

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 354**

51 Int. Cl.:

<b>C25B 9/04</b>	(2006.01)
<b>C23C 4/08</b>	(2006.01)
<b>C23C 4/10</b>	(2006.01)
<b>C23C 4/18</b>	(2006.01)
<b>C25B 9/00</b>	(2006.01)
<b>C25B 9/02</b>	(2006.01)
<b>C25B 11/04</b>	(2006.01)
<b>C25B 15/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.03.2013 PCT/JP2013/057681**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.09.2013 WO13141211**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2013 E 13764669 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2016 EP 2816141**

54 Título: **Celda de electrólisis y cuba electrolítica**

30 Prioridad:

**19.03.2012 JP 2012062324**  
**28.03.2012 JP 2012074657**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.12.2016**

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)**  
**1-105, Kanda Jinbocho**  
**Chiyoda-ku, Tokyo 101-8101, JP**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**DURÁN MOYA, Carlos**

**ES 2 593 354 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**

Celda de electrólisis y cuba electrolítica

5 **Sector técnico**

La presente invención se refiere a una celda de electrólisis para la electrólisis de una sal alcalina, la electrólisis del agua, y a una pila de combustible y a una cuba electrolítica.

10 **Técnica anterior**

Un procedimiento de membrana de intercambio iónico que utiliza una cuba electrolítica equipada con una membrana de intercambio iónico se utiliza principalmente en la descomposición electrolítica (en lo sucesivo referida como la "electrólisis") de una solución acuosa de cloruro de metal alcalino, tal como salmuera. Esta cuba electrolítica está equipada con un gran número de celdas de electrólisis conectadas en serie en la misma. La electrólisis se lleva a cabo mediante la interposición de una membrana de intercambio iónico entre las respectivas celdas de electrólisis. En la celda de electrólisis están dispuestas con sus partes traseras opuestas una cámara catódica que tiene un cátodo y una cámara anódica que tiene un ánodo a través de una pared de separación (placa trasera). Como cuba electrolítica, se muestra una cuba electrolítica, tal como se ha descrito en la bibliografía de patente 1, o similar.

En los últimos años, la instalación de una cuba electrolítica ha aumentado de tamaño y el número de celdas de electrólisis dispuestas en serie ha aumentado desde aproximadamente 100 a 200 pares. Junto a esto, ha aumentado la corriente inversa (corriente que fluye en la dirección opuesta a la corriente electrolítica) generada en el momento de interrupción y, por lo tanto, se produce fácilmente la degradación debido a la oxidación del cátodo.

A efectos de evitar la degradación del cátodo, se ha adoptado una medida en la que se aplica una corriente de protección débil antes de interrumpir la cuba electrolítica. Sin embargo, existe el problema de que el coste de la electrólisis aumenta, ya que la operación es complicada y se requieren instalaciones imprevistas en este procedimiento de aplicación de la corriente de protección antes de la parada de la electrólisis. Estos son puntos que deben mejorarse de manera deseable desde un punto de vista económico. Por esta razón, se desea un procedimiento para prevenir la degradación del cátodo sin aplicar la corriente de protección en el momento de interrumpir la cuba electrolítica.

Como técnica para evitar la degradación del cátodo por la corriente inversa, en la bibliografía de patente 2 se da a conocer una estructura de cátodo para la electrólisis, en la que se forma níquel Raney en la superficie de un colector de corriente mediante chapado por dispersión.

La bibliografía de patente 3 da a conocer un electrodo económico para la generación de hidrógeno, teniendo dicho electrodo una sobretensión baja y una larga vida debido a la incorporación de una proporción específica de Ti en un óxido de Ni o Co, y la regulación de la formación de un hidróxido en una solución acuosa alcalina específica.

La bibliografía de patente 4 da a conocer un procedimiento para producir un cátodo activo para electrólisis. Al poner en contacto una solución acuosa de un hidrógeno carbonato de metal alcalino, tal como hidrógeno carbonato de sodio, con el cátodo que está recubierto con una aleación de níquel-estaño, el níquel y estaño solubles contenidos en la capa de recubrimiento se disuelven en la solución acuosa. En consecuencia, se reduce la cantidad de metales disueltos durante la electrólisis.

La bibliografía de patente 5 da a conocer cátodos de electrólisis que llevan un recubrimiento de níquel o cobalto pulverizado en estado fundido y lixiviado. Dichos cátodos están adaptados para la electrólisis del agua o de una solución acuosa de una sal de haluro de metal alcalino, dado que proporcionan una disminución prolongada de la sobretensión de hidrógeno.

**Lista de documentos citados**

55 **Bibliografía de patente**

Bibliografía de patente 1: WO 2004/048643 A

Bibliografía de patente 2: JP 4846869 B1

Bibliografía de patente 3: JP H03 166393A

60 Bibliografía de patente 4: WO 2010061766A1

Bibliografía de patente 5: US 4024044A

## Características de la invención

### Problema técnico

5 Sin embargo, existe también el caso en el que el níquel Raney se desprende durante la electrólisis, ya que el níquel Raney unido en el colector de corriente mediante el chapado por dispersión es débil en la adhesión con el colector de corriente. Existe también el caso en el que el níquel Raney en la parte en contacto con un cuerpo elástico se desprende físicamente cuando se interpone el cuerpo elástico que conecta eléctricamente el colector de corriente y el cátodo. Además, existe la posibilidad de que tenga lugar la generación de calor o de fuego cuando el níquel Raney en la estructura de cátodo abierto se expone al aire después de interrumpir la cuba electrolítica, en algunos casos, si se utiliza níquel Raney que tiene un área superficial específica muy grande después del tratamiento de desarrollo alcalino y, de este modo, se requiere una manipulación con precaución. Además, la técnica descrita en la bibliografía de patente 2 no puede adoptarse a una cuba electrolítica que tiene una estructura de electrodo que originalmente no tiene colector de corriente.

15 Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es dar a conocer una celda de electrólisis capaz de suprimir la degradación del cátodo por la corriente inversa en el momento de interrupción de la electrólisis y que presente una durabilidad elevada, y una cuba electrolítica.

### 20 Solución al problema

Los presentes inventores han realizado investigaciones exhaustivas para resolver los problemas anteriores. Como resultado, se ha descubierto que la degradación del cátodo por la corriente inversa se puede suprimir de manera significativa mediante la conexión eléctrica del cátodo y una capa absorbente de la corriente inversa, que se oxida más fácilmente que el cátodo en una celda de electrólisis, consiguiendo de esta manera la presente invención. En otras palabras, la presente invención es como se indica a continuación.

La presente invención da a conocer una celda de electrólisis que incluye una cámara anódica, una cámara catódica, una pared de separación que separa la cámara anódica de la cámara catódica, un ánodo instalado en la cámara anódica, un cátodo instalado en la cámara catódica y un cuerpo absorbente de la corriente inversa que tiene un sustrato y una capa absorbente de la corriente inversa formada sobre el sustrato e instalado en la cámara catódica, en la que el ánodo y el cátodo están conectados eléctricamente y el cátodo y la capa absorbente de la corriente inversa están conectados eléctricamente. Además, la presente invención da a conocer una cuba electrolítica equipada con la celda de electrólisis.

35 La capa absorbente de la corriente inversa contiene un elemento que tiene un potencial de oxidación-reducción inferior a un cátodo (un elemento que tiene un potencial de oxidación-reducción menos noble).

Es preferente que la capa absorbente de la corriente inversa contenga uno o más tipos de elementos seleccionados del grupo que comprende C, Cr, Ni, Ti, Fe, Co, Cu, Al, Zr, Ru, Rh, Pd, Ag, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Bi, Cd, Hg, Mn, Mo, Sn, Zn, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu.

La capa absorbente de la corriente inversa es una capa porosa que contiene Ni o NiO, y la anchura total a la mitad del máximo de un pico de la línea de difracción de Ni metálico en un ángulo de difracción de  $2\theta = 44,5^\circ$  en un patrón de difracción de rayos X en polvo de la capa absorbente de la corriente inversa es de  $0,6^\circ$  o menos.

Es preferente que el volumen de poro de un poro que tiene un tamaño de poro de 10 nm o superior sea del 80% o más del volumen total de los poros en una curva de distribución de los tamaños de poro medida mediante un procedimiento de adsorción de gas nitrógeno en una capa absorbente de la corriente inversa.

Es preferente que la capa absorbente de la corriente inversa se forme mediante pulverización térmica de Ni o NiO, como mínimo, sobre una parte de una superficie de un sustrato.

Es más preferente que la capa absorbente de la corriente inversa se forme mediante pulverización térmica de NiO, como mínimo, sobre una parte de una superficie de un sustrato y, a continuación, se realice un tratamiento de reducción a NiO.

Es preferente que el cátodo tenga un sustrato de Ni y una capa catalítica formada sobre el sustrato de Ni.

60 En un primer aspecto de la presente invención, es preferente que la cámara catódica tenga, además, un colector de corriente, un soporte que soporte el colector de corriente y un cuerpo elástico metálico, dispuesto el cuerpo elástico metálico entre el colector de corriente y el cátodo, el soporte esté dispuesto entre el colector de corriente y una pared de separación, y la pared de separación, el soporte, el colector de corriente, el cuerpo elástico metálico y el cátodo estén conectados eléctricamente.

65 En el primer aspecto de la presente invención dado a conocer anteriormente, como mínimo, una parte del sustrato

del cuerpo absorbente de la corriente inversa puede ser el colector de corriente y la capa absorbente de la corriente inversa se puede formar sobre una superficie del colector de corriente.

5 En el primer aspecto de la presente invención dado a conocer anteriormente, como mínimo, una parte del sustrato del cuerpo absorbente de la corriente inversa puede ser el cuerpo elástico metálico y la capa absorbente de la corriente inversa se puede formar sobre una superficie del cuerpo elástico metálico.

10 En el primer aspecto de la presente invención dado a conocer anteriormente, como mínimo, una parte del sustrato del cuerpo absorbente de la corriente inversa puede ser la pared de separación y la capa absorbente de la corriente inversa se puede formar sobre una superficie de la pared de separación.

15 En el primer aspecto de la presente invención dado a conocer anteriormente, como mínimo, una parte del sustrato del cuerpo absorbente de la corriente inversa puede ser el soporte y la capa absorbente de corriente inversa se puede formar sobre una superficie del soporte.

En el primer aspecto de la presente invención dado a conocer anteriormente, como mínimo, una parte del cuerpo absorbente de la corriente inversa puede estar dispuesto entre el cátodo y el cuerpo elástico metálico.

20 En el primer aspecto de la presente invención dado a conocer anteriormente, como mínimo, una parte del cuerpo absorbente de la corriente inversa puede estar dispuesto entre el cuerpo elástico metálico y el colector de corriente.

En el primer aspecto de la presente invención dado a conocer anteriormente, como mínimo, una parte del cuerpo absorbente de la corriente inversa puede estar dispuesto entre el colector de corriente y la pared de separación.

25 En un segundo aspecto de la presente invención, es preferente que la cámara catódica tenga, además, un soporte que soporte un cátodo, dispuesto el soporte entre el cátodo y una pared de separación, y la pared de separación, el soporte y el cátodo estén conectados eléctricamente.

30 En el segundo aspecto de la presente invención dado a conocer anteriormente, como mínimo, una parte del sustrato del cuerpo absorbente de la corriente inversa puede ser la pared de separación y la capa absorbente de la corriente inversa se puede formar sobre una superficie de la pared de separación.

35 En el segundo aspecto de la presente invención dado a conocer anteriormente, como mínimo, una parte del sustrato del cuerpo absorbente de la corriente inversa puede ser el soporte y la capa absorbente de la corriente inversa se puede formar sobre una superficie del soporte.

En el segundo aspecto de la presente invención dado a conocer anteriormente, el cuerpo absorbente de la corriente inversa puede estar dispuesto entre el cátodo y la pared de separación.

40 Como mínimo, una parte del sustrato del cuerpo absorbente de la corriente inversa puede ser un cubo, un cuboide, o puede tener forma de placa, forma de varilla, forma reticular o forma esférica.

45 Es preferente que el área superficial específica de la capa absorbente de la corriente inversa sea de 0,01 a 100 m<sup>2</sup>/g.

Es preferente que la suma de las cantidades de electricidad absorbidas por todos los cuerpos de absorción de la corriente inversa sea de 1.000 a 2.000.000 C/m<sup>2</sup>.

50 Es preferente que la suma de las áreas superficiales efectivas de todos los cuerpos absorbentes de la corriente inversa sea de 10 a 100.000 m<sup>2</sup>.

### **Efectos ventajosos de la invención**

55 Según la presente invención, se dan a conocer una celda de electrólisis capaz de suprimir la degradación del cátodo por la corriente inversa en el momento de la interrupción de la electrólisis y una cuba electrolítica.

### **Descripción breve de los dibujos**

60 La figura 1 es una vista esquemática en sección transversal de una celda de electrólisis, según una primera realización de la presente invención;

la figura 2 es una vista esquemática en sección transversal que ilustra un estado en el que dos celdas de electrólisis, según una primera realización, están conectadas en serie;

la figura 3 es un diagrama esquemático de una cuba electrolítica según una primera realización de la presente invención;

65 la figura 4 es una vista esquemática en perspectiva que ilustra un procedimiento de montaje de una cuba electrolítica de una primera realización o una segunda realización;

la figura 5 es una vista esquemática en sección transversal de un cuerpo absorbente de la corriente inversa equipado en una celda de electrólisis, según una primera realización de la presente invención;

la figura 6 es una vista esquemática en sección transversal de una celda de electrólisis, según una segunda realización de la presente invención;

5 la figura 7 es un gráfico que ilustra la evolución con el tiempo de la sobretensión de hidrógeno de un cátodo durante la electrólisis en el ejemplo 4 y el ejemplo comparativo 2 de la presente invención;

la figura 8 es un gráfico que ilustra los patrones de difracción de rayos X en polvo de las capas absorbentes de la corriente inversa en los ejemplos y ejemplos comparativos; y

10 la figura 9 es un gráfico que ilustra un patrón de difracción de rayos X en polvo de níquel Raney antes de sumergirse en una solución acuosa de hidróxido de sodio.

### Descripción de realizaciones

15 En lo sucesivo, las realizaciones de la presente invención se describirán en detalle con referencia a los dibujos adjuntos, si es necesario. Las siguientes realizaciones son ejemplos para describir la presente invención y la presente invención no se limita a los siguientes contenidos. Además, los dibujos adjuntos sólo pretenden mostrar ejemplos de las realizaciones y las realizaciones no deben interpretarse como limitadas a los mismos. La presente invención se puede modificar adecuadamente y se pueden llevar a cabo dentro del alcance de la presente invención. Por otro lado, a menos que se especifique lo contrario, las relaciones de posición de derecha e izquierda y parte superior e inferior en el dibujo se basan en las relaciones de posición que se muestran en los dibujos. Las dimensiones y proporciones de los dibujos no se limitan a las ilustradas.

[Primera realización]

25 La figura 1 es una vista en sección transversal de una celda de electrólisis -1- de una primera realización de la presente invención. La celda de electrólisis -1- está equipada con una cámara anódica -10-, una cámara catódica -20-, una pared de separación -30- instalada entre la cámara anódica -10- y la cámara catódica -20-, un ánodo -11- instalado en la cámara anódica -10-, un cátodo -21- instalado en la cámara catódica -20-, un cuerpo absorbente de la corriente inversa -18- que tiene un sustrato -18a- y una capa absorbente de la corriente inversa -18b- formada sobre el sustrato -18a- e instalada en la cámara catódica. El ánodo -11- y el cátodo -21- que pertenecen a una celda de electrólisis -1- están conectados eléctricamente. En otras palabras, la celda de electrólisis -1- está equipada con la siguiente estructura de cátodo. Una estructura de cátodo -40- está equipada con la cámara catódica -20-, el cátodo -21- está instalado en la cámara catódica -20- y el cuerpo absorbente de la corriente inversa -18- está instalado en la cámara catódica -20-, y el cuerpo absorbente de la corriente inversa -18- tiene el sustrato -18a- y la capa absorbente de la corriente inversa -18b- formada sobre el sustrato -18a-, tal como se ilustra en la figura 5 y el cátodo -21- y la capa absorbente de la corriente inversa -18b- están conectados eléctricamente. La cámara catódica -20- tiene, además, un colector de corriente -23-, un soporte -24- que soporta el colector de corriente y un cuerpo elástico metálico -22-. El cuerpo elástico metálico -22- está dispuesto entre el colector de corriente -23- y el cátodo -21-. El soporte -24- está dispuesto entre el colector de corriente -23- y la pared de separación -30-. El colector de corriente -23- está conectado eléctricamente con el cátodo -21- a través del cuerpo elástico metálico -22-. La pared de separación -30- está conectada eléctricamente con el colector de corriente -23- a través del soporte -24-. Por lo tanto, la pared de separación -30-, el soporte -24-, el colector de corriente -23-, el cuerpo elástico metálico -22- y el cátodo -21- están conectados eléctricamente. El cátodo -21- y la capa absorbente de la corriente inversa -18b- están conectados eléctricamente. El cátodo -21- y la capa absorbente de la corriente inversa pueden estar conectados directa o indirectamente a través del colector de corriente, el soporte, el cuerpo elástico metálico, la pared de separación, o similares. Toda la superficie del cátodo -21- está recubierta, de manera preferente, con una capa catalítica para la reacción de reducción. Además, la forma de la conexión eléctrica puede ser una forma en la que la pared de separación -30- y el soporte -24-, el soporte -24- y el colector de corriente -23-, y el colector de corriente -23- y el cuerpo elástico metálico -22- están unidos directamente entre sí, respectivamente, y el cátodo -21- está laminado sobre el cuerpo elástico metálico -22-. Como procedimiento para unir directamente entre sí estos elementos de construcción respectivos, se pueden mencionar la soldadura o similares. Además, el cuerpo absorbente de la corriente inversa -18-, el cátodo -21- y el colector de corriente -23- pueden llamarse de manera colectiva como la estructura de cátodo -40-.

55 La figura 2 es una vista en sección transversal de dos celdas de electrólisis -1- adyacentes en una cuba electrolítica -4- de la presente realización. La figura 3 ilustra la cuba electrolítica -4-. La figura 4 ilustra el procedimiento de montaje de la cuba electrolítica -4-. Tal como se ilustra en la figura 2, la celda de electrólisis -1-, una membrana de intercambio catiónico -2- y la celda de electrólisis -1- están dispuestos en serie en este orden. La membrana de intercambio iónico -2- está dispuesta entre la cámara anódica de una celda de electrólisis -1- de las dos celdas de electrólisis adyacentes en la cuba electrolítica y la cámara catódica de la otra celda de electrólisis -1- de las mismas. En otras palabras, la cámara anódica -10- de una celda de electrólisis -1- está separada de la cámara catódica -20- de la otra celda de electrólisis -1- adyacente a ésta por la membrana de intercambio catiónico -2-. Tal como se ilustra en la figura 3, la cuba electrolítica -4- está constituida por una pluralidad de celdas de electrólisis -1- conectadas en serie a través de la membrana de intercambio iónico -2-. En otras palabras, la cuba electrolítica -4- es una cuba electrolítica del tipo bipolar equipado con la pluralidad de celdas de electrólisis -1- dispuestas en serie y la membrana de intercambio iónico -2- dispuesta entre las celdas de electrólisis -1- adyacentes. Tal como se ilustra en

la figura 4, la cuba electrolítica -4- está ensamblada mediante la disposición de la pluralidad de celdas de electrólisis -1- en serie a través de la membrana de intercambio iónico -2- y se conectan entre ellas mediante una máquina de presión -5-.

5 La cuba electrolítica -4- tiene un terminal de ánodo -7- y un terminal de cátodo -6- conectados a una fuente de alimentación. El ánodo -11- de la celda de electrólisis -1- situada en el extremo entre la pluralidad de celdas de electrólisis -1- conectadas en serie en la cuba electrolítica -4- está conectado eléctricamente a la terminal del ánodo -7-. El cátodo -21- de la celda de electrólisis situada en el extremo opuesto al terminal del ánodo -7- entre la pluralidad de celdas de electrólisis -2- conectadas en serie en la cuba electrolítica -4- está conectado eléctricamente al terminal del cátodo -6-. La corriente en el momento de la electrólisis fluye desde la parte del terminal de ánodo -7- hacia el terminal del cátodo -6- a través del ánodo y el cátodo de cada celda de electrólisis -1-. Mientras tanto, se puede disponer una celda de electrólisis que tiene solamente una cámara anódica (celda terminal del ánodo) y una celda de electrólisis que tiene solamente una cámara catódica (celda terminal del cátodo) en ambos extremos de las celdas de electrólisis -1- conectadas. En este caso, el terminal del ánodo -7- está conectado a la celda terminal del ánodo dispuesta en un extremo del mismo y el terminal del cátodo -6- está conectado a la celda terminal del cátodo dispuesta en el otro extremo del mismo.

En el caso en el que se lleva a cabo la electrólisis de agua salada, se suministra el agua salada a cada cámara anódica -10- y agua pura o una solución acuosa de hidróxido de sodio que tiene una concentración baja se suministra a la cámara catódica -20-. Cada líquido se suministra desde un tubo de suministro de electrolito (omitido en el dibujo) a cada celda de electrólisis -1- a través de una manguera de suministro de electrolito (omitido en el dibujo). Además, el electrolito y un producto de la electrólisis se recuperan mediante un tubo de recuperación de electrolito (omitido en el dibujo). En la electrólisis, los iones de sodio en el agua salada se mueven desde la cámara anódica -10- de una celda de electrólisis -1- hasta la cámara catódica -20- de la celda de electrólisis -1- adyacente a través de la membrana de intercambio iónico -2-. Por lo tanto, la corriente durante la electrólisis fluye a lo largo de la dirección en la que las celdas de electrólisis -1- están conectadas en serie. En otras palabras, la corriente fluye desde la cámara anódica -10- hacia la cámara catódica -20- a través de la membrana de intercambio catiónico -2-. Junto con la electrólisis de agua salada, se genera gas cloro en la parte del ánodo -11- y se generan hidróxido de sodio (soluto) y gas hidrógeno en la parte del cátodo -21-.

La corriente inversa se genera por la tensión (diferencia de potencial eléctrico) entre la celda de electrólisis -1- y el tubo de suministro de electrolito en tierra o el tubo de recuperación de electrolito en el momento de interrupción de la electrólisis. La corriente inversa fluye hacia el tubo de suministro de electrolito o el tubo de recuperación de electrolito a través de la manguera de suministro de electrolito. La corriente inversa fluye en una dirección opuesta a la dirección de la corriente en el momento de la electrólisis.

Esta corriente inversa se genera debido al estado en el que se forma una pila que tiene cloro como especie reactiva en el momento de interrupción de la electrólisis. El cloro generado en la parte de la cámara anódica -10- se disuelve en el electrolito (salmuera o similares) en la cámara anódica -10- en el momento de la electrólisis. A continuación, tiene lugar una reacción en la que se descompone el cloro en el ánodo -11- en el momento de la interrupción de la electrólisis, ya que la reactividad del cloro disuelto en esta cámara anódica -10- es elevada. En consecuencia, se genera una tensión entre la celda de electrólisis -1- y el tubo de suministro de electrolito en tierra o el tubo de recuperación de electrolito en el momento de interrupción de la electrólisis y, de este modo, fluye la corriente inversa.

Además, se genera hidrógeno en el cátodo -21- y se genera cloro en el ánodo -11- en el momento de la electrólisis, pero la cantidad de cloro disuelto en la cámara anódica -10- es incomparablemente mayor en comparación con la cantidad de hidrógeno disuelto en la cámara catódica -20-. Por esta razón, la corriente inversa (corriente de oxidación) no se consume completamente sólo por la reacción inversa de la reacción de desprendimiento de hidrógeno en el cátodo -21- y, de este modo, el propio cátodo -21- consume la corriente inversa (corriente de oxidación), por ejemplo, en el caso en el que no hay capa absorbente de la corriente inversa -18b-. En consecuencia, la degradación del cátodo -21- (oxidación del cátodo -21- y la disolución o la oxidación de la capa catalítica) por la corriente inversa tiene lugar en el caso en el que la electrólisis se detiene en un estado en el que una gran cantidad de cloro disuelto está contenido en la cámara anódica -10-. La capa catalítica del cátodo se disuelve por la corriente inversa generada en el momento de la interrupción de la electrólisis, por ejemplo, en el caso en el que se utiliza un material catalizador soluble por la corriente inversa, tal como Ru o Sn, como capa catalítica del cátodo y, de este modo, disminuye la cantidad de catalizador del cátodo -21- y, como resultado, se acorta de manera significativa la vida útil del cátodo -21-.

Por otra parte, la oxidación del componente catalítico por la corriente inversa generada en el momento de la interrupción de la electrólisis y la reacción de desprendimiento de oxígeno en la parte del cátodo -21- se producen en el caso en el que se utiliza un material catalizador no soluble por la corriente inversa, tal como Ni o Pt, como capa catalítica del cátodo. Además, se genera un gas mixto de oxígeno e hidrógeno en la cámara catódica -20- en el caso en el que la corriente inversa es grande. Además, la capa catalítica del cátodo se deteriora fácilmente por la oxidación debida a la interrupción de la electrólisis y la reducción debido a la reenergización y, de este modo, se acorta la vida útil del cátodo -21-.

## &lt;Mecanismo&gt;

A continuación, se dará a conocer el mecanismo por el que la degradación del cátodo es suprimida por el consumo de la corriente inversa en el cuerpo absorbente de la corriente inversa -18-. El potencial eléctrico del cátodo se mantiene en aproximadamente -1,2 V (frente al electrodo de referencia Ag|AgCl), mientras que la reacción de desprendimiento de hidrógeno tiene lugar en la electrólisis de la sal. Sin embargo, el potencial eléctrico aumenta, mientras tiene lugar la reacción de oxidación en el cátodo cuando se interrumpe la electrólisis y la corriente inversa fluye al cátodo, y el potencial eléctrico del cátodo alcanza finalmente el potencial de desprendimiento de oxígeno.

De manera preferente, tienen lugar en el cátodo varias reacciones de oxidación de las sustancias que tienen un potencial de oxidación-reducción menos noble que el potencial de desprendimiento de oxígeno del cátodo durante el período de tiempo desde que se interrumpe la electrólisis hasta cuando el potencial eléctrico del cátodo alcanza el potencial de desprendimiento de oxígeno. Como una cuestión de rutina, también tiene lugar la reacción de oxidación del componente contenido en la capa catalítica (recubrimiento) del cátodo. La oxidación del componente contenido en el recubrimiento del cátodo afecta de manera adversa el recubrimiento del cátodo, tal como la disminución en el rendimiento y la durabilidad del cátodo.

Sin embargo, en la primera realización, la capa absorbente de la corriente inversa que tiene un potencial de oxidación-reducción menos noble que el componente contenido en la capa catalítica del cátodo está conectada eléctricamente al cátodo. Por esta razón, la corriente inversa generada en el momento de la interrupción de la electrólisis no se consume en el cátodo, sino que se consume en la capa absorbente de la corriente inversa conectada eléctricamente al cátodo. En otras palabras, la capa absorbente de la corriente inversa absorbe la corriente inversa y tiene lugar la reacción de oxidación de la capa absorbente de la corriente inversa correspondiente a la cantidad de electricidad de la corriente inversa. Como resultado, se suprimen la oxidación y la degradación de la capa catalítica del cátodo -21- por la corriente inversa. Además, también es posible evitar la disminución en el rendimiento y la durabilidad de la capa catalítica del cátodo por las impurezas (en particular, de iones de Fe) contenidas en el líquido del cátodo mediante la utilización del cuerpo absorbente de la corriente inversa. La razón de esto se supone que es la siguiente. El área superficial específica de la capa absorbente de la corriente inversa es grande y la reacción de reducción electrolítica de los iones de Fe en la capa absorbente de la corriente inversa tiene lugar más fácilmente que la reacción en la capa catalítica del cátodo.

## &lt;Mecanismo en el caso de utilizar un cátodo de Ru&gt;

El potencial eléctrico aumenta mientras tiene lugar una reacción de oxidación en el cátodo cuando la corriente inversa fluye después de la interrupción de la electrólisis y el potencial eléctrico del cátodo alcanza finalmente el potencial del desprendimiento de oxígeno en el caso en el que se utiliza en el cátodo un sustrato de Ni que tiene una superficie recubierta con una capa catalítica que contiene Ru. De manera preferente, en el cátodo tienen lugar varias reacciones de oxidación de las sustancias que tienen un potencial de oxidación-reducción menos noble que el potencial de desprendimiento de oxígeno a efectos de ser menos noble en el potencial de oxidación-reducción durante el período de tiempo desde que se interrumpe la electrólisis hasta cuando el potencial eléctrico del cátodo alcanza el potencial de desprendimiento de oxígeno. De manera específica, la reacción de oxidación (1) del hidrógeno adsorbido al cátodo tiene lugar, en primer lugar, a aproximadamente -1,0 V (frente a Ag|AgCl). A continuación, la reacción de oxidación (2) del Ni metálico (superficie del sustrato de Ni) tiene lugar a aproximadamente -0,9 V (frente a Ag|AgCl). A continuación, la reacción de disolución oxidativa (3) de Ru, que es un componente de la capa catalítica, tiene lugar a aproximadamente -0,1 V (frente a Ag|AgCl). A continuación, la reacción de oxidación (4) del hidróxido de níquel generado en la reacción (2) tiene lugar a aproximadamente +0,2 V (frente a Ag|AgCl) para generar Ni trivalente a tetravalente. Finalmente, la reacción de desprendimiento de oxígeno (5) tiene lugar a aproximadamente +0,3 V (frente a Ag|AgCl).

Reacción (1)  $\text{H} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$   
 Reacción (2)  $\text{Ni} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$   
 Reacción (3)  $\text{RuO}_x\text{H}_y + a\text{OH}^- \rightarrow \text{RuO}_4^{2-} + b\text{H}_2\text{O} + ce^-$   
 Reacción (4)  $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$   
 Reacción (5)  $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

El potencial del cátodo se mantiene a aproximadamente -1,0 V frente a Ag|AgCl, mientras que la reacción (1) va progresando, y el potencial del cátodo empieza a aumentar cuando se completa la reacción (1) y alcanza el potencial eléctrico para la posterior reacción (2). El potencial del cátodo se mantiene en el potencial eléctrico para la reacción (2) (-0,9 V frente a Ag|AgCl) hasta que se completa la reacción (2). El potencial del cátodo empieza a aumentar de nuevo cuando se completa la reacción (2) y alcanza el potencial eléctrico para la posterior reacción (3) (-0,1 V frente a Ag|AgCl). El potencial del cátodo empieza a aumentar de nuevo cuando se completa la reacción (3) y alcanza el potencial eléctrico para la posterior reacción (4) (+0,2 V frente a Ag|AgCl). El potencial del cátodo empieza a aumentar de nuevo cuando se completa la reacción (4) y alcanza el potencial eléctrico para la posterior reacción (5) (+0,3 V frente a Ag|AgCl).

De esta manera, la reacción de disolución oxidativa (3) de Ru, que es un componente de la capa catalítica, no se

5 inicia de manera inmediata cuando la corriente inversa fluye, sino que se inicia después de completarse las reacciones de oxidación (1) y (2) de la sustancia menos noble que el potencial de oxidación-reducción. En otras palabras, la reacción de disolución oxidativa (3) de Ru de la capa catalítica se puede suprimir mediante el incremento de la cantidad de electricidad consumida por las reacciones de oxidación de hidrógeno y níquel que tienen un potencial de oxidación-reducción menos noble que el Ru de la capa catalítica que la cantidad de electricidad de la corriente inversa.

10 En este punto, tiene lugar la reacción de oxidación (6) (la misma reacción que la reacción (2)) de Ni de la capa absorbente de la corriente inversa cuando se introduce un cuerpo absorbente de la corriente inversa equipado con una capa absorbente de la corriente inversa que contiene Ni en la cámara catódica y está conectado eléctricamente con el cátodo, y el potencial eléctrico del cátodo (capa catalítica) no aumenta o se encuentra por encima del potencial eléctrico de la capa absorbente de la corriente inversa cuando la cantidad de electricidad consumida por la reacción (6) es mayor que la cantidad de electricidad de la corriente inversa. Esto es debido a que el cátodo y el cuerpo absorbente de la corriente inversa están conectados eléctricamente y, de este modo, los potenciales eléctricos de los mismos son los mismos de forma constante. Como resultado, se puede suprimir la reacción de disolución oxidativa (3) de Ru de la capa catalítica, ya que la reacción de oxidación (6) de Ni de la capa absorbente de corriente inversa progresa, de manera preferente, a la reacción de disolución (3) de Ru.

20 (Capa catalítica)

25 Anteriormente, se ha descrito el caso en el que la capa catalítica del cátodo está constituida por Ru, pero se puede utilizar un elemento distinto del Ru en la capa catalítica. Entre los ejemplos del elemento para la capa catalítica se pueden incluir C, Si, P, S, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu. Es posible obtener el mismo efecto que en el caso del Ru mediante la selección de un material que tenga un potencial de oxidación-reducción menos noble que el potencial de oxidación-reducción de estos elementos como material de la capa absorbente de la corriente inversa. También tiene lugar una reacción de oxidación cuando el potencial del cátodo aumenta en el caso en el que se utilizan los elementos anteriores distintos de Ru en la capa catalítica y, de este modo, se produce una disminución en el rendimiento. Además, tienen lugar las reacciones (1), (2), (4) y (5) descritas anteriormente. El compuesto de níquel trivalente a tetravalente generado, en particular, en la reacción (4), entre estas reacciones, tiene una estructura en forma de aguja, hexagonal o en la fase pilar hexagonal y se genera en la interfase de la capa de catalizador y el sustrato del cátodo. Como resultado, se produce el desprendimiento del cátodo de la capa catalítica, lo que conduce a la disminución en el rendimiento y la durabilidad de la capa catalítica. En este punto, es posible mantener el potencial del cátodo en el potencial eléctrico menos noble que el potencial de oxidación-reducción del elemento contenido en la capa catalítica del cátodo o el potencial eléctrico de la reacción (4) mediante el mismo principio descrito anteriormente mediante la utilización de un cuerpo absorbente de la corriente inversa que tiene una capa absorbente de la corriente inversa constituida por Ni y, de este modo, se pueden suprimir la oxidación de la capa catalítica y la generación del compuesto de níquel trivalente a tetravalente en el cátodo y se pueden mantener el rendimiento y la durabilidad de la capa catalítica.

40 (Cátodo)

45 El cátodo -21- está dispuesto en la estructura de la cámara catódica -20-. El cátodo -21- tiene, de manera preferente, un sustrato de níquel y una capa catalítica que recubre el sustrato de níquel. Entre los ejemplos del componente de la capa catalítica sobre el sustrato de níquel se puede incluir un metal, tal como C, Si, P, S, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu y un óxido o un hidróxido de los metales. Entre los ejemplos del procedimiento de formación de la capa catalítica se pueden incluir chapado, chapado con aleación, chapado en dispersión y compuesto, CVD, PVD, descomposición térmica y pulverización térmica. Estos procedimientos se pueden combinar. Además, el cátodo -21- se puede someter a un tratamiento de reducción, si es necesario. Por otro lado, se puede utilizar una aleación de níquel como sustrato del cátodo -21- diferente del sustrato de níquel.

(Capa absorbente de la corriente inversa)

55 La capa absorbente de la corriente inversa -18b- contiene un elemento que tiene un potencial de oxidación-reducción menos noble (bajo potencial de oxidación-reducción) en comparación con el cátodo. En otras palabras, el potencial de oxidación-reducción de la reacción de oxidación de la capa absorbente de la corriente inversa -18b- es menos noble en comparación con el potencial de oxidación-reducción de la reacción de oxidación de la capa catalítica que recubre la superficie del cátodo -21-.

60 Entre los ejemplos del material de la capa absorbente de la corriente inversa -18b- se pueden incluir una sustancia inorgánica, tal como un material metálico o un material de óxido, que tiene un área superficial específica elevada y un material de carbono que tiene un área superficial específica elevada.

65 Como material que tiene un área superficial específica elevada, es preferente un material que tiene un potencial de oxidación-reducción menos noble que el potencial de oxidación-reducción del componente contenido en la capa

- 5 catalítica (recubrimiento) del cátodo -21-. Entre los ejemplos de dicho material se pueden incluir C, Cr, Ni, Ti, Fe, Co, Cu, Al, Zr, Ru, Rh, Pd, Ag, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Bi, Cd, Hg, Mn, Mo, Sn, Zn, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu. Como material que constituye la capa absorbente de la corriente inversa -18b- se pueden utilizar Ni, Mn, Cr, Fe, Co, Re, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb o Lu, que tienen un potencial de oxidación-reducción menos noble que el Ru, por ejemplo, en el caso en el que el Ru está contenido en la capa catalítica del cátodo -21-. La cantidad de electricidad de la corriente inversa es absorbida por la reacción que forma un hidróxido o un óxido del elemento anterior contenido en la capa absorbente de la corriente inversa -18b- y, de este modo, se suprime la oxidación del cátodo. Es posible obtener el efecto de absorción de la corriente inversa incluso en el caso en el que se utilizan una mezcla, una aleación o un óxido compuesto de los elementos descritos anteriormente como capa absorbente de la corriente inversa -18b-. Se pueden utilizar Ni, Mn, Cr, Fe, Co, Re, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb o Lu, que tienen un potencial de oxidación-reducción menos noble que el Pt como material metálico que constituye la capa absorbente de la corriente inversa -18b- en el caso en el que el Pt está contenido en la capa catalítica del cátodo -21-.
- 10
- 15 Entre los ejemplos del material de carbono que tiene un área superficial específica elevada se pueden incluir carbón activado, fibras de carbón activado, negro de carbono, grafito, fibras de carbono, nanotubos de carbono y carbono mesoporoso. El material de carbono que tiene un área superficial específica elevada puede funcionar como un condensador para almacenar la cantidad de electricidad de la corriente inversa.
- 20 Como material de la capa absorbente de la corriente inversa -18b-, se puede utilizar una sustancia orgánica, tal como un polímero conductor. Entre los ejemplos del polímero conductor se pueden incluir polianilina, 1,5-diaminoantraquinona, un trímero de indol cíclico y poli(3-metil tiofeno).
- 25 Los materiales de la capa absorbente de la corriente inversa -18b- descritos anteriormente también se pueden utilizar combinados.
- Entre los materiales de la capa absorbente de la corriente inversa -18b- descritos anteriormente, son preferentes el material metálico que tiene un área superficial específica elevada y un material de óxido y es más preferente el níquel que tiene un área superficial específica elevada, desde el punto de vista de la durabilidad a largo plazo.
- 30
- La capa absorbente de la corriente inversa -18b- es una capa porosa que contiene Ni o NiO. La anchura total a la mitad del máximo del pico de la línea de difracción de níquel metálico en el ángulo de difracción  $2\theta = 44,5^\circ$  en el patrón de difracción de rayos X en polvo de la capa absorbente de la corriente inversa -18b- es de  $0,6^\circ$  o menos.
- 35
- La cristalinidad de la capa absorbente de la corriente inversa aumenta cuando la anchura total a la mitad del máximo es de  $0,6^\circ$  o menos y, de este modo, aumentan la durabilidad física y la durabilidad química. Una durabilidad física elevada significa que la capa absorbente de la corriente inversa se fortalece si níquel metálico está presente como esqueleto y, de este modo, la capa absorbente de la corriente inversa apenas se desprende del colector de corriente a pesar de la fuerza física (por ejemplo, la presión debido al cuerpo elástico metálico) que se aplica a la misma. Además, una durabilidad química elevada significa que el interior del níquel metálico presente en la capa absorbente de la corriente inversa como estructura no está sujeta a una oxidación o una reducción. El níquel metálico puede estar presente de forma estable, a la vez que se mantiene la estructura del esqueleto durante la electrólisis y la electrólisis inversa debido a la alta durabilidad química, ya que la reacción electroquímica inversa es una reacción de superficie. La anchura total a la mitad del máximo descrito anteriormente es, de manera más preferente, de  $0,5^\circ$  o menos y, de manera particularmente preferente, de  $0,38^\circ$  o menos. Aunque el límite inferior de la anchura total a la mitad del máximo no está particularmente limitado, por ejemplo, la anchura total a la mitad del máximo es de  $0,01^\circ$  o más, de manera preferente, de  $0,1^\circ$  o más y, de manera más preferente, de  $0,2^\circ$  o más.
- 40
- 45
- La característica de la capa absorbente de la corriente inversa -18b- se muestra cuando la capa es una capa porosa que contiene Ni o NiO como componente principal y la anchura total a la mitad del máximo del pico de la línea de difracción de níquel metálico en el ángulo de difracción  $2\theta = 44,5^\circ$  en el patrón de difracción de rayos X en polvo de la misma es  $0,6^\circ$  o menos, pero la capa absorbente de la corriente inversa -18b- puede contener además los siguientes componentes, siempre que estas características se mantengan y no se perjudique el efecto de la presente invención.
- 50
- 55
- Los elementos distintos de Ni, por ejemplo, C, Cr, Al, Zr, Ru, Rh, Ag, Re, Os, Ir, Pt, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Pd, Sn, Ti, W, Zn, la, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu también son capaces de absorber la corriente inversa a través de una reacción para formar un hidróxido o un óxido de los mismos. En consecuencia, la capa absorbente de la corriente inversa puede contener estos elementos o una mezcla, una aleación o un óxido compuesto de los mismos, además de Ni o NiO. La proporción de Ni con respecto a los elementos totales contenidos en la capa absorbente de la corriente inversa -18b- es del 10% en moles o más y del 100% en moles o menos en el caso en el que está contenido un elemento distinto de Ni. La proporción es, de manera más preferente, del 30% en moles o más y del 100% en moles o menos y, de manera aún más preferente, del 50% en moles o más y del 100% en moles o menos.
- 60
- 65
- Además, la capa absorbente de la corriente inversa -18b- se forma, de manera preferente, mediante pulverización

térmica de Ni o NiO sobre, como mínimo, una parte de la superficie del colector de corriente. Además, la capa absorbente de la corriente inversa -18b- se forma, de manera preferente, mediante pulverización térmica de NiO y, a continuación, se realiza un tratamiento de reducción al NiO en el caso en el que el NiO se pulveriza térmicamente. Debido a esto, es posible aumentar la cantidad de la corriente inversa absorbida por la capa absorbente de la corriente inversa desde la etapa inicial de la electrólisis. Además, la durabilidad de la capa absorbente de la corriente inversa -18b- también aumenta adicionalmente.

Además, en la capa absorbente de la corriente inversa -18b-, el volumen de poro de los poros que tienen un tamaño de poro de 10 nm o superior es, de manera preferente, del 80% o más, de manera más preferente, del 85% o más y, de manera aún más preferente, del 90% o más del volumen total de los poros en la curva de distribución de los tamaños de poro medida mediante el procedimiento de adsorción de gas nitrógeno. Debido a esto, no existe riesgo de generación de calor o de fuego cuando se interrumpe el depósito de la electrólisis y se expone la capa absorbente de la corriente inversa -18b- al aire y, de este modo, es posible la manipulación con seguridad.

<Área superficial específica, curva de distribución de los tamaños de poro y volumen de los poros>

El área superficial específica, la curva de distribución de los tamaños de poro y volumen de los poros de la capa absorbente de la corriente inversa se pueden obtener de la siguiente manera. La muestra para la medición se introduce en una celda determinada y se somete a una evacuación con calor para llevar a cabo el tratamiento previo, eliminando así el adsorbato sobre la superficie de los poros. A continuación, se mide la isoterma de adsorción y desorción de la adsorción de nitrógeno a la muestra para la medición a  $-196^{\circ}\text{C}$ . El área superficial específica de la muestra para la medición se puede determinar mediante el análisis de la isoterma de adsorción y desorción obtenida de este modo mediante el procedimiento BET. Además, la curva de distribución de los tamaños de poro y el volumen de los poros de la muestra para la medición se pueden determinar mediante el análisis de la isoterma de adsorción y desorción obtenida de este modo mediante el procedimiento BJH.

La suma de las áreas superficiales efectivas de todos los cuerpos absorbentes de la corriente inversa (capas absorbentes de la corriente inversa) equipados en una celda de electrólisis es, de manera preferente, de 10 a  $100.000\text{ m}^2$ . Por otro lado, el área superficial efectiva significa el área superficial, incluyendo el poro de la capa absorbente de la corriente inversa. Tal como se ha descrito anteriormente, tienen lugar más reacciones electroquímicas en el cuerpo absorbente de la corriente inversa (capa absorbente de la corriente inversa) que tiene un área superficial específica más grande y, de este modo, se puede absorber más cantidad de electricidad de la corriente inversa. Por esta razón, el cuerpo absorbente de la corriente inversa (capa absorbente de la corriente inversa) puede absorber de manera suficiente la corriente inversa cuando la suma de las áreas superficiales efectivas de todos los cuerpos absorbentes de la corriente inversa (capas absorbentes de la corriente inversa) equipados en una celda de electrólisis está en el intervalo descrito anteriormente.

<Área superficial efectiva>

La suma (área superficial efectiva total) de las áreas superficiales efectivas de todos los cuerpos absorbentes de la corriente inversa (capas absorbentes de la corriente inversa) equipados en una celda de electrólisis se calcula multiplicando el área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) del cuerpo absorbente de la corriente inversa (capa absorbente de la corriente inversa) medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno por la cantidad (g) de todos los cuerpos absorbentes de la corriente inversa (capas absorbentes de la corriente inversa) equipados en una celda de electrólisis.

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

Los límites superiores de la capacidad de oxidación-reducción y de la capacidad de carga y descarga del cuerpo absorbente de la corriente inversa (la capa absorbente de la corriente inversa -18b-) no están particularmente limitados. La capacidad de oxidación-reducción y la capacidad de carga y descarga de la capa absorbente de la corriente inversa se representan mediante el valor que se obtiene dividiendo la suma de las cantidades de electricidad absorbibles por todos los cuerpos absorbentes de la corriente inversa (capas absorbentes de la corriente inversa) instalados en una cuba electrolítica entre el área electrolítica de la cuba electrolítica. El área electrolítica de la cuba electrolítica es igual a la suma de las áreas de todos los cátodos o de todos los ánodos en la cuba electrolítica. El cuerpo absorbente de la corriente inversa (capa absorbente de la corriente inversa) tiene, de manera preferente, una capacidad de oxidación-reducción que muestra  $1.000\text{ C}$  o más y  $2.000.000\text{ C}$  o menos de cantidad de electricidad por  $1\text{ m}^2$  de área electrolítica. En otras palabras, la suma de las cantidades de electricidad absorbidas por todos los cuerpos absorbentes de la corriente inversa (capas absorbentes de la corriente inversa) equipados en una celda de electrólisis es, de manera preferente, de  $1.000$  a  $2.000.000\text{ [Coulomb/m}^2\text{]}$ . Tal como se ha descrito anteriormente, la cantidad de cuerpo absorbente de corriente inversa que contrarresta la cantidad de electricidad de la corriente inversa se puede introducir a efectos de permitir que tenga lugar la reacción que consume la cantidad de electricidad suficiente para absorber la cantidad de electricidad de la corriente inversa en la capa absorbente de la corriente inversa. El cuerpo absorbente de la corriente inversa puede absorber de manera suficiente la corriente inversa cuando la cantidad de electricidad absorbible por todos los cuerpos absorbentes de la corriente inversa equipados en una celda de electrólisis está en el intervalo descrito anteriormente. Debido a esto, se puede suprimir

adicionalmente la degradación del cátodo. De manera alternativa, la capa absorbente de la corriente inversa tiene una capacidad de carga y descarga que muestra, de manera preferente, 2.000.000 C o menos de cantidad de electricidad por 1 m<sup>2</sup> de área electrolítica y, de manera más preferente, 1.500.000 C o menos de cantidad de electricidad por 1 m<sup>2</sup> de área electrolítica.

El hecho de que la capa absorbente de la corriente inversa tenga una capacidad de oxidación-reducción que muestra 1.000 C o más de cantidad de electricidad por 1 m<sup>2</sup> del área electrolítica significa que se puede causar una reacción de oxidación o una reacción de reducción sobre la superficie de la capa absorbente de la corriente inversa cuando fluyen 1.000 C o más de cantidad de electricidad por 1 m<sup>2</sup> de área electrolítica en la misma.

El hecho de que la capa absorbente de corriente inversa tenga una capacidad de carga y descarga que muestra 1.000 C o más de cantidad de electricidad por 1 m<sup>2</sup> del área electrolítica significa que se puede realizar la carga sobre la superficie de la capa absorbente de la corriente inversa cuando fluyen 1.000 C o más de cantidad de electricidad por 1 m<sup>2</sup> de área electrolítica en la misma.

La capa absorbente de la corriente inversa -18b- puede estar en forma de película delgada, en forma de polvo, en forma similar a una placa o en forma reticular. La capa absorbente de la corriente inversa -18b- puede estar unida al sustrato -18a- o puede estar recubierta sobre el sustrato.

El área superficial específica de la capa absorbente de la corriente inversa -18b- es, de manera preferente, de 0,01 a 100 m<sup>2</sup>/g, de manera más preferente, de 0,01 a 30 m<sup>2</sup>/g y, de manera significativamente preferente, de 0,1 a 15 m<sup>2</sup>/g, ya que se puede absorber una gran cantidad de corriente inversa. El área superficial específica se puede medir mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno (procedimiento BET). El efecto de la presente invención se puede obtener fácilmente cuando el área superficial específica es de 0,01 m<sup>2</sup>/g o más. No se produce la generación de calor o de fuego cuando el cuerpo absorbente de corriente inversa se expone al aire después de interrumpir la cuba electrolítica cuando el área superficial específica es de 100 m<sup>2</sup>/g o menos y, de este modo, es posible la manipulación con seguridad.

La cantidad de capa absorbente de la corriente inversa que contrarresta la cantidad de electricidad de la corriente inversa se puede introducir a efectos de permitir que tenga lugar la reacción de oxidación de la capa absorbente de la corriente inversa que consume la cantidad de electricidad suficiente para absorber la cantidad de electricidad de la corriente inversa. Es deseable que la capa absorbente de la corriente inversa tenga más áreas superficiales a efectos de permitir que tengan lugar más reacciones electroquímicas en la capa absorbente de corriente inversa, ya que la reacción electroquímica es una reacción de superficie. Por esta razón, el cuerpo absorbente de corriente inversa que tiene un área superficial específica más grande permite que tengan lugar más reacciones electroquímicas y, de este modo, pueda absorber más cantidad de electricidad de la corriente inversa cuando se comparan entre sí dos capas absorbentes de la corriente inversa que tienen la misma masa. Además, una capa absorbente de la corriente inversa que tiene una mayor masa tiene una mayor área superficial total y, de este modo, puede absorber más cantidad de electricidad cuando se comparan entre sí dos capas absorbentes de corriente inversa que tienen la misma área superficial específica.

A efectos de formar la capa absorbente de la corriente inversa -18b- en una capa porosa deseada, se granula una materia prima en polvo, tal como níquel metálico en polvo u óxido de níquel en polvo, en una partícula de 10 a 100 μm y, a continuación, se puede formar la capa absorbente de corriente inversa -18b- a partir de la materia prima en polvo mediante el procedimiento de pulverización térmica. Esto es debido a que la adhesión de la capa absorbente de la corriente inversa -18b- al sustrato -18a- o la adhesión de las partículas de níquel en la capa absorbente de la corriente inversa -18b- se pueden mejorar de manera moderada mediante la formación de la capa absorbente de la corriente inversa mediante el procedimiento de pulverización térmica. Además, la adhesión de la capa absorbente de la corriente inversa -18b- al colector de corriente -23- también se mejora de manera moderada en el caso en el que se forma la capa absorbente de la corriente inversa -18b- sobre el colector de corriente -23-. Debido a esto, también se puede mejorar la durabilidad.

La capa absorbente de la corriente inversa -18b- se puede formar mediante el procedimiento de pulverización térmica a efectos de obtener 0,6° o menos de la anchura total a la mitad del máximo de un pico de la línea de difracción de Ni metálico en un ángulo de difracción  $2\theta = 44,5^\circ$  en un patrón de difracción de rayos X en polvo de la capa absorbente de la corriente inversa -18b-. En el procedimiento de pulverización térmica, la materia prima en polvo, tal como, níquel metálico en polvo u óxido de níquel en polvo en un estado semifundido, se puede pulverizar sobre el sustrato en plasma a temperatura elevada. La materia prima en polvo es, de manera preferente, un polvo granulado en una partícula de 10 a 100 μm. Debido a esto, se mejora la adhesión entre el sustrato y la capa absorbente de la corriente inversa. Además, la materia prima en polvo en un estado semifundido pulverizado sobre el sustrato se enfría al mismo tiempo que se une al mismo y se solidifica, formando de este modo una partícula que tiene una cristalinidad moderadamente elevada. La anchura total a la mitad del máximo de un pico de la línea de difracción de Ni metálico a un ángulo de difracción  $2\theta = 44,5^\circ$  en un patrón de difracción de rayos X en polvo de la capa absorbente de la corriente inversa puede ser de 0,6° o menos mediante el aumento, de esta manera, de la cristalinidad del níquel metálico en la capa absorbente de corriente inversa.

A efectos de producir una capa absorbente de la corriente inversa que tiene un volumen de poro de los poros que tienen un tamaño de poro de 10 nm o superior, del 80% o más del volumen total de los poros, se granula una materia prima en polvo, tal como níquel metálico en polvo u óxido de níquel en polvo, en una partícula de 10 a 100 μm y, a continuación, se puede formar la capa absorbente de la corriente inversa a partir de la materia prima en polvo mediante el procedimiento de pulverización térmica.

(Cuerpo absorbente de la corriente inversa)

El sustrato -18a- del cuerpo absorbente de corriente inversa -18- puede ser un sustrato independiente diferente del colector de corriente, el cuerpo elástico metálico, la pared de separación y el soporte. El cuerpo absorbente de la corriente inversa independiente posteriormente se puede unir fácilmente a la cámara catódica existente de la cuba electrolítica. En otras palabras, la capacidad absorbente de la corriente inversa se puede transmitir a la cámara catódica existente de la cuba electrolítica según el cuerpo absorbente de la corriente inversa independiente. El número de cuerpos absorbentes de la corriente inversa (sustrato de los mismos) puede ser uno o más de uno. Además, la forma del sustrato del cuerpo absorbente de la corriente inversa puede ser un cubo, un cuboide, una forma de placa, una forma de varilla, una forma reticular o una forma esférica. Como mínimo, una parte del sustrato del cuerpo absorbente de la corriente inversa puede ser el cuerpo elástico metálico, la pared de separación o el soporte. El cuerpo absorbente de la corriente inversa puede estar dispuesto entre el cátodo y el cuerpo elástico metálico. El cuerpo absorbente de la corriente inversa puede estar dispuesto entre el cuerpo elástico metálico y el colector de corriente. El cuerpo absorbente de la corriente inversa puede estar dispuesto entre el colector de corriente y la pared de separación.

El cuerpo absorbente de la corriente inversa puede estar dispuesto entre el cátodo y el cuerpo elástico metálico, en el cuerpo elástico metálico, entre el cuerpo elástico metálico y el colector de corriente, entre el colector de corriente y la pared de separación, o sobre la pared de separación en el caso en el que el sustrato del cuerpo absorbente de la corriente inversa es independiente del colector de corriente, el cuerpo elástico metálico, la pared de separación y el soporte. El cuerpo absorbente de la corriente inversa está directamente conectado eléctricamente al cátodo en el caso en el que el cuerpo absorbente de la corriente inversa está entre el cátodo y el cuerpo elástico metálico. El cuerpo absorbente de la corriente inversa está conectado eléctricamente al cátodo a través del cuerpo elástico metálico en el caso en el que el cuerpo absorbente de la corriente inversa está entre el cuerpo elástico metálico y el colector de corriente. El cuerpo absorbente de la corriente inversa está conectado eléctricamente al cátodo a través del colector de corriente y el cuerpo elástico metálico en el caso en el que el cuerpo absorbente de la corriente inversa está entre el colector de corriente y la pared de separación. De manera alternativa, el cuerpo absorbente de la corriente inversa está conectado eléctricamente al cátodo a través del soporte, el colector de corriente y el cuerpo elástico metálico.

Como mínimo, una parte del sustrato del cuerpo absorbente de la corriente inversa puede ser el cuerpo elástico metálico y la capa absorbente de la corriente inversa se puede formar sobre la superficie del cuerpo elástico metálico. El cuerpo absorbente de la corriente inversa puede absorber la corriente inversa cuando se forma la capa absorbente de la corriente inversa sobre la superficie del cuerpo elástico metálico y el cuerpo elástico metálico está conectado eléctricamente al cátodo. El cuerpo absorbente de la corriente inversa se puede instalar fácilmente mediante la simple colocación del cuerpo elástico metálico sobre el colector de corriente en el caso en el que el cuerpo elástico metálico es el cuerpo absorbente de la corriente inversa. Además, el efecto protector del cátodo aumenta cuando el cuerpo elástico metálico, que es el cuerpo absorbente de la corriente inversa, está en contacto directo con el cátodo. Además, la sustitución del cuerpo absorbente de la corriente inversa también se puede realizar fácilmente en el caso en el que el cuerpo elástico metálico es el cuerpo absorbente de la corriente inversa.

Como mínimo, una parte del sustrato del cuerpo absorbente de la corriente inversa es la pared de separación y la capa absorbente de la corriente inversa se puede formar sobre la superficie de la pared de separación. La capa absorbente de la corriente inversa formada sobre la pared de separación puede absorber la corriente inversa cuando la pared de separación está conectada eléctricamente al cátodo a través del soporte, el colector de corriente y el cuerpo elástico metálico. También es posible reducir el coste de fabricación de la celda de electrólisis cuando la pared de separación es el cuerpo absorbente de la corriente inversa.

Como mínimo, una parte del sustrato del cuerpo absorbente de la corriente inversa es el soporte y la capa absorbente de la corriente inversa se puede formar sobre la superficie del soporte. La capa absorbente de la corriente inversa formada sobre el soporte puede absorber la corriente inversa cuando el cuerpo de soporte está conectado eléctricamente al cátodo a través del colector de corriente y el cuerpo elástico metálico. También es posible reducir el coste de fabricación de la celda de electrólisis cuando el soporte es el cuerpo absorbente de la corriente inversa.

Como mínimo, una parte del sustrato del cuerpo absorbente de la corriente inversa es el colector de corriente y la capa absorbente de la corriente inversa se puede formar sobre la superficie del colector de corriente. La capa absorbente de la corriente inversa formada sobre el colector de corriente puede absorber la corriente inversa cuando el colector de corriente está conectado eléctricamente al cátodo a través del cuerpo elástico metálico. También es posible reducir el coste de fabricación de la celda de electrólisis cuando el colector de corriente es el cuerpo

absorbente de la corriente inversa.

La suma de las cantidades de electricidad absorbidas por todos los cuerpos absorbentes de la corriente inversa equipados en una celda de electrólisis se puede medir, por ejemplo, mediante el siguiente procedimiento. Se fija el potencial eléctrico del cuerpo absorbente de la corriente inversa en la solución acuosa de hidróxido de sodio al mismo potencial eléctrico (-1,2 V frente a Ag|AgCl) como durante la electrólisis de la sal, a continuación, se controla el potencial eléctrico del cuerpo absorbente de la corriente inversa mientras se aplica una corriente inversa mediante una corriente constante y se mide el tiempo hasta que el potencial eléctrico alcanza un cierto potencial eléctrico. Por ejemplo, se mide el tiempo hasta que el potencial eléctrico del cuerpo absorbente de la corriente inversa alcanza -0,1 V (frente a Ag|AgCl) que es el potencial eléctrico en el que comienza la disolución oxidativa de Ru. La cantidad de electricidad de la corriente inversa absorbible por todos los cuerpos absorbentes de la corriente inversa hasta la disolución oxidativa de Ru se calcula mediante el producto de este tiempo y la densidad de corriente de la corriente inversa.

Entre los ejemplos del procedimiento de fabricación del cuerpo absorbente de la corriente inversa se pueden incluir un procedimiento CVD, un procedimiento PVD, un procedimiento de descomposición térmica y un procedimiento de pulverización térmica. El procedimiento de pulverización térmica se clasifica por la fuente de calor o el material a pulverizar, y entre los ejemplos específicos del mismo se pueden incluir pulverización a la llama, pulverización a la llama de alta velocidad, pulverización por arco, pulverización en plasma, pulverización por explosión de alambre y pulverización en frío. Estos procedimientos se pueden combinar. El cuerpo absorbente de la corriente inversa se obtiene mediante la formación de la capa absorbente de la corriente inversa sobre el sustrato mediante estos procedimientos. Además, el cuerpo absorbente de la corriente inversa (o capa absorbente de la corriente inversa) se pueden someter a un tratamiento de reducción, si es necesario. Entre los ejemplos del tratamiento de reducción se pueden incluir un procedimiento en el que un reductor, tal como hidrógeno o hidracina, se pone en contacto directo con el cuerpo absorbente de la corriente inversa y un procedimiento en el que el cuerpo absorbente de la corriente inversa se reduce electroquímicamente. Entre los ejemplos específicos del procedimiento de fabricación del cuerpo absorbente de la corriente inversa se pueden incluir un procedimiento en el que se pulveriza térmicamente óxido de níquel en polvo, níquel metálico en polvo o níquel Raney en polvo sobre la superficie del sustrato. El sustrato pulverizado térmicamente con este polvo se puede someter a la reducción con hidrógeno o a la reducción electrolítica. La reducción electrolítica se puede realizar como la electrólisis de un compuesto de metal alcalino en el momento de utilizar el cuerpo absorbente de la corriente inversa. La electrólisis de la solución acuosa de hidróxido de sodio se lleva a cabo, de manera preferente, por ejemplo, a una densidad de corriente de 0,1 a 15 kA/m<sup>2</sup> en el caso en el que la reducción electrolítica se lleva a cabo en el momento de la utilización del cuerpo absorbente de la corriente inversa. En este momento, la reacción de desprendimiento de hidrógeno tiene lugar principalmente en el cátodo, pero no tiene lugar en el cuerpo absorbente de la corriente inversa. Sin embargo, el cuerpo absorbente de la corriente inversa está conectado eléctricamente al cátodo y, de este modo, el potencial eléctrico del cuerpo absorbente de la corriente inversa se mantiene en el potencial de desprendimiento de hidrógeno y, como resultado, el cuerpo absorbente de la corriente inversa se expone a la atmósfera reductora. La reducción electrolítica se puede realizar mediante dicho procedimiento. Además, la reducción electrolítica se puede llevar a cabo utilizando el cuerpo absorbente de la corriente inversa como cátodo para el desprendimiento de hidrógeno en la electrólisis de un compuesto de metal alcalino. La electrólisis de la solución acuosa de hidróxido de sodio se lleva a cabo, de manera preferente, por ejemplo, a una densidad de corriente de 0,1 a 15 kA/m<sup>2</sup> en el caso en el que la reducción electrolítica se realiza utilizando el cuerpo absorbente de la corriente inversa como cátodo para el desprendimiento de hidrógeno.

(Pared de separación)

La pared de separación -30- está dispuesta entre la cámara anódica -10- y la cámara catódica -20-. La pared de separación -30- se refiere, en algunos casos, al separador y separa la cámara anódica -10- de la cámara catódica -20-. Como pared de separación -30-, se puede utilizar una pared de separación conocida como separador para la electrólisis, y entre los ejemplos de la misma se pueden incluir una pared de separación obtenida mediante soldadura de una placa de níquel para la parte del cátodo y una placa de titanio para la parte del ánodo.

(Cámara anódica)

La cámara anódica -10- contiene el ánodo -11-. Además, la cámara anódica -10- contiene, de manera preferente, una unidad de suministro de electrolito a la parte del ánodo para suministrar el electrolito a la cámara anódica -10-, una placa deflectora dispuesta por encima de la unidad de suministro de electrolito a la parte del ánodo y sustancialmente paralela a la pared de separación -30- y una unidad de separación de líquidos y gases en la parte del ánodo dispuesta por encima de la placa deflectora y para la separación del gas del electrolito mezclado con el gas.

(Ánodo)

El ánodo -11- está dispuesto en la estructura de la cámara anódica -10-. Se puede utilizar un electrodo metálico, tal como el denominado DSA (marca registrada: electrodo Permelec) como ánodo -11-. El DSA es un sustrato de titanio

que tiene una superficie recubierta con un óxido que contiene rutenio, iridio y titanio, como componente.

(Unidad de suministro de electrolito a la parte del ánodo)

5 La unidad de suministro de electrolito a la parte del ánodo es para suministrar el electrolito a la cámara anódica -10- y está conectada al tubo de suministro de electrolito. La unidad de suministro de electrolito a la parte del ánodo está dispuesta, de manera preferente, por debajo de la cámara anódica -10-. Como unidad de suministro de electrolito a la parte del ánodo, se puede utilizar, por ejemplo, un conducto que tiene una abertura formada en la superficie (conducto de dispersión) o similar. El conducto está dispuesto, de manera más preferente, a lo largo de la superficie del ánodo -11- y paralelo a una parte inferior -19- de la celda de electrólisis. Este conducto está conectado al tubo de suministro de electrolito (boquilla de suministro de líquido) para suministrar el electrolito en la celda de electrólisis -1-. El electrolito suministrado a través de la boquilla de suministro de líquido es transportado a la celda de electrólisis -1- por el conducto y se suministra al interior de la cámara anódica -10- a través de una abertura provista en la superficie del conducto. El conducto está dispuesto, de manera preferente, a lo largo de la superficie del ánodo -11- y paralelo a la parte inferior -19- de la celda de electrólisis, ya que el electrolito se puede suministrar de manera uniforme al interior de la cámara anódica -10-.

(Unidad de separación de líquidos y gases de la parte del ánodo)

20 La unidad de separación de líquidos y gases de la parte del ánodo está dispuesta, de manera preferente, por encima de la placa deflectora. La unidad de separación de líquidos y gases de la parte del ánodo presenta la función de separar el gas producido, tal como gas cloro, del electrolito durante la electrólisis. Por otro lado, a menos que se especifique lo contrario, superior significa la dirección hacia arriba en la celda de electrólisis -1- de la figura 1 e inferior significa la dirección hacia abajo en la celda de electrólisis -1- de la figura 1.

25 En el momento de la electrólisis, tiene lugar una vibración por la fluctuación de la presión dentro de la celda de electrólisis -1- cuando el gas producido generado en la celda de electrólisis -1- y el electrolito se descargan fuera del sistema en una fase mixta (fase mixta gas-líquido) y, de este modo, se puede causar un daño físico de la membrana de intercambio iónico. A efectos de suprimir esto, de manera preferente, se proporciona una unidad de separación de líquidos y gases de la parte del ánodo para separar un gas de un líquido en la celda de electrólisis -1- de la presente realización. De manera preferente, se instala en la unidad de separación de líquidos y gases de la parte del ánodo una placa de eliminación de espuma para dispersar las burbujas. Las burbujas pueden estallar cuando el flujo de la fase mixta gas-líquido pasa a través de la placa de eliminación de espuma y, de este modo, el gas se puede separar del electrolito. Como resultado, se puede evitar la vibración en el momento de la electrólisis.

(Placa deflectora)

40 La placa deflectora está dispuesta, de manera preferente, por encima de la unidad de suministro de electrolito a la parte del ánodo y está sustancialmente paralela a la pared de separación -30-. La placa deflectora es una placa de separación para controlar el flujo de electrolito en la cámara anódica -10-. El electrolito (agua salada o similares) en la cámara anódica -10- se hace circular internamente mediante la provisión de la placa deflectora y, de este modo, la concentración del mismo puede ser uniforme. A efectos de provocar la circulación interna, la placa deflectora está dispuesta, de manera preferente, para separar el espacio en la proximidad del ánodo -11- del espacio en la proximidad de la pared de separación -30-. Desde este punto de vista, la placa deflectora se dispone, de manera preferente, para oponerse a las respectivas superficies del ánodo -11- y la pared de separación -30-. La concentración del electrolito (concentración de agua salada) disminuye a medida que progresa la electrólisis y el gas producido, tal como gas cloro, se genera en el espacio en la proximidad del ánodo separado por la placa deflectora. Debido a esto, se provoca una diferencia en la gravedad específica del gas y el líquido en el espacio en la proximidad del ánodo -11- y el espacio en la proximidad de la pared de separación -30- que están separados por la placa deflectora. Mediante la utilización de ésta, se promueve la circulación interna del electrolito en la cámara anódica -10- y, de este modo, la distribución de la concentración del electrolito en la cámara anódica -10- puede ser más uniforme.

55 Por otro lado, se puede proporcionar por separado un colector de corriente en el interior de la cámara anódica -10-, aunque no se ilustra en la figura 1. El colector de corriente puede ser del mismo material o puede tener la misma constitución que el colector de corriente de la cámara catódica que se describirá a continuación. Además, el propio ánodo -11- puede funcionar como un colector de corriente en la cámara anódica -10-.

(Cámara catódica)

60 La cámara catódica -20- tiene el cátodo -21- y el cuerpo absorbente de la corriente inversa, y el cátodo -21- y el cuerpo absorbente de la corriente inversa están conectados eléctricamente. Además, la cámara catódica -20- también tiene, de manera preferente, una unidad de suministro de electrolito a la parte del cátodo y una unidad de separación de líquidos y gases de la parte del cátodo de la misma manera que la cámara anódica -10-. Por otro lado, se omitirá la descripción de las mismas partes que las partes respectivas que constituyen la cámara anódica -10- entre las partes respectivas que constituyen la cámara catódica -20-.

(Colector de corriente)

5 La cámara catódica -20- está equipada, de manera preferente, con el colector de corriente -23-. Debido a esto, se mejora el efecto de recogida de corriente. En la primera realización, el colector de corriente -23- tiene forma de placa y está dispuesto, de manera preferente, sustancialmente paralelo a la superficie del cátodo -21-.

10 El colector de corriente -23- está formado, de manera preferente, por ejemplo, de un metal que presenta conductividad eléctrica, tal como níquel, hierro, cobre, plata y titanio. El colector de corriente -23- puede ser una mezcla, una aleación o un óxido compuesto de estos metales. Por otro lado, la forma del colector de corriente -23- puede ser cualquier forma, siempre que con esa forma funcione como un colector de corriente y pueda ser una forma reticular.

(Cuerpo elástico metálico)

15 Cuando el cuerpo elástico metálico -22- está dispuesto entre el colector de corriente -23- y el cátodo -21-, los respectivos cátodos -21- de la pluralidad de celdas de electrólisis -1- conectadas en serie están presionados contra la membrana de intercambio iónico -2-, disminuye la distancia entre los respectivos ánodos -11- y los respectivos cátodos -21- y, de este modo, es posible disminuir la tensión aplicada a toda la pluralidad de celdas electrolíticas -1- conectadas en serie. El consumo de energía eléctrica se puede reducir, ya que la tensión disminuye.

20 Como cuerpo elástico metálico -22-, se puede utilizar un elemento de resorte, tal como un resorte o bobina en espiral, una estera de amortiguación, o similares. Como cuerpo elástico metálico -22-, se puede adoptar un cuerpo elástico metálico apropiadamente adecuado teniendo en consideración presión realizada contra la membrana de intercambio iónico o similar. El cuerpo elástico metálico -22- se puede disponer sobre la superficie del colector de corriente -23- del lado de la cámara catódica -20- o sobre la superficie de la pared de separación de la parte de la cámara anódica -10-. El cuerpo elástico metálico -22- se dispone, de manera preferente, entre el colector de corriente -23- y el cátodo -21- de la cámara catódica -20-, desde el punto de vista de la resistencia o similar de la estructura, ya que las dos cámaras están habitualmente separadas, de manera que la cámara catódica -20- es más pequeña que la cámara anódica -10-. Además, el cuerpo elástico metálico -23- está formado, de manera preferente, de un metal que presenta conductividad eléctrica, tal como níquel, hierro, cobre, plata y titanio.

(Soporte)

35 La cámara catódica -20- está equipada, de manera preferente, con el soporte -24- que conecta eléctricamente el colector de corriente -23- y la pared de separación -30-. Debido a esto, la corriente puede fluir de manera eficaz.

40 El soporte -24- está formado, de manera preferente, de un metal que presenta conductividad eléctrica, tal como níquel, hierro, cobre, plata y titanio. Además, la forma del soporte -24- puede ser cualquier forma, siempre que la forma pueda soportar el colector de corriente -23- y la forma puede ser forma de varilla, forma de placa o forma reticular. En la primera realización, el soporte -24- está en forma de placa. La pluralidad de soportes -24- están dispuestos entre la pared de separación -30- y el colector de corriente -23-. La pluralidad de soportes -24- están alineados, de manera que las superficies respectivas de los mismos son paralelos entre sí. El soporte -24- está dispuesto sustancialmente en perpendicular con respecto a la pared de separación -30- y el colector de corriente -23-.

(Junta en la parte del ánodo y junta de la parte del cátodo)

50 La junta en la parte del ánodo está dispuesta, de manera preferente, sobre la superficie de la estructura que constituye la cámara anódica -10-. La junta en la parte del cátodo está dispuesta, de manera preferente, sobre la superficie de la estructura que constituye la cámara catódica -20-. Las celdas de electrólisis están conectadas entre sí, de manera que la membrana de intercambio iónico -2- se encuentra entre la junta en la parte del ánodo equipada en una celda de electrólisis y la junta en la parte del cátodo de la celda de electrólisis adyacente a la misma (véanse las figuras 2 y 3). Se puede proporcionar hermeticidad a los puntos de conexión cuando la pluralidad de celdas de electrólisis -1- están conectadas en serie a través de la membrana de intercambio iónico -2- por estas juntas.

60 La junta se utiliza para el sellado entre la membrana de intercambio iónico y la celda de electrólisis. Entre los ejemplos específicos de junta se puede incluir una lámina de caucho en forma de marco que tiene una abertura formada en el centro. Se desea que la junta tenga resistencia a un electrolito corrosivo o gas generado y sea utilizable durante un largo período de tiempo. Por lo tanto, habitualmente se utiliza como junta un producto vulcanizado de caucho de etileno propileno dieno (caucho EPDM) o caucho de etileno propileno (caucho EPM), un producto reticulado con peróxido, o similares, con respecto a la resistencia química y dureza. Además, también es posible utilizar una junta en la que la región en contacto con el líquido (parte humedecida) está recubierta con una resina a base de flúor, tal como politetrafluoroetileno (PTFE) o un copolímero de tetrafluoroetilén perfluoroalquil vinil éter (PFA), si es necesario. La forma de estas juntas no está particularmente limitada, siempre que las juntas tengan, respectivamente, una abertura para no bloquear el flujo del electrolito. Por ejemplo, una junta en forma de

marco se pega a lo largo de la periferia de cada abertura de la estructura de cámara anódica que constituye la cámara anódica -10- o la estructura de la cámara catódica que constituye la cámara catódica -20- con un adhesivo o similar. Además, cada una de las celdas de electrólisis -1- pegada con una junta puede estar asegurada a través de la membrana de intercambio iónico -2-, por ejemplo, en el caso en el que dos celdas de electrólisis -1- están conectadas a través de la membrana de intercambio iónico -2- (véase la figura 2). Debido a esto, es posible evitar que el electrolito, el hidróxido de metal alcalino generado por la electrólisis, el gas cloro, el gas hidrógeno, o similares, se escapen de la celda de electrólisis -1-.

(Membrana de intercambio iónico -2-)

La membrana de intercambio iónico -2- no está particularmente limitada y se puede utilizar una membrana de intercambio iónico conocida. Desde el punto de vista de una excelente resistencia al calor, resistencia química, o similares, es preferente una membrana de intercambio iónico que contenga flúor, por ejemplo, en el caso en el que se producen cloro y sustancias alcalinas mediante la electrólisis de cloruro alcalino o similares. Entre los ejemplos de membrana de intercambio iónico que contiene flúor se pueden incluir una membrana de intercambio iónico que contiene un polímero que contiene flúor que presenta la función de permeabilizar selectivamente los cationes generados durante la electrólisis y que tiene un grupo de intercambio iónico. En el presente documento, el polímero que contiene flúor que tiene un grupo de intercambio iónico se refiere a un polímero que contiene flúor que tiene un grupo de intercambio iónico o un precursor del grupo de intercambio iónico convertible en un grupo de intercambio iónico mediante hidrólisis. Entre los ejemplos de dicho polímero que contiene flúor se puede incluir un polímero que consiste en una cadena principal de hidrocarburo fluorado, que tiene un grupo funcional convertible en un grupo de intercambio iónico mediante hidrólisis o similares, como cadena lateral colgante y se puede someter a un procedimiento de fusión.

[Segunda realización]

Una segunda realización es la misma que la primera realización, a excepción de las siguientes diferencias. En lo sucesivo, sólo se describirán las diferencias entre la primera realización y la segunda realización, y se omitirá la descripción de la materia común de ambas realizaciones. Según la segunda realización, es posible suprimir la oxidación y degradación del cátodo de la misma manera que la primera realización.

La figura 6 es una vista en sección transversal de la celda de electrólisis -1-, según la segunda realización. La celda de electrólisis -1-, según la segunda realización, es diferente de la celda de electrólisis -1-, según la primera realización en que el cuerpo elástico metálico y el colector de corriente no están equipados en su interior. La cámara catódica -20- equipada en la celda de electrólisis -1- de la segunda realización tiene el soporte -24- dispuesto entre el cátodo -21- y la pared de separación -30-. El soporte -24- soporta el cátodo -21-. La pared de separación -30- está conectada eléctricamente al cátodo -21- a través del soporte -24-.

En la segunda realización, un sustrato -18a- de un cuerpo absorbente de la corriente inversa -18- puede ser independiente de la pared de separación y del soporte. El cuerpo absorbente de la corriente inversa está dispuesto, por ejemplo, entre el cátodo y la pared de separación. El cuerpo absorbente de la corriente inversa puede estar conectado eléctricamente directamente al cátodo o a la superficie de la pared de separación.

Como mínimo, una parte del sustrato del cuerpo absorbente de la corriente inversa es el soporte y se puede formar una capa absorbente de la corriente inversa sobre la superficie del soporte. La capa absorbente de la corriente inversa formada sobre el soporte puede absorber la corriente inversa cuando el soporte está conectado eléctricamente al cátodo a través de un colector de corriente y un cuerpo elástico metálico. Es posible suprimir el coste de fabricación de la celda de electrólisis cuando el soporte es el cuerpo absorbente de la corriente inversa.

Como mínimo, una parte del sustrato del cuerpo absorbente de la corriente inversa es la pared de separación y se puede formar la capa absorbente de la corriente inversa sobre la superficie de la pared de separación. La capa absorbente de la corriente inversa formada sobre la pared de separación puede absorber la corriente inversa cuando la pared de separación está conectada eléctricamente al cátodo a través del soporte, el colector de corriente y el cuerpo elástico metálico. Es posible suprimir el coste de fabricación de la celda de electrólisis cuando la pared de separación es el cuerpo absorbente de la corriente inversa.

## EJEMPLOS

La presente invención se describirá con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, aunque la presente invención no pretende estar limitada por los siguientes ejemplos.

[Ejemplo 1]

Se pulverizó de plasma la superficie de metal expandido de níquel (sustrato) con polvo de óxido de níquel, recubriendo de este modo el sustrato con el polvo de óxido de níquel (capa absorbente de la corriente inversa). Se utilizó nitrógeno como gas principal para la pulverización de plasma y se utilizó hidrógeno como gas secundario. La

electrólisis de la sal para generar hidrógeno se realizó utilizando el sustrato recubierto con la capa absorbente de la corriente inversa como cátodo. El cuerpo absorbente de la corriente inversa del ejemplo 1 se obtuvo a través del tratamiento de reducción mediante la electrólisis. Por otro lado, las condiciones en el momento de la electrólisis fueron las siguientes.

Densidad de corriente: 4 kA/m<sup>2</sup>, temperatura de la electrólisis: 90°C y la concentración de hidróxido de sodio: 32% en peso.

(Evaluación de la absorción de la corriente inversa)

El cuerpo absorbente de la corriente inversa se cortó en un tamaño de 3 cm x 3 cm y se fijó a una varilla de níquel recubierta con PTFE con tornillos de níquel. Se utilizó una placa de platino como contraelectrodo (ánodo).

El cuerpo absorbente de la corriente inversa se introdujo en una solución acuosa al 32% en peso de hidróxido de sodio y se aplicó corriente eléctrica durante 1 hora entre la placa de platino y el cuerpo absorbente de la corriente inversa para generar hidrógeno mediante la electrólisis de la solución acuosa de hidróxido de sodio. La densidad de corriente en el momento de la electrólisis fue de 4 kA/m<sup>2</sup>. A continuación, se midió el potencial eléctrico del cuerpo absorbente de la corriente inversa mientras se aplicaba la corriente inversa con una densidad de corriente de 250 A/m<sup>2</sup> entre la placa de platino y el cuerpo absorbente de la corriente inversa. El potencial eléctrico del cuerpo absorbente de la corriente inversa es el potencial eléctrico del cuerpo absorbente de la corriente inversa con respecto al electrodo de referencia Ag|AgCl y se utilizó el tubo de Luggin para la medición del potencial eléctrico. Se midió el tiempo T desde que comenzó a fluir la corriente inversa hasta cuando el potencial eléctrico del cuerpo absorbente de la corriente inversa alcanzó el potencial eléctrico de la reacción de disolución oxidativa de Ru (-0,1 V). El tiempo T fue de 3.846 segundos. La cantidad de electricidad que fluyó entre la placa de platino y el cuerpo absorbente de la corriente inversa (cantidad de corriente inversa absorbida por el cuerpo absorbente de la corriente inversa, unidad: C/m<sup>2</sup>) se calculó mediante el producto del tiempo T y la densidad de corriente de 250 A/m<sup>2</sup>. La cantidad de corriente inversa absorbida por el cuerpo absorbente de la corriente inversa fue de 961.500 C/m<sup>2</sup>. El área superficial específica del cuerpo absorbente de la corriente inversa medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno fue de 3,3 m<sup>2</sup>/g. Además, el cuerpo absorbente de la corriente inversa del ejemplo 1 no provocó generación de calor ni fuego inmediatamente después de la preparación. Además, el cuerpo absorbente de la corriente inversa del ejemplo 1 no provocó generación de calor ni fuego, ni siquiera cuando se expuso al aire sin aplicar la corriente inversa después de la electrólisis de la solución acuosa de hidróxido de sodio.

(Experimento de electrólisis)

La influencia de la corriente inversa en el cátodo se evaluó mediante el siguiente experimento de electrólisis. La celda de electrólisis se fabricó con un material acrílico transparente a efectos de observar el interior de la cámara catódica de la celda de electrólisis desde el exterior. La celda del ánodo que tiene una cámara anódica instalada con un ánodo (celda terminal del ánodo) y la celda del cátodo que tiene una cámara catódica instalada con el cátodo (celda terminal del cátodo) se combinaron opuestas entre sí. Se dispusieron un par de juntas entre las celdas y se intercaló una membrana de intercambio iónico entre el par de juntas. A continuación, la celda del ánodo, la junta, la membrana de intercambio iónico, la junta y el cátodo se unieron fuertemente para obtener una celda de electrólisis.

Como ánodo, se utilizó el denominado DSA (marca registrada) en el que se formó un óxido que tiene rutenio, iridio y titanio como componente sobre un sustrato de titanio. Como cátodo, se utilizó una malla de alambre tejida plana de níquel recubierta con óxido de rutenio y óxido de cerio. Las cuatro caras del cátodo cortadas en un tamaño de 95 mm de longitud x 110 mm de ancho se doblaron en un ángulo recto en aproximadamente 2 mm. Como colector de corriente, se utilizó un metal expandido de níquel. El tamaño del colector de corriente fue de 95 mm de longitud x 110 mm de ancho. Como cuerpo elástico metálico, se utilizó una estera tejida con un alambre delgado de níquel. La estera del cuerpo elástico metálico se colocó en el colector de corriente. El cátodo se recubrió sobre el colector de corriente en un estado en el que la parte doblada estaba hacia el colector de corriente. A continuación, las cuatro esquinas del cátodo se fijaron al colector de corriente con una cadena fabricada con teflón (marca registrada). Como junta, se utilizó una junta de caucho EPDM (etileno propileno dieno). Como membrana de intercambio iónico, se utilizó "Aciplex" (marca registrada) F6801 (fabricada por Asahi Kasei Chemicals Corporation).

El cuerpo absorbente de la corriente inversa se unió en el centro del colector de corriente instalado en la cámara catódica de la celda de electrólisis mediante soldadura. La parte de sustrato del cuerpo absorbente de la corriente inversa se soldó al colector de corriente y la parte de la capa absorbente de la corriente inversa del mismo se expuso en la cámara catódica. En otras palabras, en la celda de electrólisis del ejemplo 1, el cuerpo absorbente de la corriente inversa se instaló sobre el colector de corriente y se conectó eléctricamente al cátodo a través de la estera del cuerpo elástico metálico.

La electrólisis de la sal se realizó utilizando la celda de electrólisis descrita anteriormente. La concentración de agua salada (concentración de cloruro de sodio) en la cámara anódica se ajustó a 205 g/l. La concentración de hidróxido de sodio en la cámara catódica se ajustó al 32% en peso. La temperatura de cada una de la cámara anódica y la cámara catódica se ajustó de manera que la temperatura dentro de cada una de las celdas de electrólisis fue de

90°C.

5 La electrólisis de la sal se llevó a cabo durante 2 horas a una densidad de corriente de  $6 \text{ kA/m}^2$  y, a continuación, se redujo de golpe la densidad de corriente hasta  $0 \text{ kA/m}^2$ . A continuación, se conectaron el positivo y el negativo de los terminales del rectificador y se aplicó la corriente eléctrica (corriente inversa) en la dirección opuesta a la electrólisis a la celda de electrólisis. La densidad de corriente de la corriente inversa se fijó en  $50 \text{ A/m}^2$ . Se midió el potencial eléctrico del cátodo con respecto al electrodo de referencia Ag|AgCl utilizando el tubo de Luggin introducido en la cámara catódica mientras fluía la corriente inversa.

10 Pasaron 1.936 segundos desde que la corriente inversa comenzó a fluir hasta cuando el potencial eléctrico del cátodo alcanzó el potencial eléctrico de la reacción de disolución oxidativa de Ru ( $-0,1 \text{ V}$  (frente a Ag|AgCl)). En este momento, no se observó la disolución de Ru de la capa catalítica en la cámara catódica. La cantidad de electricidad de la corriente inversa que fluyó durante los 1.936 segundos fue de  $96.800 \text{ C/m}^2$  por una celda de electrólisis.

15 La corriente inversa se aplicó de manera continua y se observó la disolución de Ru cuando el potencial eléctrico del cátodo superó  $-0,1 \text{ V}$  (frente a Ag|AgCl) y el electrolito de la cámara catódica pasó a color marrón. Además, la corriente inversa se aplicó de manera continua y el potencial eléctrico del cátodo alcanzó el potencial eléctrico de la reacción de desprendimiento de oxígeno ( $+0,3 \text{ V}$  frente a Ag|AgCl) y se observó desprendimiento de oxígeno.

20 [Ejemplo 2]

25 Se pulverizó de plasma la superficie de metal expandido de níquel (sustrato) con polvo de óxido de níquel, recubriendo de este modo el sustrato con el polvo de óxido de níquel (capa absorbente de la corriente inversa). Se utilizó nitrógeno como gas principal para la pulverización de plasma y se utilizó hidrógeno como gas secundario. El cuerpo absorbente de la corriente inversa del ejemplo 2 se obtuvo mediante el tratamiento de reducción del sustrato recubierto con la capa absorbente de la corriente inversa en una atmósfera de hidrógeno. Las condiciones para la reducción con hidrógeno fueron las siguientes.  
Concentración de hidrógeno en la atmósfera: 100%, temperatura de la atmósfera:  $200^\circ\text{C}$  y tiempo de reducción: 1 hora.

30 (Evaluación de la absorción de la corriente inversa)

35 La cantidad de corriente inversa absorbida por el cuerpo absorbente de la corriente inversa del ejemplo 2 se evaluó de la misma manera que en el ejemplo 1. El tiempo T hasta que el potencial eléctrico del cuerpo absorbente de la corriente inversa del ejemplo 2 alcanzó  $-0,1 \text{ V}$  (frente a Ag|AgCl) fue de 1.655 segundos. La cantidad de corriente inversa absorbida por el cuerpo absorbente de la corriente inversa del ejemplo 2 fue de  $413.750 \text{ C/m}^2$ . Además, el área superficial específica del cuerpo absorbente de la corriente inversa del ejemplo 2 medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno fue de  $4,2 \text{ m}^2/\text{g}$ . Además, el cuerpo absorbente de la corriente inversa del ejemplo 2 no provocó generación de calor ni fuego inmediatamente después de la preparación. Además, el cuerpo absorbente de la corriente inversa del ejemplo 2 no provocó generación de calor ni fuego, ni siquiera cuando se expuso al aire sin aplicar la corriente inversa después de la electrólisis de la solución acuosa de hidróxido de sodio.

(Experimento de electrólisis)

45 El experimento de electrólisis del ejemplo 2 se realizó utilizando la misma celda de electrólisis que en el ejemplo 1, a excepción de que estaba equipada con el cuerpo absorbente de la corriente inversa del ejemplo 2 en lugar del cuerpo absorbente de la corriente inversa del ejemplo 1.

50 Pasaron 1.137 segundos desde que la corriente inversa comenzó a fluir hasta cuando el potencial eléctrico del cátodo alcanzó el potencial eléctrico de la reacción de disolución oxidativa de Ru ( $-0,1 \text{ V}$  (frente a Ag|AgCl)). En este momento, no se observó la disolución de Ru de la capa catalítica en la cámara catódica. La cantidad de electricidad de la corriente inversa que fluyó durante los 1.137 segundos fue de  $56.850 \text{ C/m}^2$  por una celda de electrólisis.

55 La corriente inversa se aplicó de manera continua y se observó la disolución de Ru cuando el potencial eléctrico del cátodo superó  $-0,1 \text{ V}$  (frente a Ag|AgCl) y el electrolito de la cámara catódica pasó a color marrón. Además, la corriente inversa se aplicó de manera continua y el potencial eléctrico del cátodo alcanzó el potencial eléctrico de la reacción de desprendimiento de oxígeno ( $+0,3 \text{ V}$  frente a Ag|AgCl) y se observó desprendimiento de oxígeno.

60 [Ejemplo 3]

65 El cuerpo absorbente de la corriente inversa del ejemplo 3 se obtuvo mediante la pulverización de plasma de la superficie de metal expandido de níquel (sustrato) con polvo de óxido de níquel para recubrir el sustrato con el polvo de óxido de níquel (capa absorbente de la corriente inversa). Se utilizó nitrógeno como gas principal para la pulverización de plasma y se utilizó hidrógeno como gas secundario.

(Evaluación de la absorción de la corriente inversa)

La cantidad de corriente inversa absorbida por el cuerpo absorbente de la corriente inversa del ejemplo 3 se evaluó de la misma manera que en el ejemplo 1. El tiempo T hasta que el potencial eléctrico del cuerpo absorbente de la corriente inversa del ejemplo 3 alcanzó -0,1 V (frente a Ag|AgCl) fue de 201 segundos. La cantidad de corriente inversa absorbida por el cuerpo absorbente de la corriente inversa del ejemplo 3 fue de 50.250 C/m<sup>2</sup>. Además, el área superficial específica del cuerpo absorbente de la corriente inversa del ejemplo 3 medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno fue de 0,5 m<sup>2</sup>/g. Además, el cuerpo absorbente de la corriente inversa del ejemplo 3 no provocó generación de calor ni fuego inmediatamente después de la preparación. Además, el cuerpo absorbente de la corriente inversa del ejemplo 3 no provocó generación de calor ni fuego, ni siquiera cuando se expuso al aire sin aplicar la corriente inversa después de la electrólisis de la solución acuosa de hidróxido de sodio.

(Experimento de electrólisis)

El experimento de electrólisis del ejemplo 3 se realizó utilizando la misma celda de electrólisis que en el ejemplo 1, a excepción de que estaba equipada con el cuerpo absorbente de la corriente inversa del ejemplo 3 en lugar del cuerpo absorbente de la corriente inversa del ejemplo 1.

Pasaron 620 segundos desde que la corriente inversa comenzó a fluir hasta cuando el potencial eléctrico del cátodo alcanzó el potencial eléctrico de la reacción de disolución oxidativa de Ru (-0,1 V (frente a Ag|AgCl)). En este momento, no se observó la disolución de Ru de la capa catalítica en la cámara catódica. La cantidad de electricidad de la corriente inversa que fluyó durante los 620 segundos fue de 31.000 C/m<sup>2</sup> por una celda de electrólisis.

[Ejemplo 4]

El cuerpo absorbente de la corriente inversa preparado en el ejemplo 2 y la muestra cátodo preparada mediante el recubrimiento de una malla de alambre tejida plana de níquel recubierta con óxido de rutenio y óxido de cerio, se cortaron en un tamaño de 3 cm x 3 cm, respectivamente. Las cuatro esquinas del cuerpo absorbente de la corriente inversa y las cuatro esquinas del cátodo se superpusieron para encajar entre sí y, a continuación, se fijaron las cuatro esquinas mediante la atadura con una cadena fabricada con teflón (marca registrada), conectando eléctricamente, de este modo, el cuerpo absorbente de la corriente inversa al cátodo. Este cátodo del ejemplo 4 se fijó a una varilla de níquel recubierta con PTFE con tornillos de níquel. Se utilizó una placa de platino como contraelectrodo (ánodo).

Se añadió Fe a una solución acuosa de hidróxido de sodio que tenía una concentración del 32% en peso, ajustando, de este modo, el contenido de Fe en la solución acuosa hasta 10 ppm. El cátodo y el ánodo descritos anteriormente se colocaron en esta solución acuosa y se realizó la electrólisis con desprendimiento de hidrógeno. La densidad de corriente en el momento de la electrólisis fue de 4 kA/m<sup>2</sup> y la temperatura de la solución acuosa se ajustó a 90°C.

El potencial eléctrico del cátodo se midió de forma continua mientras continuaba la electrólisis. El potencial eléctrico de este cátodo es el potencial eléctrico del cátodo con respecto al electrodo de referencia Ag|AgCl y se utilizó el tubo de Luggin para la medición del potencial eléctrico. Además, se midió la resistencia de la solución mediante el procedimiento de interrupción de corriente. A continuación, se calculó la sobretensión de hidrógeno del cátodo mediante la siguiente ecuación (I).

Sobretensión de hidrógeno del cátodo [mV] = -(potencial del cátodo) [mV] – (resistencia de la solución) [mV] – 1089 [mV] (I)

La solución acuosa de hidróxido de sodio se sustituyó en cuatro horas después del inicio de la electrólisis. La concentración de Fe en la solución acuosa de hidróxido de sodio también se ajustó hasta 10 ppm después de la sustitución.

El valor de aumento de la sobretensión de hidrógeno del cátodo en cada punto de tiempo desde el inicio de la electrólisis del ejemplo 4 hasta que han pasado 9 horas se ilustra en la figura 7. Tal como se ilustra en la figura 7, apenas se observó un aumento de la sobretensión de hidrógeno del cátodo del ejemplo 4 durante el tiempo desde el inicio de la electrólisis hasta que habían pasado 9 horas. En otras palabras, se confirmó la resistencia del cátodo del ejemplo 4 con respecto al Fe.

[Ejemplo 5]

(Experimento de electrólisis)

El experimento de electrólisis del ejemplo 5 se realizó de la misma manera que en el ejemplo 1, a excepción de que la cámara catódica (celda terminal del cátodo) de la celda de electrólisis utilizada se fabricó con Ni y el cuerpo absorbente de la corriente inversa del ejemplo 3 se unió a la pared de separación. El cuerpo absorbente de la corriente inversa se conectó eléctricamente al cátodo a través del soporte, el colector de corriente y una estera tejida con un alambre delgado de níquel. Además, el tamaño del cuerpo absorbente de la corriente inversa unido a la

pared de separación tenía un tamaño de 5 cm x 10 cm.

5 Pasaron 2.576 segundos desde que la corriente inversa comenzó a fluir hasta cuando el potencial eléctrico del cátodo alcanzó el potencial eléctrico de la reacción de disolución oxidativa de Ru (-0,1 V (frente a Ag|AgCl)). En este momento, no se observó la disolución de Ru de la capa catalítica en la cámara catódica. La cantidad de electricidad de la corriente inversa que fluyó durante los 2.576 segundos fue de 128.800 C/m<sup>2</sup> por una celda de electrólisis.

[Ejemplo comparativo 1]

10 (Experimento de electrólisis)

El experimento de electrólisis del ejemplo comparativo 1 se realizó utilizando la misma celda de electrólisis que en el ejemplo 1, a excepción de que no estaba equipada con un cuerpo absorbente de la corriente inversa.

15 Pasaron 475 segundos desde que la corriente inversa comenzó a aplicarse hasta cuando el potencial eléctrico del cátodo alcanzó el potencial eléctrico de la reacción de disolución oxidativa de Ru (-0,1 V (frente a Ag|AgCl)). La cantidad de electricidad de la corriente inversa que fluyó durante los 475 segundos fue de 23.750 C/m<sup>2</sup> por una celda de electrólisis.

20 La corriente inversa se aplicó de manera continua y se observó la disolución de Ru cuando el potencial eléctrico del cátodo superó -0,1 V (frente a Ag|AgCl) y el electrolito de la cámara catódica pasó a color marrón. Además, la corriente inversa se aplicó de manera continua y el potencial eléctrico del cátodo alcanzó el potencial eléctrico de la reacción de desprendimiento de oxígeno (+0,3 V frente a Ag|AgCl) y se observó desprendimiento de oxígeno.

25 [Ejemplo comparativo 2]

Se realizó el mismo experimento que en el ejemplo 4, a excepción de que el cuerpo absorbente de la corriente inversa del ejemplo 4 no estaba equipado. La sobretensión de hidrógeno del cátodo del ejemplo comparativo 2 se incrementó en 25 mV en 30 minutos desde el inicio de la electrólisis y se incrementó en 44 mV después de la electrólisis durante 4 horas.

30 [Comparación de los ejemplos 1 a 3 y 5 con el ejemplo comparativo 1]

35 Pasaron 1.936 segundos hasta que el potencial eléctrico del cátodo alcanzó el potencial eléctrico de la reacción de disolución oxidativa de Ru en la electrólisis del ejemplo 1 utilizando un cuerpo absorbente de la corriente inversa, ya que el cuerpo absorbente de la corriente inversa consume la corriente inversa. Pasaron 1.137 segundos hasta que el potencial eléctrico del cátodo alcanzó el potencial eléctrico de la reacción de disolución oxidativa de Ru en la electrólisis del ejemplo 2 equipado también con un cuerpo absorbente de la corriente inversa, ya que el cuerpo absorbente de la corriente inversa consume la corriente inversa. Pasaron 620 segundos hasta que el potencial eléctrico del cátodo alcanzó el potencial eléctrico de la reacción de disolución oxidativa de Ru en la electrólisis del ejemplo 3 equipado también con un cuerpo absorbente de la corriente inversa, ya que el cuerpo absorbente de la corriente inversa consume la corriente inversa. Pasaron 2.576 segundos hasta que el potencial eléctrico del cátodo alcanzó el potencial eléctrico de la reacción de disolución oxidativa de Ru en la electrólisis del ejemplo 5 equipado también con un cuerpo absorbente de la corriente inversa, ya que el cuerpo absorbente de la corriente inversa consume la corriente inversa. Por otro lado, se descubrió que el potencial eléctrico del cátodo alcanzó el potencial eléctrico de la reacción de disolución oxidativa de Ru en un tiempo más corto (475 segundos) en la electrólisis del ejemplo comparativo 1 sin utilizar un cuerpo absorbente de la corriente inversa en comparación con los ejemplos 1 a 3 y 5, ya que no había cuerpo absorbente de la corriente inversa para consumir la corriente inversa.

50 Se ha descubierto que la disolución de Ru en la celda de electrólisis del ejemplo comparativo 1 empieza en un tiempo anterior que en los ejemplos 1 a 3 y 5 a partir del hecho de que el potencial eléctrico del cátodo del ejemplo comparativo 1 alcanzó el potencial eléctrico de la reacción de disolución oxidativa de Ru en un tiempo anterior que en los ejemplos 1 a 3 y 5 y se observó la disolución de Ru cuando el potencial eléctrico superó el potencial eléctrico de la reacción de disolución oxidativa de Ru. En consecuencia, se ha descubierto que más cantidad de Ru se disuelve en la celda de electrólisis del ejemplo comparativo 1 que en las de los ejemplos 1 a 3 y 5 cuando la corriente inversa fluye durante el mismo tiempo que en el ejemplo 1.

55 Se forma un óxido en el cátodo mediante la corriente inversa, incluso en el caso en el que el componente de la capa catalítica es un elemento (Pt, Pd, Rh, Ir, ..., o similares) que no sea Ru y, como resultado, se produce el desprendimiento físico de la capa catalítica. Sin embargo, según la presente invención, es posible suprimir el rápido aumento en el potencial eléctrico del cátodo mediante la utilización del cuerpo absorbente de la corriente inversa, tal como se demuestra en los ejemplos 1 a 3 y 5. Por lo tanto, según la presente invención, se pueden suprimir la oxidación y la degradación del cátodo, incluso en una celda de electrólisis equipada con un cátodo utilizando un componente catalítico distinto de Ru.

65

[Comparación del ejemplo 4 con el ejemplo comparativo 2]

La sobretensión de hidrógeno del cátodo apenas aumentó en la electrólisis del ejemplo 4 utilizando un cuerpo absorbente de la corriente inversa, incluso después de 9 horas. Por otro lado, la sobretensión de hidrógeno del cátodo aumentó con el paso del tiempo de electrólisis en la electrólisis del ejemplo comparativo 2. A partir de este resultado, se ha confirmado que la resistencia del cátodo con respecto al Fe se mejora a medida que se une el cuerpo absorbente de la corriente inversa.

(Evaluación de la absorción de la corriente inversa)

Se cortó una muestra de colector de corriente que tenía una capa absorbente de la corriente inversa formada sobre el mismo en un tamaño de 3 cm x 3 cm y se fijó a una varilla de níquel recubierta con PTFE con tornillos de níquel. Se utilizó una placa de platino como contraelectrodo (ánodo). La muestra y la placa de platino se colocaron en una solución acuosa al 32% de hidróxido de sodio, y se aplicó la corriente eléctrica durante 1 hora entre la muestra y la placa de platino para generar hidrógeno mediante la electrólisis de la solución acuosa de hidróxido de sodio. Durante esta electrólisis, se midió el potencial eléctrico de la capa absorbente de la corriente inversa de la muestra con respecto al electrodo de referencia de Ag|AgCl a través del tubo de Luggin y se mantuvo el potencial eléctrico de la capa absorbente de la corriente inversa a -1,2 V (frente a Ag|AgCl). A continuación, se midió el potencial eléctrico de la capa absorbente de la corriente inversa mientras se aplicaba la corriente inversa que tenía una densidad de corriente de 250 A/m<sup>2</sup> entre la muestra y la placa de platino. Se midió el tiempo T desde que comenzó a fluir la corriente inversa hasta cuando el potencial eléctrico de la capa absorbente de la corriente inversa alcanzó el potencial eléctrico de la reacción de disolución oxidativa de Ru (-0,1 V). La cantidad de electricidad que fluyó entre la muestra y la placa de platino (cantidad de corriente inversa absorbida por la capa absorbente de la corriente inversa, unidad: C/m<sup>2</sup>) se calculó mediante el producto del tiempo T y la densidad de corriente de 250 A/m<sup>2</sup>.

(Evaluación de la durabilidad)

La durabilidad de la capa absorbente de la corriente inversa se midió mediante el siguiente procedimiento. Se cortó una muestra de colector de corriente que tenía una capa absorbente de la corriente inversa formada sobre el mismo en un tamaño de 3 cm x 3 cm y se fijó a una varilla de níquel recubierta con PTFE con tornillos de níquel. Se utilizó una placa de platino como contraelectrodo. La muestra y la placa de platino se colocaron en una solución acuosa al 48% de hidróxido de sodio y se realizó la electrólisis durante 5 horas a una densidad de corriente de 12 kA/m<sup>2</sup> y una temperatura de electrólisis de 120°C, a continuación, se realizó la electrólisis inversa durante 1 hora a 50 A/m<sup>2</sup>. Se repitió este ciclo que consistía en la electrólisis y la electrólisis inversa. El colector de corriente que tenía la capa absorbente de la corriente inversa formada sobre el mismo se sacó después de que hubiera transcurrido un tiempo predeterminado y se realizó la evaluación de la absorción de la corriente inversa y la presencia o ausencia del desprendimiento de la capa absorbente de la corriente inversa mediante inspección visual. La durabilidad de la capa absorbente de la corriente inversa se evaluó como elevada en el caso en el que se mantuvo la cantidad de corriente inversa absorbida por la capa absorbente de la corriente inversa y no se observó desprendimiento de la capa absorbente de la corriente inversa después de la electrólisis durante un tiempo predeterminado.

[Ejemplo 11]

Se utilizó metal expandido de níquel como colector de corriente y la superficie del colector de corriente se pulverizó de plasma con polvo de óxido de níquel para recubrir la superficie del colector de corriente con el polvo de óxido de níquel, formando, de este modo, una capa absorbente de la corriente inversa, que es una capa porosa. Se utilizó nitrógeno como el gas principal para la pulverización de plasma y se utilizó hidrógeno como gas secundario.

Se realizó la evaluación de la absorción de la corriente inversa. Como resultado, se observó un comportamiento en el que tenía lugar una reacción de oxidación de níquel metálico de la capa absorbente de la corriente inversa a hidróxido de níquel cuando el potencial eléctrico de la capa absorbente de la corriente inversa fue aproximadamente de -0,9 V (frente a Ag|AgCl), y el potencial eléctrico aumentó de nuevo después de mantener este potencial eléctrico. La cantidad de electricidad que fluyó en la capa absorbente de la corriente inversa (absorción de la corriente inversa) hasta que el potencial eléctrico de la capa absorbente de la corriente inversa alcanzó -0,1 V (frente a Ag|AgCl) fue de 58.000 C/m<sup>2</sup>.

A continuación, se realizó la evaluación de la durabilidad de esta capa absorbente de la corriente inversa. La evaluación de la absorción de la corriente inversa se llevó a cabo después del ciclo (electrólisis y electrólisis inversa), se repitió 250 veces durante 1.500 horas y, como resultado, la cantidad de electricidad que fluyó en la capa absorbente de la corriente inversa hasta que el potencial eléctrico de la capa absorbente de la corriente inversa alcanzó -0,1 V (frente a Ag|AgCl) fue de 519.500 C/m<sup>2</sup>. Además, no se observó el desprendimiento de la capa absorbente de la corriente inversa después de la electrólisis durante 1.500 horas.

En el presente ejemplo, la absorción de la corriente inversa de la capa absorbente de la corriente inversa aumentó después de la electrólisis durante 1.500 horas. La razón de esto es que el área superficial específica de la capa absorbente de la corriente inversa que contenía Ni y NiO aumentó mediante la electrólisis y, de este modo, aumentó

el área superficial de reacción y aumentó la proporción de Ni mediante la reducción del NiO. Los resultados de la evaluación de la absorción de la corriente inversa, la durabilidad y la absorción de la corriente inversa después de la electrólisis durante 1.500 horas (escrito como "absorción de la corriente inversa (después de la electrólisis)" en la tabla 1) se presentan en la tabla 1.

5

[Ejemplo 12]

Se utilizó metal expandido de níquel como colector de corriente y la superficie del colector de corriente se pulverizó de plasma con polvo de níquel metálico para recubrir la superficie del colector de corriente con el polvo de níquel metálico, formando, de este modo, una capa absorbente de la corriente inversa, que es una capa porosa. Se utilizó nitrógeno como el gas principal para la pulverización de plasma y se utilizó hidrógeno como gas secundario.

10

Se realizó la evaluación de la absorción de la corriente inversa. Como resultado, la cantidad de electricidad que fluyó en la capa absorbente de la corriente inversa hasta que el potencial eléctrico de la capa absorbente de la corriente inversa alcanzó  $-0,1$  V (frente a Ag|AgCl) fue de  $21.550$  C/m<sup>2</sup>.

15

A continuación, se realizó la evaluación de la durabilidad de esta capa absorbente de la corriente inversa. La evaluación de la absorción de la corriente inversa se llevó a cabo después de que el ciclo (electrólisis y electrólisis inversa) se repitiera 250 veces durante 1.500 horas y, como resultado, la cantidad de electricidad que fluyó en la capa absorbente de la corriente inversa hasta que el potencial eléctrico de la capa absorbente de la corriente inversa alcanzó  $-0,1$  V (frente a Ag|AgCl) fue de  $44.250$  C/m<sup>2</sup>. Además, no se observó el desprendimiento de la capa absorbente de la corriente inversa después de la electrólisis durante 1.500 horas.

20

En el presente ejemplo, la absorción de la corriente inversa de la capa absorbente de la corriente inversa aumentó después de la electrólisis durante 1.500 horas. La razón de esto es que el área superficial específica de la capa absorbente de la corriente inversa que es una capa porosa de Ni aumentó mediante la electrólisis y, de este modo, aumentó el área superficial de reacción. Los resultados de la evaluación de la absorción de la corriente inversa, la durabilidad y la absorción de la corriente inversa después de la electrólisis durante 1.500 horas (escrito como "absorción de la corriente inversa (después de la electrólisis)" en la tabla 1) se presentan en la tabla 1.

25

30

[Ejemplo 13]

Se utilizó metal expandido de níquel como colector de corriente y la superficie del colector de corriente se pulverizó de plasma con polvo de óxido de níquel para recubrir la superficie del colector de corriente con el polvo de óxido de níquel. Se utilizó nitrógeno como el gas principal para la pulverización de plasma y se utilizó hidrógeno como gas secundario. Además, la reducción del óxido de níquel se llevó a cabo mediante la electrólisis de la sal para generar hidrógeno, formando, de este modo, una capa absorbente de la corriente inversa, que es una capa porosa. Por otro lado, las condiciones de la electrólisis de la sal en el momento de la reducción del óxido de níquel fueron las siguientes. Densidad de corriente:  $4$  kA/m<sup>2</sup>, la concentración de hidróxido de sodio: 32% en peso y temperatura:  $90^{\circ}\text{C}$ .

35

40

Se realizó la evaluación de la absorción de la corriente inversa. Como resultado, la cantidad de electricidad que fluyó en la capa absorbente de la corriente inversa hasta que el potencial eléctrico de la capa absorbente de la corriente inversa alcanzó  $-0,1$  V (frente a Ag|AgCl) fue de  $885.500$  C/m<sup>2</sup>.

45

A continuación, se realizó la evaluación de la durabilidad de esta capa absorbente de la corriente inversa. La evaluación de la absorción de la corriente inversa se llevó a cabo después de que el ciclo (electrólisis y electrólisis inversa) se repitiera 250 veces durante 1.500 horas y, como resultado, la cantidad de electricidad que fluyó en la capa absorbente de la corriente inversa hasta que el potencial eléctrico de la capa absorbente de la corriente inversa alcanzó  $-0,1$  V (frente a Ag|AgCl) fue de  $910.250$  C/m<sup>2</sup>. Además, no se observó el desprendimiento de la capa absorbente de la corriente inversa después de la electrólisis durante 1.500 horas.

50

Se ha descubierto que la capa absorbente de la corriente inversa del presente ejemplo muestra una durabilidad elevada, ya que la absorción de corriente inversa de la misma se ha mantenido incluso después de la electrólisis durante 1.500 horas. Los resultados de la evaluación de la absorción de la corriente inversa, la durabilidad y la absorción de la corriente inversa después de la electrólisis durante 1.500 horas (escrito como "absorción de la corriente inversa (después de la electrólisis)" en la tabla 1) se presentan en la tabla 1.

55

[Ejemplo 14]

Se utilizó metal expandido de níquel como colector de corriente y la superficie del colector de corriente se pulverizó de plasma con polvo de óxido de níquel para recubrir la superficie del colector de corriente con el polvo de óxido de níquel. Se utilizó nitrógeno como el gas principal para la pulverización de plasma y se utilizó hidrógeno como gas secundario. Además, se realizó el tratamiento de reducción con hidrógeno con respecto al óxido de níquel para formar una capa absorbente de la corriente inversa, que es una capa porosa. Las condiciones para el tratamiento de reducción con hidrógeno fueron las siguientes. Concentración de hidrógeno: 100%, temperatura:  $200^{\circ}\text{C}$  y tiempo de

60

65

tratamiento: 1 hora.

Se realizó la evaluación de la absorción de la corriente inversa. Como resultado, la cantidad de electricidad que fluyó en la capa absorbente de la corriente inversa hasta que el potencial eléctrico de la capa absorbente de la corriente inversa alcanzó -0,1 V (frente a Ag|AgCl) fue de 412.000 C/m<sup>2</sup>.

A continuación, se realizó la evaluación de la durabilidad de esta capa absorbente de la corriente inversa. La evaluación de la absorción de la corriente inversa se llevó a cabo después de que el ciclo (electrólisis y electrólisis inversa) se repitiera 250 veces durante 1.500 horas y, como resultado, la cantidad de electricidad que fluyó en la capa absorbente de la corriente inversa hasta que el potencial eléctrico de la capa absorbente de la corriente inversa alcanzó -0,1 V (frente a Ag|AgCl) fue de 318.500 C/m<sup>2</sup>. Además, no se observó el desprendimiento de la capa absorbente de la corriente inversa después de la electrólisis durante 1.500 horas.

Se ha descubierto que la capa absorbente de la corriente inversa del presente ejemplo muestra una durabilidad elevada, ya que la absorción de corriente inversa de la misma se ha mantenido incluso después de la electrólisis durante 1.500 horas. Los resultados de la evaluación de la absorción de la corriente inversa, la durabilidad y la absorción de la corriente inversa después de la electrólisis durante 1.500 horas (escrito como "absorción de la corriente inversa (después de la electrólisis)" en la tabla 1) se presentan en la tabla 1.

Además, las capas absorbentes de la corriente inversa de los ejemplos 11 a 14 no provocaron la generación de calor ni fuego inmediatamente después de la preparación. Además, la capa absorbente de la corriente inversa de los ejemplos 11 a 14 no provocó la generación de calor ni fuego, ni siquiera cuando se expuso al aire sin aplicar la corriente inversa después de la electrólisis de la solución acuosa de hidróxido de sodio.

[Ejemplo comparativo 11]

Se utilizó metal expandido de níquel como colector de corriente y la superficie del colector de corriente se recubrió con níquel Raney mediante chapado por dispersión. El producto resultante se sumergió en una solución acuosa al 32% de hidróxido de sodio a 80°C durante 10 horas para disolver Al en el níquel Raney, formando, de este modo, una capa absorbente de la corriente inversa.

Se realizó la evaluación de la absorción de la corriente inversa. Como resultado, la cantidad de electricidad que fluyó en la capa absorbente de la corriente inversa hasta que el potencial eléctrico de la capa absorbente de la corriente inversa alcanzó -0,1 V (frente a Ag|AgCl) fue de 137.250 C/m<sup>2</sup>.

A continuación, se realizó la evaluación de la durabilidad de esta capa absorbente de la corriente inversa. La evaluación de la absorción de la corriente inversa se llevó a cabo después de que el ciclo (electrólisis y electrólisis inversa) se repitiera 8 veces durante 48 horas y, como resultado, la cantidad de electricidad que fluyó en la capa absorbente de la corriente inversa hasta que el potencial eléctrico de la capa absorbente de la corriente inversa alcanzó -0,1 V (frente a Ag|AgCl) fue de 4.000 C/m<sup>2</sup>. Además, se observó el desprendimiento de la capa absorbente de la corriente inversa después de la electrólisis durante 48 horas. Además, el níquel Raney generó calor y estaba parcialmente al rojo vivo cuando se expuso al aire sin aplicar la corriente inversa después de la electrólisis con desprendimiento de hidrógeno.

En el presente ejemplo comparativo, tuvo lugar el desprendimiento de la capa absorbente de la corriente inversa ya después de la electrólisis durante 48 horas y, de este modo, no se pudo mantener la absorción de la corriente inversa. En otras palabras, se ha descubierto que la capa absorbente de la corriente inversa del presente ejemplo comparativo muestra una durabilidad baja. Los resultados de la evaluación de la absorción de la corriente inversa, la durabilidad y la absorción de la corriente inversa después de la electrólisis durante 48 horas (escrito como "absorción de la corriente inversa (después de la electrólisis)" en la tabla 1) se presentan en la tabla 1.

[Medición de la difracción de rayos X en polvo]

La figura 8 representa patrones de difracción de rayos X en polvo de las respectivas capas absorbentes de la corriente inversa de los ejemplos y los ejemplos comparativos. El patrón de difracción de rayos X en polvo se obtuvo a partir de la medición con respecto a la capa absorbente de la corriente inversa que se desprendió del colector de la corriente y se procesó en un polvo. El níquel Raney utilizado en el ejemplo comparativo 11 generó calor y estaba parcialmente al rojo vivo cuando se expuso al aire después de sumergirse en la solución acuosa de hidróxido de sodio y activarse. Por esta razón, la medición de la difracción de rayos X en polvo de níquel Raney se realizó después de que la generación de calor hubiera disminuido.

Los resultados de la medición de la anchura total a la mitad del máximo del pico de la línea de difracción de Ni metálico en el ángulo de difracción  $2\theta = 44,5^\circ$  en los patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras utilizadas en los ejemplos y ejemplos comparativos ilustrados en la figura 8 se presentan en la tabla 1. Además, el patrón de difracción de rayos X en polvo de níquel Raney antes de sumergirse en una solución acuosa de hidróxido de sodio se ilustra en la figura 9. No se observó el pico de la línea de difracción del Ni metálico en el ángulo de

difracción  $2\theta = 44,5^\circ$ , pero se observaron las líneas de difracción por la aleación de Ni y Al en  $2\theta = 41,2^\circ, 41,8^\circ, 43,6^\circ, 44,9^\circ, 45,2^\circ, 46^\circ, 47^\circ, 47,1^\circ, 48,4^\circ$  y  $49,5^\circ$ .

[Medición de las características del área superficial específica y poro]

El área superficial específica, la curva de distribución de los tamaños de poro y el volumen de los poros de la capa absorbente de la corriente inversa de los ejemplos se midieron utilizando el "Tristar II 3020 (dispositivo de medición de la adsorción de gas nitrógeno) fabricado por Shimadzu Corporation. Los resultados de la medición se presentan en la tabla 1 y la tabla 2. Estas mediciones se realizaron con respecto a la capa absorbente de la corriente inversa que se desprendió del colector de la corriente y se procesó en un polvo. Por otro lado, el níquel Raney utilizado en el ejemplo comparativo 11 generó calor y estaba parcialmente al rojo vivo cuando se expuso al aire después de sumergirse en la solución acuosa de hidróxido de sodio y activarse. Por esa razón, las mediciones de las características de área superficie específica y de poro de níquel Raney se realizaron después de que hubiera disminuido la generación de calor.

El área superficial específica de níquel Raney es, en general, significativamente grande. Por esta razón, se ha estimado que el área superficial específica de níquel Raney del ejemplo comparativo 11 superaba ampliamente los  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  antes de exponerse al aire y generar calor. Además, en el caso de níquel Raney, se estima que antes de que el níquel Raney se expusiera al aire y generara calor, la proporción del volumen de poros de los poros que tienen un tamaño de poro de 10 nm o superior con respecto al volumen total de poros fue del 68,5% o menos, que es el valor medido después de la generación de calor. Por otro lado, el área superficial específica de níquel Raney antes de sumergirse en una solución acuosa de hidróxido de sodio fue de  $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ .

[Tabla 1]

	Capa absorbente de la corriente inversa		Área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Ancho total a la mitad del máximo ( $44,5^\circ\text{C}$ )	Cantidad de absorción de corriente inversa ( $\text{C}/\text{m}^2$ )	Durabilidad Presencia o ausencia de cobertura	Cantidad de absorción de corriente inversa (después de la electrólisis) ( $\text{C}/\text{m}^2$ )
	Materia prima	Procedimiento de formación					
Ejemplo 11	Óxido de Ni	Pulverización térmica	0,5	0,29	58.000	Ausencia	519.500
Ejemplo 12	Ni metálico	Pulverización térmica	0,4	0,38	21.550	Ausencia	44.250
Ejemplo 13	Óxido de Ni	Electrólisis después de pulverización térmica	2,4	0,27	885.500	Ausencia	910.250
Ejemplo 14	Óxido de Ni	Reducción de hidrógeno después de Pulverización térmica	3,2	0,34	412.000	Ausencia	318.500
Ejemplo comparativo 11	Ni Raney	Chapado en dispersión	1,7	1,17	137.250	Presencia	4.000

[Tabla 2]

	Capa absorbente de la corriente inversa		Proporción de volumen de poro de los poros que tienen un tamaño de poro de 10 nm o superior con respecto al volumen total de poros [%]
	Materia prima	Procedimiento de formación	85
Ejemplo 11	Óxido de Ni	Pulverización térmica	83,4
Ejemplo 12	Ni metálico	Pulverización térmica	91,7
Ejemplo 13	Óxido de Ni	Electrólisis después de la pulverización térmica	90,6
Ejemplo 14	Óxido de Ni	Reducción de hidrógeno después de la pulverización térmica	90,6
Ejemplo comparativo 11	Ni Raney	Chapado en dispersión	68,5

## [Ejemplo 15]

La influencia de la corriente inversa en el cátodo se evaluó mediante la realización del siguiente experimento de electrólisis utilizando un colector de corriente que tenía una capa absorbente de la corriente inversa formada sobre el mismo de la misma manera que en el ejemplo 13. La celda de electrólisis se fabricó con un material acrílico transparente a efectos de observar el interior de la cámara catódica de la celda de electrólisis desde el exterior. La celda del ánodo que tenía una cámara anódica instalada con un ánodo (celda terminal del ánodo) y la celda del cátodo que tenía una cámara catódica instalada con el cátodo (celda terminal del cátodo) se combinaron de manera opuesta entre sí. Se dispusieron un par de juntas entre las celdas y se intercaló una membrana de intercambio iónico entre el par de juntas. A continuación, la celda del ánodo, la junta, la membrana de intercambio iónico, la junta y el cátodo se unieron fuertemente para obtener una celda de electrólisis.

Como ánodo, se utilizó el denominado DSA (marca registrada) en el que se formó un óxido que tiene rutenio, iridio y titanio como componente sobre un sustrato de titanio. Como cátodo, se utilizó una malla de alambre tejida plana de níquel recubierta con óxido de rutenio y óxido de cerio. Las cuatro caras del cátodo cortadas en un tamaño de 95 mm de longitud x 110 mm de ancho se doblaron en un ángulo recto en aproximadamente 2 mm. Como colector de corriente, se utilizó un colector de corriente que tenía una capa absorbente de la corriente inversa formada sobre el mismo de la misma manera que en el ejemplo 13. El tamaño del colector de corriente fue de 95 mm de longitud x 110 mm de ancho. Como cuerpo elástico metálico, se utilizó una estera tejida con un alambre delgado de níquel. La estera del cuerpo elástico metálico se colocó en el colector de corriente. El cátodo se recubrió sobre el colector de corriente en un estado en el que la parte doblada estaba hacia el colector de corriente. A continuación, las cuatro esquinas del cátodo se fijaron al colector de corriente con una cadena fabricada con teflón (marca registrada). Como junta, se utilizó una junta de caucho EPDM (etileno propileno dieno). Como membrana de intercambio iónico, se utilizó "Aciplex" (marca registrada) F6801 (fabricada por Asahi Kasei Chemicals Corporation).

La electrólisis de la sal se realizó utilizando la celda de electrólisis descrita anteriormente. La concentración de agua salada (concentración de cloruro de sodio) en la cámara anódica se ajustó a 205 g/l. La concentración de hidróxido de sodio en la cámara catódica se ajustó al 32% en peso. La temperatura de cada una de la cámara anódica y la cámara catódica se ajustó de manera que la temperatura dentro de cada una de las celdas de electrólisis fue de 90°C.

La electrólisis de la sal se llevó a cabo durante 2 horas a una densidad de corriente de 6 kA/m<sup>2</sup> y, a continuación, se redujo de golpe la densidad de corriente hasta 0 kA/m<sup>2</sup>. A continuación, se conectaron el positivo y el negativo de los terminales del rectificador y se aplicó la corriente eléctrica (corriente inversa) en la dirección opuesta a la electrólisis a la celda de electrólisis. La densidad de corriente de la corriente inversa se fijó en 250 A/m<sup>2</sup>. Se midió el potencial eléctrico del cátodo con respecto al electrodo de referencia Ag|AgCl utilizando el tubo de Luggin introducido en la cámara catódica mientras fluía la corriente inversa.

Pasaron 2.409 segundos desde que la corriente inversa comenzó a fluir hasta cuando el potencial eléctrico del cátodo alcanzó -0,2 V (frente a Ag|AgCl)). En este momento, no se observó la disolución de Ru de la capa catalítica en la cámara catódica. Por otro lado, el potencial eléctrico en el que el Ru comienza a disolverse es -0,1 V (frente a Ag|AgCl). La cantidad de electricidad de la corriente inversa que fluyó durante los 2.409 segundos fue de 602.250 C/m<sup>2</sup> por una celda de electrólisis. Además, no se observó el desprendimiento del cuerpo absorbente de la corriente

inversa, ni siquiera en la parte en contacto con la estera del cuerpo elástico metálico.

[Ejemplo comparativo 12]

5 Se fabricó la celda de electrólisis del ejemplo comparativo 12 igual que la del ejemplo 15, a excepción de que no estaba equipada con una capa absorbente de la corriente inversa. El experimento de electrólisis se realizó utilizando la celda de electrólisis del ejemplo comparativo 12 de la misma manera que en el ejemplo 15, a excepción de que se fijó la densidad de corriente de la corriente inversa a  $50 \text{ A/m}^2$ .

10 Como resultado, pasaron 450 segundos desde que la corriente inversa comenzó a fluir hasta cuando el potencial eléctrico del cátodo alcanzó  $-0,2 \text{ V}$  (frente a  $\text{Ag|AgCl}$ ). La cantidad de electricidad de la corriente inversa que fluyó durante los 450 segundos fue de  $22.500 \text{ C/m}^2$  por una celda de electrólisis.

15 A partir de los resultados anteriores, se ha descubierto que la celda de electrólisis del ejemplo 15 equipada con una capa absorbente de la corriente inversa puede absorber una cantidad significativamente grande de corriente inversa en comparación con la celda de electrólisis del ejemplo comparativo 12 sin tener una capa absorbente de la corriente inversa.

Aplicabilidad industrial

20 La celda de electrólisis y la cuba electrolítica, según la presente invención, pueden suprimir la degradación del cátodo por la corriente inversa, incluso sin la aplicación de una corriente de protección en el momento de interrupción de la electrólisis y funcionan simplemente desde el punto de vista que no requieren la corriente de protección. Además, también es posible evitar el encendido del cuerpo absorbente de la corriente inversa en la presente invención. Por esa razón, la celda de electrólisis y la cuba electrolítica, según la presente invención, son adecuados para la electrólisis del agua salada, una solución acuosa de una sal de metal alcalino, o similares, la electrólisis del agua, una pila de combustible, o similares.

Lista de signos de referencia

30 -1- ... Celda de electrólisis, -2- ... Membrana de intercambio iónico, -4- ... Cuba electrolítica, -5- ... Máquina de presión, -6- ... Terminal de cátodo, -7- ... Terminal del ánodo, -10- ... Cámara anódica, -11- ... Ánodo, -18- ... Cuerpo absorbente de la corriente inversa, -18a- ... Sustrato, -18b- ... Capa absorbente de la corriente inversa, -19- ... Parte inferior de la cámara anódica, -20- ... Cámara catódica, -21- ... Cátodo, -22- ... Cuerpo elástico metálico, -23- ...  
35 Colector de corriente, -24- ... Soporte, -30- ... Pared de separación, -40- ... Estructura del cátodo para electrólisis.

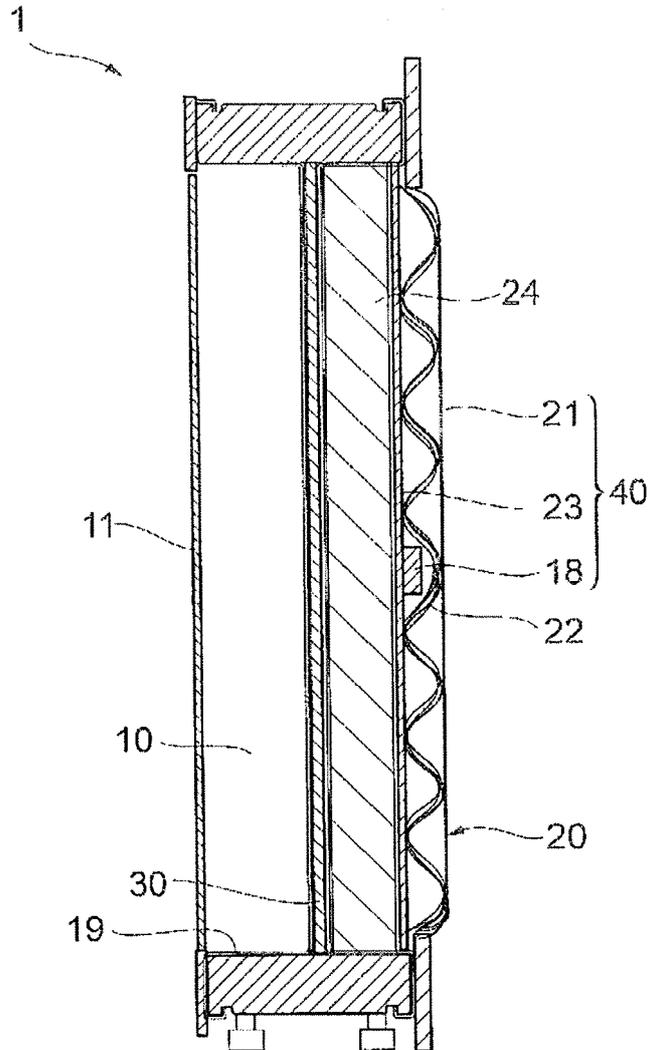
## REIVINDICACIONES

1. Celda de electrólisis, que comprende:

- 5 una cámara anódica;  
una cámara catódica;  
una pared de separación que separa la cámara anódica de la cámara catódica;  
un ánodo instalado en la cámara anódica;  
un cátodo instalado en la cámara catódica; y
- 10 un cuerpo absorbente de la corriente inversa que tiene un sustrato y una capa absorbente de la corriente inversa formada sobre el sustrato e instalado en la cámara catódica, en el que la capa absorbente de la corriente inversa incluye un elemento que tiene un potencial de oxidación-reducción inferior que el cátodo, en el que la capa absorbente de la corriente inversa es una capa porosa que incluye Ni o NiO y la anchura total a la mitad del máximo del pico de la línea de difracción de Ni metálico en el ángulo de difracción  $2\theta = 44,5^\circ$  en el patrón de difracción de rayos X en polvo de la capa absorbente de la corriente inversa es  $0,6^\circ$  o menos, y
- 15 en la que el ánodo y el cátodo están conectados eléctricamente y el cátodo y la capa absorbente de la corriente inversa están conectados eléctricamente.
- 20 2. Celda de electrólisis, según la reivindicación 1, en la que la capa absorbente de la corriente inversa incluye uno o más tipos de los elementos seleccionados del grupo que comprende C, Cr, Ni, Ti, Fe, Co, Cu, Al, Zr, Ru, Rh, Pd, Ag, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Bi, Cd, Hg, Mn, Mo, Sn, Zn, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu.
- 25 3. Celda de electrólisis, según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que el volumen de poro de los poros que tienen un tamaño de poro de 10 nm o superior es del 80% o más de un volumen total de los poros en la curva de distribución de los tamaños de poro de la capa absorbente de la corriente inversa medida mediante el procedimiento BET de adsorción de gas nitrógeno.
- 30 4. Celda de electrólisis, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el cátodo tiene un sustrato de Ni y una capa catalítica formada sobre el sustrato de Ni.
5. Celda de electrólisis, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la cámara catódica contiene, además, un colector de corriente, un soporte que soporta el colector de corriente y un cuerpo elástico metálico,
- 35 el cuerpo elástico metálico está dispuesto entre el colector de corriente y el cátodo, el soporte está dispuesto entre el colector de corriente y la pared de separación, y la pared de separación, el soporte, el colector de corriente, el cuerpo elástico metálico y el cátodo están conectados eléctricamente.
- 40 6. Celda de electrólisis, según la reivindicación 5, en la que como mínimo, una parte del sustrato del cuerpo absorbente de la corriente inversa es el colector de corriente, y la capa absorbente de la corriente inversa está formada sobre la superficie del colector de corriente.
- 45 7. Celda de electrólisis, según la reivindicación 5, en la que como mínimo, una parte del sustrato del cuerpo absorbente de la corriente inversa es el cuerpo elástico metálico, y la capa absorbente de la corriente inversa está formada sobre la superficie del cuerpo elástico metálico.
- 50 8. Celda de electrólisis, según la reivindicación 5, en la que como mínimo, una parte del sustrato del cuerpo absorbente de la corriente inversa es la pared de separación, y la capa absorbente de la corriente inversa está formada sobre la superficie de la pared de separación.
9. Celda de electrólisis, según la reivindicación 5, en la que como mínimo, una parte del sustrato del cuerpo absorbente de la corriente inversa es el soporte, y la capa absorbente de la corriente inversa está formada sobre la superficie del soporte.
- 55 10. Celda de electrólisis, según la reivindicación 5, en la que como mínimo, una parte del cuerpo absorbente de la corriente inversa está dispuesta entre el cátodo y el cuerpo elástico metálico.
- 60 11. Celda de electrólisis, según la reivindicación 5, en la que como mínimo, una parte del cuerpo absorbente de la corriente inversa está dispuesta entre el cuerpo elástico metálico y el colector de corriente.
- 65 12. Celda de electrólisis, según la reivindicación 5, en la que como mínimo, una parte del cuerpo absorbente de la corriente inversa está dispuesta entre el colector de corriente y la pared de separación.

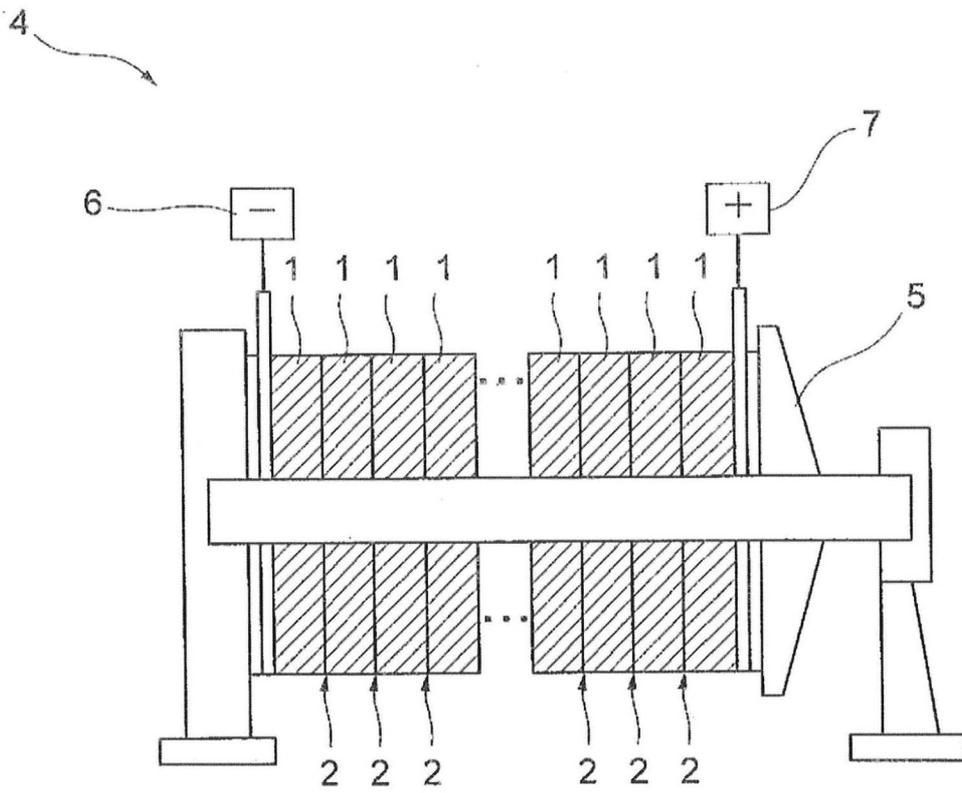
- 5 13. Celda de electrólisis, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la cámara catódica contiene, además, un soporte que soporta el cátodo, el soporte está dispuesto entre el cátodo y la pared de separación, y la pared de separación, el soporte y el cátodo están conectados eléctricamente.
14. Celda de electrólisis, según la reivindicación 13, en la que como mínimo, una parte del sustrato del cuerpo absorbente de la corriente inversa es la pared de separación, y la capa absorbente de la corriente inversa está formada sobre la superficie de la pared de separación.
- 10 15. Celda de electrólisis, según la reivindicación 13 ó 14, en la que como mínimo, una parte del sustrato del cuerpo absorbente de la corriente inversa es el soporte, y la capa absorbente de la corriente inversa está formada sobre la superficie del soporte.
- 15 16. Celda de electrólisis, según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en la que el cuerpo absorbente de la corriente inversa está dispuesto entre el cátodo y la pared de separación.
- 20 17. Celda de electrólisis, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en la que, como mínimo, una parte del sustrato del cuerpo absorbente de la corriente inversa es un cubo, un cuboide, o puede tener forma de placa, forma de varilla, forma reticular o forma esférica.
- 25 18. Celda de electrólisis, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en la que el área superficial específica de la capa absorbente de la corriente inversa es de 0,01 a 100 m<sup>2</sup>/g, medida mediante el procedimiento BET de adsorción de nitrógeno.
- 30 19. Celda de electrólisis, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en la que la suma de las áreas superficiales efectivas de todos los cuerpos absorbentes de la corriente inversa es de 10 a 100.000 m<sup>2</sup>, calculada multiplicando el área superficial específica (m<sup>2</sup>/g) del cuerpo absorbente de la corriente inversa medida mediante el procedimiento de adsorción de nitrógeno por la cantidad (g) de todos los cuerpos absorbentes de la corriente inversa equipados en una celda de electrólisis.
20. Cuba electrolítica que comprende la celda de electrólisis, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19.

**Fig.1**

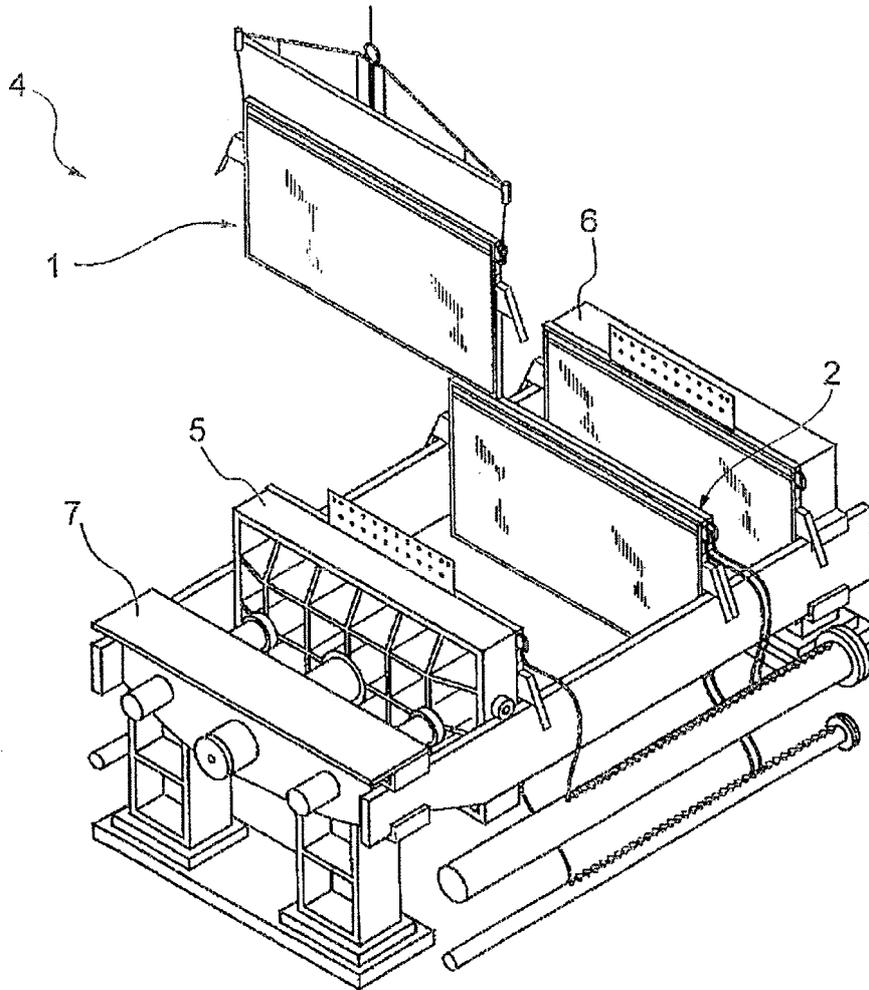




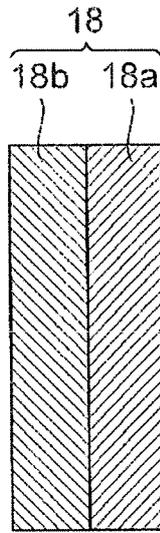
**Fig.3**



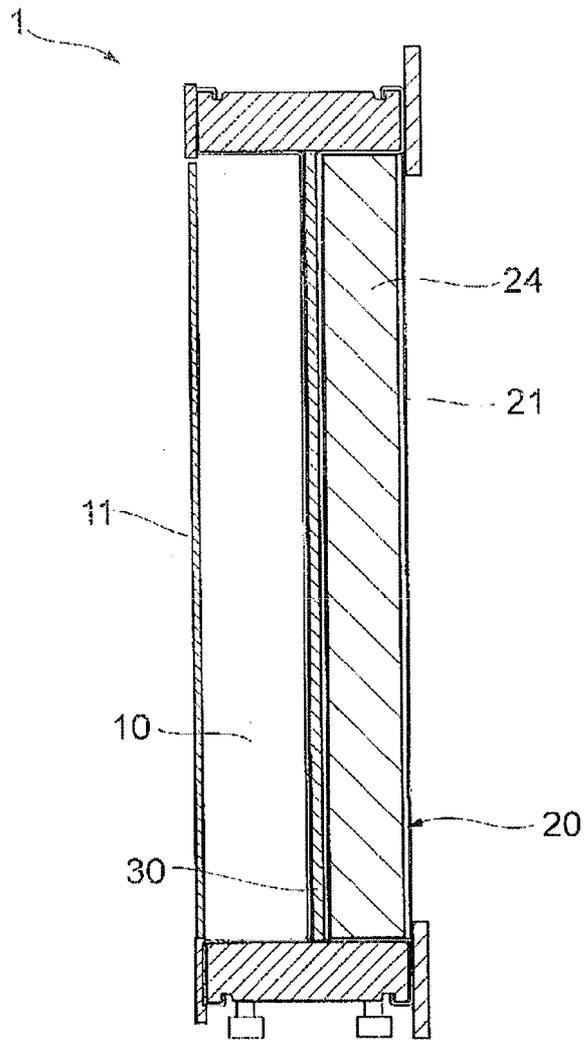
**Fig.4**



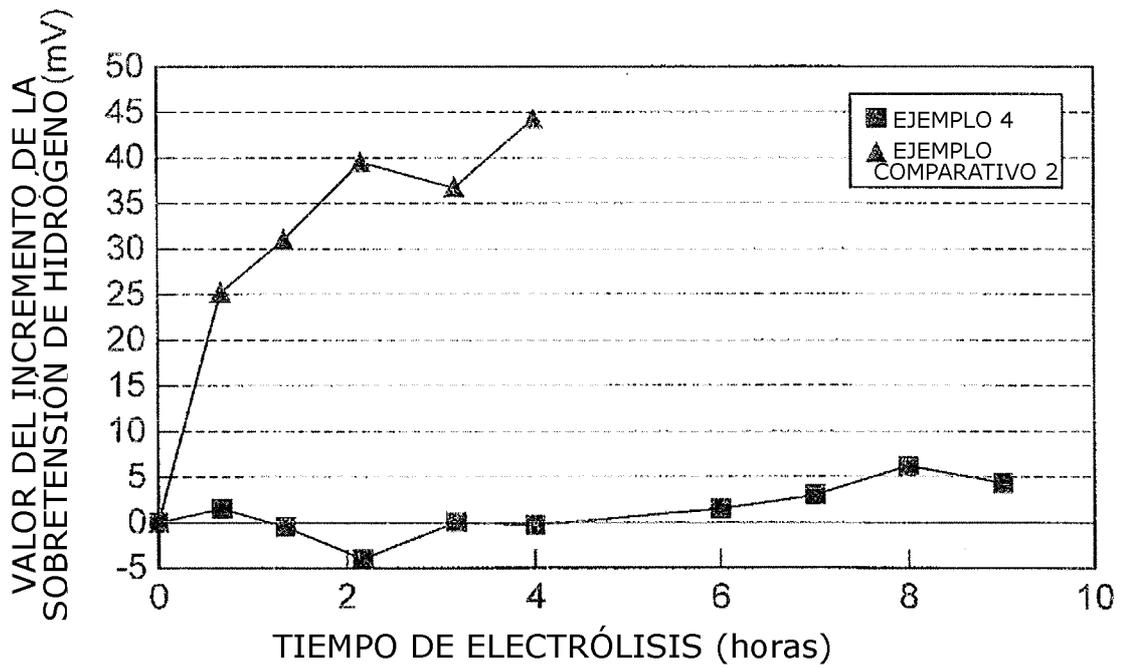
**Fig.5**

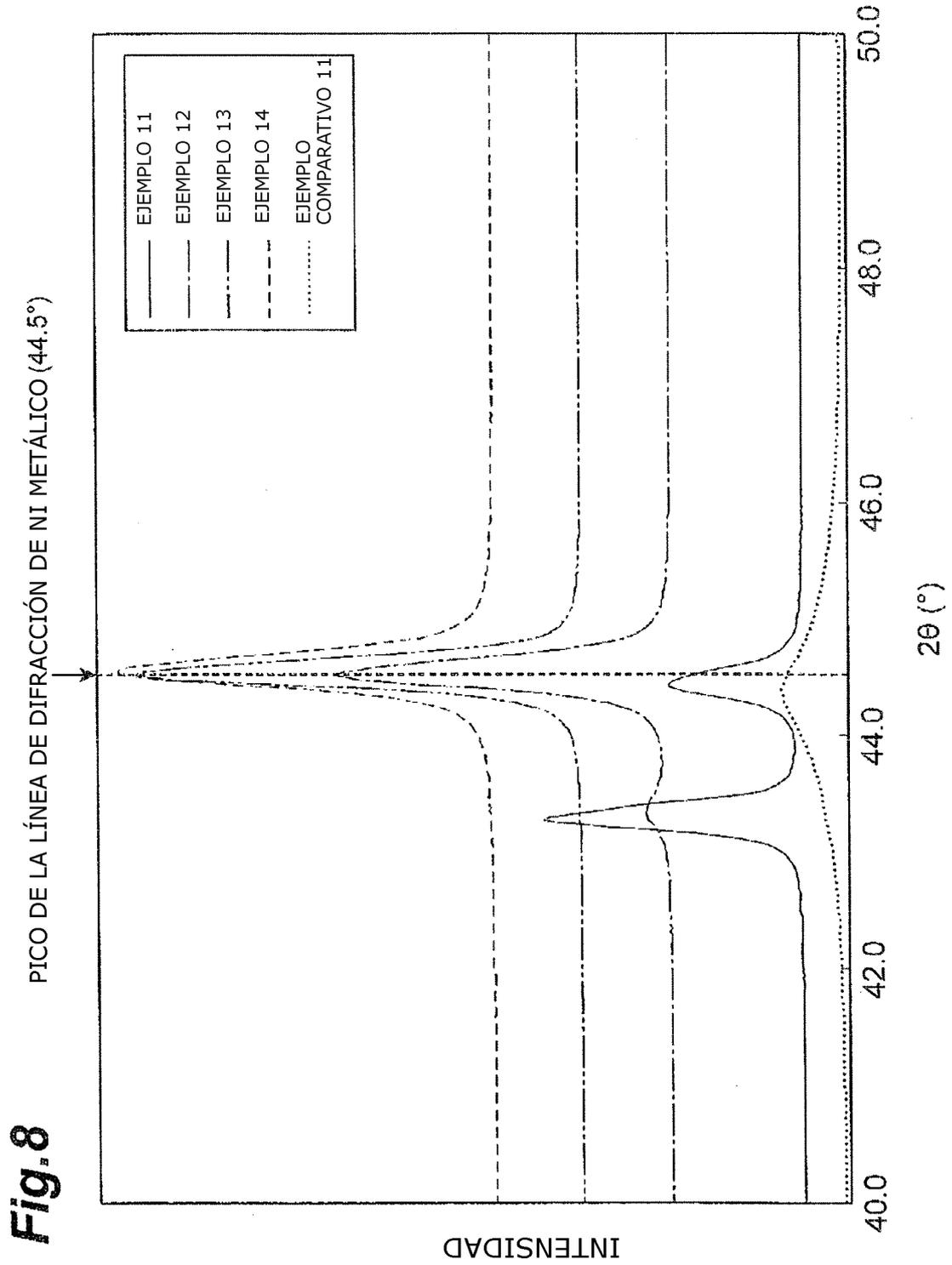


**Fig.6**



**Fig.7**





**Fig.9** PICO DE LA LÍNEA DE DIFRACCIÓN DE NI METÁLICO (44.5°)

