

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 934 123**

51 Int. Cl.:

**C25B 1/04** (2011.01)  
**C25B 11/052** (2011.01)  
**C25B 11/069** (2011.01)  
**C25B 11/075** (2011.01)  
**C25B 11/077** (2011.01)  
**C25B 11/093** (2011.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2019** **PCT/JP2019/008289**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2019** **WO19172160**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2019** **E 19763900 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2022** **EP 3763849**

54 Título: **Electrodo de electrólisis y método para la fabricación del mismo**

30 Prioridad:

**07.03.2018 JP 2018040569**

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

**17.02.2023**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MITSUSHIMA, SHIGENORI;**  
**KURODA, YOSHIYUKI;**  
**NAGASHIMA, IKUO;**  
**TANIGUCHI, TATSUYA;**  
**NISHIKI, YOSHINORI;**  
**KATO, AKIHIRO;**  
**ZAENAL, AWALUDIN;**  
**TSUJII, FUMIYA y**  
**NAKAI, TAKAAKI**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 934 123 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Electrodo de electrólisis y método para la fabricación del mismo

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un electrodo para electrólisis y a un método para producir el mismo.

10 **Antecedentes de la técnica**

El hidrógeno es energía secundaria que es adecuada para el almacenamiento y el transporte y genera una pequeña carga ambiental y, por lo tanto, un sistema de energía de hidrógeno que usa hidrógeno como vector de energía ha estado atrayendo la atención. Actualmente, el hidrógeno se produce principalmente por: reformado con vapor de combustibles fósiles; y otros métodos, pero la importancia de la electrólisis alcalina del agua usando energías renovables como fuente de energía ha ido en aumento desde el punto de vista del calentamiento global y un problema de agotamiento de los combustibles fósiles.

La electrólisis del agua se clasifica ampliamente en dos. El uno es la electrólisis del agua alcalina, en el cual se usa como electrolito una solución acuosa alcalina de alta concentración. El otro es la electrólisis de agua de tipo polímero sólido, en el cual se usa como electrolito una membrana electrolítica de polímero sólido (SPE). Se dice que cuando la producción de hidrógeno a gran escala se lleva a cabo mediante electrólisis del agua, la electrólisis de agua alcalina que usa un material económico tal como un metal del grupo del hierro como el níquel es más adecuada que la electrólisis de agua de tipo polímero sólido que usa un electrodo en el cual se usa una gran cantidad de un metal noble caro.

En la solución acuosa de álcali de alta concentración, la conductividad eléctrica aumenta a medida que aumenta la temperatura, pero la corrosividad también aumenta a medida que aumenta la temperatura. Por lo tanto, el límite superior de la temperatura de funcionamiento se controla entre aproximadamente 80 y aproximadamente 90 °C. El rendimiento de la electrólisis se ha mejorado hasta de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 1,9 V (78 a 87 % en términos de eficiencia) en una densidad de corriente de 0,3 a 0,4 Acm<sup>-2</sup> debido al desarrollo de materiales constitutivos y varios materiales de tubería para un baño electrolítico, que son resistentes a altas temperaturas, solución acuosa de álcali de alta concentración y desarrollo de un separador de baja resistencia y un electrodo que tiene un área de superficie ampliada y que contiene un catalizador añadido al mismo.

Un material a base de níquel que es estable en una solución acuosa alcalina de alta concentración se ha usado como ánodo para la electrólisis de agua alcalina y se informa que un ánodo a base de níquel tiene una vida de varias décadas o más en el caso de electrólisis de agua alcalina usando una fuente de energía estable (Bibliografía No de Patentes 1 y 2). Sin embargo, cuando se usa energía renovable como fuente de energía, varias condiciones, como arranques/paradas extremadamente frecuentes y fluctuaciones de carga, se producen en muchos casos, de tal manera que el deterioro en el rendimiento del ánodo basado en níquel se ha considerado un problema (Bibliografía No de Patentes 3).

Tanto la reacción de producir un óxido de níquel como la reacción de reducción del óxido de níquel producido progresan sobre una superficie metálica. Por lo tanto, con estas reacciones se facilita el desprendimiento de un catalizador de electrodo formado en la superficie del metal. Cuando no se suministre la energía eléctrica para la electrólisis, la electrólisis se detiene y el ánodo basado en níquel se mantiene a un potencial que es más bajo que el potencial de generación de oxígeno (1,23 V frente a RHE) y es más alto que el potencial (0,00 V frente a RHE) de un cátodo de generación de hidrógeno que es un contraelectrodo. La fuerza electromotriz debida a varias especies químicas se genera en una célula y por el progreso de una reacción de la batería, el potencial del ánodo se mantiene bajo y se facilita la reacción de reducción del óxido de níquel.

Una corriente eléctrica generada por la reacción de la batería se filtra a través de una tubería que conecta las células en el caso de un baño electrolítico en el cual se combina una pluralidad de células. Los ejemplos de la contramedida para evitar tal fuga de corriente eléctrica incluyen un método para permitir que una corriente eléctrica débil fluya continuamente durante una parada. Sin embargo, permitir que una corriente eléctrica débil fluya continuamente durante una parada necesita un control especial del suministro de energía y conduce a la generación de oxígeno e hidrógeno en todo momento y, por lo tanto, tiene el problema de requerir un trabajo excesivo para la gestión de la operación. Además, es posible evitar la reacción de la batería retirando un líquido inmediatamente después de una parada para evitar intencionalmente un estado de corriente inversa; sin embargo, no puede decirse necesariamente que tal medida sea la medida adecuada cuando se opera con energía eléctrica en la cual hay una gran fluctuación en la salida, tales como las energías renovables, se supone.

En el pasado, un metal del grupo del platino, un óxido de metal del grupo del platino, una válvula de óxido de metal, un óxido del grupo de hierro, un óxido de metal del grupo de los lantánidos, o similares, se ha utilizado como un catalizador (catalizador de ánodo) para un ánodo generador de oxígeno que se usa para electrólisis de agua alcalina. Como otros catalizadores anódicos, catalizadores a base de aleaciones, tales como Ni-Co y Ni-Fe, en los

cuales se usa níquel como base; teniendo el níquel un área de superficie arandada; óxidos eléctricamente conductores (materiales cerámicos), tales como  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  basados en espinela y  $\text{LaCoO}_3$  y  $\text{LaNiO}_3$  basados en perovskita; óxidos de metales nobles; óxidos que contienen un metal del grupo de los lantánidos y un metal noble; y similares también son conocidos (Bibliografía No de Patentes 4).

Como ánodo generador de oxígeno que se usa para la electrólisis de agua alcalina de alta concentración, se conoce un ánodo que tiene una capa de óxido de níquel que contiene litio formada de antemano sobre una superficie de un sustrato de níquel (Bibliografía de patentes 1 y 2). Además, un ánodo para electrólisis de agua alcalina que tiene una capa de catalizador de óxido de níquel que contiene litio y níquel en una relación molar predeterminada, la capa de catalizador de óxido de níquel que contiene litio formada sobre una superficie de un sustrato de níquel, (Bibliografía de Patentes 3) y un ánodo para electrólisis de agua alcalina que tiene una capa de catalizador que contiene un óxido basado en níquel cobalto y un óxido de iridio o un óxido de rutenio, la capa de catalizador formada sobre una superficie de un sustrato de níquel, (Bibliografía de Patentes 4) se proponen.

## Lista de citas

### Bibliografía de Patentes

Bibliografía de Patentes 1: Patente británica abierta al público n.º 864457

Bibliografía de Patentes 2: Patente de EE.UU. N.º 2928783

Bibliografía de Patentes 3: Patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2015-86420

Bibliografía de Patentes 4: Patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2017-190476

### Bibliografía no de Patentes

Bibliografía No de Patentes 1: P. W. T. Lu, S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc., 125, 1416(1978)

Bibliografía No de Patentes 2: C. T. Bowen, Int. J. Hydrogen Energy, 9, 59(1984)

Bibliografía No de Patentes 3: MITSUSHIMA Shigenori, MATSUZAWA Koichi, "Hydrogen Energy System", 36, 11(2011)

Bibliografía No de Patentes 4: J. P. Singh, N. K. Singh, R. N. Singh, Int. J. Hydrogen Energy, 24, 433 (1999)

Botejue Nadesan, J. C., *et al.*, J. Electrochem. Soc., 132, 2957-2959(1985) desvela la evolución de oxígeno en electrodos de óxido de níquel. Fujita, S. *et al.*, Electrocatalysis (2018), 9, 162-171 desvela electrodos de  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2/\text{Ni}$  para la electrólisis de agua.

## Sumario de la invención

### Problema técnico

Sin embargo, ha habido problemas que cuando la energía eléctrica en la cual hay una gran fluctuación en la salida, tales como las energías renovables, se usa como una fuente de energía, el rendimiento se deteriora fácilmente y el uso estable durante un largo período de tiempo es difícil incluso en los ánodos de agua alcalina para electrólisis propuestos en las Bibliografías de Patentes 1 a 4.

La presente invención se ha completado en vista de tales problemas de las técnicas convencionales, y un objeto de la presente invención es proporcionar un electrodo para electrólisis en el que el rendimiento de la electrólisis sea difícil de deteriorar y la excelente actividad catalítica se mantenga estable durante un largo período de tiempo incluso cuando la energía eléctrica en la que hay una gran fluctuación en la salida, tales como las energías renovables, se usa como una fuente de energía. Además, otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir el electrodo para electrólisis.

### Solución al problema

Los presentes inventores han llevado a cabo estudios diligentes con el fin de resolver los problemas para descubrir que los problemas pueden resolverse disponiendo una capa de catalizador sobre una superficie de un sustrato eléctricamente conductor a través de una capa intermedia que contiene un óxido de níquel que contiene litio representado por una fórmula de composición predeterminada y han completado la presente invención.

La presente invención se refiere a la materia objeto de las reivindicaciones 1 a 4. Es decir, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un electrodo para electrólisis descrito a continuación.

[1] Un electrodo para electrólisis provisto de: un sustrato eléctricamente conductor al menos una superficie del cual contiene níquel o una aleación a base de níquel; una capa intermedia formada en la superficie del sustrato eléctricamente conductor y que contiene un óxido de níquel que contiene litio representado por la fórmula de composición  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  ( $0,02 \leq x \leq 0,5$ ); y una capa de catalizador formada sobre una superficie de la capa intermedia, en donde la capa intermedia tiene una densidad promedio de capa de  $5,1 \text{ g/cm}^3$  o más y  $6,67 \text{ g/cm}^3$  o

menos y el grosor de la capa intermedia es de 0,01  $\mu\text{m}$  o más y de 100  $\mu\text{m}$  o menos y en donde la capa de catalizador contiene al menos un catalizador seleccionado del grupo que consiste en un óxido de espinela de cobalto y níquel, un óxido de perovskita de cobalto de níquel lantánido, un óxido de iridio, un óxido de rutenio y un óxido de litio níquel cobalto.

Además, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para producir un electrodo para electrólisis, el método descrito a continuación.

[2] Un método para producir un electrodo para electrólisis que es un método para producir el electrodo para electrólisis de acuerdo con [1], incluyendo el método: una etapa de aplicar una solución acuosa que contiene un ion de litio y un ion de níquel sobre una superficie de un sustrato eléctricamente conductor al menos una superficie del cual contiene níquel o una aleación a base de níquel; una etapa de tratamiento térmico del sustrato eléctricamente conductor que tiene la solución acuosa aplicada sobre el mismo, formando de esta manera una capa intermedia que contiene un óxido de níquel que contiene litio representado por la fórmula de composición  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  ( $0,02 \leq x \leq 0,5$ ) en la superficie del sustrato eléctricamente conductor; y una etapa de formar una capa de catalizador sobre una superficie de la capa intermedia formada.

[3] El método para producir un electrodo para electrólisis de acuerdo con [2], en donde la solución acuosa se prepara disolviendo al menos uno de un carboxilato de níquel y un carboxilato de litio en agua.

[4] El método para producir un electrodo para electrólisis de acuerdo con [2] o [3], que comprende además una etapa de realizar un tratamiento térmico a 450 °C o más y 600 °C o menos después de formar la capa de catalizador.

### Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la presente invención, puede proporcionarse un electrodo para electrólisis en el cual el rendimiento de la electrólisis es difícil de deteriorar y la excelente actividad catalítica se mantiene estable durante un largo período de tiempo incluso cuando hay energía eléctrica en la cual hay una gran fluctuación en la salida, tales como las energías renovables, se usa como fuente de alimentación. Además, de acuerdo con la presente invención, puede proporcionarse un método para producir el electrodo para electrólisis.

### Breve descripción de los dibujos

[Figura 1] La Figura 1 es una vista en sección que ilustra esquemáticamente una realización de un electrodo para electrólisis de la presente invención.

[Figura 2] La Figura 2 es una imagen MEB de una sección transversal de un intermedio de la muestra 1.

[Figura 3] La Figura 3 es una imagen MEB de una sección transversal de un intermedio de la muestra 2.

[Figura 4] La Figura 4 es una imagen MEB de una sección transversal de un intermedio de la muestra 3.

[Figura 5] La Figura 5 es una imagen MEB de una sección transversal de un intermedio de la muestra 4.

[Figura 6] La Figura 6 es una imagen MEB de una sección transversal de un intermedio de la muestra 5.

[Figura 7] La Figura 7 es una imagen MEB de una sección transversal de un intermedio de la muestra 6.

[Figura 8] La Figura 8 es una imagen MEB de una sección transversal de un intermedio de la muestra 7.

[Figura 9] La Figura 9 es una imagen MEB de una sección transversal de un intermedio de la muestra 8.

[Figura 10] La Figura 10 es una imagen MEB de una sección transversal de un intermedio de la muestra 9.

[Figura 11] La Figura 11 es una imagen MEB de una sección transversal de un intermedio de la muestra 10.

[Figura 12] La Figura 12 es una imagen MEB de una sección transversal de un intermedio de la muestra 11.

[Figura 13] La Figura 13 es una imagen MEB de una sección transversal de un intermedio de la muestra 12.

[Figura 14] La Figura 14 es un gráfico que muestra las relaciones entre el número de veces de apagado y el voltaje de la célula.

[Figura 15] La Figura 15 es un gráfico que muestra un cambio en la densidad de corriente de cada muestra obtenida mediante una prueba de vida acelerada.

### Descripción de las realizaciones

<Electrodo para electrólisis>

La Figura 1 es una vista en sección que ilustra esquemáticamente una realización de un electrodo para electrólisis de la presente invención. Como se ilustra en la Figura 1, un electrodo 10 para electrólisis de la presente realización está provisto de: un sustrato 2 eléctricamente conductor; una capa intermedia 4 formada sobre la superficie del sustrato 2 eléctricamente conductor; y una capa 6 de catalizador formada en la superficie de la capa intermedia 4. En lo sucesivo en el presente documento, los detalles de la presente invención se describirán con referencia a los dibujos adjuntos.

(Sustrato eléctricamente conductor)

El sustrato 2 eléctricamente conductor es un conductor eléctrico para conducir electricidad para electrólisis y es un miembro que tiene una función como un vehículo para transportar la capa intermedia 4 y la capa 6 de catalizador. Al menos la superficie del sustrato 2 eléctricamente conductor (la cara donde se va a formar la capa intermedia 4) está formada con níquel o una aleación a base de níquel. Es decir, la totalidad del sustrato 2 eléctricamente conductor

puede formarse con níquel o una aleación a base de níquel, o sólo la superficie del mismo puede formarse con níquel o una aleación a base de níquel. Específicamente, el sustrato 2 eléctricamente conductor puede ser tal que se forme un revestimiento de níquel o una aleación a base de níquel por revestimiento o similar en la superficie de un material metálico, tales como hierro, acero inoxidable, aluminio o titanio.

El grosor del sustrato eléctricamente conductor es preferentemente de 0,05 a 5 mm. La forma del sustrato eléctricamente conductor es preferentemente una forma que tiene una abertura para retirar las burbujas de oxígeno, hidrógeno y similares a ser producidos. Por ejemplo, malla expandida o porosa, la malla expandida puede usarse como el sustrato eléctricamente conductor. Cuando el sustrato eléctricamente conductor tiene una forma que tiene una abertura, la relación de apertura del sustrato eléctricamente conductor es preferentemente del 10 al 95 %.

(Capa intermedia)

La capa intermedia 4 es una capa que se forma sobre la superficie del sustrato 2 eléctricamente conductor. La capa intermedia 4 suprime la corrosión o similar del sustrato 2 eléctricamente conductor y fija la capa 6 de catalizador firmemente al sustrato 2 eléctricamente conductor de manera estable. Además, la capa intermedia 4 también desempeña el papel de suministrar suavemente una corriente eléctrica a la capa 6 de catalizador. La capa intermedia 4 está formada con un óxido de níquel que contiene litio representado por la fórmula de composición  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  ( $0,02 \leq x \leq 0,5$ ). Cuando  $x$  en la fórmula de composición es menor que 0,02, la conductividad eléctrica es insuficiente. Por otro lado, cuando  $x$  excede 0,5, la resistencia física y la estabilidad química se deterioran. La capa intermedia 4 formada con el óxido de níquel que contiene litio representado por la fórmula de la composición tiene una conductividad eléctrica suficiente para la electrólisis y exhibe una excelente resistencia física y estabilidad química incluso cuando se usa durante un largo período de tiempo.

El espesor de la capa intermedia es de 0,01  $\mu\text{m}$  o más y de 100  $\mu\text{m}$  o menos, preferentemente 0,1  $\mu\text{m}$  o más y 10  $\mu\text{m}$  o menos. Cuando el espesor de la capa intermedia es inferior a 0,01  $\mu\text{m}$ , las funciones anteriormente mencionadas no se exhiben. Por otro lado, incluso si el espesor de la capa intermedia se establece de tal manera que exceda los 100  $\mu\text{m}$ , una pérdida de voltaje debida a la resistencia en la capa intermedia es grande para dificultar la exhibición de las funciones mencionadas anteriormente y hacer que el electrodo para electrólisis sea algo desventajoso en términos de costes de producción y similares en algunos casos.

La densidad promedio de capa de la capa intermedia es de 5,1  $\text{g/cm}^3$  o más y 6,67  $\text{g/cm}^3$  o menos, preferentemente 5,1  $\text{g/cm}^3$  o más y 6,0  $\text{g/cm}^3$  o menos, y en particular preferentemente 5,5  $\text{g/cm}^3$  o más y 6,0  $\text{g/cm}^3$  o menos. La capa intermedia tiene preferentemente una pequeña proporción de poros formados en ella y es densa. Específicamente, la porosidad de la capa intermedia (un valor de la relación del área de los poros (vacíos) en toda la capa intermedia) es preferentemente de 0,29 o menos, más preferentemente de 0,18 o menos. Cabe señalar que la porosidad de la capa intermedia se puede calcular realizando un análisis de imagen de una fotografía de sección transversal (imagen MEB) de una sección de la capa intermedia usando un software de procesamiento de imágenes o similar, que es un accesorio de un microscopio digital CCD comercialmente disponible (por ejemplo, nombre comercial "MSX-500Di" fabricado por MORITEX Corporation) para el procesamiento de imágenes.

La densidad media de la capa (densidad aparente  $D$ ) de la capa intermedia formada sobre la superficie del sustrato eléctricamente conductor puede medirse y calcularse de acuerdo con el siguiente procedimiento. En primer lugar, se realiza un análisis de imagen de una fotografía de sección transversal (imagen MEB) de una sección de la capa intermedia para calcular la porosidad de la capa intermedia. La densidad real del óxido de níquel que contiene litio ( $\text{LiNiO}$ ) aquí es de 6,67  $\text{g/cm}^3$ . Por lo tanto, la densidad media de la capa (densidad aparente  $D$ ) puede calcularse a partir de la siguiente ecuación (1).

$$\text{Densidad media de capa (g/cm}^3\text{)} = 6,67 \times (1 - \text{porosidad}) \cdots (1)$$

(Capa de catalizador)

La capa 6 de catalizador es una capa que se forma sobre la superficie de la capa intermedia 4 y tiene capacidad catalítica. La capa 6 de catalizador se fija sobre el sustrato 2 eléctricamente conductor con suficiente fuerza interponiendo la capa intermedia 4 entre ellos. El tipo de catalizador contenido en la capa 6 de catalizador no está particularmente limitado y puede seleccionarse y usarse un catalizador que tenga capacidad catalítica de acuerdo con el fin. Por ejemplo, cuando el electrodo 10 para electrólisis es un ánodo para electrólisis de agua alcalina, la capa 6 de catalizador puede estar constituida por un catalizador que se usa como ánodo para la electrólisis del agua alcalina. Además, cuando el electrodo 10 para electrólisis es un cátodo para electrólisis de agua alcalina, la capa 6 de catalizador puede estar constituida por un catalizador que se usa como cátodo para la electrólisis del agua alcalina.

Los ejemplos específicos del catalizador incluyen un óxido de espinela de cobalto de níquel ( $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ), un óxido de perovskita de cobalto de níquel lantánido, un óxido de iridio, un óxido de rutenio y un óxido de litio níquel cobalto. El óxido de perovskita de lantánido níquel cobalto tiene la fórmula estructural  $\text{XNi}_a\text{Co}_{1-a}\text{O}_3$  ( $X$  representa al menos un metal seleccionado de lantano, cerio, praseodimio y  $0 < a < 1$ ). La capa de catalizador se forma usando uno de estos

catalizadores, o la capa de catalizador se forma usando una pluralidad de catalizadores entre estos catalizadores. Cuando se usa una pluralidad de catalizadores, puede hacerse una capa de catalizador de una sola capa mezclando los componentes. Además, la capa de catalizador también se puede fabricar laminando capas de los respectivos componentes del catalizador. Cuando se realiza la laminación, cada capa puede estar constituida por un tipo de catalizador o puede estar constituida como una capa en la que se mezclan una pluralidad de catalizadores. Por ejemplo, la capa 6 de catalizador puede ser tal que se forma una capa compuesta por un óxido de espinela de cobalto y níquel sobre la capa intermedia 4 y después se lamina sobre ella una capa compuesta por un óxido de iridio. También, el espesor, la densidad y similares de la capa de catalizador no están particularmente limitados y pueden ajustarse apropiadamente de acuerdo con el fin previsto y similares del electrodo.

#### <Método para producir electrodos para electrólisis>

A continuación, se describirá un método para producir un electrodo para electrólisis de la presente invención. El método para producir un electrodo para electrólisis, que se describirá a continuación, es un método para producir el electrodo para electrólisis mencionado anteriormente, en el cual la capa intermedia se forma por un método de descomposición térmica. Cabe señalar que el método para formar la capa intermedia no se limita al método de descomposición térmica y, por ejemplo, también pueden adoptarse metalizado por bombardeo, recubrimiento iónico y pulverización de plasma.

El método para producir un electrodo para electrólisis de la presente invención, en el cual se usa el método de descomposición térmica, incluye: una etapa (etapa de aplicación) de aplicar una solución acuosa que contiene un ion de litio y un ion de níquel sobre una superficie de un sustrato eléctricamente conductor; una etapa (etapa de formación de capa intermedia) de tratamiento térmico del sustrato eléctricamente conductor al que se le aplica la solución acuosa, formando de esta manera una capa intermedia que contiene un óxido de níquel que contiene litio representado por la fórmula de composición  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  ( $0,02 \leq x \leq 0,5$ ) en la superficie del sustrato eléctricamente conductor; y una etapa (etapa de formación de la capa de catalizador) de formar una capa de catalizador sobre una superficie de la capa intermedia formada.

#### (Etapa de pretratamiento)

El sustrato conductor de la electricidad se somete preferentemente a un tratamiento de grabado químico por adelantado para retirar las partículas contaminantes, tales como metales y sustancias orgánicas, en la superficie del mismo antes de realizar la etapa de aplicación. El consumo del sustrato eléctricamente conductor por el tratamiento de grabado químico se establece preferentemente en aproximadamente  $30 \text{ g/m}^2$  o más y aproximadamente  $400 \text{ g/m}^2$  o menos. Además, la superficie del sustrato eléctricamente conductor se somete preferentemente a un tratamiento de rugosidad de la superficie por adelantado para mejorar la adhesividad con la capa intermedia. El tratamiento de rugosidad superficial incluye: un tratamiento de explosión para pulverizar un polvo; un tratamiento de grabado que usa un ácido que puede disolver un sustrato; pulverización de plasma; y similares.

#### (Etapa de aplicación)

En la etapa de aplicación, una solución acuosa de un precursor, conteniendo la solución acuosa un ion de litio y un ion de níquel, se aplica sobre la superficie del sustrato eléctricamente conductor. La capa intermedia está formada por el llamado método de descomposición térmica. Cuando la capa intermedia se forma por el método de descomposición térmica, primero se prepara una solución acuosa de un precursor para la capa intermedia. Como un precursor que contiene un componente de litio, puede usarse un precursor conocido tales como nitrato de litio, carbonato de litio, cloruro de litio, hidróxido de litio o un carboxilato de litio. Los ejemplos del carboxilato de litio incluyen formiato de litio y acetato de litio. Como un precursor que contiene un componente de níquel, puede usarse un precursor conocido tales como nitrato de níquel, carbonato de níquel, cloruro de níquel o un carboxilato de níquel. Los ejemplos del carboxilato de níquel incluyen formiato de níquel y acetato de níquel. Es particularmente preferible que al menos uno del carboxilato de litio y el carboxilato de níquel se use como precursor porque de ese modo se puede formar una capa intermedia densa incluso cuando la calcinación se realiza a baja temperatura como se mencionará más adelante.

Cuando una fuente de iones de litio y una fuente de iones de níquel se disuelven en agua de tal manera que la relación molar de litio a níquel caiga dentro de un intervalo de  $\text{Li}:\text{Ni} = 0,02:1,98$  a  $0,5:1,5$ , la solución acuosa del precursor puede prepararse de esta manera. Cabe señalar que la concentración de la fuente de iones de níquel, tal como un carboxilato de níquel, se establece preferentemente en  $0,1 \text{ mol/l}$  o más y  $1 \text{ mol/l}$  o menos, más preferentemente  $0,1 \text{ mol/l}$  o más y  $0,6 \text{ mol/l}$  o menos tomando la solubilidad, la estabilidad durante el almacenamiento y similares en consideración.

La solución acuosa que contiene un ion de litio y un ion de níquel se aplica sobre la superficie del sustrato eléctricamente conductor. Como un método de aplicación, puede usarse un método conocido como la aplicación con brocha, aplicación con rodillo, revestimiento por rotación o revestimiento electrostático. Posteriormente, si fuera necesario, el sustrato eléctricamente conductor que tiene la solución acuosa aplicada sobre él se seca. La temperatura de secado se ajusta preferentemente a una temperatura en que se evita la rápida evaporación de un

disolvente (por ejemplo, de aproximadamente 60 a aproximadamente 80 °C).

(Etapa de formación de capa intermedia)

- 5 En la etapa de formación de la capa intermedia, el sustrato eléctricamente conductor que tiene la solución acuosa aplicada sobre él se trata térmicamente. Por lo tanto, la capa intermedia que contiene un óxido de níquel que contiene litio representado por la fórmula de composición  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  ( $0,02 \leq x \leq 0,5$ ) puede formarse en la superficie del sustrato eléctricamente conductor.
- 10 La temperatura del tratamiento térmico puede ajustarse apropiadamente. La temperatura del tratamiento térmico se establece preferentemente en 450 °C o más y 600 °C o menos, más preferentemente 450 °C o más y 550 °C o menos teniendo en cuenta la temperatura de descomposición del precursor y los costes de producción. Por ejemplo, la temperatura de descomposición del nitrato de litio es de aproximadamente 430 °C y la temperatura de descomposición del acetato de níquel es de aproximadamente 373 °C. Cuando la temperatura del tratamiento
- 15 térmico se establece en 450 °C o más, cada componente puede de esta manera descomponerse más seguramente. Cuando la temperatura del tratamiento térmico se establece de tal manera que exceda los 600 °C, la oxidación del sustrato eléctricamente conductor progresa fácilmente, lo que aumenta la resistencia del electrodo, de tal manera que en algunos casos se produce un aumento de la pérdida de tensión. El tiempo de tratamiento térmico puede establecerse de manera apropiada tomando la velocidad de reacción, la productividad, la resistencia a la oxidación
- 20 en la superficie de la capa de catalizador, y similares, en consideración.

Cuando se establece adecuadamente el número de veces de aplicación de la solución acuosa en la etapa de aplicación mencionada anteriormente, de esta manera puede controlarse el espesor de la capa intermedia a formar. Cabe señalar que después de la aplicación de la solución acuosa y el secado se repiten para cada capa para formar

25 la capa superior, el conjunto puede tratarse térmicamente, o después de la aplicación de la solución acuosa y el tratamiento térmico (pretratamiento) se repiten para cada capa para formar la capa superior, el conjunto puede tratarse térmicamente. La temperatura durante el pretratamiento y la temperatura durante el tratamiento térmico del conjunto pueden ser iguales o diferentes. Además, el tiempo para el pretratamiento se hace preferentemente más corto que el tiempo para el tratamiento térmico del conjunto.

30 Cuando el sustrato eléctricamente conductor que tiene la solución acuosa aplicada sobre él se trata térmicamente, se forma la capa intermedia que contiene un óxido de níquel que contiene litio. La capa intermedia puede formarse realizando el tratamiento térmico a una temperatura relativamente baja y, por lo tanto, puede suprimirse la reacción entre el níquel contenido en el sustrato eléctricamente conductor y los componentes para formar la capa intermedia.

35 Es decir, la relación molar de litio a níquel en el óxido de níquel que contiene litio que constituye la capa intermedia es sustancialmente la misma que la relación molar de litio a níquel en la solución acuosa.

(Etapa de formación de la capa de catalizador)

- 40 En la etapa de formación de la capa de catalizador, la capa de catalizador se forma sobre la superficie de la capa intermedia formada en la etapa de formación de capa intermedia mencionado anteriormente. Como un método para formar la capa de catalizador, una técnica convencionalmente conocida se selecciona apropiadamente de acuerdo con el tipo de catalizador que constituye la capa de catalizador y el método para formar la capa de catalizador no está particularmente limitado. Por ejemplo, la capa de catalizador también se puede formar mediante un método tal
- 45 como pulverización catódica o metalización por arco iónico además de un método de descomposición térmica que es similar al método para formar la capa intermedia. Como se ha mencionado anteriormente, cuando la capa de catalizador se forma usando una pluralidad de catalizadores, puede formarse una capa de catalizador de una sola capa mezclando los componentes respectivos. Por ejemplo, en el caso de que se use un método de descomposición térmica cuando se forme una capa de catalizador mixto, se prepara una solución de recubrimiento en la que se mezclan todos los precursores de los respectivos catalizadores, y esta solución de recubrimiento se aplica sobre la
- 50 capa intermedia para realizar un tratamiento térmico. Además, la capa de catalizador también puede formarse preparando soluciones de revestimiento, cada una de las cuales contiene un precursor para un catalizador que constituye cada capa y aplicando estas soluciones de revestimiento superpuestas.

55 (Etapa de tratamiento térmico)

El método para producir un electrodo para electrólisis de la presente invención preferentemente incluye además una etapa de realizar un tratamiento térmico a 450 °C o más y 600 °C o menos después de formar la capa de catalizador. Cuando el tratamiento térmico se realiza después de formar la capa de catalizador, se espera, por lo

60 tanto, obtener un efecto tal que se suprima adicionalmente el deterioro en el rendimiento de la electrólisis. La temperatura del tratamiento térmico puede ajustarse apropiadamente. La temperatura del tratamiento térmico se establece preferentemente en 450 °C o más y 600 °C o menos, más preferentemente 450 °C o más y 550 °C o menos tomando la temperatura de descomposición del precursor, los costes de producción y similares en consideración.

65 <Célula de electrólisis>

El electrodo para electrólisis de la presente invención puede usarse, por ejemplo, no solo como un ánodo para electrólisis sino también como un cátodo para electrólisis. Además, el electrodo para electrólisis de la presente invención también puede usarse como cátodo para electrólisis de agua alcalina además de ánodo para electrólisis de agua alcalina. Es decir, cuando se usa el electrodo para electrólisis de la presente invención, puede constituirse una célula de electrólisis, tal como una célula de electrólisis de agua alcalina. En lo sucesivo en el presente documento, se describirán los materiales constituyentes distintos de un ánodo en el caso de que se constituya una célula de electrólisis de agua alcalina usando el electrodo para electrólisis de la presente invención como ánodo para electrólisis de agua alcalina.

Como un cátodo, se seleccionan y se usan preferentemente un sustrato que está hecho de un material que es soportable a la electrólisis del agua alcalina y un catalizador que proporciona una pequeña sobretensión de cátodo. Como un sustrato del cátodo, puede usarse un sustrato de níquel o un sustrato de níquel sobre el que se forma un cátodo activo mediante recubrimiento. Los ejemplos de la forma del sustrato del cátodo incluyen malla expandida y malla expandida porosa además de una forma similar a una lámina.

El material del cátodo incluye níquel poroso que tiene una gran superficie, materiales basados en Ni-Mo y similares.

Además de esto, el material del cátodo también incluye: materiales a base de níquel Raney, tales como Ni-Al, Ni-Zn y Ni-Co-Zn; materiales a base de sulfuro, tales como Ni-S; materiales basados en aleaciones que absorben hidrógeno, tales como  $Ti_2Ni$ ; y similares. Como el catalizador, es preferible un catalizador que tiene características de que el sobrevoltaje de hidrógeno es bajo, la estabilidad contra cortocircuito es alta, la resistencia al envenenamiento es alta, et. Como otros catalizadores, metales tales como platino, paladio, rutenio, iridio y óxidos de los mismos son preferibles.

Como un separador para electrólisis, puede usarse amianto, un tejido no tejido, una membrana de intercambio iónico, una membrana de polímero poroso, una membrana compuesta por una sustancia inorgánica y un polímero orgánico, o similares. Específicamente, puede usarse un separador permeable a los iones obtenido al permitir que un tejido de fibra orgánica exista internamente en una mezcla de un hidrófilo, material inorgánico, tal como un compuesto de fosfato de calcio o fluoruro de calcio, y un material aglutinante orgánico, tales como polisulfona, polipropileno o fluoruro de polivinilideno. Además, puede usarse un separador permeable a los iones obtenido al permitir que un tejido de fibra orgánica para existir internamente en una mezcla formadora de película de una sustancia granular, inorgánica, hidrófila, tales como un óxido o hidróxido de antimonio o circonio, y un aglutinante orgánico, como un polímero de fluorocarbono, polisulfónos, polipropileno, cloruro de polivinilo o butiral de polivinilo.

El uso de la célula de electrólisis de agua alcalina que incluye el electrodo para electrólisis de la presente invención como componente permite la electrólisis de una solución acuosa alcalina de alta concentración. Como la solución acuosa alcalina para usarse como una solución electrolítica, una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino, tal como hidróxido potásico (KOH) o hidróxido sódico (NaOH). La concentración de la solución acuosa alcalina es preferentemente del 1,5 % en masa o más y del 40 % en masa o menos. Además, la concentración de la solución acuosa alcalina es preferentemente del 15 % en masa o más y del 40 % en masa o menos porque la conductividad eléctrica es grande, para que el consumo de energía eléctrica pueda suprimirse. Además, la concentración de la solución acuosa alcalina es preferentemente del 20 % en masa o más y del 30 % en masa o menos teniendo costes, corrosividad, viscosidad, operabilidad y similares en consideración.

## Ejemplos

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describirá específicamente basándose en los Ejemplos, pero la presente invención no se limita a estos Ejemplos. Cabe señalar que las "partes" y "%" en los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos son cada uno sobre una base en masa, a menos que se indique otra cosa.

### <Formación de Capa Intermedia (Producción de Intermedio)>

#### (Muestra 1)

Nitrato de litio (pureza del 99 %) y acetato de níquel tetrahidrato ( $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ , pureza del 98,0 %) se disolvieron en agua pura para obtener una solución acuosa con una relación molar de litio (Li) a níquel (Ni) de Li:Ni = 0,1:1,9. La concentración de acetato de níquel en la solución acuosa se fijó en 0,56 mol/l.

Como un sustrato de ánodo, se preparó una malla expandida (10 cm x 10 cm, LW x 3,7 SW x 0,9 ST x 0,8 T) hecha de níquel. Esta malla expandida se sumergió en ácido clorhídrico al 17,5 % en masa para someterla a un tratamiento de grabado químico cerca del punto de ebullición durante 6 minutos. La solución acuosa se aplicó, con un cepillo, en la superficie del sustrato del ánodo después del tratamiento de grabado químico, y la solución acuosa aplicada se secó a 60 °C durante 10 minutos. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico en atmósfera de aire a 500 °C durante 15 minutos. Los tratamientos desde la aplicación de la solución acuosa hasta el tratamiento térmico se repitieron 20 veces para obtener un intermedio (muestra 1) que tiene una capa intermedia (composición:  $Li_{0,1}Ni_{1,9}O_2$ )

formada en la superficie del sustrato del ánodo. La capa intermedia formada en el producto intermedio resultante tenía un espesor de 3,8  $\mu\text{m}$  y una densidad media de capa de 5,6  $\text{g/cm}^3$ . La Figura 2 muestra una imagen MEB de una sección transversal del intermedio de la muestra 1.

##### 5 <Muestras 2 a 12>

Cada uno de los intermedios de las muestras 2 a 12 se obtuvo formando una capa intermedia de la misma manera que en la muestra 1 mencionada anteriormente, excluyendo cada condición que se muestra en la Tabla 1. La Tabla 2 muestra las propiedades de la capa intermedia (óxido) en cada intermedio resultante. Además, las Figuras 3 a 13 muestran cada una una imagen MEB de una sección transversal de cada producto intermedio resultante. La densidad promedio de capa de cada capa intermedia se calculó a partir de la ecuación (1) usando la porosidad de la capa intermedia, la porosidad calculada realizando un análisis de imagen de una fotografía de sección transversal (imagen MEB) de una sección de la capa intermedia. Cabe señalar que la porosidad de cada capa intermedia se calculó como un valor de "porosidad = área de poros/área total" a partir del número de píxeles en una imagen MEB binarizada usando software de procesamiento de imágenes (software de procesamiento de imágenes que es un accesorio de nombre comercial "MSX-500Di" fabricado por MORITEX Corporation).

Tabla 1

|            | Solución acuosa                        |                                        |                                   |                                                                | Tratamiento térmico |              |                                                               |
|------------|----------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------|--------------|---------------------------------------------------------------|
|            | Materia prima para el componente de Ni | Materia prima para el componente de Li | Relación molar de Li a Ni (Li:Ni) | Concentración de acetato de níquel (nitrato de níquel) (mol/l) | Temperatura (°C)    | Tiempo (min) | Número de veces de aplicación repetida al tratamiento térmico |
| Muestra 1  | Acetato de níquel tetrahidrato         | Nitrato de litio                       | 0,1:1,9                           | 0,56                                                           | 500                 | 15           | 20                                                            |
| Muestra 2  |                                        |                                        |                                   |                                                                | 600                 |              |                                                               |
| Muestra 3  |                                        |                                        | 0,3:1,7                           |                                                                | 500                 |              |                                                               |
| Muestra 4  |                                        |                                        |                                   |                                                                | 600                 |              |                                                               |
| Muestra 5  |                                        |                                        | 0,5:1,5                           |                                                                | 500                 |              |                                                               |
| Muestra 6  |                                        |                                        |                                   |                                                                | 600                 |              |                                                               |
| Muestra 7  | Nitrato de níquel hexahidrato          | Nitrato de litio                       | 0,1:1,9                           | 2                                                              | 500                 | 8            |                                                               |
| Muestra 8  |                                        |                                        |                                   |                                                                | 600                 |              |                                                               |
| Muestra 9  |                                        |                                        | 0,3:1,7                           |                                                                | 500                 |              |                                                               |
| Muestra 10 |                                        |                                        |                                   |                                                                | 600                 |              |                                                               |
| Muestra 11 |                                        |                                        | 0,5:1,5                           |                                                                | 500                 |              |                                                               |
| Muestra 12 |                                        |                                        |                                   |                                                                | 600                 |              |                                                               |

Tabla 2

|            | Capa intermedia (óxido)                    |                           |                                               | Imagen MEB |
|------------|--------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------|------------|
|            | Composición                                | Espesor ( $\mu\text{m}$ ) | Densidad promedio de capa ( $\text{g/cm}^3$ ) |            |
| Muestra 1  | $\text{Li}_{0,1}\text{Ni}_{1,9}\text{O}_2$ | 3,8                       | 5,6                                           | Figura 2   |
| Muestra 2  |                                            | 6,5                       | 5,5                                           | Figura 3   |
| Muestra 3  | $\text{Li}_{0,3}\text{Ni}_{1,7}\text{O}_2$ | 6,7                       | 5,8                                           | Figura 4   |
| Muestra 4  |                                            | 6,5                       | 5,8                                           | Figura 5   |
| Muestra 5  | $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{1,5}\text{O}_2$ | 8,3                       | 5,9                                           | Figura 6   |
| Muestra 6  |                                            | 5,1                       | 5,8                                           | Figura 7   |
| Muestra 7  | $\text{Li}_{0,1}\text{Ni}_{1,9}\text{O}_2$ | 5,1                       | 5,0                                           | Figura 8   |
| Muestra 8  |                                            | 7,7                       | 3,6                                           | Figura 9   |
| Muestra 9  | $\text{Li}_{0,3}\text{Ni}_{1,7}\text{O}_2$ | 5,0                       | -                                             | Figura 10  |
| Muestra 10 |                                            | 5,1                       | -                                             | Figura 11  |
| Muestra 11 | $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{1,5}\text{O}_2$ | 5,1                       | -                                             | Figura 12  |
| Muestra 12 |                                            | 6,1                       | -                                             | Figura 13  |

Como se muestra en la Tabla 2 y las Figuras 2 a 13, se encuentra que cuando la sal de acetato (sal de ácido carboxílico) se usa como precursor como en las muestras 1 a 6, por lo tanto, puede formarse una capa intermedia que tiene un número pequeño de poros y es más densa incluso en los casos en los que se cambiaron la composición (proporción molar de Li a Ni) y la temperatura del tratamiento térmico. Además, en las muestras 7 a 12, la porosidad de la capa intermedia es grande, que puede aumentar el área superficial de la capa intermedia. Por lo tanto, cuando se proporciona una capa de catalizador en estas capas intermedias, puede obtenerse un efecto de permitir la ampliación del área efectiva de la capa de catalizador.

#### <Producción de Ánodo para Electrólisis de Agua Alcalina>

##### (Ejemplos 1)

Nitrato de litio y acetato de níquel tetrahidrato se disolvieron en agua pura para obtener una solución acuosa con una relación molar de litio (Li) a níquel (Ni) de Li:Ni = 0,5:1,5. La concentración de acetato de níquel en la solución acuosa se fijó en 0,56 mol/l.

Como un sustrato de ánodo, se preparó una malla expandida (10 cm x 10 cm, LW x 3,7 SW x 0,9 ST x 0,8 T) hecha de níquel. Esta malla expandida se sometió a un tratamiento de explosión (0,3 MPa) con una partícula de alúmina de malla 60 y después se sumergió en ácido clorhídrico al 20 % en masa para someterse a un tratamiento de ataque químico cerca del punto de ebullición durante 6 minutos. La solución acuosa se aplicó, con un cepillo, en la superficie del sustrato del ánodo después del tratamiento de grabado químico, y la solución acuosa aplicada se secó a 80 °C durante 15 minutos. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico en atmósfera de aire a 600 °C durante 15 minutos. Los tratamientos desde la aplicación de la solución acuosa hasta el tratamiento térmico se repitieron 20 veces para obtener un intermedio que tiene una capa intermedia (composición:  $\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{1,5}\text{O}_2$ ) formada en la superficie del sustrato del ánodo. La capa intermedia formada en el producto intermedio resultante tenía un espesor de 5,1 a 8,3  $\mu\text{m}$  y una densidad media de capa de 5,8 a 5,9  $\text{g/cm}^3$ .

Se disolvieron nitrato de níquel y nitrato de cobalto en agua pura para obtener una solución de recubrimiento con una relación molar de níquel (Ni): cobalto (Co) de Ni:Co = 33,3:66,7. Después de aplicar la solución de recubrimiento resultante sobre la superficie de la capa intermedia en el intermedio de tal manera que la cantidad de metales por aplicación fue de 1  $\text{g/m}^2$ , la solución de recubrimiento aplicada se secó a temperatura ambiente durante 10 minutos y luego a 60 °C durante 10 minutos. Posteriormente, se realizó la descomposición térmica de realizar un tratamiento térmico en un horno eléctrico del tipo circulación de aire a 350 °C durante 15 minutos. Los tratamientos desde la aplicación de la solución de recubrimiento hasta la descomposición térmica se repitieron 4 veces para obtener un ánodo para electrólisis de agua alcalina (n=1 y 2) con capa de catalizador (composición:  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ) formado en la superficie de la capa intermedia. La cantidad de metales en la capa de catalizador formada fue de 4  $\text{g/m}^2$ .

##### (Ejemplo 2)

Se aplicó una solución de hexaammineiridio sobre la superficie de la capa de catalizador del ánodo para electrólisis de agua alcalina obtenido en el Ejemplo 1 de tal forma que la cantidad de metal (Ir) por aplicación fue de 1  $\text{g/m}^2$ . En lo sucesivo, se realizó la descomposición térmica de realizar un tratamiento térmico en un horno eléctrico del tipo circulación de aire a 350 °C durante 15 minutos. Los tratamientos de aplicación de la solución de hexaammineiridio a la descomposición térmica se repitieron 4 veces para obtener un ánodo para electrólisis de agua alcalina que tiene capas de catalizador con una estructura de laminación que tiene la primera capa de catalizador (composición:  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ) y la segunda capa de catalizador (composición:  $\text{IrO}_2$ ) se formó cada una en el orden mencionado sobre la superficie de la capa intermedia. La cantidad de metal en la segunda capa de catalizador formada fue de 4  $\text{g/m}^2$ .

## (Ejemplo 3)

Se aplicó una solución de complejo de hidroxiacetocloruro de iridio (en adelante, denominado "IrHAC") sobre la superficie de la capa de catalizador del ánodo para electrólisis de agua alcalina obtenido en el Ejemplo 1 de tal forma que la cantidad del metal (Ir) por aplicación fue  $1,25 \text{ g/m}^2$ . En lo sucesivo, se realizó la descomposición térmica de realizar un tratamiento térmico en un horno eléctrico del tipo circulación de aire a  $350^\circ\text{C}$  durante 15 minutos. Los tratamientos de aplicación de la solución de IrHAC a la descomposición térmica se repitieron 4 veces para proporcionar capas de catalizador con una estructura de laminación que tenía la primera capa de catalizador (composición:  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ) y la segunda capa de catalizador (composición:  $\text{IrO}_2$ ) se formó cada una en el orden mencionado sobre la superficie de la capa intermedia. La cantidad de metal en la segunda capa de catalizador formada fue de  $5 \text{ g/m}^2$ . En lo sucesivo, se realizó un tratamiento térmico en un horno eléctrico del tipo circulación de aire a  $540^\circ\text{C}$  durante 60 minutos para obtener un ánodo para la electrólisis de agua alcalina.

## (Ejemplo Comparativo 1)

Se disolvieron nitrato de níquel y nitrato de cobalto en agua pura para obtener una solución de recubrimiento con una relación molar de níquel (Ni): cobalto (Co) de Ni:Co = 33,3:66,7. Después de aplicar la solución de recubrimiento resultante sobre la superficie del sustrato del ánodo después del tratamiento de grabado químico, el sustrato del ánodo preparado en el Ejemplo 1, de tal forma que la cantidad de los metales por aplicación fue de  $1 \text{ g/m}^2$ , la solución de recubrimiento aplicada se secó a temperatura ambiente durante 10 minutos y luego a  $60^\circ\text{C}$  durante 10 minutos. Posteriormente, se realizó la descomposición térmica de realizar un tratamiento térmico en un horno eléctrico del tipo circulación de aire a  $350^\circ\text{C}$  durante 15 minutos. Los tratamientos desde la aplicación de la solución de recubrimiento hasta la descomposición térmica se repitieron 4 veces para obtener un ánodo para electrólisis de agua alcalina con capa de catalizador (composición:  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ) formado directamente sobre la superficie del sustrato del ánodo. La cantidad de metales en la capa de catalizador formada fue de  $4 \text{ g/m}^2$ .

## &lt;Evaluación&gt;

## (Prueba de apagado)

Se preparó una célula de electrólisis de tamaño pequeño del tipo de espacio cero usando cada ánodo producido para la electrólisis de agua alcalina como ánodo y usando un separador y un cátodo. El área del electrodo se fijó en  $19 \text{ cm}^2$ . Se usó una solución acuosa de KOH al 25 % en masa como solución electrolítica y la solución electrolítica se calentó a  $80^\circ\text{C}$  para realizar la electrólisis con una densidad de corriente de  $4 \text{ kA/m}^2$  (Ejemplo Comparativo 1),  $6 \text{ kA/m}^2$  (Ejemplo 1),  $10 \text{ kA/m}^2$  (Ejemplo 2) y  $10 \text{ kA/m}^2$  (Ejemplo 3) durante 6 horas. Posteriormente, el ánodo y el cátodo se hicieron en un estado de cortocircuito ( $0 \text{ kA/m}^2$ ) y se bajó la temperatura para detener la electrólisis durante 15 horas. Se realizaron pruebas de parada en las que se contó la operación desde la electrólisis hasta la parada como un ciclo. En la Figura 14 se muestra un gráfico que muestra las relaciones entre el número de veces de apagado y el voltaje de la célula.

Como se muestra en la Figura 14, se encuentra que el voltaje de la célula después de detener la electrólisis por primera vez se redujo algo para estabilizarse en un cierto voltaje en cualquiera de las células de electrólisis en las que los ánodos de agua alcalina para la electrólisis del ejemplo 1 ( $n=1$ ,  $n=2$ ), el Ejemplo 2 y el Ejemplo 3 se usaron. Además, las células de electrólisis se desmontaron después de las pruebas para observar los separadores, pero no se produjo un precipitado o similar. En cambio, se descubrió que el voltaje de la célula aumentó gradualmente con el aumento en el número de paradas en la célula de electrólisis en la que se usó el ánodo para electrólisis de agua alcalina del Ejemplo Comparativo 1. Además, la célula de electrólisis fue desarmada después de las pruebas para observar el separador, y se encontró que precipitados derivados del catalizador y el sustrato del ánodo se adhirieron.

## (Prueba de vida acelerada)

Se realizó una prueba de vida acelerada usando los ánodos de agua alcalina para electrólisis del Ejemplo 1 ( $n=1$ ) y el Ejemplo Comparativo 1 y una lámina de níquel (Ejemplo Comparativo 2; área de  $1,0 \text{ cm}^2$ , sin capa intermedia y capa de catalizador) cada uno como una muestra de prueba de acuerdo con el siguiente procedimiento. Cada muestra de prueba antes de la prueba de vida acelerada se sometió primero a SSV (voltametría de barrido lento) en las condiciones que se muestran a continuación. A partir del resultado de SSV se calculó el voltaje y la densidad de corriente de cada muestra en el momento de generar oxígeno.

Solución electrolítica; solución acuosa de KOH al 25 % en masa, temperatura  $30^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$

Intervalo potencial:  $0,5$  a  $1,8 \text{ V}$

Velocidad de escaneo:  $5 \text{ mV/s}$

Electrodo contador: Bobina de Ni

Electrodo de referencia: Electrodo de hidrógeno reversible (RHE)

Atmósfera de medición: Atmósfera de nitrógeno

Número de ciclo: 5 ciclos

Posteriormente, CV (voltametría cíclica) se realizó en la misma solución electrolítica en las condiciones que se describen a continuación. Además, SSV se realizó en las condiciones descritas anteriormente después de completar cada ciclo. En la Figura 15 se muestra un gráfico que muestra un cambio en la densidad de corriente de cada muestra por la prueba de vida acelerada. La Figura 15 muestra las densidades de corriente a un voltaje de 1,6 V.

5

Intervalo potencial: 0,5 a 1,8 V

Velocidad de escaneo: 1 V/s

Número de ciclo: 0, 1.000, 3.000, 5.000, 10.000, 15.000, 20.000 ciclos

10 Como se muestra en la Figura 15, es claro que la diferencia entre la actividad inicial y la actividad después del progreso del número de ciclos es menor y la actividad es menos propensa a deteriorarse incluso por el progreso de los ciclos en el ánodo para la electrólisis de agua alcalina del Ejemplo 1 como en comparación con los del ánodo para electrólisis de agua alcalina del Ejemplo Comparativo 1 y en la lámina de níquel del Ejemplo Comparativo 2.

## 15 **Aplicabilidad industrial**

El electrodo para electrólisis de la presente invención es adecuado como, por ejemplo, un ánodo para electrólisis de agua alcalina que constituye instalaciones de electrólisis y similares que usan energía eléctrica en las que hay una gran fluctuación en la producción, tales como las energías renovables, como fuente de energía.

20

## **Lista de símbolos de referencia**

2: Sustrato eléctricamente conductor

4: Capa intermedia

25

6: Capa de catalizador

10: Electrodo para electrólisis

## REIVINDICACIONES

1. Un electrodo para electrólisis que comprende:

- 5 un sustrato eléctricamente conductor al menos una superficie del cual comprende níquel o una aleación a base de níquel;  
una capa intermedia formada en la superficie del sustrato eléctricamente conductor y que comprende un óxido de níquel que contiene litio representado por la fórmula de composición  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  con  $0,02 \leq x \leq 0,5$ ; y  
una capa de catalizador formada sobre una superficie de la capa intermedia,

10 en donde la capa intermedia tiene una densidad promedio de capa de  $5,1 \text{ g/cm}^3$  o más y  $6,67 \text{ g/cm}^3$  o menos y el grosor de la capa intermedia es de  $0,01 \mu\text{m}$  o más y de  $100 \mu\text{m}$  o menos y en donde la capa de catalizador comprende al menos un catalizador seleccionado del grupo que consiste en un óxido de espinela de cobalto y níquel, un óxido de perovskita de cobalto de níquel lantánido, un óxido de iridio, un óxido de rutenio y un óxido de litio níquel cobalto.

2. Un método para producir un electrodo para electrólisis que es un método para producir el electrodo para electrólisis de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo el método:

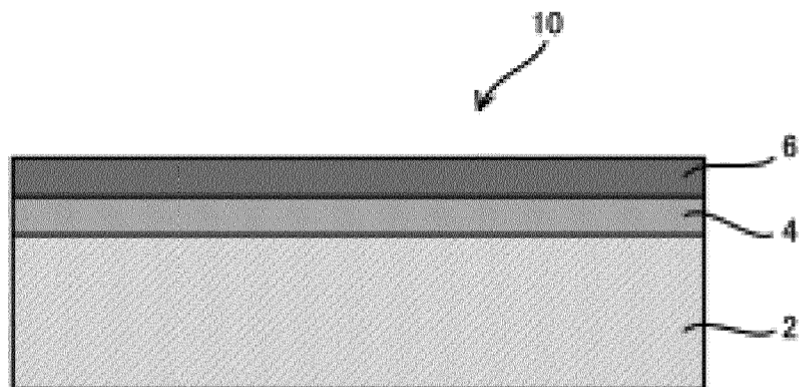
- 20 una etapa de aplicar una solución acuosa que comprende un ion de litio y un ion de níquel sobre una superficie de un sustrato eléctricamente conductor al menos una superficie del cual comprende níquel o una aleación a base de níquel;  
una etapa de tratamiento térmico del sustrato eléctricamente conductor que tiene la solución acuosa aplicada sobre el mismo, formando de esta manera una capa intermedia que comprende un óxido de níquel que contiene litio representado por la fórmula de composición  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  con  $0,02 \leq x \leq 0,5$  en la superficie del sustrato eléctricamente conductor; y  
25 una etapa de formar una capa de catalizador sobre una superficie de la capa intermedia formada.

3. El método para producir un electrodo para electrólisis de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la solución acuosa se prepara disolviendo al menos uno de un carboxilato de níquel y un carboxilato de litio en agua.

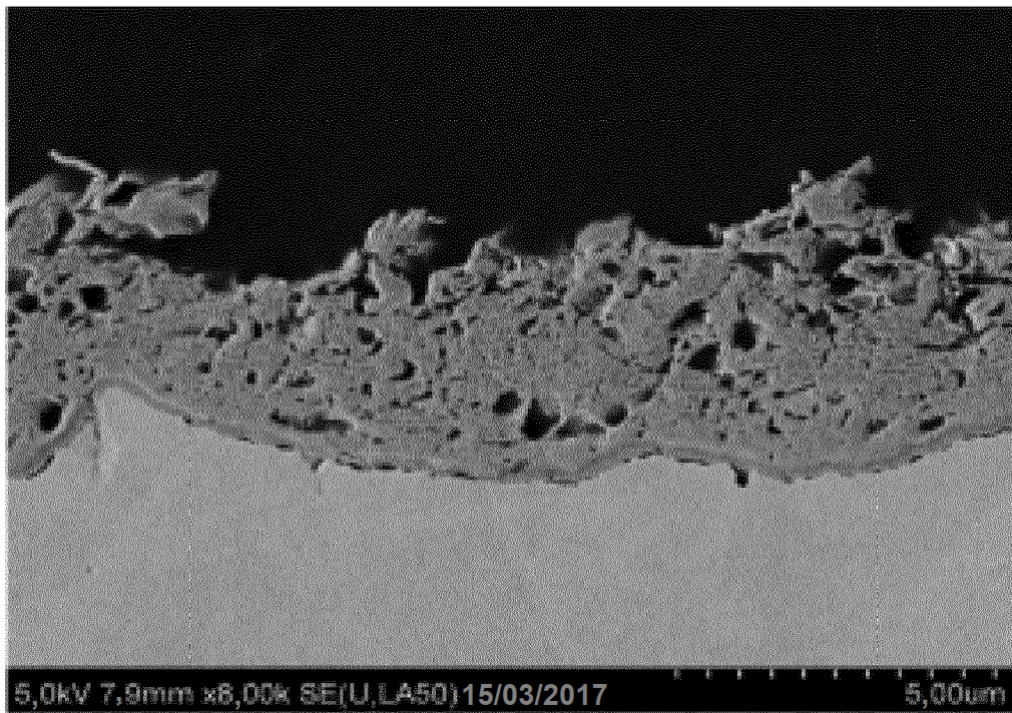
4. El método para producir un electrodo para electrólisis de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, que comprende además una etapa de realizar un tratamiento térmico a  $450^\circ\text{C}$  o más y  $600^\circ\text{C}$  o menos después de formar la capa de catalizador.

35

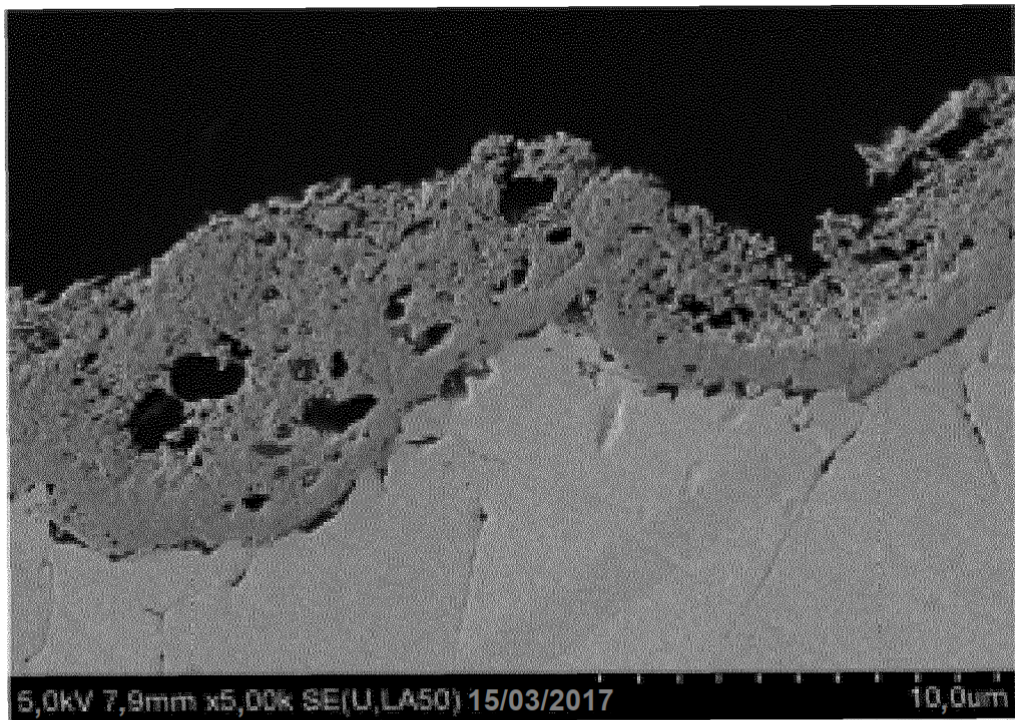
[Figura 1]



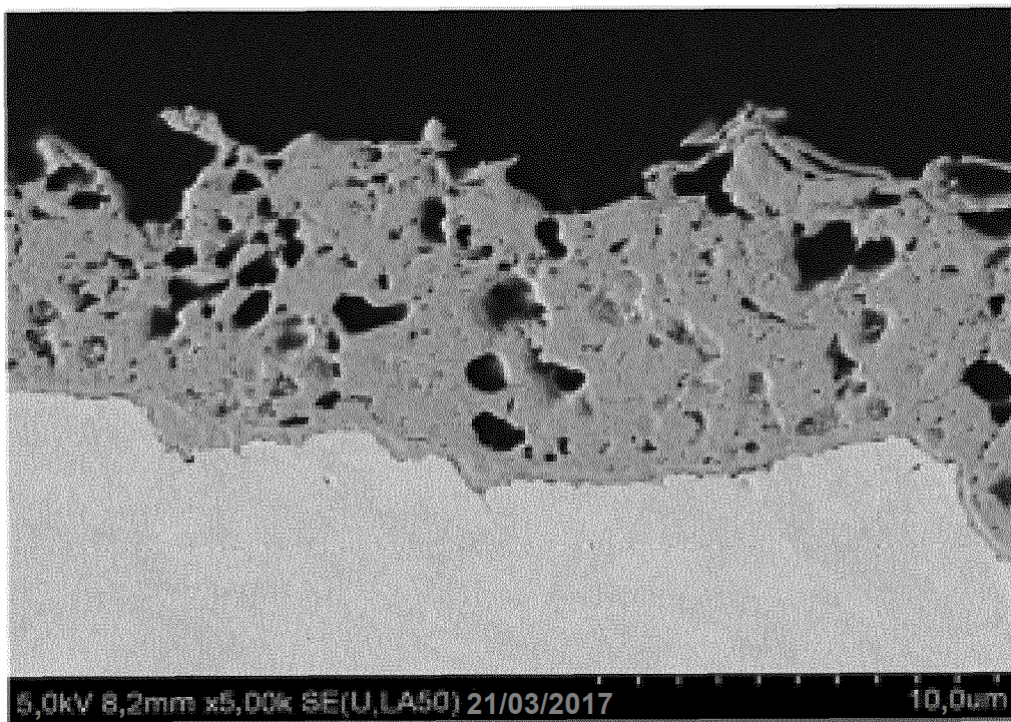
[Figura 2]



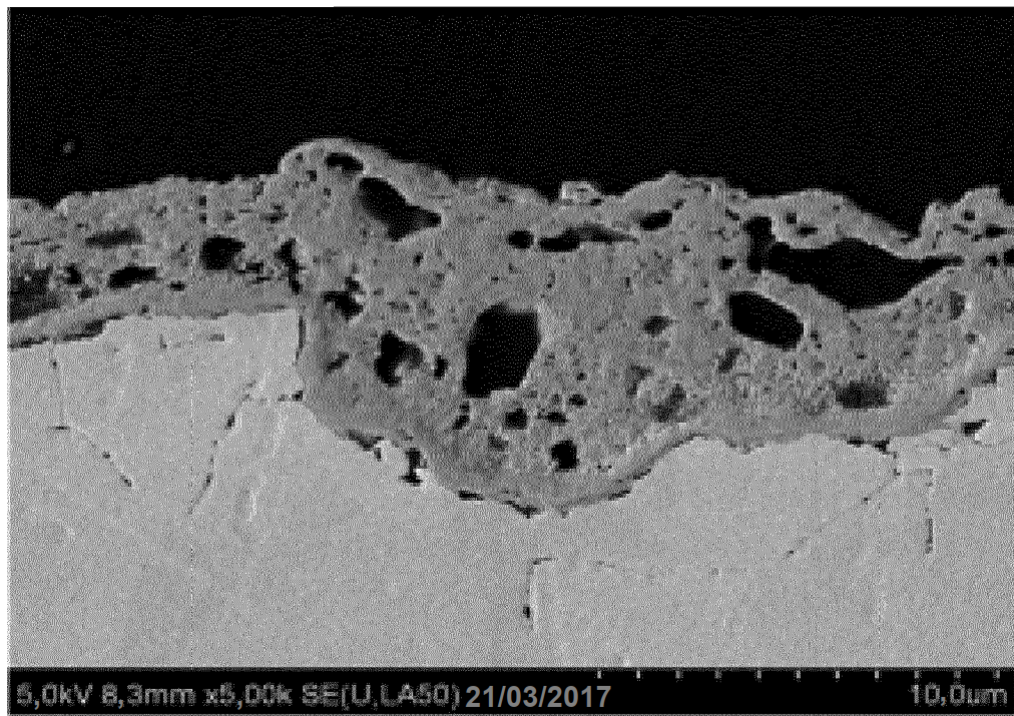
[Figura 3]



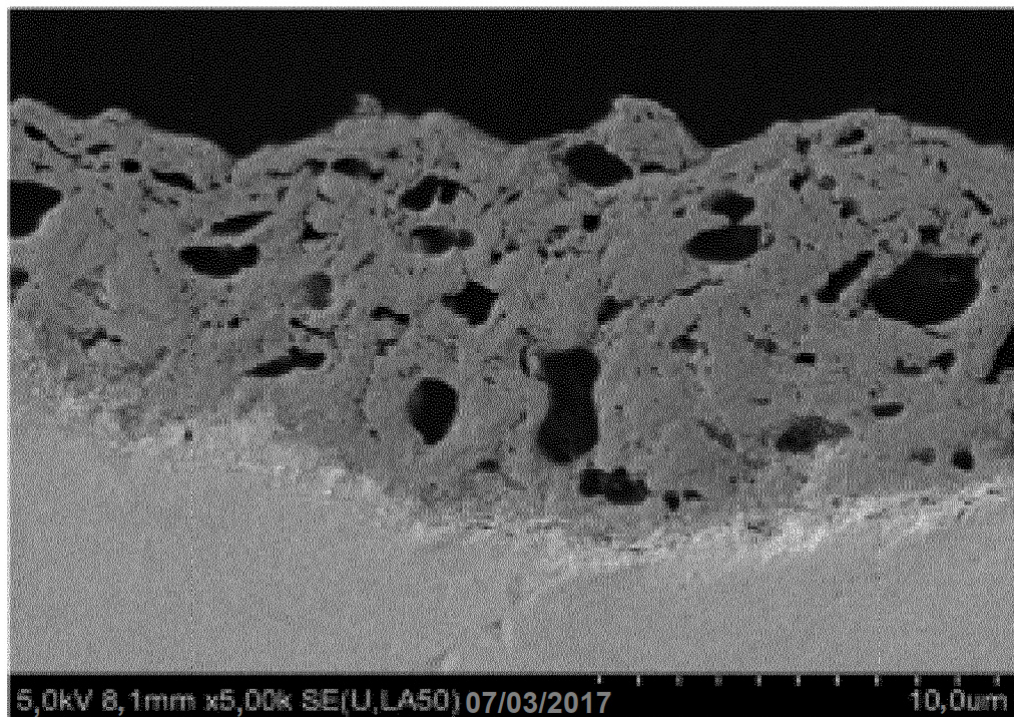
[Figura 4]



[Figura 5]



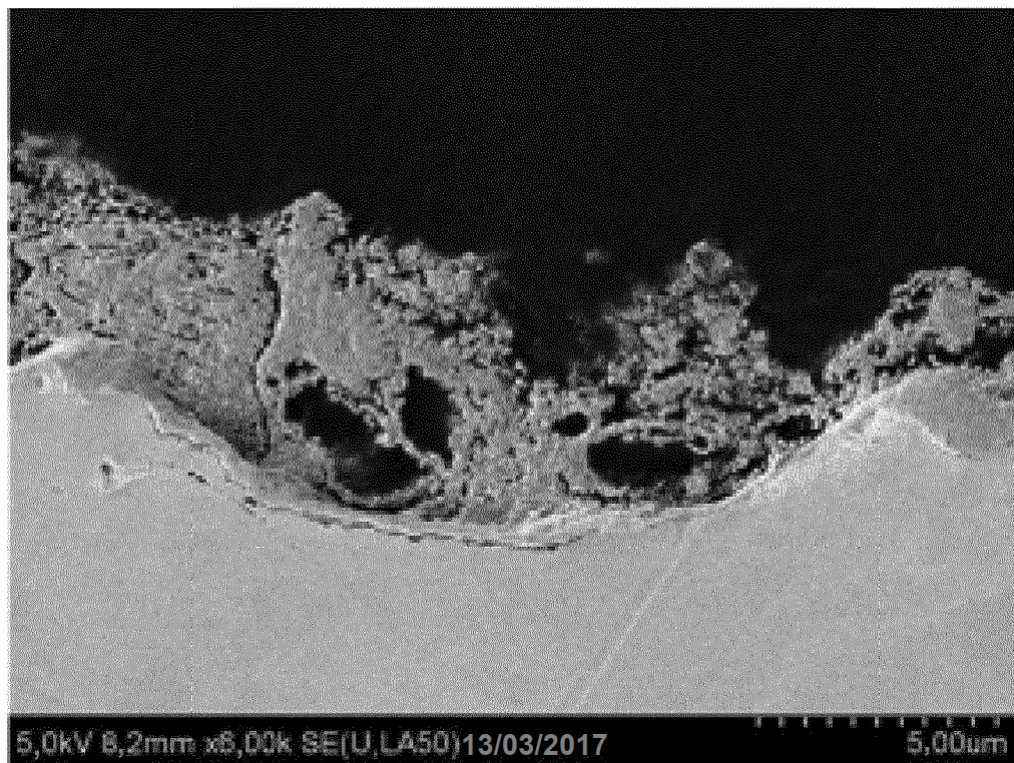
[Figura 6]



[Figura 7]



[Figura 8]



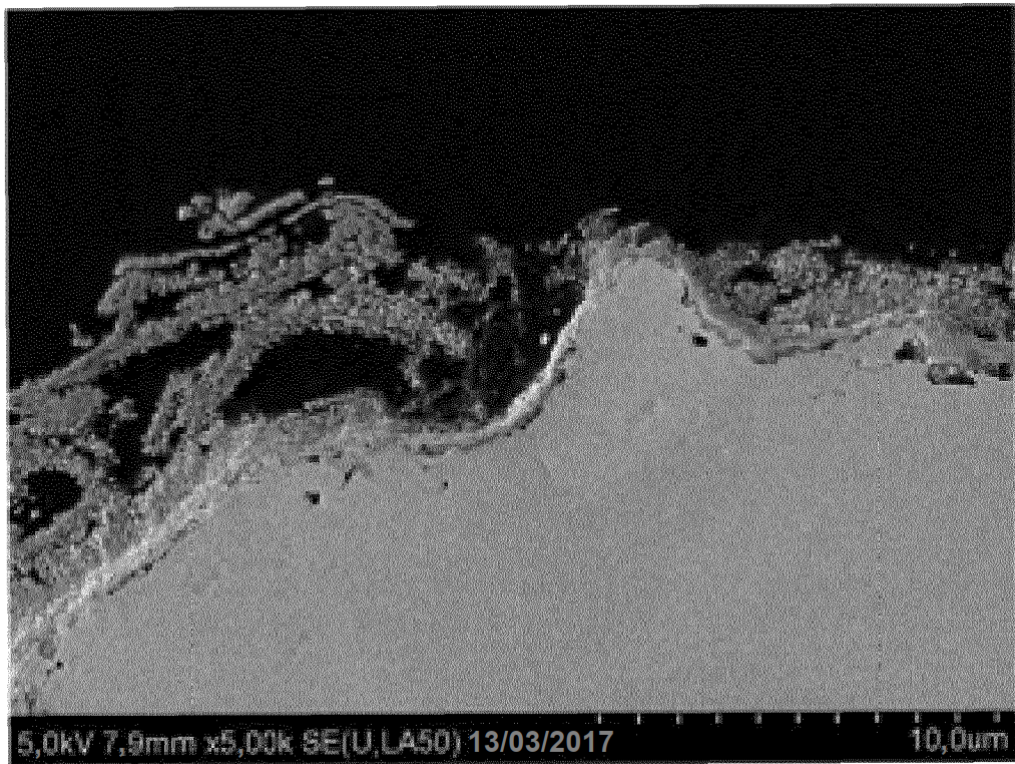
[Figura 9]



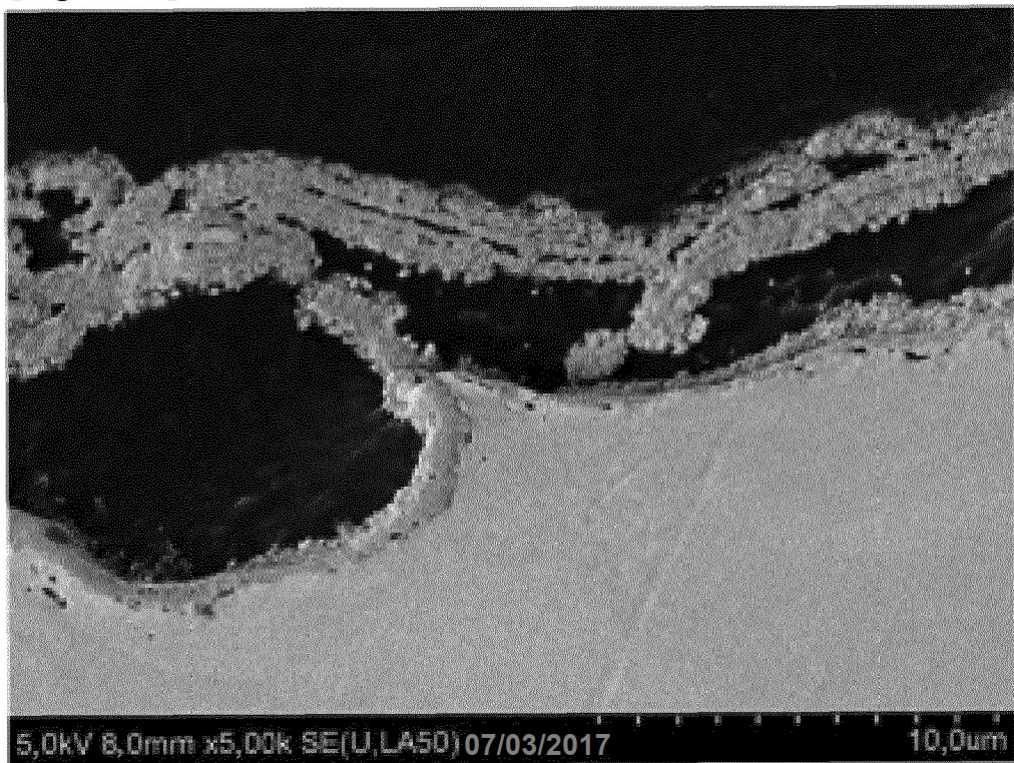
[Figura 10]



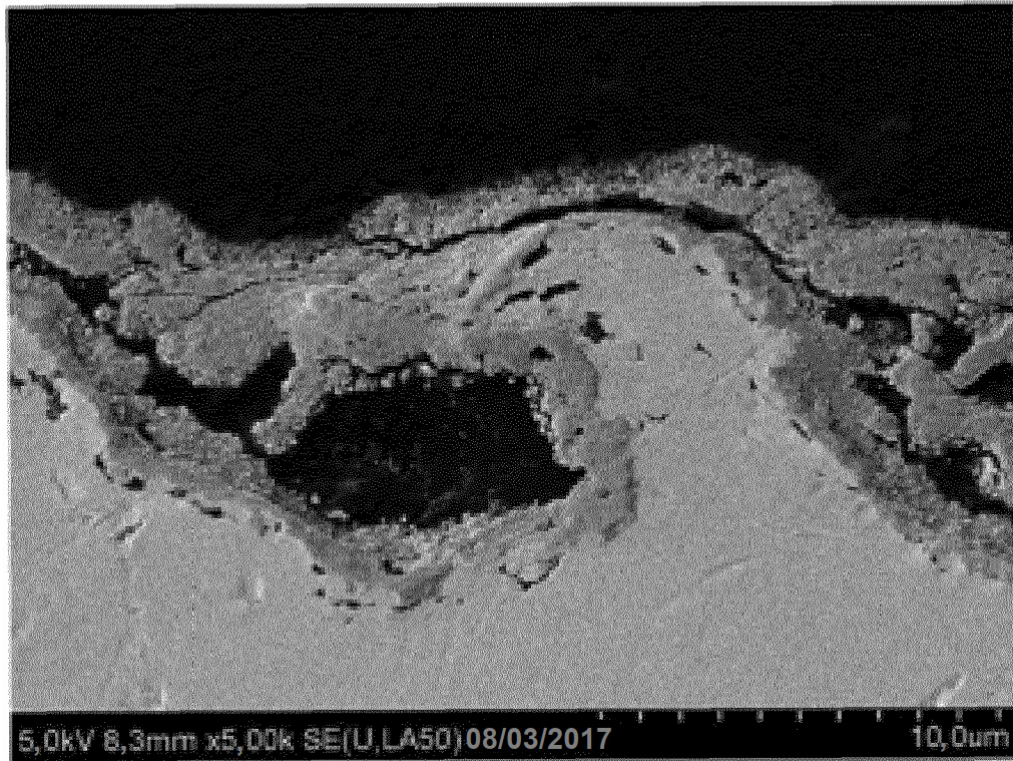
[Figura 11]



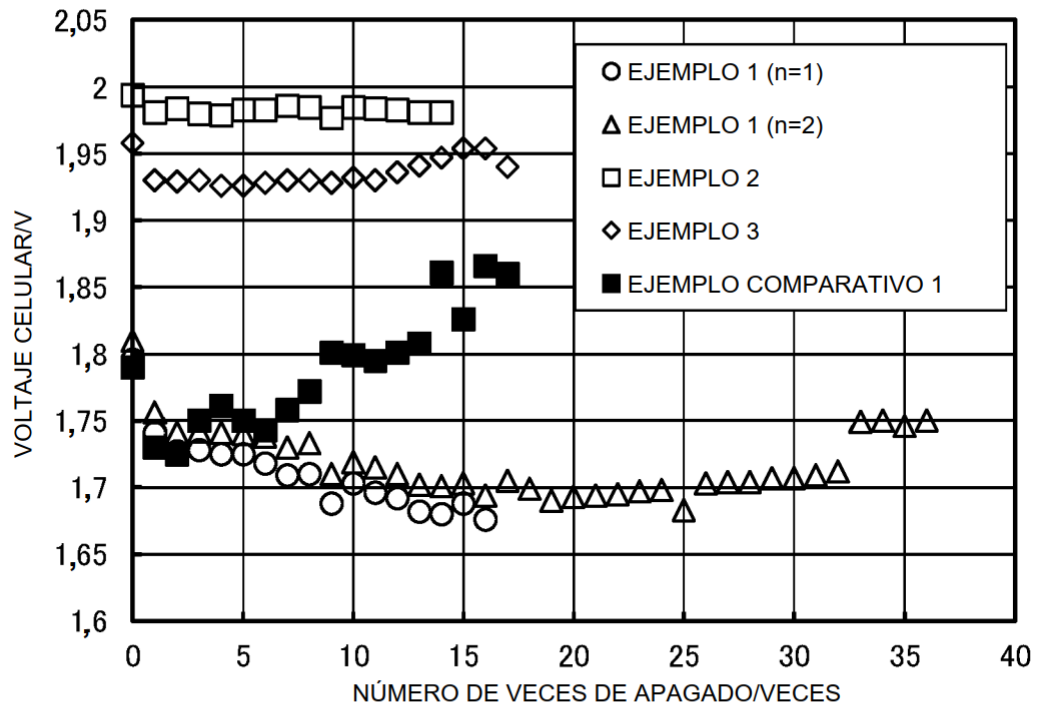
[Figura 12]



[Figura 13]



[Figura 14]



[Figura 15]

