

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 997 265**

51 Int. Cl.:

C25B 1/04 (2011.01)

C25B 9/70 (2011.01)

C25B 11/077 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2022** **E 22168697 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2024** **EP 4265824**

54 Título: **Un electrodo para la generación de oxígeno**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.02.2025

73 Titular/es:
OÜ STARGATE HYDROGEN SOLUTIONS
(100.00%)
Valukoja 8/2
11415 Tallinn, EE

72 Inventor/es:
KÜNGAS, RAINER

74 Agente/Representante:
DÍAZ NUÑEZ, Joaquín

ES 2 997 265 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

Un electrodo para la generación de oxígeno

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un electrodo para su uso en electrólisis, en particular, un electrodo para su uso en la generación de oxígeno que se utiliza adecuadamente en la electrólisis de agua en condiciones alcalinas, y que exhibe un bajo sobrepotencial hacia la reacción de evolución de oxígeno. La invención se refiere además a un apilamiento de celdas (*stack*) de electrólisis alcalina que comprende al menos un electrodo de este tipo, así como un método para la electrólisis de agua en condiciones alcalinas utilizando el apilamiento de celdas de electrólisis alcalina.

Estado de la técnica

10 En la electrólisis de agua alcalina, el agua se convierte electroquímicamente en hidrógeno y oxígeno en condiciones alcalinas: $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 0,5\text{O}_2$. Una celda de electrólisis consta de dos electrodos: un ánodo y un cátodo. Durante el funcionamiento, se aplica un potencial eléctrico entre los dos electrodos, lo que provoca el flujo de corriente de electrólisis a través de la celda de electrólisis. Durante el funcionamiento, se genera hidrógeno en el cátodo según la reacción de evolución de hidrógeno (HER por sus siglas en inglés): $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, mientras que se genera oxígeno en el ánodo según la reacción de evolución de oxígeno (OER por sus siglas en inglés): $2\text{OH}^- = 0,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$. Una celda de electrólisis alcalina también comprende un electrolito, que comprende un medio alcalino líquido tal como una solución acuosa de hidróxidos y/o carbonatos. La celda de electrólisis comprende además un separador poroso y/o una membrana de intercambio iónico capaz de conducir iones de hidróxido.

20 En la electrólisis de agua alcalina, es deseable minimizar simultáneamente el coste de inversión y el consumo de energía de la celda de electrólisis. En igualdad de condiciones, cuanto menores sean el coste de inversión y el consumo de energía de la celda, menores serán los costes de producción del hidrógeno obtenido por electrólisis. El coste de inversión de la celda de electrólisis se minimiza cuando se utilizan materiales de bajo coste en la celda de electrólisis y cuando dichas celdas se fabrican utilizando métodos de producción de bajo coste. El consumo de energía de la celda de electrólisis se minimiza cuando, para una corriente o densidad de corriente de funcionamiento fija, se minimiza el potencial eléctrico (tensión) aplicado requerido.

25 El potencial eléctrico aplicado necesario es una suma de varias contribuciones y comprende: 1) el potencial eléctrico teórico necesario para llevar a cabo las reacciones electroquímicas, 2) un potencial debido al separador poroso y/o a la membrana de intercambio iónico, 3) un sobrepotencial debido al ánodo, 4) un sobrepotencial debido al cátodo, 5) un potencial que depende de la distancia entre el ánodo y el cátodo en la celda de electrólisis. Aquí, el término "sobrepotencial" se refiere a la diferencia entre el potencial teórico y el potencial real aplicado a cada electrodo, e incluye la contribución potencial debida, por ejemplo, a la formación de burbujas. Los expertos en la materia saben que el sobrepotencial del ánodo (es decir, de la OER) suele ser mayor que el sobrepotencial del cátodo (es decir, de la HER). Por lo tanto, el desarrollo de electrodos mejorados para la generación de oxígeno es muy importante. En particular, dichos electrodos deberían estar compuestos por materiales de bajo coste y producirse utilizando métodos de fabricación de bajo coste, a la vez que presentan sobrepotenciales más bajos hacia la OER que los electrodos de última generación.

40 En las celdas industriales de electrólisis alcalina, los electrodos de OER están a base de níquel o metales preciosos. Los electrodos a base de níquel tienen un coste relativamente bajo, pero se caracterizan por sus elevados sobrepotenciales, lo que se traduce en un alto consumo energético de la celda y, a su vez, en un elevado coste de producción de hidrógeno. Por el contrario, los electrodos a base de metales preciosos o sus compuestos (como IrO_2 , RuO_2 , Pt) presentan bajos sobrepotenciales, pero sus costes de inversión son muy elevados, lo que se traduce en un alto coste de producción de hidrógeno. Se ha descubierto una tercera clase de material para electrodos de OER de electrólisis alcalina, que ha demostrado presentar bajos sobrepotenciales y, al mismo tiempo, ser de bajo coste. En concreto, los materiales cerámicos con estructuras cristalinas específicas, como la estructura de perovskita, han demostrado ser una alternativa especialmente atractiva para los electrodos de OER a base de níquel y metales preciosos.

50 Ejemplos de tales materiales cerámicos se describen en WO 2013/012965 A1, MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY [US], 24.01.2013. Se proporciona un catalizador OER con una fórmula $\text{A}_x \text{A}'_{1-x} \text{B}_y \text{B}'_{1-y} \text{O}_{3\pm\delta}$, donde cada uno de A y A', independientemente, es un metal de tierras raras o un metal alcalinotérreo, 'x' está en el intervalo de 0 a 1, cada uno de B y B', independientemente, es un metal de transición, 'y' está en el intervalo de 0 a 1, y δ está en el intervalo de 0 a 1. Algunos ejemplos de materiales descritos en la solicitud de referencia son LaCrO_3 , LaMnO_3 , LaFeO_3 , LaCoO_3 , LaNiO_3 , $\text{LaNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{LaCu}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ y $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. El número de materiales que pueden describirse utilizando la fórmula anterior es en la práctica ilimitado, y algunos materiales, a pesar de tener una composición descrita como $\text{A}_x \text{A}'_{1-x} \text{B}_y \text{B}'_{1-y} \text{O}_{3\pm\delta}$, son menos adecuados que otros para su uso en celdas de electrólisis alcalina. Si bien se reivindica la totalidad de la fórmula $\text{A}_x \text{A}'_{1-x} \text{B}_y \text{B}'_{1-y} \text{O}_{3\pm\delta}$, se reivindican los materiales en los que la ocupación del orbital de

enlace σ del parentesco simétrico e_g de B, B', o cada uno de B y B', se encuentra dentro de un intervalo específico, para dar lugar a una elevada actividad OER. Más concretamente, se observó que el $Ba_{0.5} Sr_{0.5} Co_{0.8} Fe_{0.2} O_{3-\delta}$ presentaba una actividad OER particularmente elevada: una corriente OER de 100 mA/cm² a un sobrepotencial de electrodo de 0,4 V en KOH, 0,1 M, en comparación con 18 mA/cm² para electrodos IrO₂ y 5 mA/cm² para electrodos RuO₂ en condiciones idénticas.

El principal problema del enfoque propuesto en el documento WO 2013/012965 A1 es la insuficiente estabilidad de los materiales reivindicados en las condiciones utilizadas en las celdas industriales de electrólisis de agua alcalina. Los autores del documento WO 2013/012965 A1 han demostrado posteriormente que, en condiciones de OER en solución de KOH, 0,1 M, los materiales más activos electrocatalíticamente de los propuestos, en particular $Ba_{0.5} Sr_{0.5} Co_{0.8} Fe_{0.2} O_{3-\delta}$ y $SrCo_{0.8} Fe_{0.2} O_{3-\delta}$ perdieron su estructura cristalina, mientras que otros materiales, en particular LaCoO₃, no la perdieron (Risch *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 8628). Por lo general, la pérdida de estructura cristalina o la lixiviación selectiva de elementos del material se correlaciona con una menor actividad OER (es decir, un mayor sobrepotencial).

US 2016/0289850 A1, DE NORA TECH INC [US], 6.10.2016 describe las condiciones utilizadas en las celdas industriales de electrólisis de agua alcalina: un electrolito alcalino de 5-30 % en peso de KOH o NaOH (por ejemplo, 25 % en peso de KOH), precalentado a 80 °C. Las condiciones industriales son, por tanto, mucho más exigentes desde el punto de vista de la estabilidad de los materiales en comparación con una solución de KOH, 1 M, a temperatura ambiente. Es deseable hacer funcionar las celdas industriales de electrólisis de agua alcalina a temperaturas elevadas (por ejemplo, 80°C) y utilizar soluciones alcalinas concentradas (por ejemplo, 25 % en peso de KOH) para reducir el potencial eléctrico aplicado requerido. El uso de temperaturas elevadas y altas concentraciones de alcalí afecta positivamente no sólo al potencial del ánodo, sino también al potencial debido al separador poroso y/o a la membrana de intercambio iónico (la conductividad del separador y/o de la membrana aumenta), al sobrepotencial debido al cátodo, al potencial que depende de la distancia entre el ánodo y el cátodo (la conductividad del electrolito aumenta, dando lugar a una caída óhmica menor). Por lo tanto, aunque el funcionamiento a temperaturas más bajas y con soluciones de alcalí menos concentradas puede, por razones de estabilidad, ser deseable desde la perspectiva del ánodo, tal como se describe en el documento WO 2013/012965 A1, la mejora del rendimiento del ánodo no compensará, por lo general, la penalización de rendimiento que la temperatura y la concentración alcalina más baja provocan en otros componentes de la celda de electrólisis.

Por lo tanto, sigue siendo necesario identificar nuevos materiales cerámicos que, al mismo tiempo, sean de bajo coste, den lugar a bajos sobrepotenciales de OER y sean estables en condiciones relevantes para la industria (es decir, una temperatura elevada, y soluciones de alcalí concentradas).

Divulgación de la invención

El inventor, deseoso de producir hidrógeno a bajo coste mediante electrólisis de agua alcalina, ha descubierto que los ánodos a base de materiales cerámicos descritos en el estado de la técnica siguen presentando inconvenientes. Más concretamente, los ánodos que inicialmente muestran sobrepotenciales de OER más bajos, como los ánodos que comprenden $Ba_{0.5} Sr_{0.5} Co_{0.8} Fe_{0.2} O_{3-\delta}$, se desactivan rápidamente en condiciones de electrólisis industrialmente relevantes debido a una estabilidad de fase insuficiente. Por otra parte, los ánodos que no se desactivan en condiciones de electrólisis industrialmente relevantes suelen presentar sobrepotenciales de OER prohibitivamente altos. En la actualidad, la búsqueda de materiales anódicos que no se desactiven, pero que presenten sobrepotenciales de OER bajos, se basa en gran medida en la intuición y en el método de ensayo y error.

El inventor ha descubierto que un parámetro, denominado en el presente documento "factor de estabilidad" y abreviado como SF (*stability factor*), puede prever con éxito la estabilidad de fase de materiales cerámicos adecuados para ánodos de electrolizadores alcalinos. Más concretamente, basándose en el valor del SF, se puede estimar la estabilidad de determinados materiales cerámicos en soluciones fuertemente alcalinas y su actividad hacia la OER (siendo la actividad inversamente proporcional al sobrepotencial). Esto, a su vez, permite distinguir entre a) materiales activos, pero no estables en fase, b) materiales estables en fase, pero inactivos, y c) materiales simultáneamente activos y estables en fase. Los materiales activos pero no estables en fase tienen valores de SF relativamente altos, mientras que los materiales estables en fase pero inactivos tienen valores de SF relativamente bajos. Los materiales con valores intermedios de SF presentan simultáneamente suficiente actividad electroquímica (es decir, bajos sobrepotenciales de electrodo hacia OER), así como suficiente estabilidad de fase.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención se proporciona un electrodo para llevar a cabo la reacción de evolución de oxígeno en la electrólisis del agua en condiciones alcalinas, el electrodo que comprende un material cerámico $[(A_x)A'_{(1-x)}]_y B_z B'_{(1-z)} O_{3-\delta}$, en el que cada uno de A y A', independientemente, es un metal de tierras raras o un metal alcalinotérreo, 'x' está en el intervalo de 0 a 1, 'y' es la ocupación del sitio A y está en el intervalo de 0,5 a 0,99, cada uno de B y B', independientemente, es un metal de transición, z está en el intervalo de 0 a 1, O es oxígeno, y δ es la no estequiometría de oxígeno y está en el intervalo de -1 a 1, y en el que el SF del material cerámico es mayor o igual a 1,67 y menor o igual a 2,8.

5 El electrodo también comprende un segundo material, siendo este segundo material Ni, una aleación metálica de Fe y Ni, o un hidróxido de Ni y Fe. Una ventaja de combinar el material cerámico con un segundo material de electrodo más bien convencional es que el segundo material puede proporcionar parte de la actividad electroquímica del electrodo combinado. Esto es especialmente importante en situaciones en las que el electrodo queda parcialmente envenenado por impurezas: si el electrodo está hecho de más de un material, la afinidad de estos materiales hacia las diferentes especies de impurezas es diferente, es decir, el grado en que se ven afectados por la adsorción de impurezas es diferente. Como resultado, un electrodo compuesto por más de un material es generalmente más estable y robusto que un electrodo compuesto por un solo material. Obsérvese que la composición del segundo material puede referirse a la composición del material o antes o después de la exposición a las condiciones de funcionamiento. Por ejemplo, es bien sabido que las impurezas de Fe en el electrolito pueden depositarse en los electrodos durante el funcionamiento.

En el contexto de esta invención, "factor de estabilidad" o "SF" se refiere a un parámetro que se define como

$$SF = \frac{r_o \cdot \frac{3-\delta}{3}}{r_{B,av}} - n_{A,Av} \left[n_{A,Av} - \frac{r_{A,av}/r_{B,av}}{\ln\left(\frac{r_{A,av}}{r_{B,av}}\right)} \right]$$

15 donde r_o es el radio iónico del ion óxido (O^{2-}), $r_{B,av}$ es la media ponderada del radio iónico de B y B', $n_{A,Av}$ es la media ponderada del estado de oxidación de A y A', y $r_{A,av}$ es la media ponderada del radio iónico de A y A'.

20 Los términos "estabilidad de fase" y "estable en fase" se refieren a la propiedad de un material de conservar su fase cristalográfica tras la exposición a condiciones de electrólisis de agua alcalina relevantes para la industria. Una forma de evaluar la estabilidad de fase de un material o de evaluar si un material es estable en fase es adquirir difractogramas de rayos X del material antes y después de la exposición a condiciones de electrólisis de agua alcalina relevantes para la industria. La estabilidad de fase se confirma en caso de que no haya diferencias significativas en los difractogramas de rayos X correspondientes, es decir, en caso de que no se hayan producido cambios de fase en la mayor parte del material. En el contexto de la presente invención, las "condiciones de electrólisis de agua alcalina relevantes para la industria" se refieren a la exposición a soluciones acuosas de hidróxido de potasio que contienen más del 20 por ciento en peso de KOH (20 % en peso KOH) a una temperatura de 75-85 grados Celsius, con o sin corriente de electrólisis aplicada. Para verificar la estabilidad de fase, el tiempo de exposición a las condiciones mencionadas debe ser de al menos 24 horas, y preferiblemente de al menos 100 horas. Existen métodos alternativos para determinar la estabilidad de fase, pero es importante señalar que los métodos altamente sensibles a nivel de superficie, como la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X o la dispersión de iones de baja energía, no son, en el contexto de la presente invención, métodos adecuados para determinar la estabilidad de fase debido a la incapacidad de estos métodos para sondear la mayor parte del material.

25 El término "ocupación del sitio A", denotado como "y" en las fórmulas y ecuaciones de la presente invención, se refiere al número de cationes del sitio A en relación con el número de cationes del sitio B en el material cerámico. Por ejemplo, para el $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (que también puede escribirse como $[Ba_{0.5}Sr_{0.5}]_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, $y = 1,0$. En $La_{0.95}CoO_3$ (equivalente a $[La_{1.0}]_{0.95}CoO_3$), $y = 0,95$. Obsérvese que para estimar la ocupación del sitio A, la ocupación del sitio B se considera igual a la unidad. Por ejemplo, para calcular la ocupación del sitio A de $LaCo_{1.05}O_{3.16}$, la composición del material se expresa de tal manera que el subíndice del catión del sitio B (es decir, Co) es igual a unidad, lo que da como resultado $La_{0.95}CoO_3$ y, por lo tanto, $y = 0,95$.

30 Los términos "sitio A" y "sitio B" se refieren a sitios energéticamente distintos en la estructura cristalográfica del material cerámico. Obsérvese que, aunque la fórmula $[(A_x)A'_{(1-x)}]_yB_2B'_{(1-z)}O_{3-\delta}$ se refiere generalmente a un material con una estructura de perovskita (ABO_3) o una estructura de perovskita doble ($A_2B_2O_5$), en el contexto de la presente invención, los términos "sitio A" y "sitio B" se utilizan de forma más amplia y son independientes de la estructura cristalina del material cerámico.

35 El término "no estequiometría de oxígeno", denotado como "δ" en las fórmulas y ecuaciones de la presente invención, se refiere al número de vacantes de oxígeno en relación con el número de cationes del sitio B en el material cerámico. Por ejemplo, para $La_{0.90}Ni_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.85}$ (equivalente a $La_{0.90}Ni_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-0.15}$), $\delta = 0,15$. En los compuestos con exceso de oxígeno, δ tiene valores negativos: por ejemplo, en $La_{0.3}Sr_{0.7}TiO_{3.15}$ (equivalente a $La_{0.3}Sr_{0.7}TiO_{3+0.15}$), $\delta = -0,15$. Obsérvese que cualquier perovskita doble $A_2B_2O_{5+\delta}$ puede expresarse como $ABO_{3-\delta}$ reconociendo que $\delta' = 1-2\delta$. La no estequiometría de oxígeno depende, por ejemplo, de la temperatura, la presión parcial de oxígeno y la tensión (voltaje) aplicada.

40 El término "radio iónico" se refiere al radio iónico de Shannon, tal como se define en R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A, 32 (1976) 751-767. Por ejemplo, el radio iónico del anión óxido, O^{2-} , con un número de coordinación de 2 es, por consiguiente, de 1,35 Å. En el contexto de la presente invención, el término "media ponderada del radio iónico de A y A'" de un material cerámico con una fórmula $[(A_x)A'_{(1-x)}]_yB_2B'_{(1-z)}O_{3-\delta}$ se refiere a la media ponderada de los radios iónicos de Shannon de los cationes A y A', donde las ponderaciones (*weights*) son x para el radio iónico de A y (1-x) para el radio iónico de A', y donde el radio resultante se multiplica por la ocupación del sitio A, 'y'. Dicho de otro modo,

$$r_{A,Av} = [x \cdot r_A + (1-x) \cdot r_{A'}] \cdot y,$$

donde r_A es el radio iónico de A y $r_{A'}$ es el radio iónico de A'. Por analogía,

$$r_{B,Av} = z \cdot r_B + (1-z) \cdot r_{B'}.$$

El término "media ponderada del estado de oxidación de A y A'" de un material cerámico con una fórmula $[(A_x)A'_{(1-x)}]_y B_z B'_{(1-z)} O_{3-δ}$ se refiere a la media ponderada del estado de oxidación de los cationes A y A', donde las ponderaciones (*weights*) son x para el estado de oxidación de A y (1-x) para el estado de oxidación de A', multiplicado por la ocupación del sitio A, y. En otras palabras,

$$n_{A,Av} = [x \cdot n_A + (1-x) \cdot n_{A'}] \cdot y,$$

donde n_A es el estado de oxidación de A y $n_{A'}$ es el estado de oxidación de A'.

El término "apilamiento de celdas de electrólisis alcalina" se refiere a un dispositivo que comprende más de una celda de electrólisis alcalina conectada eléctricamente en serie. Cuanto mayor sea el número de celdas en el apilamiento de celdas, más hidrógeno y oxígeno podrá producirse por unidad de tiempo. Del mismo modo, cuanto mayor sea la superficie (huella) de cada cédula en el apilamiento de cédulas, más hidrógeno y oxígeno podrá producirse. Los electrodos de las celdas de electrólisis en el apilamiento de celdas de electrólisis están separados por un separador poroso (como Zirfon) y/o una membrana de intercambio iónico capaz de conducir iones de hidróxido.

El modo de realización anterior de la invención se asocia con varias ventajas importantes en comparación con el estado de la técnica. En primer lugar, los electrodos de la invención se caracterizan por una estabilidad de fase suficiente, lo que a su vez significa que los electrodos no necesitan sustituirse con frecuencia durante el funcionamiento. En segundo lugar, los electrodos de la invención son suficientemente activos, lo que permite bajos sobrepotenciales, altas eficiencias y, por tanto, bajos costes de producción de hidrógeno. En tercer lugar, los electrodos de la invención no contienen metales preciosos como el iridio, el platino y el rutenio, lo que alivia el problema de la disponibilidad de materiales para los electrodos y reduce considerablemente los costes de las materias primas de los electrodos. En cuarto lugar, los electrodos de la invención tienen sobrepotenciales más bajos hacia la reacción de evolución de oxígeno que los electrodos convencionales a base de níquel. Dado que los costes de electricidad son un factor importante que determina los costes de producción del hidrógeno producido por electrólisis, los electrodos de la invención permiten producir hidrógeno a costes más bajos (OPEX) que los electrodos convencionales a base de níquel.

EP 3 587 622 A1, ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA [JP], 01.01.2020, describe un ánodo para electrólisis de agua que comprende un sustrato poroso, una capa de óxido metálico que contiene al menos un óxido metálico estructurado en perovskita en o sobre una parte de una superficie o una superficie completa del sustrato poroso de níquel, en el que un contenido del óxido metálico estructurado en perovskita en un constituyente cristalino en la capa de óxido metálico es del 90% o más y del 100% o menos. El documento EP 3 587 622 A1 describe además un ánodo, en el que el óxido metálico estructurado en perovskita es un óxido metálico que tiene una composición representada por $A_x A'_{(1-x)} Ni_y B'_{(1-y)} O_{3-z}$, donde cada uno de A y A' es un metal alcalinotérreo o un elemento de tierras raras, B' es uno de Cr, Mn, Fe, Co y Cu, x satisface $0 \leq x \leq 1$, y satisface $0 \leq y \leq 1$, y z satisface $0 \leq z \leq 1$. EP 3 587 622 A1 informa de valores de sobretensión tras 100 horas o funcionamiento total a 6 kA/m² y confirma el rendimiento inferior (muy probablemente debido a una estabilidad de fase inferior) del Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}FeO₃ en comparación con LaNiO₃. El valor de SF para Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}FeO₃ es de 3,91, mientras que el valor de SF de LaNiO₃ es de 1,62. En otras palabras, Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}FeO₃ no es lo suficientemente estable en fase para una estabilidad a largo plazo en condiciones industrialmente relevantes, mientras que LaNiO₃ es demasiado inactivo hacia la OER, y el sobrepotencial relacionado puede reducirse ventajosamente aún más, por ejemplo, incorporando una ocupación del sitio A de $0,5 \leq y \leq 0,99$. Además, el método de aplicar la perovskita sobre la superficie del sustrato de níquel es muy laborioso, ya que requiere 13 ciclos de aplicación y secado, seguidos de un ciclo de calcinación.

Una publicación de Ma *et al.* en *Journal of Alloy and Compounds*, 854 (2021) 157154, divulga una serie de óxidos de perovskita: La_{0.95}FeO₃, La_{0.95}Fe_{0.9}Co_{0.1}O₃, La_{0.95}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃, La_{0.95}Fe_{0.7}Co_{0.3}O₃, y La_{0.95}Fe_{0.6}Co_{0.4}O₃. De estos cinco materiales, Ma *et al.* descartan a continuación La_{0.95}FeO₃ y La_{0.95}Fe_{0.6}Co_{0.4}O₃ sin más explicaciones y se centran en los tres materiales restantes: La_{0.95}Fe_{0.9}Co_{0.1}O₃, La_{0.95}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃, La_{0.95}Fe_{0.7}Co_{0.3}O₃. A continuación, los autores someten los tres materiales a un procedimiento de reducción para inducir la exsolución de nanopartículas de Co o Co/Fe, y luego evalúan el rendimiento de los materiales resultantes para la OER. Es importante destacar que, durante el procedimiento de reducción, la composición de los materiales originales cambia inevitablemente. Por ejemplo, La_{0.95}Fe_{0.9}Co_{0.1}O₃ se convierte en una mezcla de LaFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ (0,95 mol por cada mol de La_{0.95}Fe_{0.9}Co_{0.1}O₃) y Fe_{0.9}Co_{0.1} (0,05 mol por cada mol de La_{0.95}Fe_{0.9}Co_{0.1}O₃). En todos los casos, los materiales resultantes ya no son deficientes en el sitio A. Se calcula que el factor de estabilidad de LaFe_{0.9}Co_{0.1}O₃, La_{0.95}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃, y La_{0.95}Fe_{0.7}Co_{0.3}O₃ es de 1,65, 1,65 y 1,66, respectivamente. Sin embargo, la presente invención difiere de la publicación ya que el método utilizado en la presente invención no realiza ningún procedimiento de reducción que altere la deficiencia del sitio A de los materiales.

Una publicación de Poznyak *et al.* en *Journal of Solid State Electrochemistry* 12 (2008) 15-30 divulga, entre otras cosas, una serie de materiales de perovskita: La_{0.3}Sr_{0.7}CoO_{2.924}, La_{0.3}Sr_{0.7}Co_{0.8}Al_{0.2}O_{2.85}, (La_{0.3}Sr_{0.7})_{0.97}CoO_{2.896}, La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃, La_{0.55}Sr_{0.45}CoO₃, La_{0.65}Sr_{0.35}CoO₃, La_{0.7}Sr_{0.3}CoO₃, La₂NiO_{4.15}, La₂Ni_{0.9}Co_{0.1}O_{4.169}, La₂Ni_{0.8}Cu_{0.2}O_{4.124}.

Aunque algunos de estos materiales tienen la estructura perovskita, un material tiene una ocupación del sitio A inferior a 1 y algunos materiales tienen un SF inferior a 2,8, ningún material de la publicación satisface simultáneamente las tres condiciones. De ahí que la presente invención sea ventajosa con respecto a la referencia del estado de la técnica. EP 3 444 383 B1, DE NORA PERMELEC LTD [JP], 20.02.2019, describe un ánodo para electrólisis de agua alcalina que comprende un sustrato conductor que tiene al menos una superficie compuesta de níquel o de una aleación a base de níquel, y una capa catalizadora de electrodo formada sobre la superficie del sustrato conductor, en la que un componente catalizador que constituye la capa catalizadora de electrodo comprende: un primer componente catalizador que tiene un óxido de espinela de níquel-cobalto (*nickel-cobalt spinel oxide*) representado por una fórmula estructural NiCo_2O_4 , o un óxido de perovskita de lantánido-níquel-cobalto (*lanthanide-nickel-cobalt perovskite oxide*) representado por una fórmula estructural $\text{XNi}_a\text{Co}_{1-a}\text{O}_3$ (donde X representa al menos un metal seleccionado entre los lantánidos, incluidos el lantano, el cerio y el praseodimio, y $0 < a < 1$), y un segundo componente catalizador que tiene al menos uno de óxido de iridio y óxido de rutenio, en el que una cantidad del segundo componente catalizador, calculada como cantidad de un metal componente, es de al menos $0,2 \text{ g/m}^2$. Los materiales de perovskita descritos en el documento EP 3 444 383 B1 presentan generalmente valores de SF muy bajos. Por ejemplo, para todas las composiciones de $\text{LaNi}_a\text{Co}_{1-a}\text{O}_3$, $\text{SF} < 1,67$: por ejemplo, $\text{LaNi}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_3$ ($\text{SF}=1,66$), $\text{LaNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ ($\text{SF}=1,64$), $\text{LaNi}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$ ($\text{SF}=1,63$). En otras palabras, los materiales elegidos aquí no son óptimos para la OER: son "demasiado estables" y podrían obtenerse materiales más activos introduciendo, por ejemplo, una ocupación del sitio A en el intervalo de 0,5 a 0,99. Además, el electrodo descrito en el documento EP 3 444 383 B1 contiene aún cantidades significativas de iridio y óxido de rutenio para alcanzar los niveles de actividad requeridos. El uso de iridio y rutenio es problemático no sólo debido al elevado coste de estos elementos, sino también debido a la disponibilidad muy limitada de estos elementos en la corteza terrestre.

En un modo de realización según la presente invención, el material cerámico está uniformemente disperso sobre la superficie del segundo material. El término "X está uniformemente disperso sobre la superficie de Y" se refiere a una situación en la que la concentración de partículas de X sobre la superficie de Y es la misma, independientemente de la parte de la superficie de Y que se inspecciona, siempre que el área de inspección sea lo suficientemente grande. "X" se refiere, por ejemplo, al material cerámico, "Y" se refiere, por ejemplo, al segundo material. En el contexto de la presente invención, el área de inspección se considera suficientemente grande, si el área de inspección incluye al menos 500 partículas de X, identificadas, por ejemplo, mediante microscopía electrónica. Una ventaja de dispersar el material cerámico sobre la superficie del segundo material es que se obtiene un electrodo con una actividad electroquímica uniforme. Además, dado que las reacciones electroquímicas sobre la superficie de los materiales del electrodo están asociadas a entalpías de reacción significativas, la dispersión uniforme del material cerámico ayuda a evitar "puntos calientes" (gradientes locales de temperatura) en el electrodo, que podrían dañar la estructura del electrodo o el separador/membrana.

Según un aspecto de la presente invención, las partículas del material cerámico están inmovilizadas y parcialmente encapsuladas por el segundo material. En el contexto de la presente invención, el término "X está inmovilizado" se refiere a una situación en la que las partículas de X no pueden desprenderse y moverse durante el funcionamiento del electrolizador. Además, el término "X está parcialmente encapsulado por Y" se refiere a una situación en la que las partículas de X están en contacto con Y desde más de un lado (encapsulación parcial), pero no desde todos los lados (encapsulación completa). Una ventaja de este aspecto de la invención es que los materiales cerámicos se bloquean firmemente en su lugar durante el funcionamiento, evitando así situaciones en las que, por ejemplo, las partículas cerámicas caen al fondo del apilamiento de celdas de electrólisis debido a la gravedad y provocan una actividad no uniforme del electrodo o problemas mecánicos. La encapsulación parcial es una forma particularmente eficaz de dispersar el material cerámico sobre la superficie del segundo material, ya que garantiza que el material cerámico quede fuertemente unido a la superficie del segundo material, sin dejar de estar expuesto al electrolito y permaneciendo así electroquímicamente activo.

Según un aspecto de la presente invención, A es un elemento de la siguiente lista de elementos: La (lantano), Ce (cerio), Gd (gadolinio), Pr (praseodimio), Ba (bario); y A' es un elemento de la siguiente lista de elementos: Sr (estroncio), Ca (calcio), Ba (bario), Ce (cerio); y B o B', independientemente, es un elemento de la siguiente lista de elementos: Mn (manganeso), Ni (níquel), Fe (hierro), Co (cobalto), Ti (titanio), Cr (cromo). La ventaja de utilizar La, Ce, Gd, Pr o Ba como A está relacionada con la combinación del tamaño de catión adecuado para La^{3+} , Ce^{3+} , Gd^{3+} , Pr^{3+} and Ba^{2+} en la estructura perovskita, y la disponibilidad (precio) de estos elementos. Por ejemplo, Dy^{3+} y Eu^{3+} también serían adecuados desde el punto de vista del radio iónico, pero son demasiado caros para su uso a gran escala. Una ventaja de utilizar Sr, Ca, Ba o Ce como A' es que estos elementos suelen aumentar la conductividad eléctrica, así como la concentración de vacantes de oxígeno del material cerámico. Las ventajas de utilizar Mn, Ni, Fe, Co, Ti, Cr como B o B' son dobles: en primer lugar, el uso de metales de transición mejora la conductividad electrónica de los materiales debido a los muchos estados de oxidación posibles de los metales, lo que permite, por ejemplo, el mecanismo de conducción por salto de polarón. En segundo lugar, el uso de Mn, Ni, Fe, Co, Ti o Cr como B o B' frente a metales como Ru o Ir como B o B' es ventajoso debido al menor coste de Mn, Ni, Fe, Co, Ti o Cr en comparación con Ru e Ir.

En un modo de realización según la presente invención, la ocupación del sitio A, denotada como 'y', se encuentra en el intervalo de 0,6 a 0,98, y preferentemente en el intervalo de 0,75 y 0,98. Los valores de ocupación del sitio A por

debajo de la unidad (por ejemplo, 0,9) son ventajosos, ya que esto hace que los cationes del sitio A estén más fuertemente unidos a la estructura cristalina. Sin embargo, cuando los valores de ocupación del sitio A son demasiado bajos (por ejemplo, por debajo de 0,6), algunos de los cationes del sitio B corren el riesgo de dejar de incorporarse en la estructura del material cerámico, lo que da lugar a que algunos de los cationes B formen fases de óxido secundarias. Los mejores resultados se obtienen cuando la ocupación del sitio A se encuentra dentro de un cierto intervalo, como por ejemplo entre 0,6 y 0,98, y preferiblemente entre 0,75 y 0,98.

En un modo de realización según la presente invención, el tamaño medio de las partículas del material cerámico está comprendido entre 10 nm y 300 nm y preferentemente entre 20 nm y 200 nm. Generalmente, la actividad electroquímica y catalítica de un material aumenta cuando aumenta la superficie específica del material. Por lo tanto, es deseable maximizar el área superficial del material cerámico, es decir, disminuir el tamaño medio de las partículas del material. Sin embargo, una vez que el tamaño de las partículas se vuelve demasiado pequeño, por ejemplo, inferior a 20 nm, las propiedades del material empiezan a cambiar debido a que una mayor fracción de átomos del material ocupa ahora los sitios de los bordes y las esquinas de las partículas. Este último fenómeno no sólo afecta a la actividad electroquímica del material, sino que también influye en la estabilidad del material, conduciendo generalmente a una disminución de la estabilidad. Por lo tanto, es deseable que el tamaño medio de las partículas del material cerámico se encuentre dentro de un intervalo óptimo, como por ejemplo entre 10 nm y 300 nm o entre 20 nm y 200 nm.

Según un aspecto de la presente invención, el material cerámico tiene una estructura cristalina de perovskita. La estructura de perovskita es ventajosa, ya que es una clase de material muy versátil y generalmente más estable (por ejemplo, menos susceptible a la lixiviación de cationes del sitio A) que, por ejemplo, las fases Ruddlesden-Popper correspondientes. Las perovskitas suelen ser más activas electroquímicamente que las fases de espinela correspondientes.

En un modo de realización según la presente invención, el sobrepotencial del electrodo hacia la reacción de evolución de oxígeno es menor o igual a 400 milivoltios a una densidad de corriente de 1 mA/cm², cuando la reacción de evolución de oxígeno se lleva a cabo utilizando un electrodo de disco giratorio a una velocidad de rotación de 1500 rpm en 20-35% KOH y a una temperatura de 75-85 grados Celsius. El electrodo de la invención está optimizado para su uso en condiciones de electrólisis alcalina industrial, es decir, en 20-35% de KOH y a una temperatura comprendida entre 75°C y 85°C. Es deseable minimizar el sobrepotencial del electrodo hacia la reacción de evolución de oxígeno, y a una densidad de corriente de electrólisis de 1 mA/cm², el sobrepotencial debe ser menor o igual a 400 mV para estar al menos a la par con el rendimiento de los electrodos de última generación a base de iridio. En un experimento típico con electrodos de disco rotativo, el material cerámico se deposita sobre la superficie de un electrodo (por ejemplo, un electrodo de carbono vítreo) y se sumerge en la solución de KOH. El rendimiento del electrodo (sobretensión a diferentes densidades de corriente) puede entonces evaluarse en un intervalo de velocidades de rotación del electrodo para estudiar los efectos de las limitaciones cinéticas frente a las de transporte de masa. Las caídas óhmicas pueden corregirse realizando además mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica.

En un modo de realización según la presente invención, el material cerámico es estable en fase durante 100 horas en KOH, 6 M, a 80 grados Celsius. La vida útil típica de los apilamientos de celdas de electrolizadores alcalinos es de aproximadamente 10 años, y todos los materiales utilizados en dichos apilamientos de celdas deben soportar la exposición a condiciones de funcionamiento durante toda la vida útil del apilamiento de celdas. Sin embargo, a efectos de selección de materiales para su uso en electrolizadores alcalinos, un tiempo de exposición de 100 horas en KOH, 6 M, a 80 °C suele ser suficiente para evaluar la estabilidad de fase del material. Los materiales que no son estables en fase tras 100 horas de exposición a KOH, 6 M, a 80°C no son adecuados para su uso como materiales de electrodos.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 muestra la estabilidad y la actividad de los materiales cerámicos en función del factor de estabilidad.

Descripción detallada de los dibujos

La FIG. 1a muestra la relación cualitativa (en unidades arbitrarias) entre la estabilidad de fase en el eje vertical izquierdo titulado "Estabilidad (a.u)" y el factor de estabilidad ("SF") en el eje horizontal. Más concretamente, a valores bajos de SF, aumenta la estabilidad de fase de los materiales cerámicos de la fórmula [(Ax)A'(1-x)]_yB_zB'(1-z)O_{3-δ}, es decir, son menos propensos a la descomposición y al cambio de fase cuando se exponen a condiciones de electrólisis. A valores de SF más elevados, la estabilidad de fase de estos materiales disminuye, y a SF>2,8, los materiales ya no son estables en fase en condiciones de electrólisis industrialmente relevantes. Por lo tanto, los materiales con SF>2,8 no son especialmente adecuados para su uso como electrodos de oxígeno en celdas de electrólisis alcalina.

Además, la FIG. 1a muestra también la relación cualitativa (en unidades arbitrarias) entre la actividad electroquímica en el eje vertical derecho titulado "Actividad (a.u)" y el factor de estabilidad ("SF") en el eje horizontal. Más concretamente, a valores altos de SF, la actividad electroquímica de los materiales cerámicos de la fórmula [(Ax)A'(1-x)]_yB_zB'(1-z)O_{3-δ} aumenta, es decir, el sobrepotencial hacia OER disminuye cuando estos materiales se exponen a condiciones de electrólisis. A valores más bajos de SF, la actividad de tales materiales disminuye, y a SF<1,67, los materiales ya no son suficientemente activos en condiciones de electrólisis industrialmente relevantes. Por lo tanto,

los materiales con $SF < 1,67$ no son especialmente adecuados para su uso como electrodos de oxígeno en celdas de electrólisis alcalina.

5 La FIG. 1b muestra la relación cualitativa entre un parámetro "estabilidad multiplicada por actividad", en unidades arbitrarias, en el eje vertical y el factor de estabilidad ("SF") en el eje horizontal. Las propiedades óptimas del material, es decir, la combinación de alta estabilidad y alta actividad, se obtienen cuando $1,67 \leq SF \leq 2,8$.

Mejor(es) modo(s) de realización de la invención

El método se ilustra con más detalle en los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

10 En la Tabla 1, se enumera una selección de materiales cerámicos de la familia bario estroncio cobalto-ferrita (*barium strontium cobaltite-ferrite*), junto con las propiedades relevantes del material y los valores de SF. El radio iónico de Shannon del Ba^{2+} con un número de coordinación de 12 es de 1,61 Å, mientras que el radio iónico del Sr^{2+} con un número de coordinación de 9 es de 1,31 Å, lo que da como resultado $r_{A,av} = 1,46$ Å. El radio iónico de Shannon del Co^{3+} con un número de coordinación de 6 es de 0,545 Å y el del Fe^{3+} con un número de coordinación de 6 es de 0,55 Å. Los valores de $r_{B,av}$ resultantes se indican en la Tabla 1. El valor SF permanece casi constante independientemente de la relación Co:Fe para materiales $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{1.0}Co_zFe_{1-z}O_{2.5}$ con $y=1$. Por ejemplo, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ con $y=1$ tiene un valor de SF de 3,50, mientras que el valor de SF para $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ es de 3,49. En otras palabras, independientemente de la relación Co:Fe elegida en $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{1.0}Co_zFe_{1-z}O_3$, se preve que el material no es estable en fase en condiciones relevantes para la electrólisis alcalina industrial. De acuerdo con las predicciones, el $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ha demostrado no ser estable en KOH, 0,1 M.

20 Los materiales de la Tabla 1 pueden sintetizarse utilizando métodos tales como (pero no limitados a) síntesis en estado sólido, coprecipitación, síntesis hidrotérmica, síntesis sol-gel, deposición química en fase vapor, pirólisis por pulverización, deposición atmosférica en fase plasma, mezclando los precursores metálicos en las proporciones deseadas y, opcionalmente, tratando la mezcla resultante para formar la fase cristalográfica correcta. Los mismos métodos pueden aplicarse para sintetizar los materiales descritos en los ejemplos siguientes.

Tabla 1

Material cerámico	y	$r_{A,av} / \text{Å}$	$r_{B,av} / \text{Å}$	$n_{A,Av}$	δ	$r_O (3-\delta)/3$	SF
$(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$	1	1,46	0,546	2	0,5	1,13	3,50
$Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{1.0}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.5}$	1	1,46	0,547	2	0,5	1,13	3,49
$(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{1.0}Co_{0.4}Fe_{0.6}O_{2.5}$	1	1,46	0,548	2	0,5	1,13	3,49
$(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{1.0}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{2.5}$	1	1,46	0,549	2	0,5	1,13	3,49

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

30 En la Tabla 2, se enumera una selección de materiales cerámicos de la familia bario estroncio cobalto-ferrita, junto con las propiedades relevantes del material y los valores de SF. En la Tabla 2, la ocupación del sitio A de los materiales $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_yCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ se varía sistemáticamente en el intervalo $0,7 \leq y \leq 1$. A medida que disminuye el valor de y, aumenta el valor de SF, es decir el material se vuelve menos estable en fase. Independientemente del valor elegido de y en $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_yCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, se prevé que el material no es estable en fase en condiciones relevantes para la electrólisis alcalina industrial.

35 Tabla 2

Material cerámico	y	$r_{A,av} / \text{Å}$	$r_{B,av} / \text{Å}$	$n_{A,Av}$	δ	$r_O (3-\delta)/3$	SF
$(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$	1	1,46	0,546	2	0,50	1,13	3,50
$(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.44}$	0,9	1,314	0,546	1,8	0,56	1,10	3,71
$(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{0.8}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.37}$	0,8	1,168	0,546	1,6	0,63	1,07	3,90
$(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{0.7}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.29}$	0,7	1,022	0,546	1,4	0,71	1,03	4,10

Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)

5 En la Tabla 3, se enumera una selección de materiales cerámicos de la familia bario estroncio cobalto-ferrita, junto con las propiedades relevantes del material y los valores de SF. En la Tabla 3, la relación Ba:Sr, x, de los materiales $(Ba_xSr_{1-x})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ se varía sistemáticamente en el intervalo $0,1 \leq x \leq 0,9$. Independientemente del valor elegido de x en $(Ba_xSr_{1-x})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$, se prevé que el material no es estable en fase en condiciones relevantes para la electrólisis alcalina industrial.

Tabla 3

Material cerámico	y	$r_{A,av} / \text{Å}$	$r_{B,av} / \text{Å}$	$n_{A,Av}$	δ	$r_o (3-\delta)/3$	SF
$(Ba_{0.9}Sr_{0.1})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$	1	1,58	0,546	2	0,5	1,13	3,51
$(Ba_{0.8}Sr_{0.2})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$	1	1,55	0,546	2	0,5	1,13	3,50
$(Ba_{0.7}Sr_{0.3})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$	1	1,52	0,546	2	0,5	1,13	3,50
$(Ba_{0.6}Sr_{0.4})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$	1	1,49	0,546	2	0,5	1,13	3,50
$(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$	1	1,46	0,546	2	0,5	1,13	3,50
$(Ba_{0.4}Sr_{0.6})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$	1	1,43	0,546	2	0,5	1,13	3,50
$(Ba_{0.3}Sr_{0.7})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$	1	1,4	0,546	2	0,5	1,13	3,51
$(Ba_{0.2}Sr_{0.8})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$	1	1,37	0,546	2	0,5	1,13	3,52
$(Ba_{0.1}Sr_{0.9})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$	1	1,34	0,546	2	0,5	1,13	3,53

Ejemplo 4 (ejemplo comparativo)

10 En la Tabla 4, se enumera una selección de materiales cerámicos de la familia $(A_{0.5}Sr_{0.5})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$, junto con las propiedades relevantes del material y los valores de SF. En la Tabla 4, uno de los cationes del sitio A, A en $(A_{0.5}Sr_{0.5})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ se varía sistemáticamente, con A seleccionado entre Ba^{2+} , Ce^{3+} , Gd^{3+} , Pr^{3+} , y La^{3+} . El radio iónico de Shannon del Ba^{2+} con un número de coordinación de 12 es de 1,61 Å, mientras que el radio iónico del Sr^{2+} con un número de coordinación de 9 es de 1,31 Å, lo que da como resultado $r_{A,av} = 1,46 \text{ Å}$ para $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$. El radio iónico de Shannon para La^{3+} con un número de coordinación de 12 es de 1,36 Å, lo que resulta en $r_{A,av} = 1,335 \text{ Å}$ para $(La_{0.5}Sr_{0.5})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.75}$. Los radios iónicos de Shannon para Ce^{3+} (de 12 coordinadas), Pr^{3+} (de 9 coordinadas) y Gd^{3+} (de 8 coordinadas) son 1,34 Å, 1,18 Å y 1,05 Å, respectivamente. Los valores de SF para $(Gd_{0.5}Sr_{0.5})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.75}$, $(Pr_{0.5}Sr_{0.5})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.75}$, $(La_{0.5}Sr_{0.5})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.75}$, y $(Ce_{0.5}Sr_{0.5})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.75}$, son todos inferiores a 3,1, mientras que SF=3,5 para $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$. Por consiguiente, se espera que los materiales $(A_{0.5}Sr_{0.5})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, donde A=Ce, Gd, Pr, y La sean más estables en fase que el material donde A=Ba, pero ninguno de los materiales es suficientemente estable en fase para su uso en electrolizadores alcalinos industriales.

Tabla 4

Material cerámico	y	$r_{A,av} / \text{Å}$	$r_{B,av} / \text{Å}$	$n_{A,Av}$	δ	$r_o (3-\delta)/3$	SF
$(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$	1	1,46	0,546	2	0,5	1,13	3,50
$(Gd_{0.5}Sr_{0.5})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.75}$	1	1,1815	0,546	2,5	0,25	1,24	3,02
$(Pr_{0.5}Sr_{0.5})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.75}$	1	1,2445	0,546	2,5	0,25	1,24	2,93
$(La_{0.5}Sr_{0.5})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.75}$	1	1,335	0,546	2,5	0,25	1,24	2,85
$(Ce_{0.5}Sr_{0.5})_{1.0}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.75}$	1	1,325	0,546	2,5	0,25	1,24	2,86

25 Ejemplo 5

En la Tabla 5, se enumera una selección de materiales cerámicos de la familia gadolinio estroncio cobalto-ferrita (*gadolinium strontium cobaltite-ferrite*) junto con las propiedades relevantes del material y los valores de SF. En la

Tabla 5, la relación Gd:Sr, x, de los materiales $(Gd_xSr_{1-x})_{0.97}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ se varía sistemáticamente en el intervalo $0,1 \leq x \leq 0,9$. En contraste con el ejemplo comparativo del Ejemplo 3, los dos cationes del sitio A llevan una carga positiva diferente (Gd^{3+} , Sr^{2+}), lo que da lugar a una mejor estabilidad de fase en altos contenidos de Gd: los materiales en los que $x < 0,2$ tienen valores de SF inferiores a 2,8 y, por tanto, se prevé que son estables en fase en condiciones relevantes para la electrólisis alcalina industrial. Los materiales de la Tabla 5 con $0,2 \leq x \leq 1$ no son estables en fase.

5

Tabla 5

Material cerámico	y	$r_{A,av}$ / Å	$r_{B,av}$ / Å	$n_{A,Av}$	δ	$r_o (3-\delta)/3$	SF
$(Gd_{0.9}Sr_{0.1})_{0.97}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.91}$	0,97	1,046	0,546	2,813	0,0935	1,31	2,77
$(Gd_{0.8}Sr_{0.2})_{0.97}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.86}$	0,97	1,071	0,546	2,716	0,142	1,29	2,89
$(Gd_{0.7}Sr_{0.3})_{0.97}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.81}$	0,97	1,096	0,546	2,619	0,1905	1,26	3,00
$(Gd_{0.6}Sr_{0.4})_{0.97}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.76}$	0,97	1,121	0,546	2,522	0,239	1,24	3,11
$(Gd_{0.5}Sr_{0.5})_{0.97}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.71}$	0,97	1,146	0,546	2,425	0,2875	1,22	3,22
$(Gd_{0.4}Sr_{0.6})_{0.97}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.66}$	0,97	1,171	0,546	2,328	0,336	1,20	3,32
$(Gd_{0.3}Sr_{0.7})_{0.97}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.62}$	0,97	1,196	0,546	2,231	0,3845	1,18	3,41
$(Gd_{0.2}Sr_{0.8})_{0.97}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.57}$	0,97	1,221	0,546	2,134	0,433	1,16	3,49
$(Gd_{0.1}Sr_{0.9})_{0.97}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.52}$	0,97	1,246	0,546	2,037	0,4815	1,13	3,56

Ejemplo 6

En la Tabla 6, se enumera una selección de materiales cerámicos de la familia $(La_{0.6}A'_{0.4})_{0.99}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, junto con las propiedades relevantes del material y los valores de SF. El radio iónico de Shannon del Ca^{2+} con un número de coordinación de 12 es de 1,34 Å, mientras que el radio iónico del Sr^{2+} con un número de coordinación de 9 es de 1,31 Å. El radio iónico del Ba^{2+} con un número de coordinación de 12 es de 1,61 Å y el radio iónico del Ce^{3+} con un número de coordinación de 12 es de 1,34 Å. En la Tabla 6, uno de los cationes del sitio A, A' en $(La_{0.6}A'_{0.4})_{0.99}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ se varía sistemáticamente, con A' seleccionado entre Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} y Ce^{3+} . Los valores de SF de todos los materiales de la Tabla 6 se encuentran dentro del intervalo $1,67 \leq SF \leq 2,8$, pero ninguno de los valores de SF se encuentra dentro del intervalo $1,9 \leq SF \leq 2,6$.

10

15

Tabla 6

Material cerámico	y	$r_{A,av}$ / Å	$r_{B,av}$ / Å	$n_{A,Av}$	δ	$r_o (3-\delta)/3$	SF
$(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.99}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.79}$	0,99	1,3266	0,546	2,574	0,213	1,25	2,72
$(La_{0.6}Ca_{0.4})_{0.99}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.79}$	0,99	1,33848	0,546	2,574	0,213	1,25	2,71
$(La_{0.6}Ba_{0.4})_{0.99}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.79}$	0,99	1,4454	0,546	2,574	0,213	1,25	2,67
$(La_{0.6}Ce_{0.4})_{0.99}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.98}$	0,99	1,33848	0,546	2,97	0,015	1,34	1,76

Ejemplo 7

En la Tabla 7, se enumera una selección de materiales cerámicos de la familia $(La_{0.9}Sr_{0.1})_{0.97}BO_{3-\delta}$, junto con las propiedades relevantes del material y los valores de SF. En la Tabla 7, el catión del sitio B, B' en $(La_{0.9}Sr_{0.1})_{0.97}BO_{3-\delta}$ se varía sistemáticamente, con B seleccionado entre Mn, Ni, Fe, Co, Ti y Cr. Se supone que el estado de oxidación medio de los iones Mn, Ni, Fe, Co y Cr es 3,1. Una excepción aquí es el Ti, que está presente como Ti^{4+} (coordinada-6) con un radio iónico de 0,605 Å, lo que resulta en $\delta=-0,455$. El radio iónico del Co^{3+} , Co^{4+} , Fe^{3+} , Fe^{4+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Ni^{3+} , Ni^{4+} , Cr^{3+} , y Cr^{4+} (todos con un número de coordinación de 6) es 0,545 Å, 0,53 Å, 0,55 Å, 0,585 Å, 0,58 Å, 0,53 Å, 0,56 Å, 0,48 Å, 0,615 Å, 0,55 Å, respectivamente. Para todos los materiales de la Tabla 7, $1,67 \leq SF \leq 2,8$.

20

25

Tabla 7

Material cerámico	y	r _{A,av} / Å	r _{B,av} / Å	n _{A,Av}	δ	r _O (3-δ)/3	SF
(La _{0.9} Sr _{0.1}) _{0.97} CoO _{2.96}	0,97	1,31435	0,5435	2,813	0,0435	1,33	2,24
(La _{0.91} Sr _{0.1}) _{0.97} FeO _{2.96}	0,97	1,31435	0,5535	2,813	0,0435	1,33	2,21
(La _{0.9} Sr _{0.1}) _{0.97} MnO _{2.96}	0,97	1,31435	0,575	2,813	0,0435	1,33	2,18
(La _{0.9} Sr _{0.1}) _{0.97} TiO _{3.41}	0,97	1,31435	0,605	2,813	-0,407	1,53	2,50
(La _{0.9} Sr _{0.1}) _{0.97} NiO _{2.96}	0,97	1,31435	0,552	2,813	0,0435	1,33	2,22
(La _{0.9} Sr _{0.1}) _{0.97} CrO _{2.96}	0,97	1,31435	0,6085	2,813	0,0435	1,33	2,16

Ejemplo 8

5 En la Tabla 8, se enumera una selección de materiales cerámicos de la familia (La_{0.9}Sr_{0.1})_yBO_{3±δ}, junto con las propiedades relevantes del material y los valores de SF. En la Tabla 8, el catión del sitio B, B' en (La_{0.9}Sr_{0.1})_yBO_{3±δ} se varía sistemáticamente, con B seleccionado entre Mn, Ni, Fe, Co, Ti, y Cr y 0,65 ≤ y ≤ 0,95. Se supone que la carga media de los iones Mn, Ni, Fe, Co y Cr es de 3,1, mientras que se supone que el Ti está presente como Ti⁴⁺. Si se comparan los valores de SF de la Tabla 8 con los de la Tabla 7, se observa que la disminución de la ocupación del sitio A de los materiales cerámicos aumenta sistemáticamente los valores de SF, es decir, variando 'y', se puede adaptar la actividad y la estabilidad de fase de los materiales. Algunos materiales, como (La_{0.9}Sr_{0.1})_{0.90}TiO_{3.31}, (La_{0.9}Sr_{0.1})_{0.8}TiO_{3.16}, (La_{0.9}Sr_{0.1})_{0.65}TiO_{2.94}, y (La_{0.9}Sr_{0.1})_{0.90}CrO_{2.86} se vuelven demasiado inestables (SF > 2,8), mientras que otros, tales permanecen estables en fase (1,67 ≤ SF ≤ 2,8).

Tabla 8

Material cerámico	y	r _{A,av} / Å	r _{B,av} / Å	n _{A,Av}	δ	r _O (3-δ)/3	SF
(La _{0.9} Sr _{0.1}) _{0.95} CoO _{2.93}	0,95	1,28725	0,5435	2,755	0,0725	1,32	2,40
(La _{0.9} Sr _{0.1}) _{0.90} CoO _{2.86}	0,9	1,2195	0,5435	2,61	0,145	1,28	2,80
(La _{0.9} Sr _{0.1}) _{0.95} FeO _{2.93}	0,95	1,28725	0,5535	2,755	0,0725	1,32	2,38
(La _{0.9} Sr _{0.1}) _{0.90} FeO _{2.86}	0,9	1,2195	0,5535	2,61	0,145	1,28	2,79
(La _{0.9} Sr _{0.1}) _{0.95} MnO _{2.93}	0,95	1,28725	0,575	2,755	0,0725	1,32	2,35
(La _{0.9} Sr _{0.1}) _{0.90} MnO _{2.86}	0,9	1,2195	0,575	2,61	0,145	1,28	2,78
(La _{0.9} Sr _{0.1}) _{0.95} TiO _{3.38}	0,95	1,28725	0,605	2,755	-0,378	1,52	2,69
(La _{0.9} Sr _{0.1}) _{0.90} TiO _{3.31}	0,9	1,2195	0,605	2,61	-0,305	1,49	3,15
(La _{0.9} Sr _{0.1}) _{0.80} TiO _{3.16}	0,8	1,084	0,605	2,32	-0,16	1,42	4,10
(La _{0.9} Sr _{0.1}) _{0.65} TiO _{2.94}	0,65	0,88075	0,605	1,885	0,0575	1,32	5,94
(La _{0.9} Sr _{0.1}) _{0.95} NiO _{2.93}	0,95	1,28725	0,552	2,755	0,0725	1,32	2,38
(La _{0.9} Sr _{0.1}) _{0.90} NiO _{2.86}	0,9	1,2195	0,552	2,61	0,145	1,28	2,79
(La _{0.9} Sr _{0.1}) _{0.95} CrO _{2.93}	0,95	1,28725	0,6085	2,755	0,0725	1,32	2,35
(La _{0.9} Sr _{0.1}) _{0.90} CrO _{2.86}	0,9	1,2195	0,6085	2,61	0,145	1,28	2,82

Ejemplo 9

15 En la Tabla 9, se enumera una selección de materiales cerámicos de la familia del níquelato-ferrita de lantano (*lanthanum nickelate-ferrite*), junto con las propiedades pertinentes del material y los valores de SF. Por ejemplo,

5 LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O₃ con y=1 tiene un valor de SF de 1,63, mientras que La_{0.95}Ni_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.925} con y=0,95 tiene un valor de SF de 2,10. El valor de SF para La_{0.90}Ni_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.85} es 2,55, y los valores de SF para los materiales de la Tabla 9 con y ≤ 0,85 son superiores a 2,8. LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O₃ (y=1) es estable en fase cuando se expone a KOH, 6 M, a 80°C, mientras que los materiales de la Tabla 9 con y ≤ 0,85 no lo son. En los casos más extremos, por ejemplo, La_{0.5}Ni_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.25}, el material cerámico no forma la estructura perovskita y es presente un material multifásico y multicomponente incluso antes de la exposición a condiciones de electrólisis alcalina industrial. En el otro extremo, LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O₃ con y=1 con un valor de SF de 1,63 no es suficientemente activo hacia la reacción de evolución de oxígeno basándose en el valor muy bajo de SF.

Tabla 9

Material cerámico	y	r _{A,av} / Å	r _{B,av} / Å	n _{A,Av}	δ	r _O (3-δ)/3	SF
LaNi _{0.6} Fe _{0.4} O ₃	1	1,36	0,556	3	0	1,35	1,63
La _{0.95} Ni _{0.6} Fe _{0.4} O _{2.925}	0,95	1,292	0,556	2,85	0,075	1,32	2,10
La _{0.90} Ni _{0.6} Fe _{0.4} O _{2.85}	0,9	1,224	0,556	2,7	0,15	1,28	2,55
La _{0.85} Ni _{0.6} Fe _{0.4} O _{2.775}	0,85	1,156	0,556	2,55	0,225	1,25	2,99
La _{0.80} Ni _{0.6} Fe _{0.4} O _{2.7}	0,8	1,088	0,556	2,4	0,3	1,22	3,42
La _{0.75} Ni _{0.6} Fe _{0.4} O _{2.625}	0,75	1,02	0,556	2,25	0,375	1,18	3,86
La _{0.70} Ni _{0.6} Fe _{0.4} O _{2.55}	0,7	0,952	0,556	2,1	0,45	1,15	4,34
La _{0.65} Ni _{0.6} Fe _{0.4} O _{2.475}	0,65	0,884	0,556	1,95	0,525	1,11	4,89
La _{0.60} Ni _{0.6} Fe _{0.4} O _{2.4}	0,6	0,816	0,556	1,8	0,6	1,08	5,59
La _{0.55} Ni _{0.6} Fe _{0.4} O _{2.325}	0,55	0,748	0,556	1,65	0,675	1,05	6,64
La _{0.5} Ni _{0.6} Fe _{0.4} O _{2.25}	0,5	0,68	0,556	1,5	0,75	1,01	8,68

10

Ejemplo 10

15 La_{0.95}CoO_{2.925}, Pr_{0.95}CoO_{2.925}, Gd_{0.95}CoO_{2.925}, (La_{0.9}Sr_{0.1})_{0.95}CoO_{2.878}, La_{0.95}NiO_{2.925}, LaFeO_{2.925}, La_{0.95}Ni_{0.6}Co_{0.4}O_{2.925}, and La_{0.95}Ni_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.925} se sintetizaron utilizando una ruta de síntesis sol-gel modificada. Los materiales resultantes se calcinaron a 800°C durante 3 horas para obtener materiales catalizadores de óxido con estructura de perovskita, tal y como se verificó mediante mediciones de difracción de rayos X. Las propiedades del material y los valores de SF se resumen en la Tabla 10.

Tabla 10

Material cerámico	y	r _{A,av} / Å	r _{B,av} / Å	n _{A,Av}	δ	r _O (3-δ)/3	SF
Gd _{0.95} CoO _{2.925}	0,95	1,000	0,545	2,85	0,075	1,32	2,91
La _{0.95} Ni _{0.6} Fe _{0.4} O _{2.925}	0,95	1,292	0,556	2,85	0,075	1,32	2,10
LaFeO ₃	0,95	1,36	0,55	3	0	1,35	1,65

20 Los materiales calcinados se caracterizaron electroquímicamente en una configuración de electrodo de disco giratorio (RDE por sus siglas en inglés). Para estas mediciones, cada material de perovskita se mezcló con solución de Nafion, isopropanol y agua ultrapura para obtener una suspensión. La suspensión se recubrió sobre electrodos de carbono vítreo con una carga de 0,2 mg/cm². Los electrodos se probaron en una configuración de tres electrodos en KOH, 0,1 M, saturado con argón. Se evaluó la cinética de la OER aplicando al electrodo un potencial que cambiaba linealmente y midiendo la corriente resultante. El potencial se movió de 1,3 V a 1,9 V y de nuevo a 1,3 V frente a RHE. El electrodo se hizo girar a 1500 rpm y las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

25

Además, los materiales se sometieron a un fuerte tratamiento alcalino para evaluar la estabilidad de fase. Cada material se trató en KOH, 6 M, durante 100-120 horas a una temperatura de 80 grados C. Tras el tratamiento, el material se enjuagó a fondo con agua destilada, se secó y se estudió la estructura cristalográfica de los materiales con difracción de rayos X (XRD).

- 5 Concretamente, se observó que el material calcinado de $Gd_{0.95}CoO_{2.925}$ consistía principalmente en un material de perovskita, con los principales picos de XRD (en orden de intensidad decreciente) a $33,86^\circ$, $34,36^\circ$ y $33,20^\circ$ 2-theta. El material calcinado era muy activo electroquímicamente: el potencial necesario para alcanzar una corriente OER de 10 mA/cm^2 era de 1,67 V. Como era de esperar por el alto valor de SF ($SF > 2,8$), el material demostró no ser estable en fase tras el tratamiento en KOH, 6M. Los principales picos de DRX habían cambiado a (en orden de intensidad decreciente) $28,19^\circ$, $50,70^\circ$, $41,25^\circ$ y $29,52^\circ$ 2-theta, indicando que el material perovskita original se había descompuesto. El material tratado con KOH resultó ser significativamente menos activo en las mediciones RDE ($1,73\text{ V}$ para alcanzar una corriente OER de 10 mA/cm^2). $Gd_{0.95}CoO_{2.925}$ es un ejemplo de material inicialmente muy activo desde el punto de vista electroquímico, pero insuficientemente estable en fase en condiciones de electrólisis alcalina de relevancia industrial.
- 10
- 15 Se observó que el material calcinado de $La_{0.95}Ni_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.925}$ consistía principalmente en un material de perovskita, con los principales picos de XRD (en orden de intensidad decreciente) a $32,56^\circ$, $32,84^\circ$ y $46,94^\circ$ 2-theta. El material calcinado era activo electroquímicamente: el potencial necesario para alcanzar una corriente OER de 10 mA/cm^2 era de 1,66 V. Como se esperaba a partir del valor de SF ($1,67 \leq SF \leq 2,8$), el material demostró ser estable en fase tras el tratamiento en KOH, 6M. Los principales picos de XRD no cambiaron: (en orden de intensidad decreciente) $32,60^\circ$, $32,80^\circ$ y $46,98^\circ$ 2-theta, lo que indica que el material perovskita original permaneció estable en las condiciones de tratamiento. Se observó que el material tratado con KOH era algo menos activo en las mediciones RDE, pero la actividad estaba dentro de límites aceptables ($1,72\text{ V}$ para alcanzar una corriente OER de 10 mA/cm^2). $La_{0.95}Ni_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.925}$ es un ejemplo de material que ofrece un buen equilibrio entre actividad electroquímica y suficiente estabilidad de fase en condiciones de electrólisis alcalina de relevancia industrial.
- 20
- 25 Se observó que el material calcinado de $LaFeO_3$ consistía principalmente en un material de perovskita, con los principales picos de XRD (en orden de intensidad decreciente) a $33,16^\circ$, $57,40^\circ$ y $46,16^\circ$ 2-theta. El material calcinado era altamente inactivo electroquímicamente: el material no alcanzaba una corriente OER de 10 mA/cm^2 cuando se aumentaba el potencial a 1,9 V, siendo la densidad de corriente a 1,9 V igual a sólo $3,5\text{ mA/cm}^2$. Como era de esperar por el bajo valor de SF ($SF < 1,67$), el material demostró ser estable en fase tras el tratamiento en KOH, 6M. Los principales picos de XRD no cambiaron, lo que indica que el material perovskita original se había descompuesto. $LaFeO_3$ es un ejemplo de material altamente estable, pero insuficientemente activo para la OER en condiciones de electrólisis alcalina de relevancia industrial.
- 30

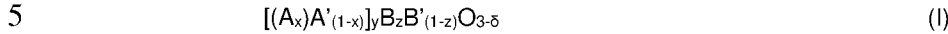
Un electrodo adecuado para llevar a cabo la reacción de evolución de oxígeno en la electrólisis del agua en condiciones alcalinas puede diseñarse de acuerdo con los siguientes pasos:

- 35
- 1) Preseleccionar un material cerámico con una fórmula $[(A_x)A'_{(1-x)}]_yB_zB'_{(1-z)}O_{3-\delta}$, por ejemplo $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$.
 - 2) A partir de los radios iónicos, los valores del estado de oxidación, la ocupación del sitio A (y), la no estequiometría de oxígeno (δ) y los niveles de dopaje de los sitios A y B (x y z, respectivamente), y utilizando la fórmula para el cálculo del SF, estimar el valor del SF. Por ejemplo, SF para $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ es 1,63.
 - 3) Si el SF se encuentra dentro del intervalo adecuado ($1,67 \leq SF \leq 2,8$), sintetizar el material de acuerdo con los métodos enumerados (pero no limitados a ellos) en el Ejemplo 1 y seleccionar el material cerámico para realizar ensayos adicionales, por ejemplo, exponiendo el material durante 100 horas a KOH, 6 M, a 80 grados Centígrados para verificar la estabilidad de fase. Por ejemplo, $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ no se seleccionaría para ensayos posteriores debido a $SF < 1,67$.
 - 4) En caso de que el SF se encuentre fuera del intervalo adecuado, variar el valor 'y' dentro del intervalo de 0,5 a 0,99, y preferiblemente dentro del intervalo de 0,6 a 0,98 para cambiar el valor de SF. Por ejemplo, modificando el valor de 'y' de 1,0 a 0,95 (de $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ to $La_{0.95}Ni_{0.6}Fe_{0.4}O_{2.925}$), el valor de SF puede aumentarse a 2,1, satisfaciendo así la condición de $1,67 \leq SF \leq 2,8$.
 - 5) Alternativamente al paso 4, el valor de SF puede alterarse variando el valor de x y/o z. Por ejemplo, alterando el valor de z de 0,6 a 0,1 (de $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ to $LaNi_{0.1}Fe_{0.9}O_3$), el valor de SF puede aumentarse de 1,63 a 1,65.
 - 6) Como alternativa a los pasos 4 o 5, el valor de SF puede modificarse variando la composición elemental del material cerámico. Por ejemplo, sustituyendo el Fe por Co, es decir, cambiando la composición del material de $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ a $LaNi_{0.6}Co_{0.4}O_3$, el valor de SF puede aumentarse de 1,63 a 1,64.
 - 7) Los pasos 4, 5 y 6 pueden combinarse ventajosamente. Por ejemplo, el valor de SF de $LaNi_{0.6}Co_{0.4}O_3$ puede aumentarse de 1,64 a 2,04 disminuyendo 'y' de 1 a 0,95, es decir, $La_{0.95}Ni_{0.6}Co_{0.4}O_{2.85}$, satisfaciendo así la condición de $1,67 \leq SF \leq 2,8$.
- 55

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo adecuado para llevar a cabo la reacción de evolución de oxígeno en la electrólisis del agua en condiciones alcalinas, el electrodo que comprende:

a. un material cerámico de fórmula (I)



en la cual cada uno de A y A', independientemente, es un metal de tierras raras o un metal alcalinotérreo, 'x' se encuentra en el intervalo de 0 a 1, 'y' es la ocupación del sitio A y se encuentra en el intervalo de 0,5 a 0,99, cada uno de B y B', independientemente, es un metal de transición, z se encuentra en el intervalo de 0 a 1, O es oxígeno, y δ es la no estequiometría del oxígeno y se encuentra en el intervalo de -1 a 1, y

10 a. un segundo material que es un Ni metálico, una aleación metálica de Fe y Ni, o un hidróxido de Ni y Fe;

en el que el factor de estabilidad (SF) del material cerámico se define en la fórmula (II),

15
$$SF = \frac{r_O^{\frac{3-\delta}{3}}}{r_{B,av}} - n_{A,Av} \left[n_{A,Av} - \frac{r_{A,av}/r_{B,av}}{\ln\left(\frac{r_{A,av}}{r_{B,av}}\right)} \right] \quad (II)$$

en la que r_O es el radio iónico de Shannon del ion óxido (O²⁻), r_{B,av} es la media ponderada del radio iónico de Shannon de B y B', definidos en la fórmula (III),

15
$$r_{B,Av} = z \cdot r_B + (1-z) \cdot r_{B'} \quad (III)$$

en la que r_B es el radio iónico de Shannon de B y r_{B'} es el radio iónico de B', n_{A,Av} es la media ponderada del estado de oxidación de A y A', definidos en la fórmula (IV),

20
$$n_{A,Av} = [x \cdot n_A + (1-x) \cdot n_{A'}] \cdot y, \quad (IV)$$

en la que n_A es el estado de oxidación de A y n_{A'} es el estado de oxidación de A',

r_{A,Av} es la media ponderada del radio iónico de A y A', definidos en la fórmula (V),

20
$$r_{A,Av} = [x \cdot r_A + (1-x) \cdot r_{A'}] \cdot y, \quad (V)$$

en la que r_A es el radio iónico de Shannon de A y r_{A'} es el radio iónico de A',

25 en el que el material cerámico se caracteriza por 1,67 ≤ SF ≤ 2,8.

2. El electrodo según la reivindicación 1, en el que el material cerámico de la fórmula (I) está uniformemente disperso sobre la superficie del segundo material.

3. El electrodo según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que las partículas del material cerámico están inmovilizadas y parcialmente encapsuladas por el segundo material.

30 4. El electrodo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que A es un elemento de la siguiente lista de elementos: La, Ce, Gd, Pr, Ba; y en el que A' es un elemento de la siguiente lista de elementos: Sr, Ca, Ba, Ce; y en el que B o B', independientemente, es un elemento de la siguiente lista de elementos: Mn, Ni, Fe, Co, Ti, Cr.

35 5. El electrodo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que 'y' se encuentra en el intervalo de 0,6 a 0,98, y preferentemente en el intervalo de 0,75 y 0,98.

6. El electrodo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tamaño medio de las partículas del material cerámico de la fórmula (I) está comprendido entre 10 nm y 300 nm y preferentemente entre 20 nm y 200 nm.

40 7. El electrodo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material cerámico de la fórmula (I) tiene una estructura cristalina de perovskita.

8. El electrodo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sobrepotencial del electrodo hacia la reacción de evolución de oxígeno es inferior o igual a 400 milivoltios a una densidad de corriente de 1 mA/cm², cuando la reacción de evolución de oxígeno se lleva a cabo utilizando un electrodo de disco giratorio a una velocidad de rotación de 1500 rpm en KOH, de 20-35% en peso, y a una temperatura de 75-85 grados Celsius.

45 9. El electrodo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material cerámico de la fórmula (I) es estable en fase durante 100 horas en KOH, 6 M, a 80 grados Celsius.

10. El electrodo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde 1,9 ≤ SF ≤ 2,6.

11. Un apilamiento de celdas de electrólisis alcalina que comprende al menos un electrodo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
12. Un método para la electrólisis de agua en condiciones alcalinas utilizando el apilamiento de celdas de electrólisis alcalina según la reivindicación 11.

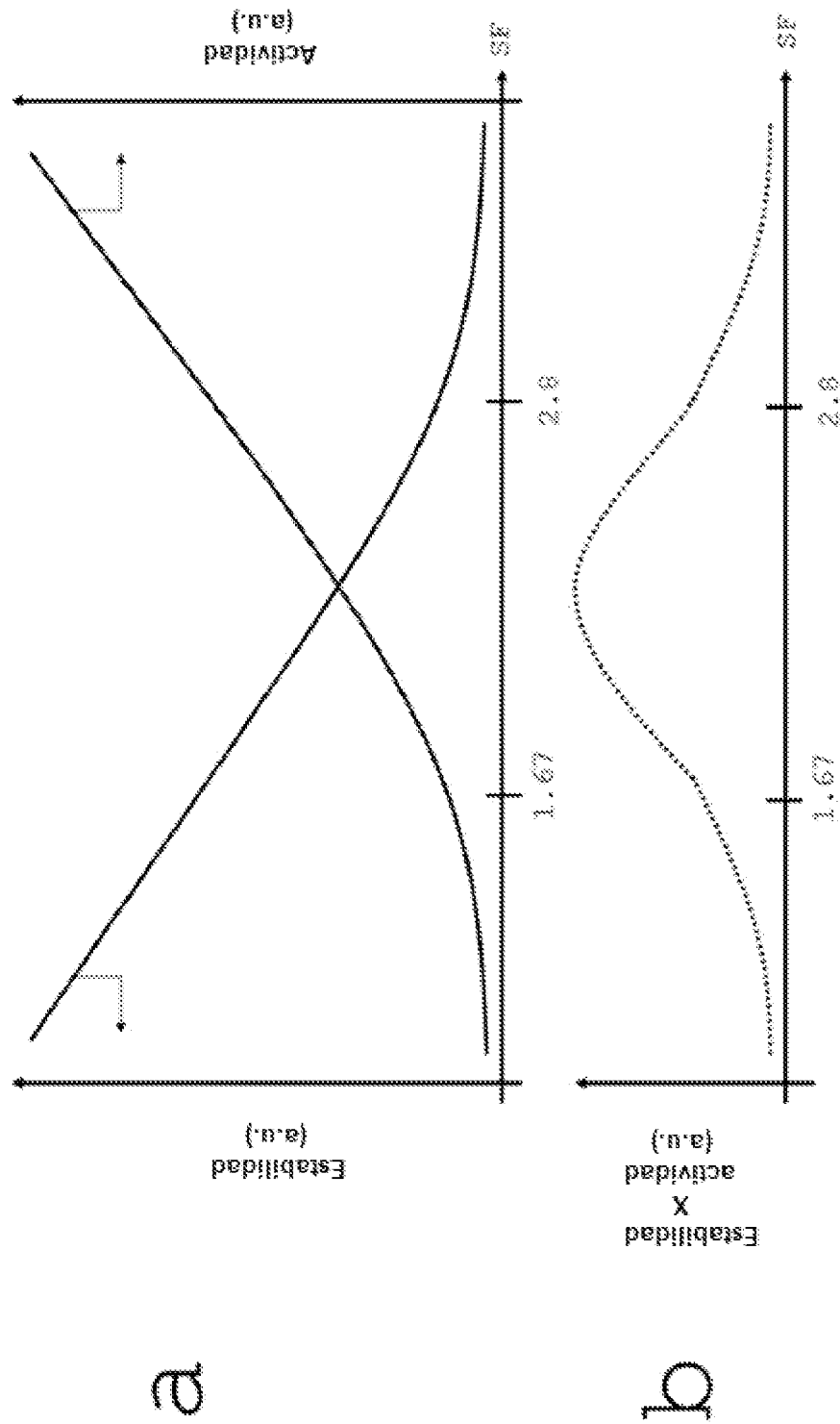


Fig. 1