

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 608 470**

51 Int. Cl.:

**C25B 11/03** (2006.01)

**H01M 4/86** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2011 E 11169579 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2397578**

54 Título: **Electrodo de consumo de oxígeno y procedimiento para su fabricación**

30 Prioridad:

**16.06.2010 DE 102010024053**

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

**11.04.2017**

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)  
Kaiser-Wilhelm-Allee 60  
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**TUREK, THOMAS;  
MOUSSALLEM, IMAD;  
BULAN, ANDREAS;  
SCHMITZ, NORBERT y  
WEUTA, PETER**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 608 470 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Electrodo de consumo de oxígeno y procedimiento para su fabricación

5 La invención se refiere a un electrodo de consumo de oxígeno para la reducción de oxígeno en medio alcalino con un revestimiento de catalizador de múltiples capas novedoso así como a un dispositivo de electrolisis. La invención se refiere además a un procedimiento de fabricación para el electrodo de consumo de oxígeno así como a su uso en la electrolisis de cloro-álcali o células de combustible.

La invención parte de electrodos de consumo de oxígeno en sí conocidos, que están configurados como electrodos planos de difusión de gas y comprenden habitualmente un soporte eléctricamente conductor y una capa de difusión de gas con un componente catalíticamente activo.

10 Distintas propuestas para el funcionamiento de los electrodos de consumo de oxígeno en células de electrólisis a gran escala se conocen básicamente por el estado de la técnica. La idea básica a este respecto es sustituir el cátodo que desprende hidrógeno de la electrólisis (por ejemplo en la electrólisis de cloro-álcali) por el electrodo de consumo de oxígeno (cátodo). Un resumen sobre los posibles diseños de célula y soluciones puede sacarse de la publicación de Moussallem *et al* "Chlor-Alkali Electrolysis with Oxygen Depolarized Cathodes: History, Present Status and Future Prospects", J. Appl. Electrochem. 38 (2008) 1177-1194.

15 El electrodo de consumo de oxígeno (a continuación denominado también de manera abreviada SVE) debe cumplir una serie de requerimientos para poder usarse en dispositivos de electrólisis técnicos. Así, el catalizador y todos los otros materiales usados deben ser químicamente estables frente a solución de hidróxido de sodio de aproximadamente el 32 % en peso y frente a oxígeno puro a una temperatura de normalmente 80-90 °C. Igualmente se requiere una alta medida de estabilidad mecánica, dado que los electrodos se incorporan y se hacen funcionar en dispositivos de electrólisis de un tamaño de habitualmente más de 2 m<sup>2</sup> de superficie (escala técnica). Otras propiedades son: una alta conductividad eléctrica, un bajo espesor de capa, una alta superficie interna y una alta actividad electroquímica del electrocatalizador, así como su estanqueidad, de modo que permanezcan separados el espacio de gas y de líquido uno de otro. La estabilidad a largo plazo y los bajos costes de fabricación son otros requerimientos especiales de un electrodo de consumo de oxígeno que puede usarse técnicamente.

La invención se refiere en particular a un electrodo de consumo de oxígeno, que está estructurado en varias capas y que entre el lado de gas y el lado del electrolito presenta una diferencia con respecto a la concentración del catalizador o de PTFE y puede fabricarse según el procedimiento en húmedo.

30 Los cátodos de consumo de oxígeno de acuerdo con el estado de la técnica se usan en distintas disposiciones en procedimientos electroquímicos, así por ejemplo en la generación de corriente en células de combustible o en la preparación electrolítica de cloro a partir de soluciones acuosas de cloruro de sodio. Una descripción más detallada de la electrólisis de cloro-álcali con cátodos de consumo de oxígeno se encuentra en Journal of Applied Electrochemistry, vol. 38 (9) página 1177 - 1194 (2008). Ejemplos de células de electrólisis con cátodos de consumo de oxígeno pueden sacarse de los documentos EP 1033419B1, DE 19622744C1 y WO 2008006909A2.

35 Un cátodo de consumo de oxígeno está constituido normalmente por un elemento de soporte, por ejemplo una placa de metal poroso o tejido de alambres, y un revestimiento electroquímicamente activo. (documento DE 3710168). El revestimiento electroquímicamente activo es poroso y está constituido por partes constituyentes hidrófilas e hidrófobas. Las partes constituyentes hidrófobas dificultan la introducción de electrolitos y dejan libre por consiguiente los correspondientes poros para el transporte del oxígeno hacia los centros catalíticamente activos. Las partes constituyentes hidrófilas permiten la introducción del electrolito hacia los centros catalíticamente activos y el transporte de los iones hidróxido. Como componente hidrófobo se usa, por ejemplo, politetrafluoroetileno (PTFE). Las superficies hidrófobas presentan habitualmente un ángulo de contacto superior a 140 ° en la humectación con agua pura.

45 En la fabricación de cátodos de consumo de oxígeno puede diferenciarse en principio entre procedimientos de fabricación secos y húmedos.

50 En el caso del procedimiento seco se prepara una mezcla de polvo de catalizador y componente polimérico (tal como por ejemplo PTFE) (por ejemplo de acuerdo con el documento DE 2941774), se muele para obtener partículas que se distribuyen a continuación sobre un elemento de soporte eléctricamente conductor y se compactan por presión a temperatura ambiente. Un procedimiento de este tipo se ha descrito por ejemplo en el documento EP 1728896A2. Como catalizador preferente se menciona óxido de plata/plata, como aglutinante politetrafluoroetileno (PTFE) y como soporte una red de hilos de níquel.

55 En el caso del procedimiento de fabricación húmedo se usa o bien una pasta o una suspensión que está constituida por catalizador y componente polimérico en un agente de dispersión, preferentemente agua. Para la preparación de la suspensión pueden añadirse aún adicionalmente sustancias de superficie activa para elevar la estabilidad de la suspensión o pasta. Para la mejor procesabilidad puede añadirse a la suspensión un agente espesante. La pasta se aplica a continuación a través de serigrafía o calandrado sobre un distribuidor de flujo, mientras que la suspensión menos viscosa se aplica habitualmente por pulverización.

La pasta o la suspensión se seca cuidadosamente tras la separación del agente de dispersión en exceso y se compacta por presión a temperaturas en el intervalo del punto de fusión del polímero (Journal of Applied Electrochemistry, vol. 38 (9) página 1177-1194 (2008)). Los cátodos de consumo de oxígeno pueden estar constituidos por una capa de un solo estrato, que se aplica sobre un soporte. El soporte puede asumir a este respecto varias tareas, por un lado la facilitación de la estabilidad mecánica del SVK acabado o/ya la asunción de la distribución de corriente dentro de la capa catalíticamente activa.

Un inconveniente de los electrodos de una sola capa conocidos es, sin embargo, que éstos sean sensibles frente a la irrupción de líquido y gas. Esto es decisivamente importante en particular en dispositivos de electrólisis técnica. A este respecto no debe llegar ni gas desde el espacio de gas hacia el espacio de electrolito, ni electrolito desde el espacio de electrolito hacia el espacio de gas. En dispositivos de electrólisis técnicos, el cátodo de consumo de oxígeno debe resistir la presión hidrostática que impera en la base de la célula de electrólisis técnica, de por ejemplo 17 kPa. Dado que un electrodo de difusión de gas presenta un sistema de poros, llega siempre una baja cantidad de líquido al espacio de gas y llega gas al espacio de líquido. La cantidad depende a este respecto del diseño de la célula del dispositivo de electrólisis. El SVK debía ser hermético con una diferencia de presión entre el espacio de gas y el espacio de líquido de 1-6 kPa. Según esto con hermético se quiere decir que no puede observarse a simple vista una salida de burbujas de gas hacia el espacio de electrolito. Con hermético frente a líquidos se quiere decir que sale una cantidad de líquido de no más de  $10 \text{ g}/(\text{h}\cdot\text{cm}^2)$  por el SVK (representando g la masa de líquido, h una hora y  $\text{cm}^2$  la superficie geométrica del electrodo).

Sin embargo si sale demasiado líquido por el SVK, entonces puede fluir hacia abajo éste solo en el lado dirigido al lado de gas. A este respecto puede formarse una película de líquido que impide la entrada de gas al SVK y debido a ello influye de manera extremadamente negativa en la eficiencia del SVK (desabastecimiento de oxígeno). Si entra demasiado gas en el espacio de electrolito, entonces deben poder conducirse las burbujas de gas fuera del espacio de electrolito. En cualquier caso atenúan las burbujas de gas una parte de la superficie de electrodo y de la membrana, lo que conduce a un desplazamiento de densidad de corriente y con ello en el funcionamiento galvanostático de la célula a un aumento local de la densidad de corriente y a través de la célula a un aumento indeseado de la tensión de la célula.

Los cátodos de consumo de oxígeno de una sola capa, que satisfacen este perfil de requerimientos, no se han conocido hasta ahora. Para hacer funcionar los cátodos de consumo de oxígeno disponibles en un dispositivo de electrólisis técnico, se ha adaptado hasta ahora el diseño de la célula a la insuficiencia del cátodo de consumo de oxígeno. Por ejemplo se han desarrollado dispositivos de electrólisis con compensación de la presión, tal como en el documento DE 19622744C1, que compensan la altura hidrostática del líquido delante del electrodo debido a que el espacio de gas se subdivide con bolsas de gas, ajustándose en cada bolsa de gas una presión de gas adaptada a la presión hidrostática. Un inconveniente según esto es, sin embargo, que junto al alto gasto y uso de materiales en la construcción de la célula también se pierde superficie de electrodo y para una potencia igual de la célula se requiere un mayor número de elementos de electrólisis o más superficie de electrodo.

Se ha mostrado que en particular SVK de una sola capa fabricados según el procedimiento en húmedo no pueden usarse para el uso en dispositivos de electrólisis técnicos debido a una hermeticidad de gas y líquido insuficiente.

Los cátodos de consumo de oxígeno de múltiples capas pueden fabricarse básicamente según el procedimiento de formación de pasta en seco o en húmedo. De acuerdo con el documento EP 1728896 se fabrican cátodos de consumo de oxígeno de múltiples capas según el procedimiento en seco. A este respecto se generan capas de polvo, en las que varía el contenido en PTFE del 3 % al 15 % en peso. No se hace ninguna declaración sobre la disposición de las capas con distinto contenido en PTFE. Un inconveniente del procedimiento descrito es que las capas no pueden formarse de manera discrecionalmente delgada. Consecuencia de esto es que un cátodo de consumo de oxígeno de múltiples capas estructurado de manera correspondiente sería relativamente grueso, lo que conduce a una elevada tensión de la célula en la electrolisis y mediante el uso de materiales incrementado origina altos costes de fabricación.

El documento US 46024261 divulga igualmente un cátodo de consumo de oxígeno de múltiples capas, que se prepara según el procedimiento en seco. El mejor electrodo de dos capas divulgado presenta según esto un espesor de al menos 0,89 mm. Los contenidos en PTFE divulgados se encuentran en el intervalo de al menos el 10 % en peso hasta el 50 % en peso. Tales contenidos en PTFE altos pueden conducir a que las partículas de catalizador activas no formen ninguna red eléctricamente conductora en el electrodo y por tanto ya no esté a disposición la proporción total del material de catalizador para la reacción electroquímica. Esto reduce la eficacia de la célula de electrólisis y eleva con ello la tensión de la célula.

El documento US 5584976 divulga un cátodo de consumo de oxígeno de múltiples capas, que se fabrica a través de la aplicación en ambos lados de capas sobre un sustrato de plata. A este respecto se fabrica la capa más externa, dirigida al lado de gas, completamente de un material hidrófobo, en este caso se divulga una capa de PTFE porosa pura. Las tensiones de la célula divulgadas para estos cátodos de consumo de oxígeno de múltiples capas se encuentran en el intervalo de 2,3 a 2,4 V (con una densidad de corriente de  $3 \text{ kA}/\text{m}^2$ ) y son con ello muy altas.

Todos estos cátodos de consumo de oxígeno de múltiples capas tienen en común que o bien los contenidos en

PTFE en las capas hidrófobas son relativamente altos y con ello tensiones de la célula demasiado altas o los procedimientos de fabricación conducen a electrodos gruesos y con ello igualmente a tensiones de la célula más altas.

5 En particular, cuando el lado dirigido al lado de gas presenta una proporción de PTFE alta, no puede usarse el electrodo en determinadas construcciones de la célula. Así se realiza por ejemplo en la técnica de célula de película descendente (documento DE 3401636A1 o WO 0157290A1) el contacto del SVK mediante una estera elástica o construcciones similares desde el lado de gas. En caso de contenidos en PTFE altos se reduce mucho sin embargo la conductividad eléctrica de la capa, de modo que o bien se produce una resistencia óhmica más alta, lo que conduce a tensión de la célula más alta o no es posible en absoluto un contacto, de manera que se plantea la incorporación del SVK en la célula de electrólisis de manera muy costosa. Bidault *et al.* (2010, Int. J. of Hydrogen Energy, "An improved Cathode for alkaline fuel cells", 35, páginas 1783-1788) han mostrado en estudios que el espesor del cátodo de consumo de oxígeno puede tener una influencia muy grande sobre la eficacia total del electrodo. Mediciones con electrodos de dos capas en una espuma de níquel, la capa dirigida al ánodo estaba constituida por plata aplicada por revestimiento. El lado dirigido al espacio de gas estaba constituido por una mezcla de carbono-PTFE porosa. Estos electrodos mostraron que una reducción del espesor desde 0,7 mm hasta 0,5 mm permite una mejora del potencial de semi-célula en 100 mV. Los espesores de capa inferiores a 0,5 mm con la estructura de dos capas usada en este caso, conducen a electrodos que no son suficientemente herméticos al electrolito y con los que se produce una irrupción del electrolito en el espacio de gas.

20 El objetivo de esta invención era la fabricación de un cátodo de consumo de oxígeno de múltiples capas con bajo espesor, que consiguiera la hidrofobicidad necesaria, de manera que pudiera conseguirse una alta hermeticidad frente a la irrupción de líquidos y gases y se posibilitara un contacto eléctrico desde el lado de gas.

Una posibilidad de superar los inconvenientes conocidos por el estado de la técnica es la estructura de múltiples capas del cátodo de consumo de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 1.

25 Los nuevos electrodos de consumo de oxígeno de múltiples capas son más herméticos en cuanto a la irrupción de gas o electrolito que los SVE conocidos. El planteamiento de la solución técnica según esto es crear un estrato o una capa de manera hidrófoba, para que allí el electrolito no penetre en los poros. Otra capa se configura de manera hidrófila para que electrolito y con ello el componente de reacción, agua, pueda llegar al catalizador y pueda tener lugar la reacción química. Mediante esto se garantiza que el líquido si bien puede penetrar en un lado en el electrodo, sin embargo no puede irrumpir por el electrodo en el lado de gas. Al mismo tiempo se garantiza mediante esto que el gas pueda penetrar igualmente, sin embargo no pueda irrumpir en el lado del electrolito. Un electrodo de consumo de oxígeno preferente está caracterizado porque el catalizador contiene plata como componente catalíticamente activo.

35 Una forma de realización preferente del electrodo de consumo de oxígeno de múltiples capas está caracterizada porque la capa del lado dirigido al lado de gas presenta una proporción de catalizador del 92 % al 98 % en peso y la capa dirigida al lado del electrolito presenta una proporción de catalizador del 95 % al 99,9 % en peso, basándose la proporción complementada hasta el 100 % de la capa de catalizador en un polímero hidrófobo. Una forma de realización especialmente preferente del electrodo de consumo de oxígeno está caracterizada porque están presentes al menos tres capas que contienen catalizador y la capa más externa dirigida al lado de gas tiene una proporción de catalizador del 92 % al 98 % en peso y la capa más externa dirigida al lado del electrolito tiene una proporción de catalizador del 95 % al 99,9 % y porque se encuentra una capa central que presenta una proporción de catalizador superior a la capa más externa dirigida al lado de gas e inferior a la capa más externa dirigida al lado del electrolito.

En una realización preferente de la invención presenta la capa hidrófoba un polímero hidrófobo, en particular un polímero sustituido con flúor, preferentemente PTFE.

45 Una variante especial del electrodo de consumo de oxígeno está caracterizada porque el electrodo presenta una carga total de componente catalíticamente activo en un intervalo de 100 mg/cm<sup>2</sup> a 300 mg/cm<sup>2</sup>, preferentemente de 140 mg/cm<sup>2</sup> a 250 mg/cm<sup>2</sup>.

Ventajosamente, el soporte del electrodo de consumo de oxígeno se basa en níquel, plata o una combinación de níquel y plata.

50 En particular preferentemente se encuentra el soporte del electrodo de consumo de oxígeno en forma de una red, de un tejido, de un género de punto por trama, de un género de punto, de un material no tejido o de una espuma, preferentemente de un tejido.

El espesor del nuevo electrodo de consumo de oxígeno asciende preferentemente a de 0,2 a 0,8 mm y el espesor de las capas que contienen catalizador asciende como máximo a 0,4 mm.

55 El SVK de acuerdo con la invención puede fabricarse mediante un procedimiento de pulverización o de formación de pasta en húmedo, que permite la aplicación dirigida de capas con distintas propiedades, es decir contenidos en PTFE distintos y muy bajos y conduce al mismo tiempo a electrodos que pueden hacerse funcionar en células de

electrólisis con una tensión de la célula muy baja.

Los electrodos que pueden obtenerse según el procedimiento en húmedo se fabrican en general de acuerdo con las siguientes etapas:

- 5 1. preparación de una suspensión/pasta de catalizador y PTFE, eventualmente agentes espesantes, estabilizadores y tensioactivos
2. aplicación de la suspensión / pasta sobre un soporte
3. secado, eventualmente sinterización
4. eventualmente repetición de las etapas 2 y 3
5. eventualmente compactación del SVK procedente de 4 eventualmente a temperatura elevada
- 10 6. sinterización

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la fabricación de un nuevo electrodo de consumo de oxígeno, mediante

- 15 a) preparación de al menos dos suspensiones mediante dispersión o mezclado de los componentes que están constituidos por al menos partículas de una sustancia catalíticamente activa, preferentemente partículas de plata, y un agente de dispersión, preferentemente un disolvente orgánico o agua, de manera especialmente preferente agua, y partículas de un polímero hidrófobo con distinta proporción de polímeros hidrófobos,
- b) pulverización de las suspensiones en varias etapas sobre un soporte para la generación de las distintas capas, preferentemente un soporte de níquel, calentándose el soporte hasta una temperatura en el intervalo de 100 °C a 160 °C, preferentemente de 100 °C a 145 °C, con separación al menos parcial del agente de dispersión,
- 20 c) prensado en caliente del electrodo obtenido según la etapa b) en particular con una presión en un intervalo de 0,1 - 3 t/cm<sup>2</sup>, preferentemente en un intervalo de 0,1 - 0,25 t/cm<sup>2</sup> y a una temperatura en el intervalo de 110 °C a 140 °C, de manera especialmente preferente a 130 °C,
- d) sinterización posterior de los electrodos a una temperatura al menos de 200 °C, preferentemente al menos de 250 °C, de manera especialmente preferente al menos de 300 °C.

25 Por tanto se prefiere también un nuevo electrodo de consumo de oxígeno, tal como se ha descrito anteriormente, que está caracterizado porque las capas que contienen el catalizador se han generado mediante aplicación de una suspensión que contienen partículas de plata sobre el soporte, secado de la suspensión, prensado en caliente de las capas y posterior sinterización del electrodo producido.

30 En una variante especialmente preferente del procedimiento, en el caso de la plata que se usa para la suspensión en forma de polvo, presenta la distribución de partículas de las partículas de plata un valor D<sub>90</sub> de <8 μm y un valor D<sub>10</sub> de <1 μm. (determinación de acuerdo con Stieß, "Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1", 2009, 3ª ed. Springer-Verlag, página 32 y siguientes)

De manera especialmente preferente asciende la densidad batida de las partículas de plata para la suspensión en el intervalo de 2 a 6 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de 3 a 5 g/cm<sup>3</sup>. Norma DIN ISO 3953.

35 De manera muy especialmente preferente se encuentra la superficie promedio del polvo de plata, que se usa en el nuevo procedimiento, de acuerdo con BET en el intervalo de 0,3 a 2,5 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 0,50 a 1,5 m<sup>2</sup>/g.

40 Por ejemplo pueden usarse polvos de plata de la empresa Ferro (Hanau) de los tipos SF9ED, 331, 311 o los catalizadores descritos en el documento EP 115845 A2, en los que se hizo precipitar plata sobre PTFE. Distintos polvos de plata pueden usarse a este respecto en distintas capas. Según esto pueden seleccionarse en las capas los contenidos en PTFE de manera distinta.

45 El catalizador se mezcla, por ejemplo, con una suspensión que contiene polímero hidrófobo, tal como por ejemplo una suspensión de PTFE habitual en el comercio. Para la estabilización y el espesamiento de la suspensión se añade por ejemplo una metilcelulosa. El contenido en metilcelulosa asciende en la suspensión por ejemplo al 0,5 %. Como alternativa a esto han dado buen resultado como agente de espesamiento preferente: poli(alcohol vinílico) (PVA) y poliacrilato (PA).

La suspensión puede comprender además un detergente. Los detergentes son por ejemplo tensioactivos iónicos o no iónicos, tal como por ejemplo las sustancias conocidas en general con la familia de nombre comercial Tween o las sustancias conocidas con la familia de nombre comercial Triton. Preferentemente se usa un detergente y éste es especialmente preferente Triton-X 100.

- El electrodo se fabrica por ejemplo de modo que se aplique la suspensión sobre un soporte, tal como por ejemplo una red de níquel, una red de níquel argentada o una red de plata. Esto puede realizarse mediante un procedimiento de pulverización o mediante un procedimiento de racleado o de revestimiento por rodillo rozante u otros procedimientos habituales, tales como por ejemplo serigrafía. Las distintas capas del electrodo de acuerdo con la invención se estructuran de modo que se aplica una capa inicialmente sobre el soporte. Esta capa central presenta a este respecto, por ejemplo, un contenido en PTFE del 2 % al 8 % en peso.
- Esta capa central se realiza tan gruesa que el soporte ya no presente huecos. Habitualmente se procesa del 20 % al 80 % de la carga de catalizador de los electrodos en esta capa.
- Si se usa un soporte que está constituido por una red de níquel, cuyo ancho de malla sea muy pequeño, son suficientes pocos ciclos de la aplicación por pulverización y secado hasta que se genere un electrodo hermético.
- A continuación, preferentemente sobre el lado del electrodo dirigido al electrolito se usa una suspensión, en la que tras la separación del disolvente se produce un contenido en PTFE del 0,2 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,5 - 2 % en peso. Esta capa puede realizarse de manera correspondientemente delgada. Habitualmente asciende la cantidad de carga a del 2 % al 40 % en peso de la carga de catalizador de todo el electrodo.
- Sobre el lado del electrodo dirigido al lado de gas se genera de manera especialmente preferente un contenido en PTFE del 2 % al 8 % en peso. Habitualmente asciende la cantidad de carga a del 2 % al 40 % en peso de la carga de catalizador de todo el electrodo.
- La carga de todo el electrodo asciende a este respecto preferentemente a al menos 100 mg de plata/cm<sup>2</sup>, en particular preferentemente a de 140 mg/cm<sup>2</sup> a 250 mg/cm<sup>2</sup>, cargas más altas no muestran ninguna ventaja adicional en el rendimiento con respecto a la tensión de la célula y hermeticidad a gases y líquidos.
- Las capas así aplicadas se aplican de manera especialmente ventajosa sobre un soporte, cuando éste se calienta o se encuentra sobre una base calentada. La temperatura asciende a este respecto en particular a más de 60 °C, en particular preferentemente debía presentar la temperatura más de 100 °C (si se trabaja con dispersiones acuosas) y preferentemente no más de 200 °C.
- Después de que se haya fabricado el electrodo se realiza en primer lugar un prensado antes de que el electrodo se sinterice. Éste puede realizarse por medio de una herramienta para moldeo por presión, por ejemplo, por ejemplo un punzón hidráulico o mediante compactación con un rodillo. Si el prensado se realiza por medio de un punzón hidráulico, entonces asciende la fuerza de compresión preferentemente al menos a de 0,04 t/cm<sup>2</sup> a como máximo 0,4 t/cm<sup>2</sup>, preferentemente a de 0,08 a 0,3 t/cm<sup>2</sup>. El prensado puede realizarse en particular a temperatura elevada, así por ejemplo a una temperatura de 60 °C y 200 °C, preferentemente de 80 °C a 150 °C.
- Tras el prensado se realiza una sinterización del electrodo. La sinterización se realiza preferentemente a una temperatura de al menos 200 °C, preferentemente al menos 250 °C, de manera especialmente preferente al menos 300 °C y en particular preferentemente hasta 400 °C. La sinterización es especialmente ventajosa, ya que mediante esto pueden separarse las proporciones residuales de espesantes y/o detergentes usados eventualmente. Por consiguiente, estas sustancias no pueden quedar como residuo en el electrodo o como película sobre la superficie y debido a ello empeoran el rendimiento del SVK, por ejemplo mediante aumento de la resistencia óhmica en el electrodo. Al mismo tiempo, los polímeros fluorados usados preferentemente no tienen aún ninguna presión de vapor significativa habitualmente a estas temperaturas, o aún no se descomponen a estas temperaturas en el alcance considerable, de modo que éstos únicamente se ablandan y dan como resultado junto con el polvo de metal una película estabilizadora.
- El procedimiento de sinterización puede realizarse a modo de ejemplo de modo que el electrodo se calienta en un proceso desde temperatura ambiente hasta la temperatura teórica de aproximadamente 340 °C con al menos 2 K/min. Igualmente es posible un aumento de la temperatura lineal con tiempos de permanencia en determinados niveles de temperatura. Para conseguir la temperatura de 300 °C a 350 °C, preferentemente de 330 °C a 345 °C se calienta el electrodo por ejemplo tal como sigue: a partir de la temperatura ambiente se calienta el electrodo con un aumento de la temperatura de al menos 2 °C/min hasta 200 °C, entonces se mantiene durante 15 min a la temperatura, a continuación se calienta más con un aumento de la temperatura con la velocidad de al menos 2 °C/min hasta 250 °C, a continuación se mantiene de nuevo la temperatura durante 15 min y de nuevo se calienta con al menos 2 °C/min hasta 300 °C y se mantiene durante 15 min y entonces se calienta con 2 °C/min hasta la temperatura final y allí se mantiene igualmente de nuevo durante 15 min. A continuación se enfría el electrodo con de 10 a 200 °C/min y tras el enfriamiento está listo para su funcionamiento.
- Con el procedimiento de acuerdo con la invención pudieron fabricarse electrodos de consumo de oxígeno de múltiples capas, que presentan por un lado una alta estabilidad frente a la irrupción de líquidos o gases y por otro lado bajas tensiones de la célula, en el intervalo de 2,0 V a 4 kA/m<sup>2</sup>.
- El electrodo de consumo de oxígeno de acuerdo con la invención puede usarse por ejemplo en la electrólisis de cloro-álcali en células con un espacio para soluciones de hidróxido entre el electrodo de consumo de oxígeno y la membrana de intercambio iónico o en contacto directo con la membrana de intercambio iónico o puede presentar en

células en el espacio entre la membrana de intercambio iónico y el electrodo de consumo de oxígeno un material hidrófilo de manera comparable con el procedimiento descrito en el documento US 6117286 A1.

5 El nuevo electrodo de consumo de oxígeno se inserta preferentemente como cátodo, en particular en una célula de electrólisis para la electrólisis de cloruros alcalinos, preferentemente de cloruro de sodio o cloruro de potasio, de manera especialmente preferente de cloruro de sodio.

Como alternativa puede insertarse el electrodo de consumo de oxígeno preferentemente como cátodo en una célula de combustible. Ejemplos preferentes de tales células de combustible es la célula de combustible alcalina.

10 Otro objeto de la invención es por tanto el uso del nuevo electrodo de consumo de oxígeno para la reducción de oxígeno en medio alcalino, en particular como cátodo que consume oxígeno en la electrólisis, en particular en la electrólisis de cloro-álcali, o como electrodo en una célula de combustible o como electrodo en una batería de metal/aire.

El nuevo SVE se usa de manera especialmente preferente en la electrólisis de cloro-álcali y en este caso en particular en la electrólisis de cloruro de sodio (NaCl).

15 Además es objeto de la invención un dispositivo de electrólisis, en particular para la electrólisis de cloro-álcali, que presenta un nuevo electrodo de consumo de oxígeno descrito anteriormente como cátodo que consume oxígeno.

La invención se explica en más detalle a continuación mediante los ejemplos, que sin embargo no representan una limitación de la invención.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

20 **Fabricación de un cátodo de consumo de oxígeno, de 3 capas, contenido en catalizador del 99 % en peso (lado del electrolito), del 98 % en peso (en el centro), del 97 % en peso (lado de gas)**

25 Se preparó una suspensión acuosa constituida por un catalizador de plata de la empresa Ferro, SF9ED, una suspensión de PTFE (TF5035R, 58 % en peso, Dyneon™), un tensioactivo no iónico Triton-X 100, Fluka Chemie AG) y hidroxietilmetilcelulosa (Walocel MKX 70000PP 01, Wolff Cellulosics GmbH & Co. KG) como espesante con distintos contenidos de plata y PTFE. La preparación de la suspensión con un contenido en plata del 97 % en peso y un contenido en PTFE del 3 % en peso se realiza mediante pesada inicial correspondiente. La preparación de las suspensiones con un contenido en plata del 98 % en peso y del 99 % en peso se realizó de manera análoga. A 150 g de la solución de espesamiento (1 % en peso de metilcelulosa en agua) se añadieron 90 g de polvo de plata, 53,7 g de agua y 1,5 g de tensioactivo. Tras la dispersión de la suspensión en un sistema de rotor-estator (Ultra-Turrax T25 con la unidad de dispersión S25N-25F, IKA) a 13500 min<sup>-1</sup> durante 5 minutos (con 2 minutos de pausa entre dispersiones en cada caso de 1 minuto para evitar un calentamiento de la solución demasiado alto) se añadieron 4,8 g de suspensión de PTFE lentamente con agitación para evitar una aglomeración.

35 Las suspensiones así preparadas se pulverizaron después varias veces sobre una red de níquel (fabricante: Haver & Boecker, 106 x 118 μm de red, 63 μm de espesor de hilo). La carga se seleccionó de modo que el 50 % de la carga de catalizador se aplicó en el centro y en cada caso el 25 % de la carga de catalizador se aplicó en el lado del electrolito y el lado de gas del electrodo. Durante la pulverización se mantuvo la red de níquel hasta una temperatura de 100 °C. Después de que se alcanzara la carga total deseada de 170 g/cm<sup>2</sup> de catalizador, se fijaron los electrodos entre dos placas metálicas y se prensaron en caliente, a una temperatura de 130 °C y una presión de 0,14 t/cm<sup>2</sup>. A continuación se calentó el electrodo en aire con 3 K/min y se sinterizó durante 15 min a 340 °C.

40 El cátodo de consumo de oxígeno (SVK) así fabricado se usó en la electrólisis de una solución de cloruro de sodio con una membrana de intercambio iónico de DuPONT N982WX. La tensión de la célula con una densidad de corriente de 4 kA/m<sup>2</sup>, una temperatura de electrolito de 90 °C, un espacio para la disolución de hidróxido de sodio entre el SVK y la membrana de intercambio iónico de 3 mm y una concentración de disolución de hidróxido de sodio del 32 % en peso ascendía a 2,09 V. El electrodo no mostraba hasta una presión de oxígeno de 20 kPa ninguna irrupción de oxígeno en el lado del electrolito y no mostraba hasta una altura hidrostática de 1 m ninguna irrupción de solución de hidróxido en el lado de gas. Como ánodo se usó un electrodo de titanio revestido con metal nobel habitual en el comercio para la electrólisis de cloro-álcali (fabricante Denora).

### Ejemplo 2:

50 Cátodo de consumo de oxígeno de una sola capa con distintos contenidos en plata: a) 93 % en peso, b) 97 % en peso, c) 98 % en peso (ejemplos de comparación)

Se fabricaron tres cátodos de consumo de oxígeno de una sola capa de manera correspondiente al procedimiento mencionado en el ejemplo 1. Sin embargo se usó en cada caso solo una dispersión con un contenido de a) el 93 % en peso, b) el 97 % en peso o c) el 98 % en peso de plata en proporción con el sólido residual. Todos los tres electrodos mostraban en la electrólisis de una solución de cloruro de sodio según las condiciones mencionadas en el

ejemplo 1 una tensión de la célula elevada en 100 mV y una fuerte irrupción de gas con 20 kPa de oxígeno y una irrupción de líquido con una altura hidrostática de 1 m.

**Ejemplo 3:**

5 Cátodo de consumo de oxígeno de dos capas, contenido en catalizador de 1ª capa (dirigida al electrolito) del 99 %, 2ª capa (dirigida al lado de gas) del 88 % (ejemplo de comparación)

10 Se fabricó un cátodo de consumo de oxígeno de dos capas de manera correspondiente al procedimiento mencionado en el ejemplo 1, sin embargo se usaron solo dos dispersiones con distinta proporción de catalizador, que da como resultado un contenido en catalizador del 99 % en peso en la capa que estaba dirigida al electrolito y del 88 % en peso en la capa que estaba dirigida al gas. En este caso se mostró en la electrólisis de una solución de cloruro de sodio, según las condiciones mencionadas en el ejemplo 1, una tensión de la célula más alta de 120 mV.



## REIVINDICACIONES

1. Electrodo de consumo de oxígeno de múltiples capas para la reducción de oxígeno en medios alcalinos acuosos, que presenta al menos un soporte, que es en particular eléctricamente conductor, una capa que contiene un catalizador y una capa hidrófoba, presentando el electrodo un gas que contiene el oxígeno y un lado dirigido al electrolito alcalino, **caracterizado porque** el electrodo tiene al menos dos capas distintas que contienen el catalizador, que presentan un contenido distinto de catalizador y en el que la capa más externa, dirigida al lado de gas, tiene una proporción de catalizador más baja que la capa más externa dirigida al lado del electrolito y la proporción de material hidrófobo en la capa hidrófoba asciende como máximo al 8 % en peso y **porque** la capa hidrófoba es la capa con una proporción de catalizador más baja, que está dirigida al lado de gas.
2. Electrodo de consumo de oxígeno según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el catalizador contiene plata como componente catalíticamente activo.
3. Electrodo de consumo de oxígeno según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la capa del lado dirigido al lado de gas presenta una proporción de catalizador del 92 % al 98 % en peso y la capa dirigida al lado del electrolito presenta una proporción de catalizador del 95 % al 99,9 % en peso, basándose la proporción complementada hasta el 100 % de la capa de catalizador en un polímero hidrófobo.
4. Electrodo de consumo de oxígeno según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** las capas que contienen el catalizador se generan mediante aplicación de una suspensión que contiene partículas de plata sobre el soporte, secado de la suspensión, prensado en caliente de las capas y posterior sinterización de los electrodos producidos.
5. Electrodo de consumo de oxígeno según la reivindicación 4, **caracterizado porque** la plata para la suspensión se usa en forma de polvo, en la que la distribución de partículas de las partículas de plata presenta un valor  $D_{90}$  de  $< 8 \mu\text{m}$  y un valor  $D_{10}$  de  $< 1 \mu\text{m}$ .
6. Electrodo de consumo de oxígeno según una de las reivindicaciones 4 a 5, **caracterizado porque** la densidad batida de acuerdo con la norma DIN ISO 3953 de las partículas de plata para la suspensión se encuentra en el intervalo de 2 a 6  $\text{g/cm}^3$ , preferentemente de 3 a 5  $\text{g/cm}^3$ .
7. Electrodo de consumo de oxígeno según una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado porque** la superficie promedio del polvo de plata de acuerdo con BET se encuentra en el intervalo de 0,3 a 2,5  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferentemente de 0,50 a 1,5  $\text{m}^2/\text{g}$ .
8. Electrodo de consumo de oxígeno según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** están presentes al menos tres capas y la capa más externa dirigida al lado de gas tiene una proporción de catalizador del 92 % al 98 % en peso y la capa más externa dirigida al lado del electrolito tiene una proporción de catalizador del 95 % al 99,9 % y está presente una capa central que presenta una proporción de catalizador superior a la de la capa más externa dirigida al lado de gas e inferior a la de la capa más externa dirigida al lado del electrolito.
9. Electrodo de consumo de oxígeno según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la capa hidrófoba presenta un polímero hidrófobo, en particular un polímero sustituido con flúor, preferentemente PTFE.
10. Electrodo de consumo de oxígeno según una de las reivindicaciones 4 a 9, **caracterizado porque** el electrodo presenta una carga total de componente catalíticamente activo en un intervalo de 100  $\text{mg/cm}^2$  a 300  $\text{mg/cm}^2$ , preferentemente de 140  $\text{mg/cm}^2$  a 250  $\text{mg/cm}^2$ .
11. Electrodo de consumo de oxígeno según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el soporte se basa en níquel, plata o una combinación de níquel y plata.
12. Electrodo de consumo de oxígeno según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el soporte se encuentra en forma de una red, de un tejido, de un género de punto por trama, de un género de punto, de un material no tejido o de una espuma, preferentemente de un tejido.
13. Electrodo de consumo de oxígeno según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el espesor del electrodo asciende a de 0,2 a 0,8 mm.
14. Electrodo de consumo de oxígeno según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** el espesor de las capas que contienen catalizador asciende como máximo a 0,4 mm.
15. Procedimiento para la fabricación de un electrodo de consumo de oxígeno según una de las reivindicaciones 1 a 14, mediante
- a) preparación de al menos dos suspensiones mediante dispersión o mezclado de los componentes que están constituidas por al menos partículas de una sustancia catalíticamente activa, preferentemente partículas de plata y un agente de dispersión, preferentemente un disolvente orgánico o agua, de manera especialmente preferente agua, y partículas de un polímero hidrófobo con distinta proporción de polímeros hidrófobos,

- b) pulverización de las suspensiones en varias etapas sobre un soporte para la generación de las distintas capas, preferentemente un soporte de níquel, calentándose el soporte hasta una temperatura en el intervalo de 100 °C a 160 °C, preferentemente de 100 °C a 145 °C, con separación al menos parcial del agente de dispersión,
- 5 c) prensado en caliente del electrodo obtenido según la etapa b) en particular con una presión en un intervalo de 0,04-0,4 t/cm<sup>2</sup>, preferentemente en un intervalo de 0,08-0,3 t/cm<sup>2</sup> y a una temperatura en el intervalo de 60 °C a 200 °C, de manera especialmente preferente 80 - 150 °C,
- d) sinterización posterior de los electrodos a una temperatura al menos de 200 °C, preferentemente al menos de 250 °C, de manera especialmente preferente al menos de 300 °C y en particular preferentemente de hasta 400 °C.
- 10 16. Uso del electrodo de consumo de oxígeno según una de las reivindicaciones 1 a 14 como cátodo que consume oxígeno en la electrólisis, en particular en la electrólisis de cloro-álcali, o como electrodo en una célula de combustible o como electrodo en una batería de metal/aire.
17. Dispositivo de electrólisis, en particular para la electrólisis de cloro-álcali, que presenta un electrodo de consumo de oxígeno según una de las reivindicaciones 1 a 14 como cátodo que consume oxígeno.