

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 962 984**

51 Int. Cl.:

C25B 11/00

(2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.02.2018** **PCT/JP2018/006276**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.08.2018** **WO18155503**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2018** **E 18757069 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2023** **EP 3587622**

54 Título: **Electrodo positivo, electrodo positivo para electrólisis del agua, celda de electrólisis y procedimiento para producir hidrógeno**

30 Prioridad:

21.02.2017 JP 2017030516

21.02.2017 JP 2017030517

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.03.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

FUJII, YUICHI;
HIRANO, TOSHIYUKI;
FUJIMOTO, NORIKAZU;
YOSHIDA, JUN y
YAMAGUCHI, TATSUO

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 962 984 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 positivo, electrodo positivo para electrólisis del agua, celda de electrólisis y procedimiento para producir hidrógeno

Campo técnico

La presente divulgación se refiere a un ánodo, un ánodo para electrólisis del agua, una celda de electrólisis bipolar que comprende el ánodo para electrólisis del agua y un procedimiento para producir hidrógeno empleando el ánodo para electrólisis del agua.

Antecedentes

En los últimos años, el hidrógeno producido mediante la utilización de energías renovables ha atraído la atención como energía limpia para resolver los problemas del calentamiento global debido al CO₂ y la reducción de la cantidad de los depósitos de combustibles fósiles, por ejemplo. Se demanda que la producción de hidrógeno utilizando energías renovables se realice a bajo coste, comparable al coste de la producción convencional de hidrógeno mediante reformado de combustibles fósiles. Por lo tanto, se demanda que la producción de hidrógeno utilizando energías renovables logre una alta eficacia energética e instalaciones económicas que no se han podido lograr en la técnica convencional.

Los procedimientos para producir hidrógeno que pueden satisfacer las demandas anteriores incluyen la electrólisis del agua. Por ejemplo, se han propuesto varios diseños en los que se produce hidrógeno mediante electrólisis del agua utilizando generación de energía usando energía natural tal como energía eólica o energía solar, para el almacenamiento y transporte de la misma.

En la electrólisis del agua, se aplica corriente eléctrica al agua para de este modo generar oxígeno en un ánodo y generar hidrógeno en un cátodo. Uno de los principales factores de pérdida de energía en la electrólisis incluyen los sobrevoltajes en los ánodos y cátodos. Una reducción de los sobrevoltajes permite una producción eficaz de hidrógeno. En particular, los sobrevoltajes en los ánodos son mayores que los sobrevoltajes en los cátodos, y se han realizado numerosas investigaciones y desarrollos para reducir los sobrevoltajes en los ánodos.

Se sabe que algunos óxidos que tienen estructuras de perovskita tienen una alta capacidad de generación de oxígeno y se esperaba que fueran materiales prometedores para ánodos para electrólisis del agua (véase Suntivich, J., *et al.* [NPL 1]). Una de las técnicas para emplear un óxido que tiene una estructura de perovskita como ánodo para electrólisis alcalina del agua incluye formar una capa de óxido sobre la superficie de un sustrato conductor. Por ejemplo, Singh *et al.* (NPL 2) divulga un procedimiento que incluye el recubrimiento por pulverización de un sustrato calentado con una solución precursora, seguido de termólisis, para preparar de este modo un ánodo para electrólisis del agua en el que se usa un óxido metálico que tiene una estructura de perovskita.

Las técnicas bien conocidas para obtener únicamente un óxido que tiene una alta capacidad de generación de oxígeno con una estructura de perovskita deseada incluyen típicamente una coprecipitación y una técnica que incluye calcinar una materia prima a alta temperatura durante un tiempo prolongado. Además, es bien conocido que se puede obtener un óxido homogéneo y finamente pulverizado con el procedimiento de combustión de gel divulgado en el documento JP2016-071967A (PTL 1). Los documentos JP2009-179871A (PTL 2) y WO2014/147720 (PTL 3) divulgan dispositivos de electrólisis del agua que tienen electrodos preparados inmovilizando partículas de óxido presintetizadas que tienen estructuras de perovskita sobre sustratos conductores.

EGELUND SUNE *ET AL.*: "Manufacturing of a LaNiO₃ composite electrode for oxygen evolution in commercial alkaline water electrolysis", INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., BARKING, GB, vol. 41, n.º 24, 24 may 2016 (2016-05-24), páginas 10152-10160, XP029600020, ISSN: 0360-3199, DOI: 10.1.016/J.ITIIYDF.NE.2016.05.013 divulga un electrodo compuesto de LaNiO₃ (perovskita) para la evolución de oxígeno en la electrólisis alcalina del agua. El recubrimiento hecho de Ni y perovskita, que es una fase única de óxido, se deposita sobre un sustrato perforado hecho de acero inoxidable. Este recubrimiento da como resultado la reducción del sobrepotencial de OER (evolución de oxígeno) en 70 mV.

El documento WO 2016/147720 divulga un electrodo de aire o ánodo de electrólisis del agua que muestra una mayor actividad catalítica que el negro de carbón y que no tiene riesgo de degradación oxidativa, en particular, un electrodo de aire o ánodo de electrólisis del agua para una batería de metal-aire o un aparato de electrólisis del agua. El electrodo de aire o ánodo de electrólisis del agua incluye un material conductor de electrones representado por LaNi_{1-x-y} Cu_xFe_yO₃- (en el que x>0, y>0, x+y<1 y 0≤σ≤0,4).

Lista de citas**Literatura de patentes**

PTL 1: JP2016-071967A

PTL 2: JP2009-179871A

5 PTL 3: WO2014/147720

Literatura distinta de patentes

10 NPL 1: Suntivich, J., *et al.* (2011). NPL 1: Suntivich, Jin, *et al.* "A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles." *Science* 334.6061 (2011): 1383-1385.

NPL 2: Singh, S. P., *et al.* "Physicochemical and electrochemical characterization of active films of LaNiO₃ for use as anode in alkaline water electrolysis." *International journal of hydrogen energy* 20.3 (1995): 203-210.

15 **Breve resumen****Problema técnico**

20 Sin embargo, dado que las capas de óxido en los ánodos divulgados en NPL 2 también contienen óxidos metálicos que tienen bajas capacidades de generación de oxígeno generados debido a la termólisis, distintos de los óxidos en estructuras de perovskita, el sobrevoltaje de dicha capas de óxido no es lo suficientemente bajo. Además, los electrodos divulgados en PTL 2 y 3 contienen aglutinantes poliméricos para inmovilizar partículas de óxido con estructuras de perovskita sobre sustratos conductores. En consecuencia, la matriz entre las partículas tiene una baja conductividad, lo que supone uno de los factores que suprimen la reducción del sobrevoltaje. Además, dado
25 que los componentes del aglutinante polimérico se degradan, dando como resultado el desprendimiento de partículas durante la electrólisis a largo plazo, la durabilidad de los electrodos puede ser insuficiente.

El presente modo de realización se ha realizado en vista de dichos problemas, y un objetivo del mismo es proporcionar un ánodo para electrólisis del agua que tiene un bajo sobrevoltaje en la generación de oxígeno y que
30 tiene una alta durabilidad incluso en electrólisis usando una energía suministrada de forma inestable, tal como energía natural, así como un procedimiento para producir el ánodo.

Solución al problema

35 Para resolver los problemas identificados anteriormente, se han realizado estudios intensivos y llevado a cabo numerosos experimentos. Como resultado, se ha obtenido un ánodo para electrólisis del agua que tiene un bajo sobrevoltaje de oxígeno y una alta durabilidad formando una capa de óxido metálico con un alto contenido de óxido de perovskita en el constituyente cristalino del mismo, sobre o encima de la superficie de un sustrato poroso de níquel, completando de este modo la presente divulgación.

40 **Efectos ventajosos**

De acuerdo con la presente divulgación, se proporciona un ánodo para electrólisis del agua que tiene un bajo sobrevoltaje de oxígeno, tiene una durabilidad excelente y es económico, así como una celda de electrólisis del
45 agua que incluye este ánodo para electrólisis del agua.

Breve descripción de los dibujos

En los dibujos adjuntos:

50 La FIG. 1 es una vista lateral que ilustra en general un ejemplo de un electrolizador bipolar que incluye celdas electrolíticas bipolares para electrólisis del agua de acuerdo con un modo de realización de la divulgación;

55 La FIG. 2 es una vista en sección transversal que ilustra el interior de una celda electrolítica en una porción delimitada por la línea discontinua en la FIG. 1 de un electrolizador bipolar que incluye celdas electrolíticas bipolares para electrólisis del agua de acuerdo con el presente modo de realización;

La FIG. 3 ilustra el esquema de un dispositivo de electrólisis usado en los Ejemplos y Ejemplos comparativos;
y

60 La FIG. 4 ilustra el esquema de un electrolizador bipolar usado en una prueba electrolítica.

Descripción detallada

A continuación se proporciona una descripción detallada de un modo de realización de la presente divulgación (a continuación en el presente documento denominado el "presente modo de realización"). El presente modo de realización siguiente es ilustrativo para describir la presente divulgación.

5 Ánodo para electrólisis del agua

En el presente modo de realización, un ánodo para electrólisis del agua comprende una capa de óxido metálico que contiene al menos un óxido metálico con estructura de perovskita sobre o encima de una parte de una superficie o de una superficie completa de un sustrato poroso de níquel.

En una primera característica del presente modo de realización se usa un sustrato poroso de níquel para el sustrato.

El sustrato poroso de níquel es un sustrato en forma de placa que está formado por níquel o un material que contiene principalmente níquel y tiene un gran número de poros. Ejemplos de materiales que contienen principalmente níquel incluyen aleaciones a base de níquel tales como Monel, Inconel y Hastelloy. Formas específicas de los mismos incluyen un metal expandido, un metal perforado, una malla de trama lisa, un metal espumado o una forma similar de los mismos.

El material del sustrato poroso es níquel o un material que contiene principalmente níquel. El níquel o un material que contenga principalmente níquel es preferente en términos de durabilidad, conductividad y rentabilidad porque son metales que no se disuelven ni siquiera a un potencial de generación de oxígeno en una solución acuosa alcalina y están disponibles de forma económica en comparación con los metales nobles.

El sustrato poroso de níquel es preferentemente un metal expandido que incluye níquel o el material que contiene principalmente níquel. La dimensión del sustrato no está en particular limitada, aunque, para lograr tanto un incremento de la cantidad de generación de gas por medio de un incremento del área de superficie electrolítica como la eliminación eficaz del gas generado por electrólisis de la superficie del electrodo y, desde la perspectiva de la resistencia mecánica, es preferente que la trama de malla corta (SW) sea de 2 mm o más y 5 mm o menos, la trama de malla larga (LW) sea de 3 mm o más y 10 mm o menos, el grosor sea de 0,2 mm o más y 2,0 mm o menos, y la proporción de apertura sea de un 20 % o más y de un 80 % o menos. Más preferentemente, la SW es de 3 mm o más y 4 mm o menos, la LW es de 4 mm o más y 6 mm o menos, el grosor es de 0,8 mm o más y 1,5 mm o menos, y la proporción de apertura es de un 40 % o más y de un 60 % o menos.

En una segunda característica del presente modo de realización, la proporción del óxido metálico de perovskita en el/los constituyente(s) cristalino(s) en la capa de óxido metálico es de un 90 % o más y de un 100 % o menos.

Aquí, la proporción del óxido metálico en el/los constituyente(s) cristalino(s) se puede calcular como un procedimiento simplificado como sigue.

Se analiza un ánodo para electrólisis del agua con difracción de rayos X y se identifica la composición del/de los constituyente(s) cristalino(s) en la capa de óxido metálico a partir del patrón de difracción de rayos X resultante y de información conocida de las localizaciones e intensidades de los picos de difracción. Si se encuentran múltiples constituyentes cristalinos, se calcula la proporción de un óxido metálico de perovskita en estos constituyentes cristalinos a partir de la intensidad máxima del pico entre los picos de cada constituyente cristalino en la capa de óxido metálico. Se puede observar un pico de níquel u óxido de níquel porque el sustrato contiene níquel. Sin embargo, dicho pico no proviene del/de los constituyente(s) cristalino(s) de la capa de óxido metálico y, por lo tanto, se excluye del cálculo.

Si en la capa de óxido metálico está presente cualquier compuesto distinto de un óxido metálico de perovskita que tiene una alta capacidad de generación de oxígeno y una buena conductividad, se inhibe la reacción de generación de oxígeno o se incrementa la resistividad de la capa de óxido, lo que impide el suministro de un bajo sobrevoltaje. Además, si está presente cualquier compuesto distinto de un óxido metálico de perovskita, este compuesto puede estar expuesto al potencial de generación de oxígeno o puede experimentar una reacción redox inducida cuando se detiene y reanuda la electrólisis, lo que puede reducir el rendimiento de los electrodos. Por estos motivos, la proporción de un óxido metálico de perovskita en el/los constituyente(s) cristalino(s) del óxido metálico es preferentemente de un 90 % o más y de un 100 % o menos.

Además, en el presente modo de realización, la proporción del óxido metálico de perovskita en la capa de óxido metálico en el ánodo para electrólisis del agua permanece alta después de un uso prolongado, y el contenido del óxido metálico de perovskita en el/los constituyente(s) cristalino(s) en la capa de óxido metálico después de una activación de 100 horas o más a un potencial de generación de oxígeno es preferentemente de un 80 % en masa o más y de un 95 % en masa o menos.

Ejemplos del procedimiento para obtener un óxido metálico de perovskita incluyen el procedimiento so-gel, la coprecipitación, la síntesis en fase sólida y el procedimiento de combustión de gel, por ejemplo. De estos, el

procedimiento de combustión de gel es la técnica que proporciona cristales de alta pureza con tamaños cristalinos diminutos.

El procedimiento de combustión de gel comprende someter a tratamiento térmico un gel combustible que contiene una sal metálica que tiene un ligando oxidable y una sal metálica que tiene un ligando combustible para inducir la termólisis instantánea del gel combustible, obteniendo de este modo un polvo de óxido fino y homogéneo.

Se describirá un procedimiento que utiliza el procedimiento de combustión de gel como ejemplo de un procedimiento para obtener polvo de óxido metálico, es decir, un procedimiento para obtener una capa de óxido metálico de la presente divulgación.

Ejemplos de sal metálica que tiene un ligando oxidable incluyen nitratos y sulfatos, por ejemplo. Ejemplos de sal metálica que tiene un ligando combustible incluyen citratos, acetatos, glicinatos y oxalatos, por ejemplo. Estas sales pueden ser anhidritas o hidratos. La combinación más preferente es un nitrato como la sal metálica que tiene un ligando oxidable y un acetato como la sal metálica que tiene un ligando combustible.

Se puede formar un óxido metálico con estructura de perovskita sobre una superficie de un sustrato poroso por medio del procedimiento de combustión de gel para la formación de cristales preparando una solución acuosa que contiene una sal metálica que tiene un ligando oxidable y una sal metálica que tiene un ligando combustible, como se describe anteriormente, en una proporción dada (que se describe más adelante); eliminando el agua de la solución acuosa para obtener un gel combustible homogéneo; y tratando térmicamente el gel combustible.

Se puede formar una capa de óxido metálico o una capa precursora en una estructura de perovskita homogénea sobre una superficie de un sustrato poroso empleando el procedimiento de combustión de gel anterior aplicando una solución acuosa que contiene una sal metálica que tiene un ligando oxidable y una sal metálica que tiene un ligando combustible en una proporción dada sobre el sustrato poroso; y permitiendo que el gel combustible termolice mediante tratamiento térmico.

Como proporción dada de las concentraciones de sales metálicas en la solución acuosa de sales metálicas, la concentración total de la sal metálica que tiene un ligando oxidable y de la sal metálica que tiene un ligando combustible es preferentemente de un 0,1 % en masa a un 50 % en masa, y más preferentemente de un 0,5 % en masa a un 30 % en masa. La solución acuosa aplicada sobre el sustrato se puede gelificar exponiendo el sustrato que tiene la solución acuosa aplicada sobre el mismo a una atmósfera de 50 °C a 150 °C durante una duración que varía de 3 minutos a 1 hora.

A continuación, el gel combustible gelificado se somete a un tratamiento térmico para sintetizar un óxido metálico, y el gel combustible se trata preferentemente a temperaturas que varían de 300 °C a 700 °C. La duración del tratamiento térmico varía preferentemente de 3 minutos y 1 hora, y más preferentemente de 5 minutos a 20 minutos. La temperatura de termólisis del gel combustible es de aproximadamente 300 °C y, por lo tanto, es necesario calentar a 300 °C o más. Si la temperatura del tratamiento térmico es demasiado alta, se acelera la oxidación del sustrato y se genera una película de óxido resistiva, que incrementa el sobrevoltaje de oxígeno. Por tanto, la temperatura es preferentemente de 700 °C o menor, más preferentemente de 600 °C o menor, y aún más preferentemente de 500 °C o menor. La velocidad de enfriamiento después del tratamiento térmico se puede establecer de forma arbitraria.

Una capa de óxido metálico obtenida en las condiciones de gelización y combustión anteriores satisface típicamente los requisitos descritos anteriormente para recuentos de poros que tienen un diámetro de 1 µm o más y partículas que tienen un diámetro de 1 µm.

La capa de óxido metálico del presente modo de realización se forma convirtiendo directamente sales metálicas en un óxido metálico sobre un sustrato poroso y, en consecuencia, se proporciona una capa de óxido metálico homogénea y duradera.

Las etapas de aplicación de la solución acuosa sobre una superficie de sustrato y de tratamiento térmico se pueden repetir para obtener una capa de óxido metálico con un grosor deseado.

Después de repetir las etapas de aplicación de la solución acuosa sobre una superficie de sustrato y de tratamiento térmico, se puede realizar un tratamiento térmico adicional para mejorar la propiedad cristalina de la capa de óxido metálico. El tratamiento térmico adicional se realiza preferentemente a temperaturas que varían de 500 °C a 700 °C para promover el crecimiento de cristales. La duración del tratamiento térmico varía preferentemente de 5 minutos a 300 minutos, y más preferentemente de 10 minutos a 120 minutos.

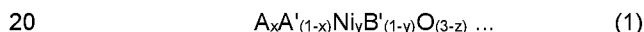
En general, un óxido metálico con estructura de perovskita tiene una composición representada por ABO_3 .

El elemento en el sitio A puede ser al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en elementos de los metales alcalinotérreos y de las tierras raras, y el elemento en el sitio A contiene preferentemente, pero no se limita a, La (descrito más adelante).

- 5 El elemento en el sitio B puede ser al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ni, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Nb, Y, Sb, Ti, Zr, Zn y Ta.

El número de O (oxígeno) en ABO_3 no se limita a 3, y puede ser cualquier número que satisfaga las condiciones de valencia del elemento en el sitio A y el elemento del sitio B.

10 En el presente modo de realización, el óxido metálico con estructura de perovskita contiene Ni, que puede formar un óxido estable a un potencial de generación de oxígeno, dispuesto en al menos una parte del sitio B, proporcionando de este modo una alta durabilidad. El elemento que se localiza en el sitio B conjuntamente con el Ni es preferentemente Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Nb, Y, Sb, Ti, Zr, Zn o Ta. La disposición de dicho elemento tiene las ventajas de una mejorada conductividad de oxígeno y un incremento de la mayor capacidad de generación de oxígeno. En el caso en el que el Ni, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Nb, Y, Sb, Ti, Zr, Zn o Ta se dispongan en el sitio B, al menos uno o más elementos de los metales alcalinotérreos y/o de las tierras raras se disponen en el sitio A para formar una estructura cristalina de perovskita. La composición está representada por la siguiente Fórmula (1):



(En la fórmula (1), A y A' son independientemente un elemento de los metales alcalinotérreos o de las tierras raras, B' es al menos uno seleccionado entre Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Nb, Y, Sb, Ti, Zr, Zn y Ta, x satisface $0 \leq x \leq 1$, y satisface $0 < y \leq 1$ y z satisface $0 < z \leq 1$).

25 En la estructura de fórmula (1), el sitio A contiene preferentemente La. El sitio A puede estar constituido únicamente por un elemento de las tierras raras, o puede estar constituido por una pluralidad de elementos que incluyen un elemento de las tierras raras. Por ejemplo, el Ln en el sitio A puede ser principalmente un elemento de las tierras raras y se puede reemplazar parcialmente con un elemento de los metales alcalinotérreos tal como Sr o Ba, por ejemplo, pudiendo esperar de este modo una mejora en la conductividad. La proporción del/de los elemento(s) que constituyen el sitio A no está limitada.

30 En la estructura de fórmula (1) donde el sitio B contiene Ni, se puede proporcionar una alta capacidad de generación de oxígeno de manera más estable controlando la valencia del Ni para que esté dentro de un intervalo adecuado. La valencia del Ni es preferentemente 2,5 o más y menos de 3,0.

Ejemplos de técnicas para determinar la valencia del Ni incluyen técnicas que emplean espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y un análisis térmico.

40 Por ejemplo, la valencia del Ni se puede determinar con análisis térmico en el siguiente procedimiento. Se retira una capa de óxido metálico de un sustrato poroso de níquel para obtener polvo de óxido metálico. Cuando el polvo de óxido metálico, después de estar completamente seco, se analiza con un termogravímetro/analizador térmico diferencial, se puede confirmar un incremento del peso durante el calentamiento. Este incremento del peso se puede atribuir a que, durante el calentamiento, los átomos de oxígeno ocupan los sitios de oxígeno libres en el óxido metálico. Por tanto, el cociente obtenido dividiendo el incremento del peso por el número de átomos de oxígeno representa el número de átomos de oxígeno previamente insuficientes en el óxido metálico, a saber, z en la Fórmula (1). La valencia X del níquel en un compuesto de perovskita como uno representado por la Fórmula (1) se puede determinar a partir de la siguiente fórmula:

50
$$\text{Valencia X del níquel} = (3 - z) \times 2 - 3.$$

Ejemplos del procedimiento para controlar la valencia del Ni incluyen un procedimiento para calcinar una capa de óxido metálico en una atmósfera reductora, tal como las de hidrógeno o propileno, un procedimiento para aplicar un líquido de recubrimiento que contiene una sustancia orgánica, tal como ácido oxálico o celulosa, sobre un sustrato y calcinar el sustrato, por ejemplo.

55 En la Fórmula (1), el valor de x puede ser 0 o más y 1 o menos. En la Fórmula (1) se requiere que el valor de y sea mayor que 0 y 1 o menos, preferentemente 0,2 o más, más preferentemente 0,4 o más, incluso más preferentemente 0,5 o más. El valor de z puede ser mayor que 0 y 1 o menor.

60 El elemento del sitio A y el elemento del sitio B se pueden seleccionar individualmente según sea adecuado para obtener los efectos de la presente divulgación.

65 Las combinaciones en particular preferentes de los elementos del sitio A y del sitio B incluyen La/Ni, La/Cu, La/Ti, La/Nb, La/Ta, Ba/Ni, Ce/Ni y Ca/Ni.

A medida que avanza una reacción de electrólisis del agua, se forma una doble capa eléctrica sobre las superficies de cada electrodo. Si la capacitancia de la doble capa eléctrica (a continuación en el presente documento denominada "capacitancia de doble capa") es pequeña, los sitios activos reactivos se reducen y no se puede lograr un bajo sobrevoltaje. Por otra parte, si la cantidad de óxido metálico fijado es demasiado alta en un intento de incrementar la capacitancia de doble capa, la resistencia mecánica de la capa de catalizador disminuye y la durabilidad puede disminuir. Por lo tanto, en el presente modo de realización, la capacitancia de doble capa del ánodo para electrólisis del agua es de 0,15 F/cm² o más y de 1,5 F/cm² o menos, y preferentemente de 0,2 F/cm² o más y de 0,8 F/cm² o menos.

Aquí, la capacidad de la doble capa se puede medir mediante, por ejemplo, un procedimiento de impedancia electroquímica. La capacidad de la doble capa se calcula analizando la gráfica de Cole-Cole obtenida al trazar componentes reales e imaginarios de la medición de la impedancia de CA usando un ajuste de circuito equivalente.

Un rasgo característico adicional del presente modo de realización (por ejemplo, cualquiera de (1) a (21) anteriores) puede ser que la capa de óxido metálico asume una estructura porosa en la que partículas de menor diámetro están densamente agregadas. En otras palabras, la capa tiene una estructura porosa en la que están conectados entre sí diminutos poros de escala nanométrica.

A medida que avanza una reacción de electrólisis del agua, se forma una doble capa eléctrica sobre las superficies de cada electrodo. Si la capacitancia de la doble capa eléctrica (a continuación en el presente documento denominada "capacitancia de doble capa") es pequeña, los sitios activos reactivos se reducen y no se puede lograr un bajo sobrevoltaje. Para lograr una alta capacitancia de doble capa, se requieren electrodos que tengan grandes áreas superficiales. Sin embargo, la presencia de un número de poros grandes debilita la resistencia mecánica de la capa de óxido y perjudica la durabilidad. La presencia de un número de poros grandes requiere también la formación de una gruesa capa de óxido, lo que reduce la resistencia mecánica y también es económicamente desventajoso.

En consecuencia, en el presente modo de realización (por ejemplo, cualquiera de (1) a (21) anteriores), preferentemente el recuento de poros que tienen un diámetro de 1 µm o más en la capa de óxido metálico por 100 µm² de la misma es de 5 o menos, y preferentemente el recuento de partículas que tienen un diámetro de 1 µm o más en la capa de óxido metálico por 100 µm² de la misma es de 5 o menos.

Además, preferentemente, el recuento de poros que tienen un diámetro de 1 µm o más en la capa de óxido metálico por 100 µm² de la misma es de 5 o menos y el ánodo para electrólisis del agua tiene una capacitancia de doble capa de 0,15 F/cm² o más y de 1,5 F/cm² o menos; o el recuento de partículas que tienen un diámetro de 1 µm o más en la capa de óxido metálico por 100 µm² de la misma es de 5 o menos, y el ánodo para electrólisis del agua tiene una capacitancia de doble capa de 0,15 F/cm² o más y de 1,5 F/cm² o menos.

Lo más preferentemente, la capa de óxido metálico satisface tanto la condición de poros anterior como la condición de partículas anterior, es decir, el recuento de poros que tienen un diámetro de 1 µm o más en la capa de óxido metálico por 100 µm² de la misma es de 5 o menos y el recuento de partículas que tienen un diámetro de 1 µm o más en la capa de óxido metálico por 100 µm² de la misma es de 5 o menos, y el ánodo para electrólisis del agua tiene una capacitancia de doble capa de 0,15 F/cm² o más y de 1,5 F/cm² o menos.

Aquí, se pueden identificar los poros que tienen un diámetro de 1 µm o más tomando una fotografía de la sección transversal y midiendo los diámetros de los poros. Se corta una capa de catalizador en la dirección del grosor y, a continuación, se toma una fotografía de la sección transversal. La preparación de la sección transversal se puede realizar mediante una técnica de pulido de sección transversal (CP) por medio de un haz de argón ionizado ampliamente irradiado, por ejemplo. Esta técnica puede minimizar el cambio estructural causado por el proceso de corte y permite observaciones de una estructura de sección transversal cercanas a las observaciones *in situ*. A continuación, se observa esta sección transversal bajo un SEM con un aumento de ×1500 para obtener una imagen de la sección transversal. Para cada poro observado en la imagen de la sección transversal, se dibuja el círculo más pequeño que rodea el poro. El círculo contacta con el contorno del poro en 2 o más puntos. Se mide la distancia entre cada dos puntos de contacto y se determina la distancia máxima entre los puntos de contacto como el diámetro del poro. En la presente divulgación, es importante el recuento de poros que tienen un diámetro de 1 µm o más por unidad de área.

En la presente divulgación, el recuento de poros que tienen un diámetro de 1 µm o más por 100 µm² de los mismos es preferentemente 3 o menos.

Aquí, se pueden identificar las partículas que tienen un diámetro de 1 µm o más tomando una fotografía de la sección transversal y midiendo los diámetros de las partículas. Se procesa la sección transversal con el procedimiento descrito anteriormente y, a continuación, se observa la sección transversal bajo un SEM con un aumento de ×5000 para obtener una imagen de la sección transversal. Para cada partícula sin un poro de un diámetro de 100 nm o más observada en la imagen de la sección transversal, se dibuja el círculo más pequeño

que rodea la partícula. El círculo contacta con el contorno de la partícula en 2 o más puntos. Se mide la distancia entre cada dos puntos de contacto y se determina la distancia máxima entre los puntos de contacto como el diámetro de la partícula. También en el caso de las partículas, es importante el recuento de partículas por unidad de superficie.

La estructura nanoporosa como se usa en la presente divulgación se refiere a una estructura que está constituida de partículas agregadas y tiene poros pequeños con diámetros de menos de 1 μm .

Los intervalos del recuento de poros que tienen un diámetro de 1 μm o más, el intervalo del recuento de partículas que tienen un diámetro de 1 μm o más y el intervalo de capacitancia de doble capa del ánodo para electrólisis del agua se pueden seleccionar individualmente como adecuados para obtener los efectos de la presente divulgación.

Si el grosor de la capa de óxido metálico es demasiado alto, se puede provocar un incremento de la resistencia eléctrica que dé como resultado un incremento del sobrevoltaje y, por el contrario, si el grosor es demasiado bajo, el óxido metálico se puede disolver o desprender debido a una electrólisis a largo plazo y/o a la parada de la electrólisis, provocando de este modo que la degradación del electrodo dé como resultado un incremento del sobrevoltaje.

Por esos motivos, el grosor de la capa de óxido metálico es preferentemente de 1 μm o más y de 50 μm o menos, y más preferentemente de 3 μm o más y de 30 μm o menos.

Obsérvese que el grosor de la capa de óxido metálico se puede medir, por ejemplo, observando la sección transversal del electrodo bajo un microscopio electrónico. Específicamente, la sección transversal de un electrodo se observa bajo un microscopio electrónico. El grosor de la capa de óxido metálico se mide en cinco puntos, y se define el promedio de los valores de medición en dichos cinco puntos como el grosor de la capa de óxido metálico.

En el presente modo de realización, también se puede proporcionar una capa de óxido de níquel entre el sustrato poroso de níquel y la capa de óxido metálico, potenciando de este modo la durabilidad del ánodo para la electrólisis del agua.

Una estructura base de la estructura de perovskita, que es la estructura cristalina del óxido metálico, es una estructura cúbica. Una capa de óxido de níquel que tiene una estructura cúbica como estructura base como en la capa de óxido metálico se interpone entre el sustrato poroso de níquel y la capa de óxido metálico, potenciando de este modo la adherencia entre el sustrato poroso de níquel y la capa de óxido metálico.

Para potenciar dicha adherencia, el grosor de la capa de óxido de níquel es preferentemente de 0,1 μm o más, y más preferentemente de 0,2 μm o más. Por otra parte, si la capa de óxido de níquel es demasiado gruesa, se puede provocar un incremento de la resistencia eléctrica que dé como resultado un incremento del sobrevoltaje y, por lo tanto, el grosor de la capa de óxido de níquel es preferentemente de 1,0 μm o menos, y más preferentemente de 0,8 μm o menos. El grosor de la capa de óxido de níquel se puede ajustar adecuadamente ajustando la temperatura de calcinación y el tiempo de calcinación.

Obsérvese que el grosor de la capa de óxido de níquel se puede medir, por ejemplo, observando la sección transversal del electrodo bajo un microscopio electrónico. Específicamente, la sección transversal de un electrodo se observa bajo un microscopio electrónico. El grosor de la capa de óxido de níquel se mide en cinco puntos, y se define el promedio de los valores de medición en dichos cinco puntos como el grosor de la capa de óxido de níquel.

La capa de óxido metálico tiene preferentemente poros para incrementar el área de electrólisis. Por otra parte, si hay demasiados poros, la resistencia mecánica disminuye y la durabilidad puede disminuir. Por tanto, la porosidad es preferentemente de un 10 % o más y de un 40 % o menos. La porosidad es más preferentemente de un 20 % o más y de un 30 % o menos.

Aquí, se puede determinar la porosidad de la capa de óxido metálico a partir de una imagen SEM de la sección transversal de la capa de catalizador obtenida en el procedimiento anterior usando un programa informático de análisis de imágenes.

En el presente modo de realización (por ejemplo, cualquiera de (1) a (21) anteriores), se puede formar una capa de óxido metálico que tiene gran porosidad y alta resistencia mecánica haciendo que se agreguen partículas de óxido metálico que tienen tamaños de grano principal pequeños. Sin embargo, en general, los límites de grano en el óxido metálico conductor dificultan las actividades de los soportes conductores y se reduce la conductividad del óxido metálico conductor. Por lo tanto, preferentemente, la capa de óxido metálico contiene partículas que tienen un tamaño de grano principal promedio de 10 nm o más y de 500 nm o menos, y el tamaño cristalino D (hkl) del óxido metálico es de 5 nm o más y de 50 nm o menos.

Aquí, se puede determinar el tamaño de grano principal promedio a partir de una imagen SEM de la sección transversal de la capa de catalizador obtenida en el procedimiento anterior usando un programa informático de

análisis de imágenes. Más específicamente, se observa la superficie de un electrodo bajo un SEM con un aumento en el que las partículas de óxido metálico son visibles y se binariza la imagen usando un programa informático de análisis de imágenes. Se mide una longitud máxima absoluta de cada una de las 10 partículas inorgánicas no coaguladas y se determina el promedio numérico de las longitudes máximas como el tamaño de grano principal promedio.

El tamaño cristalino $D(hkl)$ se puede calcular de acuerdo con la ecuación de Scherrer:

$$D(hkl) = 0.9 \lambda / (\beta_{1/2} \cdot \cos\theta),$$

donde hkl representa el índice de Miller, λ representa la longitud de onda de rayos X característicos (nm), $\beta_{1/2}$ representa la anchura de banda de media potencia (radianes) del plano (hkl) y θ representa el ángulo de reflexión de rayos X ($^\circ$). En consecuencia, el tamaño cristalino D promedio del óxido metálico que tiene una composición representada por la Fórmula (1), incluido en la capa de óxido metálico, se puede determinar midiendo la anchura de banda de media potencia $\beta_{1/2}$ del plano (hkl), correspondiente a un pico de difracción de rayos X que tiene la intensidad máxima entre los picos de difracción de rayos X del óxido metálico.

En el presente modo de realización, si la cantidad de adhesión del óxido metálico es demasiado grande, se puede provocar un incremento de la resistencia eléctrica que dé como resultado un incremento del sobrevoltaje y, por lo tanto, la cantidad de adhesión del óxido metálico es preferentemente de 300 g/m² o menos, y más preferentemente de 200 g/m² o menos. Por otra parte, si la cantidad de adhesión del óxido metálico que tiene una composición representada por la Fórmula (1) es demasiado pequeña, el óxido metálico se puede disolver o desprender debido a una electrólisis a largo plazo y/o a la parada de la electrólisis, provocando de este modo que la degradación del electrodo dé como resultado un incremento del sobrevoltaje y, por lo tanto, la cantidad de adhesión del óxido metálico fijado es preferentemente de 20 g/m² o menos, y más preferentemente de 30 g/m² o más.

Electrolizador para electrólisis alcalina del agua

La FIG. 1 es una vista lateral que ilustra en general un ejemplo de un electrolizador bipolar que incluye celdas electrolíticas bipolares para electrólisis del agua de acuerdo con el presente modo de realización.

La FIG. 2 ilustra una estructura "zero-gap" (una vista en sección transversal de una porción delimitada por una línea discontinua en la FIG. 1) de un ejemplo de un electrolizador bipolar que incluye celdas electrolíticas bipolares para electrólisis del agua de acuerdo con el presente modo de realización.

Como se ilustra en las FIGS. 1 y 2, un electrolizador bipolar 50 de acuerdo con el presente modo de realización comprende preferentemente: un ánodo 2a; un cátodo 2c; una pared divisoria 1 que separa el ánodo 2a del cátodo 2c; y un marco exterior 3 que rodea la pared divisoria 1 en el que una pluralidad de elementos 60 se superponen entre sí con una membrana 4 interpuesta entre ellos.

Además, en el electrolizador bipolar 50 del presente modo de realización, la membrana 4 está en contacto con el ánodo 2a y el cátodo 2c para formar una estructura en Z "zero-gap" (véase la FIG. 2).

El electrolizador bipolar del presente modo de realización puede ser de tipo monopolar o de tipo bipolar, y es preferentemente un electrolizador bipolar para electrólisis alcalina del agua en el que se apilan elementos bipolares uno encima del otro por medio de las membranas correspondientes.

El procedimiento monopolar es un procedimiento para conectar directamente cada uno de uno o más elementos a una fuente de alimentación, mientras que el procedimiento bipolar es un procedimiento para disponer un gran número de elementos bipolares en serie y conectar los elementos en ambos extremos a una fuente de alimentación..

En el presente modo de realización, como se ilustra en la FIG. 1, el electrolizador de tipo bipolar 50 se construye apilando el número requerido de elementos bipolares 60.

En el ejemplo del electrolizador bipolar 50 ilustrado en la FIG. 1, se disponen un cabezal rápido 51g, una placa aislante 51i y un elemento terminal del ánodo 51a en orden desde un extremo, y se disponen una porción de empaquetadura del lado del ánodo, una membrana 4, una porción de empaquetadura del lado del cátodo y un elemento bipolar 60 uno al lado del otro en este orden. En este caso, cada elemento bipolar 60 se dispone de modo que el cátodo 2c se oriente hacia el lado del elemento terminal del ánodo 51a. Los componentes desde las porciones de empaquetadura del lado del ánodo hasta los elementos bipolares 60 se disponen repetidamente tantas veces como sea necesario para la cantidad de producción diseñada. Después de disponer repetidamente el número requerido de componentes desde las empaquetaduras del ánodo hasta los elementos bipolares 60, se disponen de nuevo una porción de empaquetadura del lado del ánodo, una membrana 4 y una porción de empaquetadura del lado del cátodo, y finalmente se disponen un elemento terminal del cátodo 51c, un aislante la

placa 51i y un cabezal suelto 51g en este orden. Todos estos componentes se fijan entre sí con un tirante 51r para proporcionar un electrolizador bipolar 50.

La disposición del electrolizador bipolar 50 se puede seleccionar arbitrariamente desde el lado del ánodo o bien desde el lado del cátodo y no se limita al orden anterior.

Como se ilustra en la FIG. 1, en el electrolizador bipolar 50, los elementos bipolares 60 se disponen entre el elemento terminal del ánodo 51a y el elemento terminal del cátodo 51c, y las membranas 4 se disponen entre el elemento terminal del ánodo 51a y un elemento bipolar 60, entre los elementos bipolares 60 dispuestos contiguos entre sí, y entre un elemento bipolar 60 y el elemento terminal del cátodo 51c, respectivamente.

En el electrolizador bipolar 50 del presente modo de realización, como se ilustra en la FIG. 2, la membrana 4 está en contacto con el ánodo 2a y el cátodo 2c para formar una estructura en Z "zero-gap".

En particular en el presente modo de realización, en el electrolizador bipolar 50, una porción entre las paredes divisorias 1 de dos elementos bipolares 60 contiguos y una porción entre las paredes divisorias 1 de cada elemento terminal y del elemento bipolar 60 contiguo se denominan respectivamente celda electrolítica 65. Cada celda electrolítica 65 incluye una pared divisoria 1, un compartimento del ánodo 5a y un ánodo 2a de un elemento; una membrana 4; y un cátodo 2c, un compartimento del cátodo 5c y una pared divisoria 1 de otro elemento.

El grosor 'd' de la celda de electrólisis bipolar para electrólisis alcalina del agua del presente modo de realización es preferentemente de 10 mm a 100 mm, y más preferentemente de 15 mm a 50 mm.

El grosor 'd' de la celda de electrólisis 65 se refiere al grosor de una porción entre las paredes divisorias 1 de dos elementos bipolares contiguos 60, y el grosor de una porción entre las paredes divisorias 1 de un elemento bipolar 60 y un elemento terminal contiguo. Estos se refieren a la distancia entre las paredes divisorias 1 de los dos elementos contiguos en la dirección ortogonal a las paredes divisorias 1, y la distancia entre las paredes divisorias 1 del elemento bipolar 60 y el elemento terminal contiguo, respectivamente. El grosor 'd' es el grosor promedio si los grosores no son constantes en el electrolizador bipolar.

En la electrólisis alcalina del agua, cuando hay un hueco entre una membrana 4 y un ánodo 2a y/o un cátodo 2c, se acumula una gran cantidad de burbujas generadas por la electrólisis en el hueco junto con el electrolito, lo que da lugar a un incremento significativo de la resistencia eléctrica. Para reducir en gran medida el voltaje del baño en cada celda de electrólisis 65, es eficaz minimizar la distancia entre el ánodo 2a y el cátodo 2c (a continuación en el presente documento también denominada "distancia entre electrodos") para eliminar la influencia del electrolito y las burbujas presentes entre el ánodo 2a y el cátodo 2c.

La estructura "zero-gap" puede mantener un estado en el que el ánodo 2a y la membrana 4 están en contacto entre sí, y también lo están el cátodo 2c y la membrana 4, sobre todas las superficies de los electrodos, o un estado en el que la distancia entre los electrodos es sustancialmente la misma que el grosor de la membrana 4 de modo que casi no hay hueco entre el ánodo 2a y la membrana 4 y entre el cátodo 2c y la membrana 4.

En el electrolizador bipolar 50 de acuerdo con el presente modo de realización, como se ilustra en la FIG. 2, las paredes divisorias 1, los marcos exteriores 3 y la membrana 4 definen compartimentos de electrodos 5 a través de los cuales pasa el electrolito.

Una tubería de cabecera para distribuir o recoger un electrolito que está fijado al electrolizador bipolar 50 ilustrado en las FIGS. 1 y 2 se dispone típicamente como una cabecera interna o una cabecera externa. Sin embargo, en la presente divulgación no se impone ninguna limitación sobre el tipo de tubería de cabecera y se puede utilizar cualquier tipo.

En lo que sigue se proporciona una descripción de los detalles de los componentes de la celda electrolítica bipolar para electrólisis alcalina del agua y del electrolizador bipolar de acuerdo con el presente modo de realización.

En lo que sigue también se describen en detalle modos de realización preferentes para potenciar el efecto de la presente divulgación.

Pared divisoria

Cada pared divisoria 1 se proporciona preferentemente entre un cátodo 2c y un ánodo 2a, y entre un ánodo 2a y un colector de corriente catódica 2r, y/o entre un cátodo 2c y un colector de corriente anódica 2r.

En el presente modo de realización, la conformación de cada pared divisoria puede ser una conformación similar a una placa que tiene un grosor predeterminado, pero no está en particular limitada.

La conformación de cada pared divisoria en una vista en planta no está en particular limitada, y puede ser una conformación rectangular (tal como un cuadrado o un rectángulo) o una conformación circular (tal como un círculo o una elipse), donde una conformación rectangular puede tener una esquina redondeada.

- 5 Desde la perspectiva de lograr un suministro uniforme de energía eléctrica, cada pared divisoria está hecha preferentemente de un material que tiene alta conductividad, y desde las perspectivas de resistencia a los álcalis y resistencia al calor, los materiales preferentes incluyen níquel, aleación de níquel, acero suave y aleación de níquel recubierta con níquel.

10 **Cátodo**

- Como cátodo en la celda de electrólisis bipolar para electrólisis alcalina del agua del presente modo de realización, para incrementar el área superficial usada para la electrólisis y eliminar eficazmente el gas desprendido de la superficie del electrodo durante la electrólisis, es más preferente que el cátodo sea un cuerpo poroso. En particular, en el caso de un electrolizador "zero-gap", dado que es necesario eliminar el gas desprendido del lado posterior de una superficie de un electrodo en contacto con la membrana, es preferente que la superficie del electrodo en contacto con la membrana y la superficie opuesta se penetran la una en la otra.

- 20 Ejemplos del cuerpo poroso incluyen mallas tales como de trama lisa y de trama cruzada, metal perforado, metal expandido, espuma metálica y similares.

El material del sustrato no está en particular limitado, aunque son preferentes el acero suave, el acero inoxidable, el níquel y una aleación a base de níquel debido a la resistencia al entorno operativo.

- 25 Cada cátodo puede tener una capa de catalizador, que es el cátodo que preferentemente tiene una alta capacidad de generación de hidrógeno, y para la que se puede usar níquel, cobalto, hierro o un elemento del grupo del platino, por ejemplo. Para lograr la actividad y durabilidad deseadas, la capa de catalizador se puede formar como una sustancia simple de un metal, un compuesto tal como un óxido, un óxido complejo o una aleación compuesta de una pluralidad de elementos metálicos, o una mezcla de los mismos. Específicamente, los ejemplos incluyen níquel
30 Raney; aleaciones Raney hechas de combinaciones de múltiples materiales (por ejemplo, níquel y aluminio, y níquel y estaño); recubrimiento poroso preparado pulverizando compuestos de níquel o compuestos de cobalto como materias primas mediante pulverización térmica por plasma; aleaciones y compuestos mixtos de níquel y un elemento seleccionado de cobalto, hierro, molibdeno, plata y cobre, por ejemplo; metales elementales y óxidos de elementos del grupo del platino con alta capacidad de generación de hidrógeno (por ejemplo, platino y rutenio);
35 mezclas de metales elementales u óxidos de esos metales de elementos del grupo del platino y compuestos de otro elemento del grupo del platino (por ejemplo, iridio o paladio) o compuestos de metales de tierras raras (por ejemplo, lantano y cerio); y materiales de carbono (por ejemplo, grafeno). Para proporcionar una mayor actividad y durabilidad del catalizador, los materiales enumerados anteriormente se pueden laminar en una pluralidad de capas o pueden estar contenidos en la capa de catalizador. Puede contener un material orgánico, tal como un
40 material polimérico, para mejorar la durabilidad o la adherencia al sustrato.

- Ejemplos del procedimiento para formar una capa de catalizador sobre un sustrato incluyen revestimiento, pulverización térmica (por ejemplo, pulverización térmica por plasma), termólisis mediante la aplicación de una solución para una capa precursora sobre un sustrato seguida de calentamiento, un procedimiento mediante la
45 mezcla de un material catalizador con un componente aglutinante para inmovilizarse sobre un sustrato, y deposición de película a vacío (por ejemplo, pulverización iónica).

Marco exterior

- 50 Aunque la conformación de cada marco exterior 3 de acuerdo con el presente modo de realización no está en particular limitada siempre que pueda rodear las paredes divisorias 1 correspondientes, cada marco exterior 3 puede tener una superficie interior que se extiende sobre la periferia de cada pared divisoria 1 a lo largo de la dirección perpendicular al plano de cada pared divisoria 1.

- 55 La conformación del marco exterior no está en particular limitada y se puede determinar adecuadamente de acuerdo con la conformación de las paredes divisorias en vista en planta.

- Como material de cada marco exterior, es preferente un material que tenga conductividad, y desde las perspectivas de resistencia a los álcalis y resistencia al calor, son preferentes los siguientes materiales: níquel, aleación de
60 níquel, acero dulce y aleación de níquel recubierta con níquel.

Membrana

- 65 Como membrana 4 usada en cada celda electrolítica bipolar 65 para electrólisis alcalina del agua de acuerdo con el presente modo de realización, se usa una membrana permeable a los iones para aislar el gas hidrógeno y el gas oxígeno generados mientras se conducen los iones. Para esta membrana permeable a los iones, es posible

usar una membrana de intercambio iónico que tiene capacidad de intercambio iónico y una membrana porosa que puede permear el electrolito. La membrana permeable a los iones tiene preferentemente baja permeabilidad a los gases, alta conductividad iónica, baja conductividad electrónica y alta resistencia.

5 Membrana porosa

Una membrana porosa tiene una pluralidad de orificios pasantes finos y tiene una estructura que permite que el electrolito pase a través de la membrana. El control de la estructura porosa, tales como el tamaño de poro, la porosidad y la hidrofilia, es muy importante ya que el electrolito permea la membrana porosa para generar la conducción iónica. Por otra parte, se requiere que la membrana porosa impida no solo el paso a través de la misma del electrolito sino también del gas generado, es decir, que tenga propiedades de barrera a los gases. Desde esta perspectiva, también es importante el control de la estructura porosa.

La membrana porosa contiene preferentemente un material polimérico y partículas inorgánicas hidrófilas, y las partículas inorgánicas hidrófilas proporcionan hidrofilia a las membranas porosas.

Membrana de intercambio iónico

Las membranas de intercambio iónico se clasifican en una membrana de intercambio catiónico que permite selectivamente la permeación de cationes y una membrana de intercambio aniónico que permite selectivamente la permeación de aniones, y se puede usar cualquiera de ellas.

Estructura "zero-gap"

En cada celda electrolítica 65 "zero-gap", como un medio para reducir la distancia entre los electrodos, es preferente disponer un resorte, que es un cuerpo elástico 2e, entre un electrodo 2 y la pared divisoria 1 correspondiente para soportar el electrodo con el resorte. Por ejemplo, en un primer ejemplo, se fija un resorte hecho de un material conductor a la pared divisoria 1, y el electrodo 2 se puede fijar al resorte. En un segundo ejemplo, se fija un resorte a un electrodo, con las nervaduras 6 fijadas a la pared divisoria 1, y el electrodo 2 se puede fijar al resorte. En el caso de adoptar dicha configuración usando un cuerpo elástico, es necesario ajustar adecuadamente la fuerza del resorte, el número de resortes, la conformación y similares, según sea necesario, para no introducir falta de uniformidad en la presión del electrodo contra la membrana.

Además, al reforzar la rigidez del otro electrodo emparejado con el electrodo soportado por medio del cuerpo elástico (por ejemplo, haciendo que la rigidez del ánodo sea mayor que la rigidez del cátodo), el otro electrodo se estructura para tener menos deformación incluso cuando se presiona. Por otra parte, el electrodo soportado por medio del cuerpo elástico tiene una estructura flexible que se puede deformar cuando se presiona sobre la membrana, de modo que se pueden absorber las irregularidades debidas a la exactitud de fabricación del electrolizador, la deformación del electrodo y similares, y se puede mantener una estructura "zero-gap".

La estructura en Z "zero-gap" descrita anteriormente incluye las formadas entre el elemento terminal del ánodo 51a y un elemento, entre elementos y entre un elemento y el elemento terminal del cátodo 51c.

En cada celda electrolítica bipolar 65 para electrólisis alcalina del agua de acuerdo con el presente modo de realización, como se ilustra en la FIG. 2, es preferente que se interpongan un cuerpo elástico conductor 2e y un colector de corriente catódica 2r entre el cátodo 2c y la pared divisoria 1 de modo que el cuerpo elástico conductor 2e quede intercalado entre el cátodo 2c y el colector de corriente catódica 2r. Además, es preferente que el colector de corriente catódica 2r esté en contacto con las nervaduras 6 del cátodo.

Como se ilustra en la FIG. 2, la estructura en Z "zero-gap" de cada celda electrolítica bipolar 65 para electrólisis alcalina del agua de acuerdo con el presente modo de realización se configura preferentemente de modo que: un elemento bipolar 60 en el que se apilan una nervadura de ánodo 6 y un ánodo 2a en el orden indicado en el lado del ánodo 2a de la pared divisoria 1 y otro elemento bipolar 60 en el que se apilan una nervadura de cátodo 6, un colector de corriente catódica 2r, un cuerpo elástico conductor 2e y un cátodo 2c en el orden indicado en el lado del cátodo 2c se apilan con una membrana 4 interpuesta entre ellos; y la membrana 4 está en contacto con el ánodo 2a y el cátodo 2c.

Colector de corriente

Los colectores de corriente se clasifican en un colector de corriente catódica y un colector de corriente anódica.

El colector de corriente transmite electricidad al cuerpo elástico conductor y al electrodo apilado sobre el mismo, soporta las cargas recibidas de ellos y tiene la función de permitir que el gas generado en los electrodos pase con éxito a través de la pared divisoria. Por tanto, el colector de corriente se forma preferentemente como un metal expandido, una placa porosa perforada o similar. En este caso, la proporción de apertura del colector de corriente está preferentemente dentro de un intervalo que permite extraer el gas hidrógeno generado en el electrodo hacia

el lado de la pared divisoria sin ningún problema. Sin embargo, si la proporción de apertura es demasiado alta, se puede reducir la resistencia o la conductividad del cuerpo elástico conductor. Si es demasiado pequeña, se puede deteriorar el escape de gas.

- 5 Se puede usar níquel, aleación de níquel, acero inoxidable, acero dulce y similares como material del colector de corriente desde las perspectivas de la conductividad y la resistencia a los álcalis, aunque desde la perspectiva de la resistencia a la corrosión son preferentes el níquel, acero dulce, acero inoxidable y aleación de níquel recubierta con níquel.

10 **Cuerpo elástico conductor**

- Es esencial que el cuerpo elástico conductor se disponga entre el colector de corriente y el electrodo y esté en contacto con el colector de corriente y el electrodo, y que el cuerpo elástico conductor permita la transmisión de la electricidad al electrodo y no dificulte la difusión del gas generado en el electrodo. Esto se debe a que, si se impide la difusión del gas, la resistencia eléctrica se incrementa y el área del electrodo usado para la electrólisis disminuye, dando como resultado una menor eficacia de la electrólisis. La función más importante es poner la membrana y el electrodo en contacto estrecho entre sí aplicando uniformemente una presión adecuada al electrodo para no dañar la membrana.

20 **Compartimento de electrodos**

- En el electrolizador bipolar 50 de acuerdo con el presente modo de realización, como se ilustra en la FIG. 2, una pared divisoria 1, un marco exterior 3 y una membrana 4 definen un compartimento de electrodos 5 que permite el paso de un electrolito. En este caso, a través de la pared divisoria 1, un compartimento de electrodo 5 en el lado del ánodo es un compartimento del ánodo 5a, y el otro en el lado del cátodo es un compartimento del cátodo 5c.

Nervadura

- En cada celda electrolítica bipolar 65 para electrólisis alcalina del agua de acuerdo con el presente modo de realización, es preferente que cada nervadura 6 esté físicamente conectada al electrodo 2 correspondiente. Con esta configuración, cada nervadura 6 sirve como soporte para el electrodo 2 correspondiente, haciendo más fácil mantener la estructura en Z "zero-gap". También es preferente que cada nervadura 6 esté conectada eléctricamente a la pared divisoria 1 correspondiente.

- 35 El ejemplo anterior de la celda electrolítica bipolar para electrólisis alcalina del agua adopta una estructura de modo que la nervadura del cátodo, el colector de corriente catódica, el cuerpo elástico conductor y el cátodo se apilan en el orden indicado en el compartimento del cátodo, y la nervadura del ánodo y el ánodo se apilan en el orden indicado en el compartimento del ánodo.

- 40 En general, se usa un metal conductor como material de las nervaduras. Por ejemplo, se puede usar acero dulce niquelado, acero inoxidable o níquel. Es en particular preferente que el material de las nervaduras sea el mismo que el de las paredes divisorias. Un material lo más preferente de las nervaduras es níquel.

Empaquetadura

- 45 En cada celda electrolítica bipolar 65 para electrólisis alcalina del agua de acuerdo con el presente modo de realización, como se ilustra en la FIG. 2, es preferente que una empaquetadura 7 esté intercalada entre los marcos exteriores 3 que rodean las paredes divisorias 1 conjuntamente con la membrana 4.

- 50 La empaquetadura 7 se usa para proporcionar un sellado contra el electrolito y el gas generado entre el elemento bipolar 60 y la membrana 4 y entre los elementos bipolares 60, y para evitar fugas del electrolito y del gas generado hacia el exterior del electrolizador y la mezcla de gases entre los compartimentos bipolares.

- 55 La empaquetadura se configura en general con una conformación cuadrangular o anular obtenida ahuecando la superficie del electrodo de conformidad con la superficie del elemento (tal como un elemento bipolar, un elemento terminal del ánodo o un elemento terminal del cátodo) que está en contacto con el cuerpo del marco. Se puede apilar una membrana entre elementos intercalando la membrana con dos de dichas empaquetaduras.

- 60 El material de la empaquetadura no está en particular limitado y se puede seleccionar un material de caucho, material de resina o similar conocido que tenga propiedades aislantes.

Como materiales de caucho y resina, son en particular preferentes el caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) y el caucho fluorado (FR) desde la perspectiva del módulo elástico y la resistencia a los álcalis.

65 **Cabecera**

El electrolizador para electrólisis alcalina del agua comprende preferentemente un compartimento del cátodo y un compartimento del ánodo para cada celda electrolítica. Para llevar a cabo la reacción de electrólisis continuamente en el electrolizador, es necesario suministrar continuamente un electrolito que contenga cantidades suficientes de las materias primas que se van a consumir durante la electrólisis al compartimento del cátodo y al compartimento del ánodo de cada celda de electrólisis.

La celda electrolítica se conecta a un sistema de tuberías de suministro/descarga de electrolito, denominada cabecera, compartido por una pluralidad de celdas electrolíticas. En general, la tubería de distribución del ánodo se denomina cabecera de entrada del ánodo, la tubería de distribución del cátodo se denomina cabecera de entrada del cátodo, la tubería de recogida de ánodo se denomina cabecera de salida del ánodo y la tubería de recogida de cátodo se denomina cabecera de salida de cátodo. Cada elemento se conecta a la correspondiente tubería de distribución de electrolito y a la correspondiente tubería de recogida de electrolito a través de una manguera o similar.

Aunque el material de la cabecera no está en particular limitado, es necesario adoptar aquellos que puedan soportar las propiedades corrosivas del electrolito que se va a usar, las condiciones de funcionamiento tales como presión y temperatura, etc. El material de la cabecera puede ser hierro, níquel, cobalto, PTFE, ETFE, PFA, cloruro de polivinilo o polietileno.

Cabecera interna

El tipo de cabecera interna se refiere a un tipo en el que están integrados un electrolizador bipolar y una cabecera (una tubería para distribuir o recoger un electrolito).

Un ejemplo del tipo de cabecera interna tiene una cabecera de entrada del ánodo y una cabecera de entrada del cátodo que se proporcionan en una parte de una porción inferior del marco exterior en el borde de una pared divisoria y, de forma similar, una cabecera de salida del ánodo y una cabecera de salida del cátodo en una parte de una porción superior del marco exterior en el borde de la pared divisoria. El marco exterior y el compartimento del ánodo o el compartimento del cátodo se conectan entre sí en una entrada de electrolito o una salida de electrolito a través de la que pasa el electrolito.

Cabecera externa

El tipo de cabecera externa se refiere a un tipo en el que un electrolizador bipolar y una cabecera (una tubería a través de la que se distribuye o recoge un electrolito) son independientes.

En un electrolizador bipolar de tipo cabecera externa, se proporcionan independientemente una cabecera de entrada del ánodo y una cabecera de entrada del cátodo para que discurran en paralelo al electrolizador en una dirección perpendicular a la superficie portadora de corriente del electrolizador. La cabecera de entrada del ánodo y la cabecera de entrada del cátodo se conectan a los elementos respectivos mediante una manguera.

En el presente modo de realización, las características de los electrolitos descritos anteriormente se pueden usar solas o en combinación.

Electrolito

En el electrolizador bipolar del presente modo de realización, se disponen un marco del compartimento del cátodo al que se fija un cátodo y un marco del compartimento del ánodo al que se fija un ánodo por medio de una pared divisoria. Es decir, el compartimento del ánodo y el compartimento del cátodo están divididos por una pared divisoria. Se suministra el electrolito al compartimento del ánodo y al compartimento del cátodo.

Como electrolito, se pueden usar los comúnmente usados para electrólisis del agua. Los ejemplos incluyen una solución acuosa de hidróxido de potasio y una solución acuosa de hidróxido de sodio. Además, la concentración del electrolito es preferentemente de 1 N o más y de 12 N o menos, y más preferentemente de 6 N o más y de 10 N o menos.

Procedimiento para producir hidrógeno

A continuación se describirá un procedimiento para producir hidrógeno mediante electrólisis alcalina del agua usando el electrolizador bipolar de acuerdo con el presente modo de realización.

En el presente modo de realización, se aplica corriente a la celda electrolítica mencionada anteriormente (baño electrolítico bipolar) que incluye un ánodo y un cátodo que permiten la circulación de una solución electrolítica, para realizar la electrólisis del agua, produciendo de este modo hidrógeno en el cátodo. Como fuente de alimentación se puede usar aquí, por ejemplo, una fuente de alimentación variable. Una fuente de alimentación variable es una fuente de alimentación cuya salida fluctúa en incrementos de varios segundos a varios minutos.

derivada de una central de energía renovable, a diferencia de una fuente de alimentación con salida estable, tal como red de suministro eléctrico. El procedimiento de generación de energía renovable no está en particular limitado, y ejemplos del mismo incluyen generación de energía solar y generación de energía eólica.

5 Por ejemplo, en el caso de electrólisis usando un electrolizador bipolar, un electrolito catiónico en el electrolito se mueve desde el compartimento del ánodo de un elemento a través de la membrana hasta el compartimento del cátodo del elemento contiguo, y un electrolito aniónico se mueve desde el compartimento del cátodo de un elemento a través de la membrana hasta el compartimento del ánodo del elemento contiguo. De esta manera, la corriente durante la electrólisis fluirá en la dirección en la que los elementos se conectan en serie. Es decir, la
10 corriente fluye desde el compartimento del ánodo de un elemento hasta el compartimento del cátodo del elemento contiguo a través de la membrana. A través de la electrólisis, se genera gas oxígeno en el compartimento del ánodo y gas hidrógeno en el compartimento del cátodo.

15 La celda de electrólisis bipolar 65 para electrólisis alcalina del agua del presente modo de realización se puede usar para un electrolizador bipolar 50 y un dispositivo de electrólisis 70 para electrólisis alcalina del agua, por ejemplo. Ejemplos del dispositivo de electrólisis para electrólisis alcalina del agua 70 incluyen un dispositivo que comprende el electrolizador bipolar 50 del presente modo de realización, una bomba de tubo 71 para hacer circular el electrolito, un tanque de separación gas-líquido 72 para separar el electrolito del hidrógeno y/o del oxígeno y un rellenedor de agua para reponer el agua consumida durante la electrólisis.

20 El dispositivo de electrólisis para electrólisis alcalina del agua puede comprender además otros componentes tales como un rectificador 74, un medidor de la concentración de oxígeno 75, un medidor de la concentración de hidrógeno 76, un medidor de flujo 77, un manómetro 78, un intercambiador de calor 79 y una válvula de control de presión 80.

25 Las flechas en la FIG. 3 indican las direcciones en las que fluyen el líquido en circulación (electrolito) y el gas.

En el procedimiento de electrólisis alcalina del agua que usa el dispositivo de electrólisis para electrólisis alcalina del agua descrito anteriormente, la densidad de corriente aplicada a la celda de electrólisis es preferentemente de
30 4 kA/m² a 20 kA/m², y más preferentemente de 6 kA/m² a 15 kA/m².

El límite superior se establece preferentemente dentro del intervalo anterior, en particular cuando se usa una fuente de alimentación variable.

35 Un procedimiento de producción de hidrógeno del presente modo de realización produce hidrógeno electrolizando agua que contiene un álcali en un electrolizador.

El electrolizador puede comprender al menos un ánodo y un cátodo.

40 Un ánodo puede comprender una capa de óxido metálico que contiene al menos un óxido metálico con estructura de perovskita o encima de una parte de una superficie o de una superficie completa de un sustrato poroso de níquel. Además, el contenido del óxido metálico con estructura de perovskita en el/los constituyente(s) cristalino(s) en la capa de óxido metálico puede ser de un 90 % o más y de un 100 % o menos.

45 Los detalles del ánodo, el electrolizador y el procedimiento de electrólisis del agua de acuerdo con el presente modo de realización son como se describen anteriormente.

Aunque el ánodo, el ánodo para electrólisis del agua, la celda de electrólisis bipolar y el procedimiento de producción de hidrógeno de los modos de realización de la presente divulgación se han descrito con referencia a los dibujos, no se limitan a los ejemplos anteriores y los modos de realización descritos anteriormente se pueden
50 modificar según corresponda.

Ejemplos

55 La presente divulgación se describirá con más detalle a continuación en el presente documento con referencia a los Ejemplos que siguen.

Ejemplo 1

60 Como sustrato poroso de níquel se preparó un metal expandido con níquel que tenía una SW de 3,0 mm, una LW de 4,5 mm, un grosor de 1,2 mm y una proporción de apertura de un 54 %. El metal expandido con níquel se sometió a un tratamiento de granallado, se sumergió en alcohol isopropílico para un tratamiento de desengrase, se sometió a un tratamiento ácido en ácido clorhídrico 6 N y, a continuación, se lavó con agua y se secó.

A continuación, se pesaron y mezclaron acetato de bario, acetato de estroncio, nitrato de hierro hexahidratado y nitrato de cobalto hexahidratado de modo que sus concentraciones fueran de 0,10 mol/l, 0,10 mol/l, 0,16 mol/l y 0,04 mol/l, respectivamente, para formular un líquido de recubrimiento.

- 5 Se colocó una bandeja que contenía el líquido de recubrimiento en el fondo de un rodillo extendedor de EPDM, para hacer que el rodillo esparcidor se impregnara con el líquido de recubrimiento. Se colocó el rodillo de modo que el rodillo y el líquido de recubrimiento permanecieran en contacto en la porción superior del mismo, y se colocó un rodillo de PVC para aplicar el líquido de recubrimiento sobre el sustrato (procedimiento del rodillo). Antes de que se secase el líquido de recubrimiento, se pasó rápidamente el sustrato entre dos rodillos de esponja de EPDM.
- 10 Después de esto, se realizó el secado a 50 °C durante 10 minutos y, después de esto, se realizó la calcinación a 400 °C durante 10 minutos con un horno de mufla para formar una capa de óxido metálico sobre la superficie del sustrato.

- 15 Este ciclo que incluye recubrimiento con rodillo, secado y calcinación se repitió 13 veces y, después de esto, se realizó adicionalmente la calcinación a 700 °C durante 1 hora para formar una capa de óxido metálico, obteniendo de este modo un ánodo para electrólisis del agua.

Ejemplo 2

- 20 Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 1, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de acetato de lantano sesquihidratado, acetato de calcio y nitrato de cobalto hexahidratado de modo que sus concentraciones fueran de 0,10 mol/l, 0,10 mol/l y 0,20 mol/l, respectivamente.

25 Ejemplo 3

- Se preparó un líquido de recubrimiento de modo que las concentraciones de acetato de lantano sesquihidratado, nitrato de níquel hexahidratado y ácido oxálico fueran de 0,20 mol/l, 0,20 mol/l y 1,0 mol/l, respectivamente, y se aplicó el líquido de recubrimiento sobre el sustrato con el procedimiento del rodillo de manera similar al Ejemplo 1.
- 30 Después de esto, se realizó el secado a 50 °C durante 10 minutos y, a continuación, se realizó la calcinación a 400 °C durante 10 minutos con un horno de mufla para formar una capa de óxido metálico sobre la superficie del sustrato.

- 35 Este ciclo que incluye recubrimiento con rodillo, secado y calcinación se repitió 13 veces y se realizó adicionalmente la calcinación a 600 °C durante 1 hora para formar una capa de óxido metálico, obteniendo de este modo un ánodo para electrólisis del agua.

La valencia del Ni en el óxido metálico fue de 2,6.

- 40 El contenido del óxido metálico con estructura de perovskita fue de un 97 % y un compuesto de estructura no perovskita fue La_2O_3 contenido en un contenido de un 3 %.

- Después del funcionamiento en continuo, el contenido del óxido metálico con estructura de perovskita fue de un 92 % y los compuestos de estructuras no perovskitas fueron $\text{La}(\text{OH})_3$ y $\text{Ni}(\text{OH})_2$ contenidos en contenidos de un 5 % y un 3 %, respectivamente.
- 45

Ejemplo 4

- 50 Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 3, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de acetato de lantano sesquihidratado, nitrato de níquel hexahidratado y ácido oxálico de modo que sus concentraciones fueran de 0,20 mol/l, 0,20 mol/l y 0,5 mol/l, respectivamente.

- 55 La valencia del Ni en el óxido metálico fue de 2,8.

Ejemplo 5

- Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 3, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de acetato de lantano sesquihidratado y nitrato de níquel hexahidratado de modo que sus concentraciones fueran de 0,20 mol/l y 0,20 mol/l, respectivamente.
- 60

La valencia del Ni en el óxido metálico fue de 3,0.

Ejemplo 6

65

Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 5, excepto que la calcinación realizada después de repetir el ciclo que incluye recubrimiento con rodillo, secado y calcinación 13 veces se realizó a 800 °C durante 1 hora.

- 5 La valencia del Ni en el óxido metálico fue de 3,0.

Ejemplo 7

- 10 Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 3, excepto que se proporcionó un metal expandido con níquel que tenía una SW de 3,0 mm, una LW de 4,5 mm, un grosor de 1,2 mm y una proporción de apertura de un 54 % como un sustrato poroso de níquel sin ser sometido a granallado. Este metal expandido con níquel se sumergió en alcohol isopropílico para un tratamiento de desengrase, se sometió a un tratamiento ácido en ácido clorhídrico 6 N a 60 °C durante 5 horas y, después de esto, se lavó con agua y se secó.

- 15 La valencia del Ni en el óxido metálico fue de 3,0.

Ejemplo comparativo 1

- 20 Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 1, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de nitrato de bario, nitrato de estroncio, nitrato de hierro hexahidratado y nitrato de cobalto hexahidratado de modo que sus concentraciones fueran de 0,10 mol/l, 0,10 mol/l, 0,16 mol/l y 0,04 mol/l, respectivamente.

Ejemplo comparativo 2

- 25 Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 3, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de nitrato de lantano hexahidratado, nitrato de níquel hexahidratado y ácido oxálico de modo que sus concentraciones fueran de 0,20 mol/l, 0,20 mol/l y 1,0 mol/l, respectivamente, y la calcinación se llevó a cabo a 800 °C.

Análisis de óxido metálico con estructura de perovskita

- 35 La confirmación de si se había formado un óxido metálico con estructura de perovskita en la capa de óxido metálico en cada ánodo para electrólisis del agua fabricado y el cálculo del contenido del óxido metálico de perovskita en el/los constituyente(s) cristalino(s) en la capa de óxido metálico se realizaron como sigue.

- 40 Se realizó una medición usando un difractómetro de rayos X "RINT-2000" disponible de Rigaku Corporation a un voltaje de excitación de 40 kV y una corriente de excitación de 200 mA con un eje de operación 20/0. Se confirmó que se había formado una capa de un óxido metálico con estructura de perovskita y otro óxido metálico sobre la superficie de un sustrato poroso de níquel mediante un análisis cualitativo del diagrama de difracción de rayos X resultante basado en una colección de compuestos conocidos.

- 45 Además, después de que se eliminara un pico de rayos Ka del diagrama de difracción de rayos X, seguido de una corrección de línea base usando el programa informático de análisis de difracción de rayos X "JADE", se calcularon las intensidades respectivas de los picos más intensos del óxido metálico con estructura de perovskita y del otro óxido metálico. Se calculó la proporción del óxido metálico de perovskita en el/los constituyente(s) cristalino(s) de la capa de óxido metálico a partir de las intensidades de pico obtenidas.

- 50 Los resultados de la evaluación en los Ejemplos y los Ejemplos comparativos se enumeran en la Tabla 1.

Análisis de la composición del óxido metálico con estructura de perovskita

- 55 Se calculó la composición del óxido metálico con estructura de perovskita en la capa de óxido metálico en cada ánodo para electrólisis del agua fabricado como sigue.

- 60 Se llevó a cabo un análisis cualitativo de todos los elementos y un análisis basado en el procedimiento de parámetros fundamentales (FP) semicuantitativo mediante el difractómetro de rayos X "ZSX-100e" disponible de Rigaku Corporation con un área de medición en 20 mm de diámetro para determinar la composición del óxido metálico con estructura de perovskita.

Tamaño cristalino D (hkl) del óxido metálico con estructura de perovskita

- 65 Se realizó una medición usando el difractómetro de rayos X "RINT-2000" disponible de Rigaku Corporation a un voltaje de excitación de 40 kV y una corriente de excitación de 200 mA con un eje de operación 20/0. Se determinó la anchura de banda de media potencia $\beta_{1/2}$ del plano (hkl), correspondiente a un pico de difracción de rayos X

que tiene la intensidad máxima entre los picos de difracción de rayos X en el diagrama de difracción de rayos X resultante. Se calculó el tamaño cristalino $D(hkl)$ de acuerdo con la ecuación de Scherrer:

$$D(hkl) = 0.9\lambda/(\beta_{1/2} \cdot \cos\theta):$$

Los resultados de la evaluación en los Ejemplos y los Ejemplos comparativos se enumeran en la Tabla 1.

Mediciones del grosor y la porosidad de la capa de óxido de níquel

Se cortó cada ánodo para electrólisis del agua en una parte pequeña, que se envolvió en una resina epoxi. Se procesó el ánodo para obtener una sección transversal a un voltaje de aceleración de 6 kV usando un aparato de haz de iones amplio (BIB) ("E3500", disponible en Hitachi High-Technologies Corporation). Se observó la sección transversal procesada del ánodo para electrólisis del agua bajo un microscopio electrónico de barrido ("S-4800" de Hitachi High-Technologies Corporation). El promedio de los valores de medición en cinco puntos se definió como el grosor de la capa de óxido metálico. Además, se determinó la porosidad en cada capa de óxido metálico binarizando la imagen de SEM obtenida de la capa de catalizador usando un programa informático de análisis de imágenes ("WinROOF", disponible en MITANI Corporation).

Los resultados de la evaluación en los Ejemplos y los Ejemplos comparativos se enumeran en la Tabla 1.

Medición del tamaño de grano principal promedio de las partículas

Se observó la sección transversal del ánodo para electrólisis del agua fabricado y procesado en el procedimiento anterior bajo el microscopio electrónico de barrido ("S-4800" de Hitachi High-Technologies Corporation). Se binarizó la imagen de SEM de la sección transversal de la capa de catalizador en el ánodo para electrólisis del agua obtenida como se describe anteriormente usando el programa informático de análisis de imágenes ("WinROOF", disponible en MITANI Corporation). Se llevó a cabo el análisis del tamaño de grano de las partículas, en el que se midió una longitud máxima absoluta de cada una de las 10 partículas de óxido metálico no coaguladas y se determinó el promedio numérico de las longitudes máximas para determinar el tamaño de grano principal promedio de las partículas de óxido metálico contenidas en la capa de óxido metálico.

Los resultados de la evaluación en los Ejemplos y los Ejemplos comparativos se enumeran en la Tabla 1.

Determinación de valencia del Ni

La capa de óxido metálico de cada ánodo para electrólisis del agua fabricado se retiró del sustrato poroso de níquel para obtener polvo de óxido metálico. El polvo de óxido metálico, después de secarse completamente, se calentó desde temperatura ambiente hasta 700 °C a una velocidad de 10 °C/min con un termogravímetro/analizador térmico diferencial "TG8120" disponible de Rigaku Corporation y se confirmó un incremento de peso.

Este incremento del peso se atribuyó a que, durante el calentamiento, los átomos de oxígeno ocupan los sitios de oxígeno libres en el óxido metálico. Se asumió que el cociente obtenido dividiendo el incremento del peso por el número de átomos de oxígeno representa el número de átomos de oxígeno previamente insuficientes en el óxido metálico, a saber, z en la Fórmula (1). La valencia X del níquel en un compuesto de perovskita como uno representado por la Fórmula (1) se determinó a partir de la siguiente fórmula:

$$\text{Valencia } X \text{ del níquel} = (3 - z) \times 2 - 3.$$

Los resultados de la evaluación en los Ejemplos y los Ejemplos comparativos se enumeran en la Tabla 1.

Se evaluó de forma similar cada ánodo para electrólisis del agua después de la activación durante 100 horas a una densidad de corriente de 6 kA/m² con un potencióstato/galvanostato, como se describirá más adelante.

Medición del sobrevoltaje de oxígeno y evaluaciones de la durabilidad del ánodo

Se midió el sobrevoltaje de oxígeno del ánodo mediante el siguiente procedimiento.

Se cortó un ánodo de prueba a un tamaño de 2 cm x 2 cm y se fijó a una varilla cubierta con PTFE y hecha de níquel mediante un tornillo hecho de níquel. Se usó una malla de platino en el contraelectrodo y se llevó a cabo la electrólisis a una densidad de corriente de 6 A/cm² en una solución acuosa de hidróxido de sodio al 32 % en peso a 80 °C para medir el sobrevoltaje de oxígeno (medición del voltaje inicial). Se midió el sobrevoltaje de oxígeno mediante un procedimiento de tres electrodos usando un capilar Luggin para eliminar la influencia de la pérdida óhmica debida a la resistencia de la solución. La distancia entre la punta del capilar Luggin y el ánodo se fijó a un valor constante de 1 mm. Como aparato de medición del sobrevoltaje de oxígeno se usó un potencióstato/galvanostato "1470E System" disponible de Solartron Analytical. Se usó plata-cloruro de plata

(Ag/AgCl) como electrodo de referencia para el procedimiento de tres electrodos. Se midió la resistencia del electrolito que no se pudo eliminar ni siquiera usando el procedimiento de tres electrodos mediante el procedimiento de impedancia de CA y se corrigió el sobrevoltaje de hidrógeno en base a las mediciones de resistencia del electrolito. Se calcularon la resistencia del electrolito y la capacitancia de doble capa analizando una gráfica de Cole-Cole donde las partes reales y las partes imaginarias obtenidas mediante la medición de la impedancia de CA se trazaron con el analizador de características de frecuencia "1255 B" de Solartron Analytical, con ajuste de circuito equivalente.

Se midió la pérdida óhmica que no se pudo eliminar ni siquiera usando el procedimiento de tres electrodos mediante el procedimiento de impedancia de CA y se corrigió el sobrevoltaje de oxígeno en base a las mediciones de pérdida óhmica. Para medir la pérdida óhmica se usó un analizador de características de frecuencia "1255 B" de Solartron Analytical.

Después de que el ánodo de prueba estuviera activado durante 100 horas a una densidad de corriente de 6 kA/m² con el potencióstato/galvanostato anterior, se midió el sobrevoltaje de oxígeno del ánodo de prueba (medición del sobrevoltaje después de un funcionamiento continuo) y se evaluó la durabilidad.

Los resultados de la evaluación en los Ejemplos y los Ejemplos comparativos se enumeran en la Tabla 1.

Análisis del recuento de poros con un diámetro de 1 µm o más y del recuento de partículas con un diámetro de 1 µm o más

Se cortó cada uno de los ánodos para electrólisis del agua fabricados en una parte pequeña, que se envolvió en una resina epoxi. Se procesó el ánodo para obtener una sección transversal con un haz de iones de argón ampliamente irradiado a un voltaje de aceleración de 6 kV usando el aparato BIB ("E3500", disponible en Hitachi High-Technologies Corporation).

Se observó esta sección transversal bajo el microscopio electrónico de barrido ("S-4800" de Hitachi High-Technologies Corporation) con un aumento de ×1500 para obtener una imagen de la sección transversal. Para cada poro en la capa de óxido metálico observado en la imagen de la sección transversal, se dibujó el círculo más pequeño que rodeaba el poro. Se midió la distancia entre cada dos puntos de contacto y se determinó la distancia máxima entre los puntos de contacto como el diámetro del poro.

Se observó esta sección transversal bajo el microscopio electrónico de barrido ("S-4800" de Hitachi High-Technologies Corporation) con un aumento de ×5000 para obtener una imagen de la sección transversal. Para cada partícula sin un poro de un diámetro de 100 nm o más en la capa de óxido metálico observada en la imagen de la sección transversal, se dibujó el círculo más pequeño que rodeaba la partícula. Se midió la distancia entre cada dos puntos de contacto y se determinó la distancia máxima entre los puntos de contacto como el diámetro de la partícula.

Los resultados de la evaluación en los Ejemplos y los Ejemplos comparativos se enumeran en la Tabla 1.

Medición del grosor y la porosidad de la capa de óxido metálico

Se observó la sección transversal preparada para los recuentos de poros y partículas en el procedimiento anterior para obtener las imágenes de la sección transversal bajo el microscopio electrónico de barrido ("S-4800" de Hitachi High-Technologies Corporation). Se definió el promedio de los valores de medición del grosor de la capa de óxido metálico en cinco puntos como el grosor de la capa de óxido metálico. Además, se determinó la porosidad en la capa de óxido metálico binarizando la imagen de SEM obtenida de la capa de catalizador usando un programa informático de análisis de imágenes ("WinROOF", disponible en MITANI Corporation).

Los resultados de la evaluación en los Ejemplos y los Ejemplos comparativos se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2
Procedimiento de fabricación del ánodo para electrolisis del agua	Tratamiento superficial para sustrato	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Materia prima	BaAc ₂	LaAc ₃ 1,5H ₂ O	LaAc ₃ 1,5H ₂ O	LaAc ₃ 1,5H ₂ O	LaAc ₃ 1,5H ₂ O	LaAc ₃ 1,5H ₂ O	LaAc ₃ 1,5H ₂ O	Ba(NO ₃) ₂	Granallado (grueso)
		SrAc ₂	CaAc ₂	LaAc ₃ 1,5H ₂ O	LaAc ₃ 1,5H ₂ O	LaAc ₃ 1,5H ₂ O	LaAc ₃ 1,5H ₂ O	LaAc ₃ 1,5H ₂ O	Sr(NO ₃) ₂	Granallado (grueso)
		Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O		Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
		Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O						Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	
Temperatura de calcinación		700	700	600	600	600	800	600	700	800
		°C								

Tabla 1											
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2		
Ánodo para electrolisis del agua	Cantidad de adherencia	g/m ²	41	43	40	44	41	42	44	39	45
	Contenido de óxido metálico con estructura de perovskita	%	92	94	97	98	96	98	96	48	66
	Grosor de la capa de óxido de níquel	mm	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	1,2	0,8	0,9	1,2
	Capacitancia de doble capa	F/cm ²	0,28	0,32	0,26	0,31	0,32	0,36	0,27	0,28	0,33
	Tamaño de grano principal promedio de las partículas	µm	121	104	75	68	88	96	61	286	362
	Tamaño cristalino D de metal con estructura de perovskita	nm	19	23	8	8	10	10	11	21	29
	Porosidad de la capa de óxido metálico	%	28	25	23	24	27	27	29	31	28
	Valencia del níquel	-	-	-	2,6	2,8	3,0	3,0	3,0	-	3,0
	Recuento de poros con diámetro de 1 mm	n.º/100 µm ²	3	2	4	3	4	3	2	12	15
	Recuento de partículas con un diámetro de 1 mm	n.º/100 µm ²	2	2	1	0	1	2	1	14	11
	Grosor de la capa de óxido metálico	µm	5	5	4	5	4	4	4	4	5
	Contenido de óxido metálico con estructura de perovskita (después de funcionamiento continuo)	%	87	89	92	94	91	92	90	40	51
Evaluaciones	Sobrevoltaje inicial	mV	212	231	211	236	258	278	205	296	312
	Sobrevoltaje después de funcionamiento continuo (*)	mV	249	248	209	212	211	246	208	289	294

*) 6 kA/m², 100 horas en total; Ac = CH₃COO

Como se enumera en la Tabla 1, los sobrevoltajes iniciales de los Ejemplos fueron inferiores a 280 mV y se observaron sobrevoltajes suficientemente bajos. Por el contrario, los sobrevoltajes de oxígeno de los Ejemplos comparativos fueron de 280 mV o más.

- 5 Los sobrevoltajes de oxígeno de los Ejemplos 1, 2, 3, 4 y 7 fueron de 240 mV o menos, que fueron en particular bajos.

10 Los sobrevoltajes después de 100 horas de electrólisis fueron equivalentes o incluso inferiores a los sobrevoltajes iniciales de oxígeno en los Ejemplos 3-7, y se observó un comportamiento de sobrevoltaje estable y también se confirmó una alta durabilidad.

Ejemplo 8

15 Se preparó una celda electrolítica para electrólisis alcalina del agua y un electrolizador bipolar como sigue (véase la FIG. 4).

Ánodo

20 Se fabricó el ánodo de manera similar al ánodo del Ejemplo 1.

Cátodo

25 Como sustrato conductor se usó un sustrato de tipo malla de trama lisa de alambres finos de níquel de un diámetro de 0,15 mm entramados en una malla #40 que tenía platino retenido en ella.

Pared divisoria y marco exterior

30 Como elemento bipolar se usó uno que tenía una pared divisoria que separa un ánodo de un cátodo y un marco exterior que rodea la pared divisoria. Los miembros en contacto con el electrolito, como la pared divisoria y el marco del elemento bipolar, estaban todos hechos de níquel.

Cuerpo elástico conductor

35 Como cuerpo elástico conductor se usó una tela metálica entramada de alambres de níquel que tenían un diámetro de alambre de 0,15 mm corrugado para tener una altura de corrugación de 5 mm.

Membrana

40 Se usó óxido de circonio (nombre del producto "óxido de circonio EP", disponible en Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.), N-metil-2-pirrolidona (disponible en Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), polisulfona ("Udel"® de Solvay Advanced Polymers, Udel es una marca registrada en Japón, otros países o ambos) y polivinilpirrolidona (disponible de Wako Pure Chemical Industries, Ltd., peso molecular promedio en peso (Mw): 900.000) para obtener un líquido de recubrimiento que tiene la siguiente composición:

45 polisulfona: 15 partes en masa

polivinilpirrolidona: 6 partes en masa

50 N-metil-2-pirrolidona: 70 partes en masa

óxido de circonio: 45 partes en masa

55 Se aplicó el líquido de recubrimiento a ambas superficies de una malla de sulfuro de polifenileno (de Clever Co., Ltd., grosor de película: 280 µm, apertura de malla: 358 µm y diámetro de fibra: 150 µm) como sustrato. Inmediatamente después del recubrimiento, el sustrato recubierto con el líquido de recubrimiento se expuso a vapor y, a continuación, se sumergió en un baño de coagulación para formar una película de recubrimiento sobre la superficie del sustrato. Después de esto, se enjuagó minuciosamente la película de recubrimiento con agua pura para obtener una membrana porosa.

Empaquetadura

60 Las empaquetaduras usadas tenían una conformación cuadrangular con un grosor de 4,0 mm, una anchura de 18 mm y un tamaño interior de 504 mm cuadrados, teniendo una abertura que tenía el mismo tamaño que el compartimento de electrodos en la vista en planta, y teniendo una estructura con hendidura para sujetar la membrana.

Elemento bipolar tipo "zero-gap"

La unidad de celda "zero-gap" 60 de tipo cabecera externa tenía una conformación rectangular de 540 mm x 620 mm, y el área de la superficie portadora de corriente del ánodo 2a y del cátodo 2c era de 500 mm x 500 mm. En el lado del cátodo, el elemento bipolar "zero-gap" 60 comprende: un cátodo 2c, un cuerpo elástico conductor 2e y un colector de corriente catódica 2r que se apilan uno encima del otro y se conectan a una pared divisoria 1 a través de una nervadura del cátodo 6; y un compartimento del cátodo 5c en el que fluye el electrolito. En el lado del ánodo, el elemento bipolar "zero-gap" 60 comprende: un ánodo 2a que se conecta a una pared divisoria 1 a través de una nervadura del ánodo 6; y un compartimento del ánodo 5a en el que fluye el electrolito (FIG. 2).

La profundidad del compartimento del ánodo 5a (la profundidad del compartimento del ánodo, en la FIG. 2, la distancia entre la pared divisoria y el ánodo) era de 25 mm, la profundidad del compartimento del cátodo 5c (la profundidad del compartimento del cátodo, en la FIG. 2, la distancia entre la pared divisoria y el colector de corriente catódica) era de 25 mm y el material era níquel. La pared divisoria 1 estaba hecha de níquel y se obtuvo soldando la nervadura del ánodo 6 hecha de níquel que tiene una altura de 25 mm y un grosor de 1,5 mm y la nervadura del cátodo 6 hecha de níquel que tiene una altura de 25 mm y un grosor de 1,5 mm. El grosor de la pared divisoria 1 era de 2 mm.

Como colector de corriente catódica 2r se usó un sustrato metálico expandido con níquel sometido con antelación a granallado. El grosor del sustrato era de 1 mm y la proporción de apertura era de un 54 %. El cuerpo elástico conductor 2e se fijó mediante soldadura por puntos al colector de corriente catódica 2r. El apilamiento de estos elementos bipolares "zero-gap" uno encima de otro por medio de la empaquetadura que sujeta la membrana permite formar una estructura en Z "zero-gap" en la que el ánodo 2a y el cátodo 2c se presionan contra la membrana 4.

Ejemplo comparativo 3

Se produjo un elemento bipolar "zero-gap" de la misma manera que en el Ejemplo 8, excepto que se usó el ánodo preparado de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1.

Usando el dispositivo electrolítico anterior, se aplicó corriente positiva continuamente durante 100 horas para obtener una densidad de corriente de 6 kA/m² para realizar la electrólisis del agua. Se monitorizaron los voltajes de los pares para cada celda del Ejemplo 8 y del Ejemplo comparativo 3, y se registraron las transiciones de voltaje. Se promediaron los voltajes respectivos de tres celdas del Ejemplo 8 y el Ejemplo comparativo 3, que se comparan en la Tabla 2.

El sobrevoltaje inicial promediado de las tres celdas fue de 1,73 V y el sobrevoltaje promediado después de 24 horas también fue bajo con 1,77 V en el Ejemplo 8. Por el contrario, el sobrevoltaje inicial promediado de las tres celdas fue alto con 1,81 V y el sobrevoltaje promediado después de 24 horas también fue alto con 1,82 V en el Ejemplo comparativo 3. En consecuencia, se puede concluir que los ánodos del Ejemplo 8 tenían un menor sobrevoltaje y una mayor durabilidad que los de los ánodos del Ejemplo comparativo 3, manteniendo de este modo voltajes de celda menores incluso después de operaciones a largo plazo.

Ejemplo 9

Como sustrato poroso de níquel se preparó un metal expandido con níquel que tenía una SW de 3,0 mm, una LW de 4,5 mm, un grosor de 1,2 mm y una proporción de apertura de un 54 %. El metal expandido con níquel se sometió a un tratamiento de granallado, se sumergió en alcohol isopropílico para un tratamiento de desengrase, se sometió a un tratamiento ácido en ácido clorhídrico 6 N y, a continuación, se lavó con agua y se secó.

A continuación, se pesaron y mezclaron acetato de bario, acetato de estroncio, nitrato de hierro hexahidratado y nitrato de cobalto hexahidratado de modo que sus concentraciones fueran de 0,10 mol/l, 0,10 mol/l, 0,16 mol/l y 0,04 mol/l, respectivamente, para formular un líquido de recubrimiento.

Se colocó una bandeja que contenía el líquido de recubrimiento en el fondo de un rodillo extendedor de EPDM, para hacer que el rodillo esparcidor se impregnara con el líquido de recubrimiento. Se colocó el rodillo de modo que el rodillo y el líquido de recubrimiento permanecieran en contacto en la porción superior del mismo, y se colocó un rodillo de PVC para aplicar el líquido de recubrimiento sobre el sustrato (procedimiento del rodillo). Antes de que se secase el líquido de recubrimiento, se pasó rápidamente el sustrato entre dos rodillos de esponja de EPDM. Después de esto, se realizó el secado a 50 °C durante 10 minutos y, después de esto, se realizó la calcinación a 400 °C durante 10 minutos con un horno de mufla para formar una capa de óxido metálico sobre la superficie del sustrato.

Este ciclo que incluye recubrimiento con rodillo, secado y calcinación se repitió 40 veces y, después de esto, se realizó adicionalmente la calcinación a 700 °C durante 1 hora para formar una capa de óxido metálico, obteniendo de este modo un ánodo para electrólisis del agua.

5 Ejemplo 10

Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 9, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de acetato de lantano sesquihidratado, acetato de calcio y nitrato de cobalto hexahidratado de modo que sus concentraciones fueran de 0,10 mol/l, 0,10 mol/l y 0,20 mol/l, respectivamente.

Ejemplo 11

Se preparó un líquido de recubrimiento de modo que las concentraciones de acetato de lantano sesquihidratado y nitrato de níquel hexahidratado fueran de 0,20 mol/l y 0,20 mol, respectivamente, y se aplicó el líquido de recubrimiento sobre el sustrato con el procedimiento del rodillo de manera similar al Ejemplo 1. Después de esto, se realizó el secado a 50 °C durante 10 minutos y, después de esto, se realizó la calcinación a 400 °C durante 10 minutos con un horno de mufla para formar una capa de óxido metálico sobre la superficie del sustrato.

Este ciclo que incluye recubrimiento con rodillo, secado y calcinación se repitió 40 veces y se realizó adicionalmente la calcinación a 600 °C durante 1 hora para formar una capa de óxido metálico, obteniendo de este modo un ánodo para electrólisis del agua.

Ejemplo comparativo 4

Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 10, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de nitrato de lantano sesquihidratado, nitrato de calcio y nitrato de cobalto hexahidratado de modo que sus concentraciones fueran de 0,10 mol/l, 0,10 mol/l y 0,20 mol/l, respectivamente, y ciclo que incluye recubrimiento con rodillo, secado y calcinación se repitió 15 veces.

Ejemplo comparativo 5

Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 9, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de nitrato de lantano hexahidratado y nitrato de níquel hexahidratado de modo que sus concentraciones fueran de 0,20 mol/l y 0,20 mol/l, respectivamente, y ciclo que incluye recubrimiento con rodillo, secado y calcinación se repitió 13 veces.

Ejemplo 12 (no de acuerdo con la invención)

Se preparó un líquido de recubrimiento de modo que las concentraciones de acetato de lantano sesquihidratado y nitrato de níquel hexahidratado fueran de 0,20 mol/l y 0,20 mol/l, respectivamente, y se aplicó el líquido de recubrimiento sobre el sustrato con el procedimiento del rodillo de manera similar al Ejemplo 9. Después de esto, se realizó el secado a 50 °C durante 10 minutos y, después de esto, se realizó la calcinación a 400 °C durante 10 minutos con un horno de mufla para formar una capa de óxido metálico sobre la superficie del sustrato.

Este ciclo que incluye recubrimiento con rodillo, secado y calcinación se repitió 9 veces y se realizó adicionalmente la calcinación a 600 °C durante 1 hora para formar una capa de óxido metálico, obteniendo de este modo un ánodo para electrólisis del agua.

50 Ejemplo 13 (no de acuerdo con la invención)

Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 12 excepto que el ciclo que incluye recubrimiento con rodillo, secado y calcinación se repitió 75 veces.

55 Ejemplo 14

Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 9, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de acetato de lantano sesquihidratado, nitrato de níquel hexahidratado y nitrato de manganeso hexahidratado de modo que sus concentraciones fueran de 0,20 mol/l, 0,08 mol/l y 0,12 mol/l, respectivamente.

Ejemplo 15

Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 9, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de acetato de lantano sesquihidratado, nitrato de níquel

hexahidratado y cloruro de niobio de modo que sus concentraciones fueran de 0,20 mol/l, 0,16 mol/l y 0,04 mol/l, respectivamente.

El contenido del óxido metálico con estructura de perovskita fue de un 97 % y los compuestos de estructuras no perovskitas fueron La_2O_3 y Nb_2O_5 contenidos en contenidos de un 2 % y un 1 %, respectivamente.

Después del funcionamiento en continuo, el contenido del óxido metálico con estructura de perovskita fue de un 95 % y los compuestos de estructuras no perovskitas fueron $\text{La}(\text{OH})_3$ y $\text{Ni}(\text{OH})_2$ contenidos en contenidos de un 3 % y un 2 %, respectivamente.

Ejemplo 16

Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 9, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de acetato de lantano sesquihidratado, nitrato de níquel hexahidratado y nitrato de itrio hexahidratado de modo que sus concentraciones fueran de 0,20 mol/l, 0,16 mol/l y 0,04 mol/l, respectivamente.

Ejemplo 17

Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 9, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de nitrato de lantano hexahidratado, nitrato de níquel hexahidratado, niobato sódico del ácido oxálico n-hidratado y glicina de modo que sus concentraciones fueran de 0,20 mol/l, 0,16 mol/l, 0,04 mol/l y 0,36 mol/l, respectivamente.

Ejemplo 18

Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 9, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de acetato de lantano sesquihidratado, nitrato de níquel hexahidratado y tartrato de antimonio de modo que sus concentraciones fueran de 0,20 mol/l, 0,16 mol/l y 0,04 mol/l, respectivamente.

Ejemplo 19 (no de acuerdo con la invención)

Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 9, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de acetato de lantano sesquihidratado, nitrato de níquel hexahidratado y sol. de óxido de titanio de modo que sus concentraciones fueran de 0,20 mol/l, 0,10 mol/l y 0,10 mol/l, respectivamente.

La composición elemental del óxido metálico con estructura de perovskita fue $\text{LaNi}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_n$ (n es el número de átomos de oxígeno que satisface las condiciones de valencia para otros elementos incluidos, y varía de 3,0 a 3,3).

El contenido del óxido metálico con estructura de perovskita fue de un 96 % y los compuestos de estructuras no perovskitas fueron La_2O_3 y TiO_2 contenidos en contenidos de un 3 % y un 1 %, respectivamente.

Después del funcionamiento en continuo, el contenido del óxido metálico con estructura de perovskita fue de un 90 % y los compuestos de estructuras no perovskitas fueron $\text{La}(\text{OH})_3$ y $\text{Ni}(\text{OH})_2$ contenidos en contenidos de un 6 % y un 4 %, respectivamente.

Ejemplo 20

Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 9, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de acetato de lantano sesquihidratado, nitrato de níquel hexahidratado, nitrato de cobre hexahidratado y glicina de modo que sus concentraciones fueran de 0,20 mol/l, 0,12 mol/l, 0,08 mol/l y 0,20 mol/l, respectivamente.

Ejemplo 21

Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 9, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de acetato de lantano sesquihidratado, nitrato de níquel hexahidratado y nitrato de cromo hexahidratado de modo que sus concentraciones fueran de 0,20 mol/l, 0,12 mol/l y 0,08 mol/l, respectivamente.

Ejemplo 22 (no de acuerdo con la invención)

Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 9, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de acetato de lantano sesquihidratado, nitrato de níquel

hexahidratado y nitrato de cromo hexahidratado de modo que sus concentraciones fueran de 0,20 mol/l, 0,16 mol y 0,04 mol, respectivamente.

Ejemplo 23

Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 9, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de acetato de lantano sesquihidratado, nitrato de níquel hexahidratado y nitrato de hierro hexahidratado de modo que sus concentraciones fueran de 0,20 mol/l, 0,16 mol/l y 0,04 mol/l, respectivamente.

La composición elemental del óxido metálico con estructura de perovskita fue $\text{LaNi}_{0,83}\text{Fe}_{0,17}\text{O}_n$ (n es el número de átomos de oxígeno que satisface las condiciones de valencia para otros elementos incluidos, y varía de 2,7 a 2,9).

Ejemplo 24

Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 9, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de acetato de lantano sesquihidratado, nitrato de níquel hexahidratado, nitrato de hierro hexahidratado y glicina de modo que sus concentraciones fueran de 0,20 mol/l, 0,16 mol/l, 0,04 mol/l y 0,20 mol/l, respectivamente.

Ejemplo 25

Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 9, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de acetato de lantano sesquihidratado, nitrato de níquel hexahidratado y oxinitrato de circonio de modo que sus concentraciones fueran de 0,20 mol/l, 0,18 mol/l y 0,02 mol/l, respectivamente.

Ejemplo 26

Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 9, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de acetato de lantano sesquihidratado, nitrato de níquel hexahidratado y oxinitrato de circonio de modo que sus concentraciones fueran de 0,20 mol/l, 0,12 mol y 0,08 mol, respectivamente.

El contenido del óxido metálico con estructura de perovskita fue de un 94 % y los compuestos de estructuras no perovskitas fueron La_2O_3 y ZrO_2 contenidos en contenidos de un 3 % y un 3 %, respectivamente.

Después del funcionamiento en continuo, el contenido del óxido metálico con estructura de perovskita fue de un 89% y los compuestos de estructuras no perovskitas fueron $\text{La}(\text{OH})_3$ y $\text{Ni}(\text{OH})_2$ contenidos en contenidos de un 5% y un 3%, respectivamente.

Ejemplo 27 (no de acuerdo con la invención)

Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 9, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de acetato de lantano sesquihidratado, acetato de calcio monohidratado, nitrato de níquel hexahidratado y nitrato de hierro hexahidratado de modo que sus concentraciones fueran de 0,18 mol/l, 0,02 mol/l, 0,18 mol/l y 0,02 mol/l, respectivamente.

Ejemplo 28

Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 9, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de acetato de lantano sesquihidratado, acetato de bario, nitrato de níquel hexahidratado y nitrato de cobre hexahidratado de modo que sus concentraciones fueran de 0,12 mol/l, 0,08 mol/l y 0,16 mol/l, 0,04 mol/l, respectivamente.

Ejemplo 29 (no de acuerdo con la invención)

Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 9, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de acetato de lantano sesquihidratado, acetato de estroncio, nitrato de níquel hexahidratado y nitrato de zinc hexahidratado de modo que sus concentraciones fueran de 0,16 mol/l, 0,04 mol/l, 0,16 mol/l y 0,04 mol/l, respectivamente.

Ejemplo 30

Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 9, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de acetato de lantano sesquihidratado, acetato de cerio hidratado,

nitrate de níquel hexahidratado, cloruro de tantalio y glicina de modo que sus concentraciones fueran de 0,16 mol/l, 0,04 mol/l, 0,16 mol/l, 0,04 mol/l y 0,20 mol/l, respectivamente.

Ejemplo 31 (no de acuerdo con la invención)

5 Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 9, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de acetato de lantano sesquihidratado, nitrato de neodimio hexahidratado, nitrato de níquel hexahidratado y nitrato de itrio hexahidratado de modo que sus concentraciones fueran de 0,16 mol/l, 0,04 mol/l, 0,16 mol/l y 0,04 mol/l, respectivamente.

Ejemplo 32

10 Se obtuvo un ánodo para electrólisis del agua de manera similar al ánodo del Ejemplo 9, excepto que se usó un líquido de recubrimiento que se formuló a partir de acetato de lantano sesquihidratado, nitrato de magnesio hexahidratado, nitrato de níquel hexahidratado y sol. de óxido de titanio de modo que sus concentraciones fueran de 0,12 mol/l, 0,08 mol/l, 0,16 mol/l y 0,04 mol/l, respectivamente.

15 Los resultados de la evaluación en los Ejemplos y los Ejemplos comparativos se enumeran en la Tabla 2.

Tabla 2-1		Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
Procedimiento de fabricación del ánodo para electrolisis del agua	Tratamiento superficial para sustrato	-	Granallado (grueso)	Granallado (grueso)	Granallado (grueso)	Granallado (grueso)	Granallado (grueso)	Granallado (grueso)	Granallado (grueso)	Granallado (grueso)
	Materia prima	BaAc ₂	LaAc ₃ 1,5H ₂ O		La(NO ₂) ₃ ·6H ₂ O			LaAc ₃ 1,5H ₂ O	LaAc ₃ 1,5H ₂ O	LaAc ₃ 1,5H ₂ O
		SrAc ₂	CaAc ₂	LaAc ₃ 1,5H ₂ O	Ca(NO ₂) ₂	La(NO ₂) ₃ ·6H ₂ O	LaAc ₃ 1,5H ₂ O	LaAc ₃ 1,5H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
		Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O		Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		
		Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O				Mn(NO ₂) ₂ ·6H ₂ O	NbCl ₅
Temperatura de calcinación		°C	700	700	600	700	600	600	700	700

Tabla 2-1		Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
Ánodo para electrolisis del agua	Cantidad de adherencia	g/m ²	154	156	52	39	28	303	140	138
	Contenido de óxido metálico con estructura de perovskita	%	95	97	52	61	96	94	97	97
	Grosor de la capa de óxido de níquel	mm	0,8	0,6	0,7	0,8	0,7	0,6	0,8	0,7
	Capacitancia de doble capa	F/cm ²	13	13	0,24	0,28	0,13	2,4	0,15	0,6
	Tamaño de grano principal promedio de las partículas	µm	117	109	81	312	66	72	75	75
	Tamaño cristalino D de metal con estructura de perovskita	nm	21	18	9	23	8	9	18	8
	Porosidad de la capa de óxido metálico	%	23	28	28	28	26	25	23	23
	Valencia del níquel	-	-	3,0	-	3,0	3,0	3,0	2,5	2,5
	Recuento de poros con diámetro de 1 mm	n.º/100 µm ²	4	2	4	9	3	4	5	3
	Recuento de partículas con un diámetro de 1 mm	n.º/100 µm ²	1	1	0	14	1	3	5	3
	Grosor de la capa de óxido metálico	µm	11	12	13	6	4	54	4	12
	Contenido de óxido metálico con estructura de perovskita (después de funcionamiento continuo)	%	86	88	92	41	48	89	92	95

Tabla 2-1		Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
Evaluaciones	Sobrevoltaje inicial	mV	196	212	218	304	296	273	265	231
	Sobrevoltaje después de funcionamiento continuo (*)	mV	242	239	221	301	304	295	298	233
(*) 6 kA/m ² , 100 horas en total; Ac = CH ₃ COO										

Tabla 2-2		Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24
Procedimiento de fabricación del ánodo para electrolisis del agua	Tratamiento superficial para sustrato	-	Granallado (grueso)	Granallado (grueso)	Granallado (grueso)	Granallado (grueso)	Granallado (grueso)	Granallado (grueso)	Granallado (grueso)	Granallado (grueso)
	Materia prima	-	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	LaAc ₃ 1,5H ₂ O	LaAc ₃ 1,5H ₂ O	LaAc ₃ 1,5H ₂ O	LaAc ₃ 1,5H ₂ O	LaAc ₃ 1,5H ₂ O	LaAc ₃ 1,5H ₂ O	LaAc ₃ 1,5H ₂ O
		-	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
		-	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	C ₄ H ₄ NNbO ₉ ·xH ₂ O	tartrato de antimonio	TiO ₂ sol.	Cu(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Cr(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Cr(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
		-	-	-	-	-	-	-	-	-
Temperatura de calcinación		°C	700	700	700	700	700	700	700	700

Tabla 2-2		Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24
Ánodo para electrolisis del agua	Cantidad de adherencia	141	145	142	140	138	145	142	145	145
	g/m ²									
	Contenido de óxido metálico con estructura de perovskita	95	97	97	96	94	97	96	94	98
	%									
	Grosor de la capa de óxido de níquel	0,8	0,7	0,7	0,7	0,8	0,6	0,7	0,8	1,4
	mm									
	Capacitancia de doble capa	1,4	0,15	0,6	0,13	0,32	1,3	0,13	0,32	0,36
	F/cm ²									
	Tamaño de grano principal promedio de las partículas	109	75	75	66	101	81	66	104	96
	µm									
Ánodo para electrolisis del agua	Tamaño cristalino D de metal con estructura de perovskita	18	8	8	8	26	9	8	23	10
	nm									
	Porosidad de la capa de óxido metálico	28	23	23	26	25	28	26	25	27
	%									
	Valencia del níquel	-	2,5	2,6	3,0	2,8	2,9	3,0	2,6	3,0
	Recuento de poros con diámetro de 1 mm	2	3	3	3	2	4	3	2	3
	n.º/100 µm ²									
	Recuento de partículas con un diámetro de 1 mm	1	1	1	1	2	0	1	2	3
	n.º/100 µm ²									
Ánodo para electrolisis del agua	Grosor de la capa de óxido metálico	12	14	12	4	5	13	4	5	4
	µm									
Ánodo para electrolisis del agua	Contenido de óxido metálico con estructura de perovskita (después de funcionamiento continuo)	88	96	92	90	89	93	90	89	93
	%									

Tabla 2-2		Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	
Evaluaciones	Sobrevoltaje inicial	mV	216	232	238	271	231	215	266	231	280
	Sobrevoltaje después de funcionamiento continuo (*)	mV	242	238	243	292	248	224	285	248	246
(*) 6 kA/m ² , 100 horas en total; Ac = CH ₃ COO											

Los ejemplos 19 y 22 no son de acuerdo con la invención.

Tabla 2-3		Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27	Ejemplo 28	Ejemplo 29	Ejemplo 30	Ejemplo 31	Ejemplo 32
Procedimiento de fabricación del ánodo para electrolisis del agua	Tratamiento superficial para sustrato	-							
		Granallado (grueso)	Granallado (grueso)	Granallado (grueso)	Granallado (grueso)	Granallado (grueso)	Granallado (grueso)	Granallado (grueso)	Granallado (grueso)
	Materia prima	LaAc_3 $1 \text{ } 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	LaAc_3 $1 \text{ } 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	LaAc_3 $1 \text{ } 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaAc}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	LaAc_3 $1 \text{ } 5\text{H}_2\text{O}$ BaAc_2	LaAc_3 $1 \text{ } 5\text{H}_2\text{O}$ SrAc_2	LaAc_3 $1 \text{ } 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{CeAc}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	LaAc_3 $1 \text{ } 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	LaAc_3 $1 \text{ } 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Materia prima	-	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
	Temperatura de calcinación	700 °C	700	700	700	700	700	700	700

Tabla 2-3		Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27	Ejemplo 28	Ejemplo 29	Ejemplo 30	Ejemplo 31	Ejemplo 32
Ánodo para electrolisis del agua	Cantidad de adherencia	g/m ²	142	140	150	140	140	146	140
	Contenido de óxido metálico con estructura de perovskita	%	92	93	96	94	97	92	97
	Grosor de la capa de óxido de níquel	mm	0,8	0,6	0,8	0,6	0,8	0,6	0,8
	Capacitancia de doble capa	F/cm ²	0,28	2,4	0,27	2,4	0,15	2,4	0,15
	Tamaño de grano principal promedio de las partículas	µm	121	72	61	72	75	72	75
	Tamaño cristalino D de metal con estructura de perovskita	nm	19	23	11	9	18	9	18
	Porosidad de la capa de óxido metálico	%	28	25	29	25	23	25	23
	Valencia del níquel	-	2,8	3,0	3	3,0	2,5	3,0	2,5
	Recuento de poros con diámetro de 1 mm	n.º/100 µm ²	3	2	2	4	5	4	5
	Recuento de partículas con un diámetro de 1 mm	n.º/100 µm ²	2	2	1	3	5	3	5
Evaluaciones	Grosor de la capa de óxido metálico	µm	5	54	4	54	4	54	4
	Contenido de óxido metálico con estructura de perovskita (después de funcionamiento continuo)	%	87	88	90	89	92	89	92
	Sobrevoltaje inicial	mV	212	265	205	265	231	265	231
Sobrevoltaje después de funcionamiento continuo (*)		mV	249	298	208	298	230	298	230
(*) 6 kA/m ² , 100 horas en total; Ac = (C ₂ H ₃ O ₂)									

Los ejemplos 27, 29 y 31 no son de acuerdo con la invención.

Aplicabilidad industrial

- 5 El ánodo de la presente divulgación tiene un bajo potencial de generación de oxígeno y presenta una alta eficacia de intercambio de energía en la electrólisis del agua. En consecuencia, el ánodo se puede utilizar como ánodo para la electrólisis del agua. En particular, el ánodo se puede utilizar adecuadamente como ánodo para la electrólisis del agua utilizando una fuente de alimentación variable de generación de electricidad o similar mediante energía natural suministrada de manera inestable, tal como energía eólica o energía solar.

REIVINDICACIONES

1. Un ánodo (2a), que comprende:

un sustrato poroso de níquel; y

una capa de óxido metálico que contiene al menos un óxido metálico con estructura de perovskita sobre o encima de una parte de una superficie o de la superficie completa del sustrato poroso de níquel,

en el que el contenido del óxido metálico con estructura de perovskita en el constituyente cristalino en la capa de óxido metálico es de un 90 % o más y de un 100 % o menos, y

caracterizado por que el ánodo tiene una capacitancia de doble capa, determinada como se describe en la descripción, de 0,15 F/cm² o más y de 1,5 F/cm² o menos.

2. El ánodo (2a) de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además una capa de óxido de níquel entre el sustrato poroso de níquel y la capa de óxido metálico, teniendo la capa de óxido de níquel un grosor de 0,1 µm o más y de 1,0 µm o menos.

3. El ánodo (2a) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el sustrato poroso de níquel tiene una proporción de apertura de un 20 % o más y de un 80 % o menos, y/o en el que el sustrato poroso de níquel tiene un grosor de 0,2 mm o más y de 2,0 mm o menos.

4. El ánodo (2a) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el sustrato poroso de níquel es un metal expandido, preferentemente en el que el metal expandido tiene una dimensión que comprende una trama de malla corta (SW) de 2 mm o más y de 5 mm. o menos y una trama de malla larga (LW) de 3 mm o más y de 10 mm o menos.

5. El ánodo (2a) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el recuento de poros que tienen un diámetro de 1 µm o más en la capa de óxido metálico por 100 µm² de la misma es de 5 o menos, o

en el que el recuento de partículas que tienen un diámetro de 1 µm o más en la capa de óxido metálico por 100 µm² de la misma es 5 o menos.

6. El ánodo (2a) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que:

el recuento de poros que tienen un diámetro de 1 µm o más en la capa de óxido metálico por 100 µm² de la misma es 5 o menos,

el recuento de partículas que tienen un diámetro de 1 µm o más en la capa de óxido metálico por 100 µm² de la misma es 5 o menos, y

el ánodo para electrólisis del agua tiene una capacitancia de doble capa, determinada como se describe en la descripción, de 0,15 F/cm² o más y de 1,5 F/cm² o menos.

7. El ánodo (2a) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la capa de óxido metálico tiene un grosor de 1 µm o más y de 50 µm o menos.

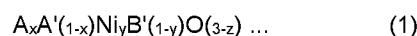
8. El ánodo (2a) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que:

la capa de óxido metálico contiene partículas que tienen un tamaño de grano principal promedio de 10 nm o más y de 500 nm o menos, y

el tamaño cristalino D del óxido metálico con estructura de perovskita en la capa de óxido metálico es de 5 nm o más y de 50 nm o menos.

9. El ánodo (2a) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la capa de óxido metálico tiene una porosidad de un 40 % o menos.

10. El ánodo (2a) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el óxido metálico con estructura de perovskita contiene un elemento de níquel, preferentemente en el que el óxido metálico con estructura de perovskita es un óxido metálico que tiene una composición representada por la Fórmula (1):



en la Fórmula (1), cada uno de A y A' es un elemento de los metales alcalinotérreos o de las tierras raras,

B' es uno de Cr, Mn, Fe, Co y Cu, x satisface $0 \leq x \leq 1$, y satisface $0 < y \leq 1$ y z satisface $0 < z \leq 1$.

- 5 11. El ánodo (2a) de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la valencia del níquel en la capa de óxido metálico es de 2,5 o más y de menos de 3,0.
12. El ánodo (2a) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el contenido del óxido metálico de perovskita en el constituyente cristalino en la capa de óxido metálico después de una activación
10 de 100 horas o más a un potencial de generación de oxígeno es de un 80 % o más y de un 95 % o menos.
13. Una celda de electrólisis (65) que comprende el ánodo (2a) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
- 15 14. Un procedimiento de producción de hidrógeno para producir hidrógeno electrolizando agua que contiene un álcali en un electrolizador (50), en el que
el electrolizador (50) comprende al menos un ánodo (2a) y un cátodo (2c),
20 en el que el ánodo (2a) se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

FIG. 1

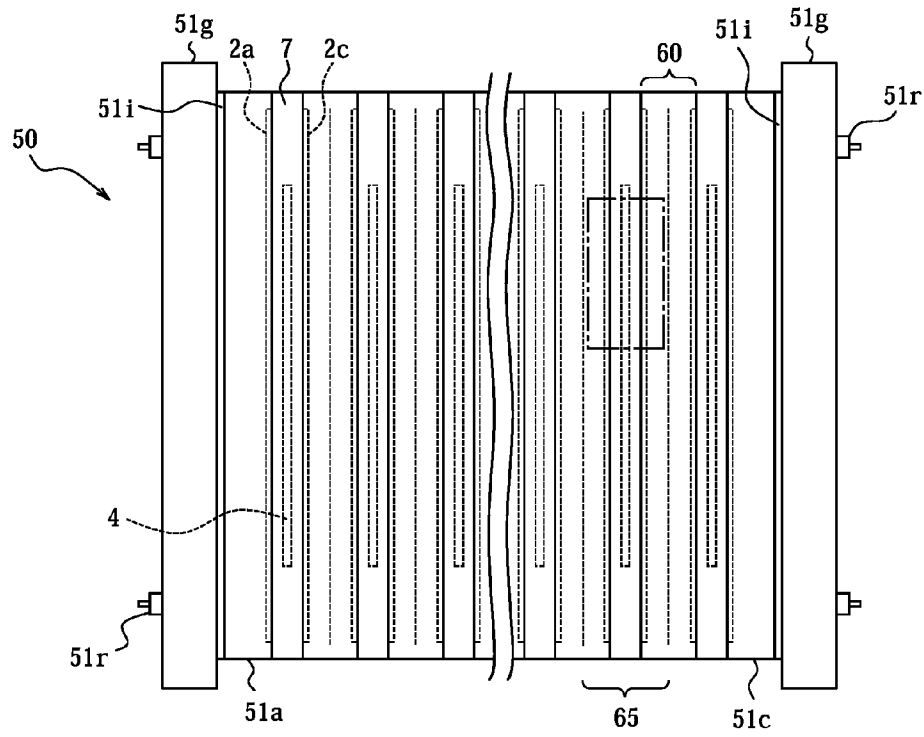


FIG. 2

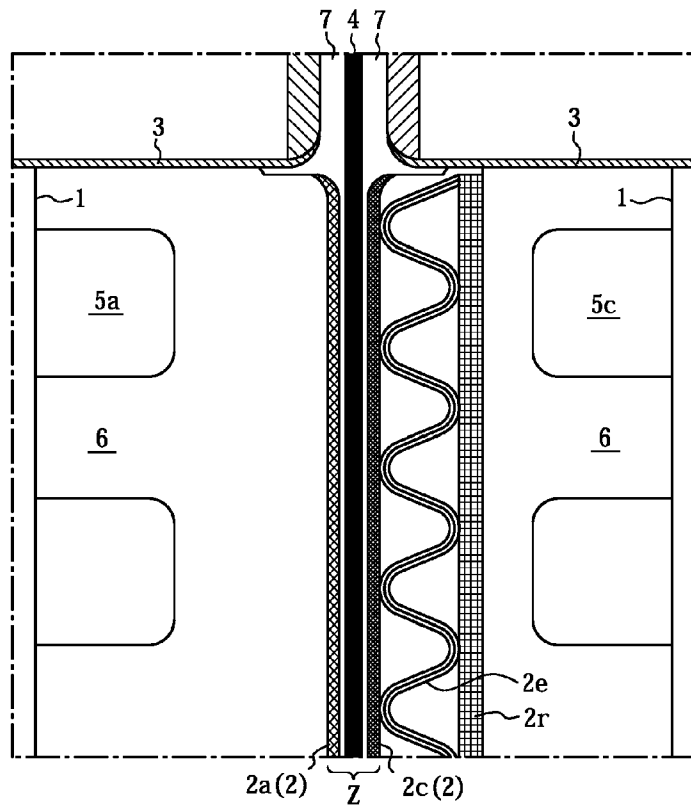


FIG. 3

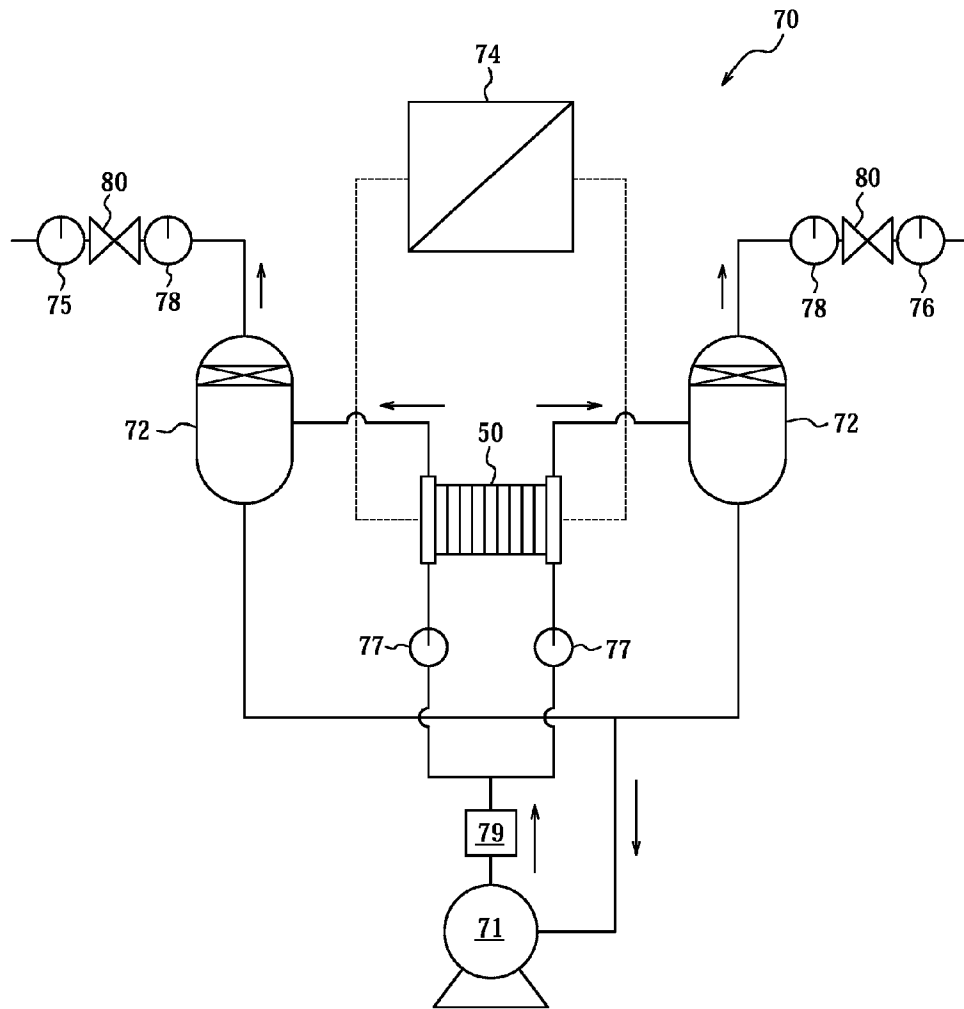


FIG. 4

