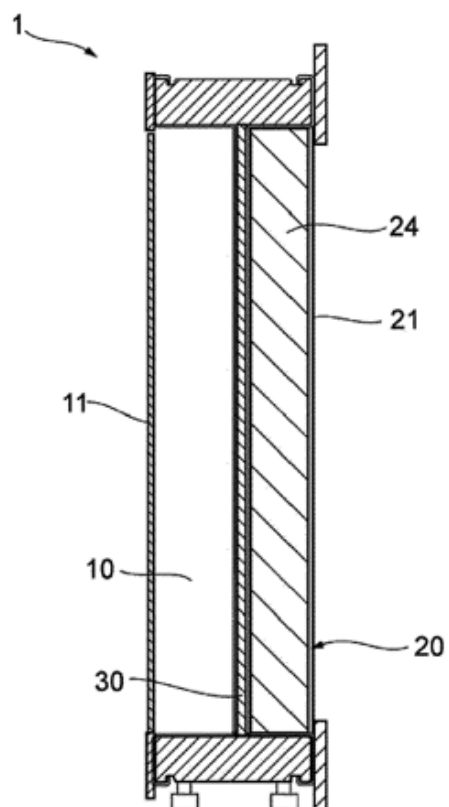
[Figura 5]



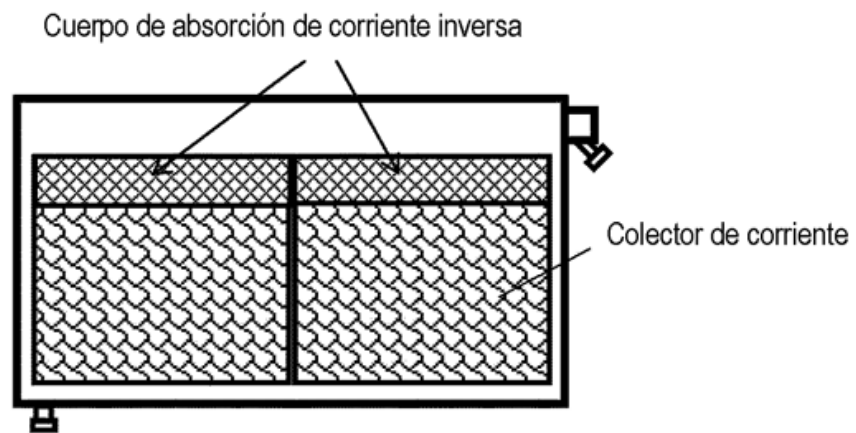
[Figura 6]



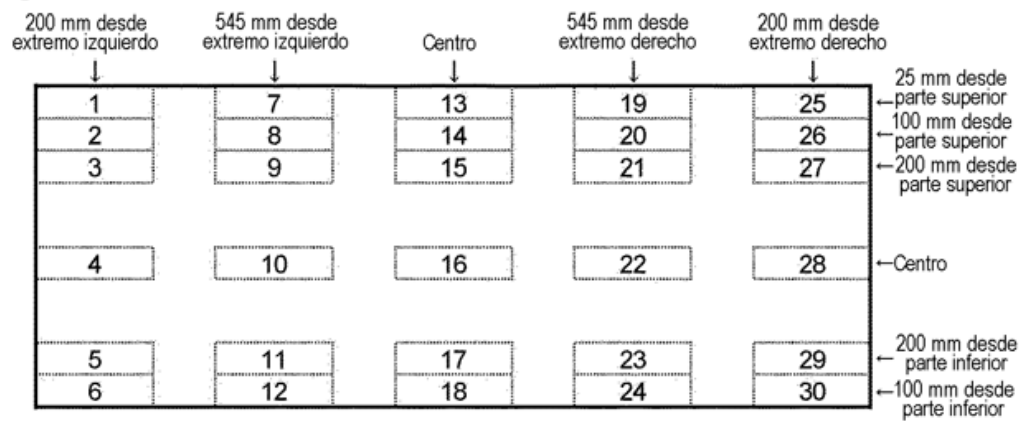
[Figura 7]



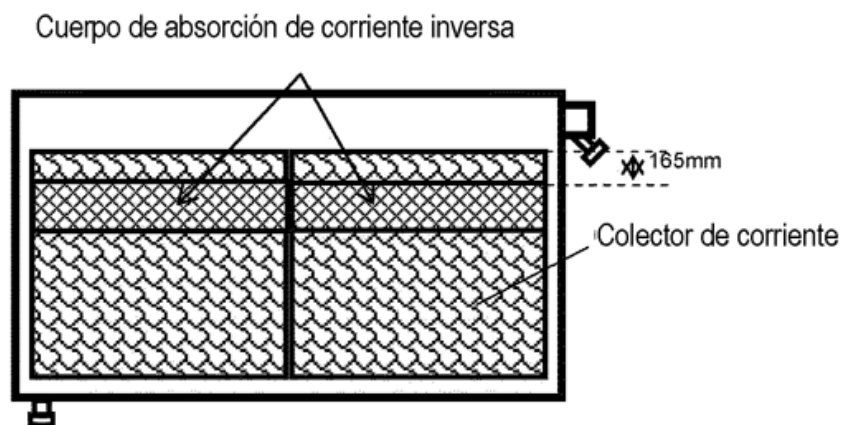
[Figura 8]



[Figura 9]

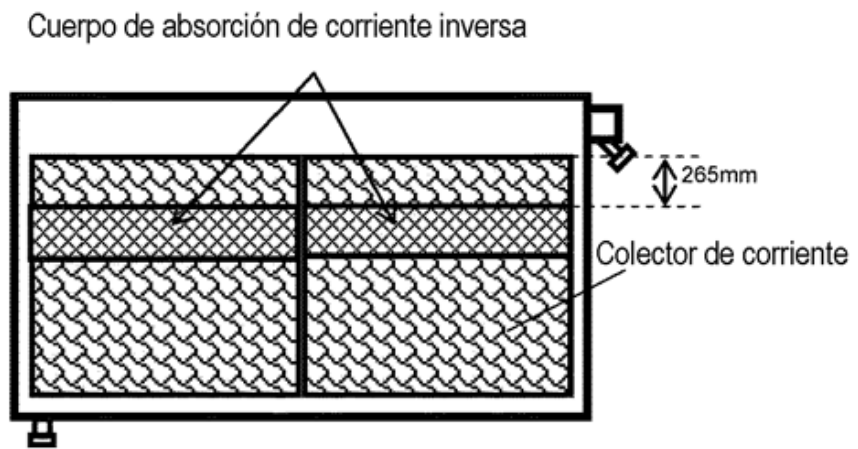


[Figura 10]

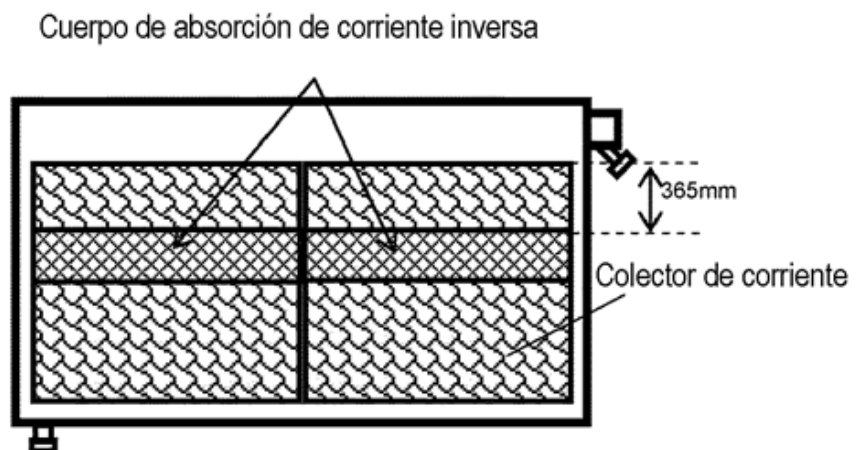




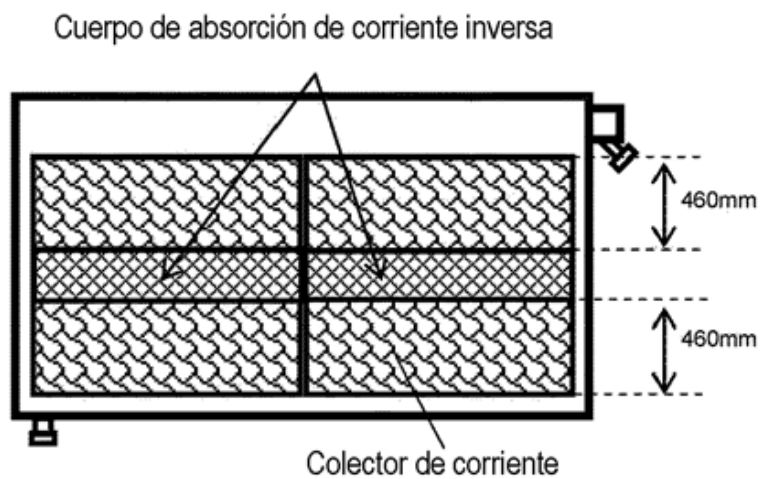
[Figura 11]



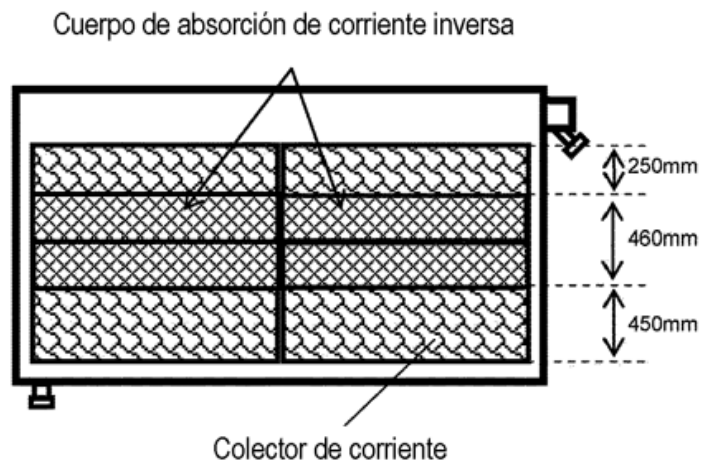
[Figura 12]



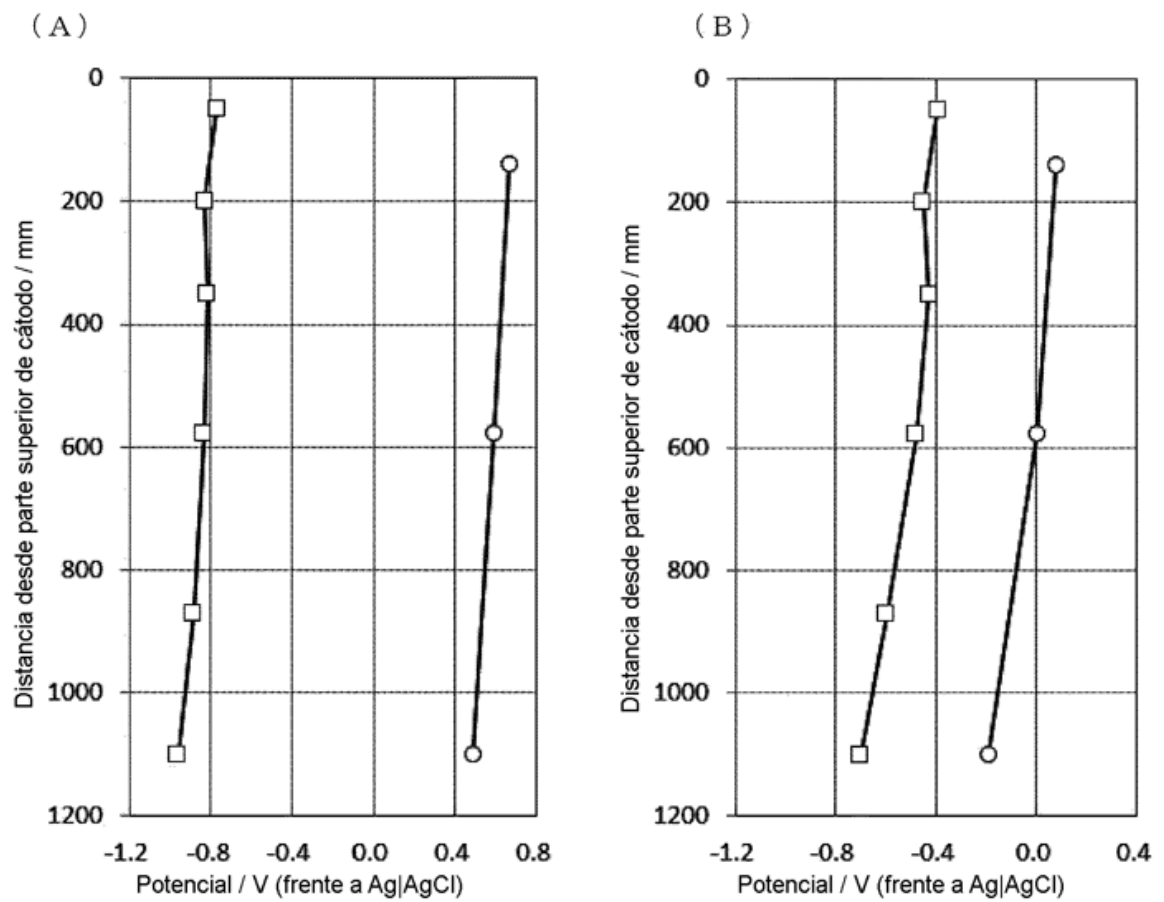
[Figura 13]



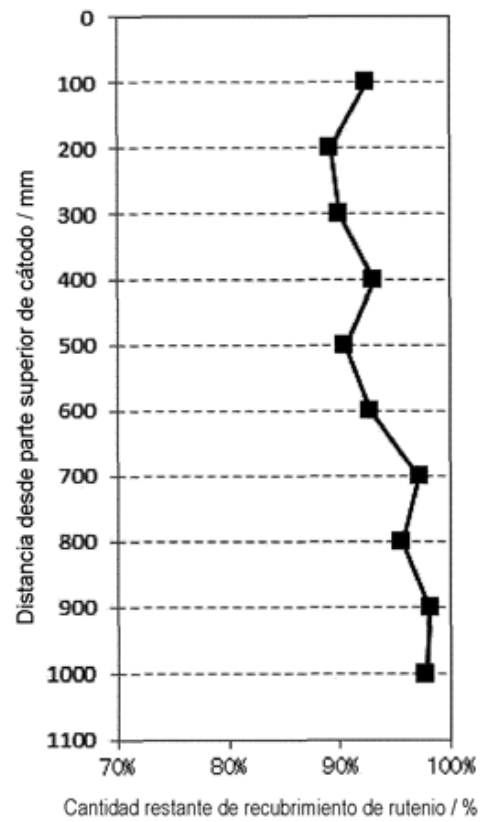
[Figura 14]



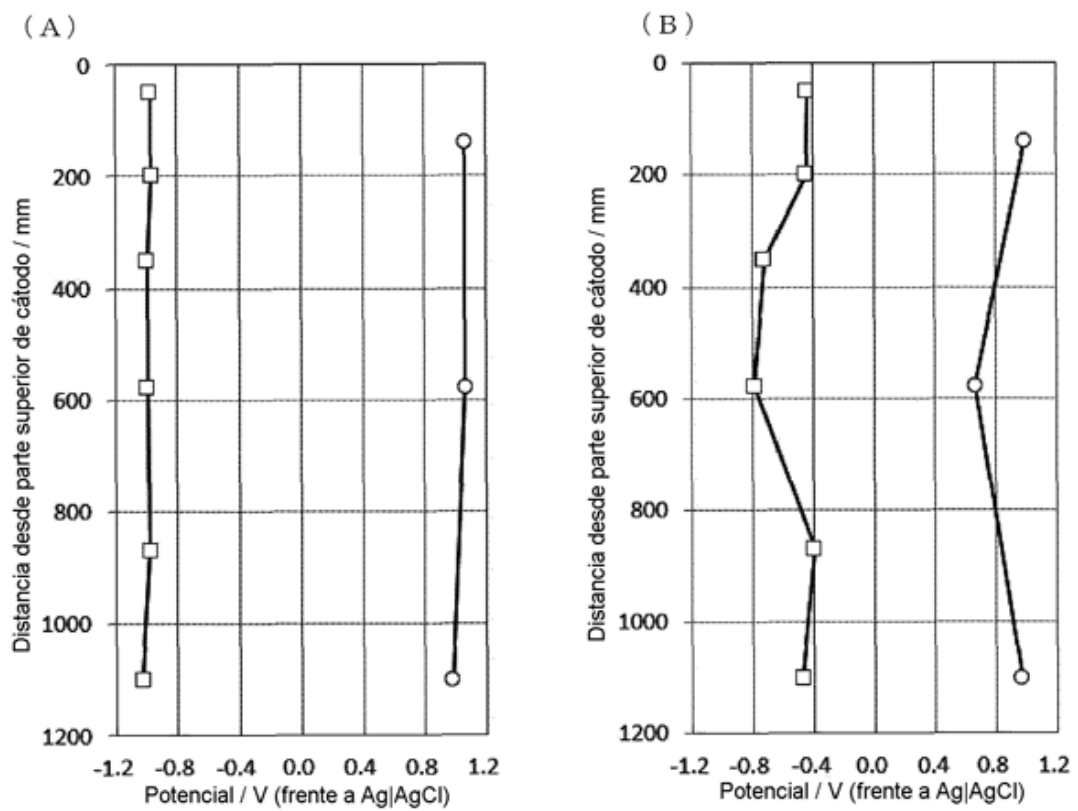
[Figura 15]



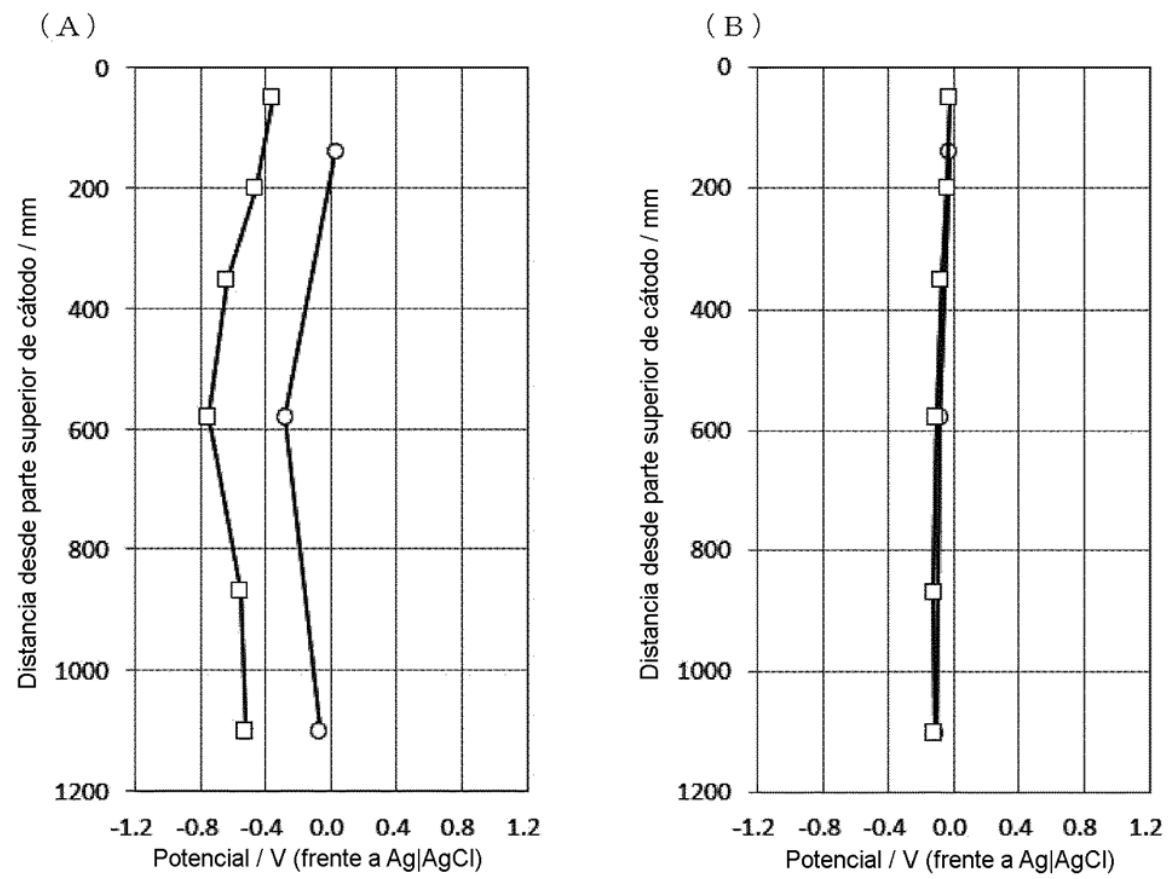
[Figura 16]



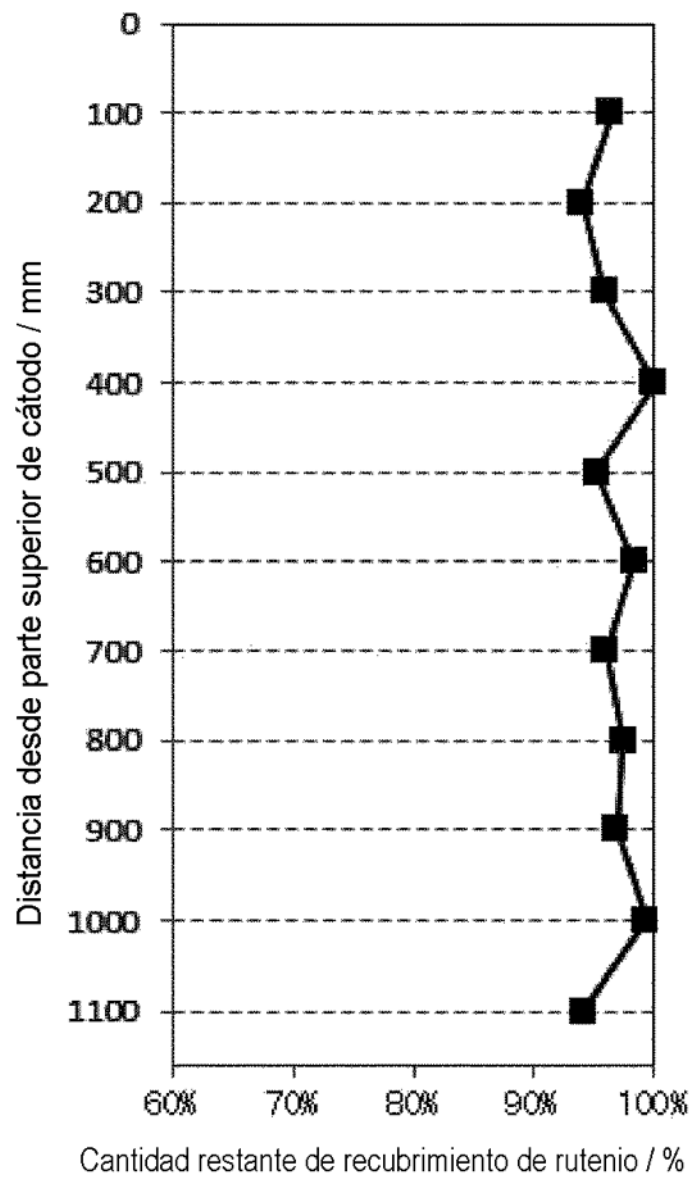
[Figura 17]



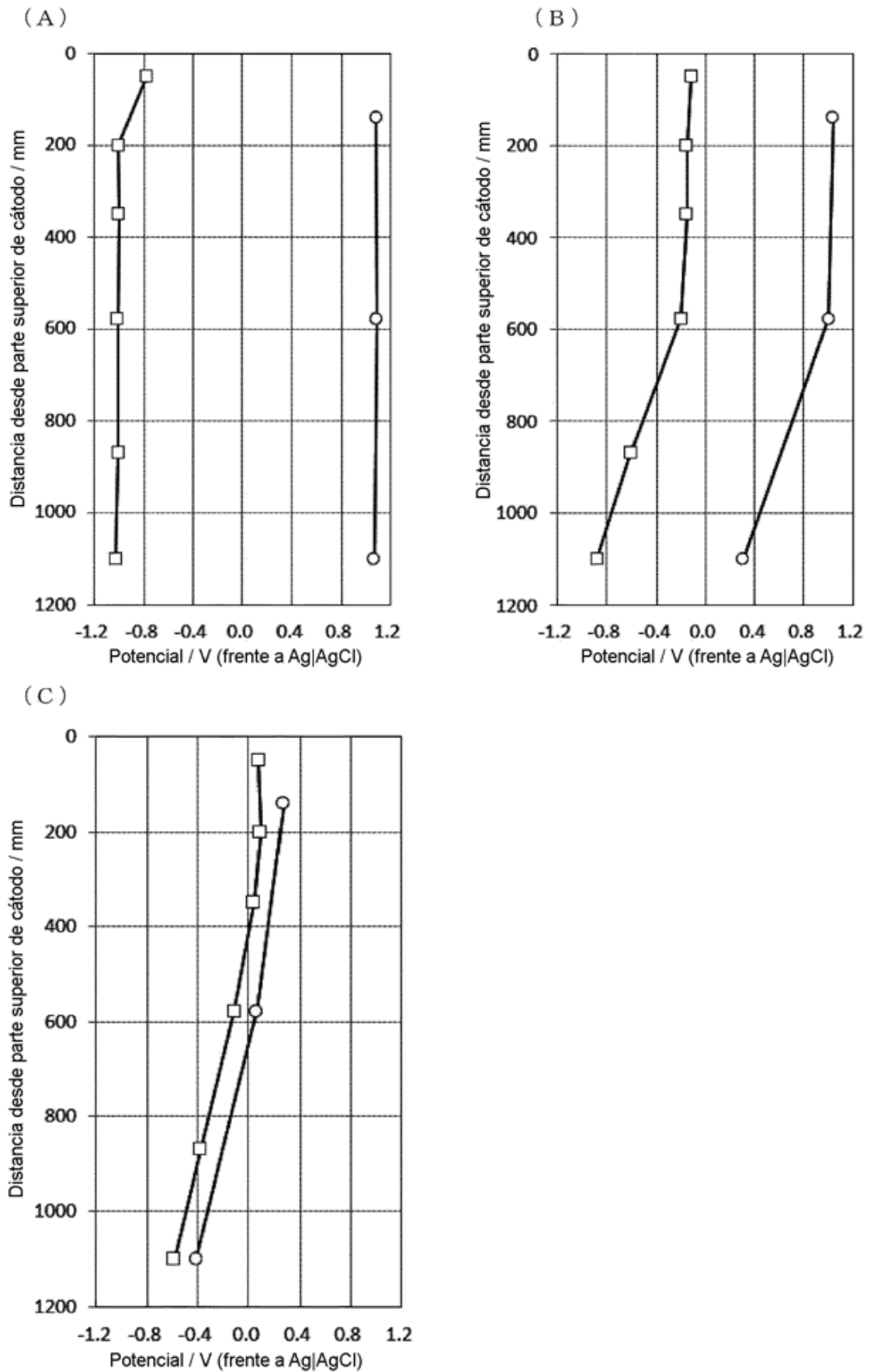
[Figura 18]



[Figura 19]



[Figura 20]



[Figura 21]

