

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 784**

51 Int. Cl.:

C25B 1/04 (2006.01)

C25B 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.08.2013 PCT/EP2013/066276**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.02.2014 WO14020151**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2013 E 13745069 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2880202**

54 Título: **Electrodos compuestos para la electrólisis del agua**

30 Prioridad:

03.08.2012 FR 1257612

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.05.2017

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (33.3%)
3, rue Michel Ange
75016 Paris, FR;
UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER (33.3%) y
BULANE (33.3%)**

72 Inventor/es:

**PATRU, ALEXANDRA;
FAVIER, FRÉDÉRIC y
JEREZ, NICOLAS**

74 Agente/Representante:

DÍAZ NUÑEZ, Joaquín

ES 2 612 784 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

Electrodos compuestos para la electrólisis del agua

5

[0001] La presente invención tiene por objeto un electrodo apto para ser utilizado para la electrólisis del agua en medio de electrolito líquido, un procedimiento de formulación de tal electrodo, un dispositivo de electrólisis del agua que comprende dicho electrodo, y un procedimiento de producción de una mezcla hidrógeno/oxígeno o de solo hidrógeno o de solo oxígeno.

10

[0002] Los usos principales del oxígeno puro son la siderurgia y la petroquímica. Otros procedimientos también necesitan gruesos tonelajes de oxígeno, particularmente el blanqueo de la pasta de papel, la recuperación de ciertos desechos químicos y la producción de llamas a alta temperatura. El oxígeno es también utilizado como gas médico en oxigenoterapia normo-o hiperbárica.

15

[0003] Actualmente, el oxígeno es obtenido principalmente de manera industrial por separación criogénica de compuestos del aire, es decir por una licuefacción ordenada del aire de una destilación fraccionada. El oxígeno puro también puede ser obtenido por electrólisis del agua.

20

[0004] El hidrógeno es una de las materias de base de la industria química y petroquímica. Es utilizado particularmente para la producción de amoníaco y de metanol y para el refinado del petróleo; es también empleado en los sectores de la metalurgia, de la electrónica, de la farmacología así como en el tratamiento de productos alimenticios.

25

[0005] El hidrógeno también es un vector energético de futuro en sustitución de los hidrocarburos fósiles, particularmente en el campo de los transportes. Puede ser utilizado directamente en motores de combustión interna, o suministrar pilas de combustible que producen electricidad. También es un medio de almacenamiento de energía que puede ser utilizada en caso de necesidad en instalaciones de producción de electricidad de tipo eólicos, paneles fotovoltaicos y centrales nucleares cuando las aportaciones en electricidad no son constantes.

30

[0006] El hidrógeno no está directamente disponible en la naturaleza sino que puede ser producido a partir de las tres grandes fuentes que son las energías fósiles, nucleares y renovables.

35

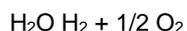
[0007] Actualmente, el 90 % del gas hidrógeno se produce de manera industrial sea por reformado de vapor de metano (craqueo de gas natural por el vapor de agua a alta temperatura), o sea por oxidación parcial (producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos pesados y de oxígeno). Estos dos procedimientos presentan el inconveniente de emitir cantidades importantes de CO₂.

40

[0008] El tercer procedimiento, la electrólisis del agua, constituye la solución más "sostenible" de producción de hidrógeno. Es un medio de producción de hidrógeno limpio porque las emisiones de gas con efecto de invernadero (GES) y de CO₂ por kilogramo de hidrógeno producido son esencialmente ligadas a la fuente de energía eléctrica utilizada para la electrólisis. Este medio de producción de hidrógeno puede ser alimentado por energía eléctrica de origen renovable y permite almacenar electricidad bajo forma química.

45

[0009] La electrólisis del agua consiste en disociar los átomos de oxígeno y de hidrógeno combinados en las moléculas de agua, según la reacción



50

[0010] Una celda de electrólisis está constituida por dos electrodos (ánodo y cátodo, conductores electrónicos) ligados a un generador de corriente continua, y separados por un electrolito (medio conductor iónico).

[0011] Este electrolito puede ser:

55

- sólido y puede entonces ser:

* o una membrana polimérica intercambiable de protones: en esta tecnología llamada PEM (Proton Exchange Membrane), se utiliza una membrana intercambiable de protones o membrana de electrolito polimérico. Se trata de una membrana semipermeable que permite la conducción protónica que es impermeable a los gases tales como el oxígeno o el hidrógeno. Las ventajas de la tecnología PEM son la compacidad, la sencillez del funcionamiento y la limitación de los problemas de corrosión. Sin embargo el coste de la membrana polimérica y la utilización de catalizadores a base de metales nobles conducen a equipos relativamente onerosos.

60

*o una membrana cerámica conductora de iones O_2^- : una de las particularidades de esta tecnología (pilas a combustible a óxido sólido - SOFC - Solid Oxide Fuel Cell) es la utilización de un electrolito sólido, que juega el papel de conductor para el anión oxígeno. Se trata habitualmente de circonio dopado de iterbio. Los electrodos pueden ser de acero o de cerámica según las temperaturas de funcionamiento y el electrolito deseado.

- o líquido y es entonces una solución acuosa ácida o básica.

[0012] En el caso de la electrólisis del agua en medio ácido, el electrolito es una solución de un ácido fuerte, por ejemplo una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) o de ácido clorhídrico (HCl). No obstante la gestión de electrolitos ácidos concentrados plantea problemas de corrosión y las soluciones técnicas son muy onerosas.

[0013] Por lo tanto, la electrólisis alcalina es la tecnología más difundida para la producción de hidrógeno electrolítico. En un electrolizador de tecnología alcalina, el electrolito es una solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH). La conducción iónica es asegurada entonces por los iones hidróxido (OH^-) y potasio (K^+).

[0014] Los sistemas de electrólisis alcalina actuales funcionan a una tensión eléctrica comprendida entre 1,7 y 2,1 V. La solución de KOH tiene una concentración comprendida entre el 25 % y el 35 %. Este procedimiento se aplica actualmente en relación con fuentes poco caras de electricidad (por ejemplo, hidráulica). Se han realizado estudios en casos particulares, como la explotación de centrales eléctricas durante las horas de menor consumo o sea de centrales nucleares dedicadas a proporcionar electricidad a las fábricas de producción de hidrógeno. Fuentes todavía en desarrollo, tales como las pilas fotovoltaicas también son propuestas para proporcionar masivamente electricidad para este procedimiento.

[0015] Hasta la fecha, el níquel depositado sobre acero o el níquel masivo son los materiales de electrodos más corrientemente utilizados en los sistemas industriales de electrólisis alcalina.

[0016] La técnica de depósito más empleada hoy para la fabricación de electrodos para la electrólisis alcalina del agua es el electrodeposición. Esta aproximación es interesante desde un punto de vista económico ya que limita la cantidad de material de electrodo puesto en ejecución. Además, permite la fabricación de capas mecánicamente estables. Los inconvenientes de esta técnica son la limitación de la superficie desarrollada por el electrodo en contacto con el electrolito que comporta una debilidad del resultado asociado y la complejidad de las composiciones químicas.

[0017] Diferentes procedimientos de fabricación de electrodos ya han sido propuestos para celdas de descomposición del agua por electrólisis, ya sea en medio ácido o en medio básico. Podemos citar particularmente:

- la descomposición térmica de una sal de uno o varios metales precursores sobre un soporte metálico como el descrito en las solicitudes de patentes FR 2581082, FR 2460343, FR 2547598, FR 2418280 y FR 2418281,
- el electrodeposición de una o varias sales metálicas sobre un soporte conductor electrónico tal como se describe en las solicitudes de patentes FR 2385817, FR 2402477 y
- el depósito plasma descrito en la solicitud internacional WO 2008067899 y la patente FR 2518583.

[0018] Otro ejemplo de fabricación de electrodos para la electrólisis del agua se describe en la patente FR 2446870. Los electrodos compuestos están compuestos por politetrafluoretileno (PTFE), de carbono y de óxidos de metales nobles (Ru, Ir) por un procedimiento multietapas (trituration, tratamiento térmico, prensado). Los dos mayores inconvenientes de este procedimiento son su complejidad y la elección de los materiales utilizados que no están adaptados completamente a este tipo de aplicación. En efecto, el aglutinante polimérico utilizado (PTFE) es aislante e hidrófobo, lo que tiende a reducir el resultado de los electrodos. Además, el carbono, aunque posea una buena conductividad eléctrica, presenta una resistencia reducida a la corrosión en condiciones alcalinas.

[0019] La solicitud JP 2012 065283 se refiere a un procedimiento de electrólisis para la producción de gas hidrógeno que pone en juego la reducción del agua y la oxidación del amoníaco gas y un dispositivo para poner en ejecución dicho procedimiento. Se deposita tinta sobre una superficie de transferencia (membrana en PTFE) se realiza luego una transferencia de la capa catalítica de PTFE a la superficie de una espuma metálica, seguida del montaje de los electrodos sobre cada cara de una membrana aniónica y la impregnación de la membrana aniónica por KOH (o a NaOH). Esta membrana juega el papel de electrolito sólido que permite el transporte de los OH^- . Eventualmente, una capa fina de carbono puede ser añadido entre la capa catalítica y la espuma metálica. Así el dispositivo que se describe es un dispositivo de electrólisis H_2O /amoníaco basado en el diseño de las pilas de combustible alcalinas y recupera sus todos los elementos y las técnicas de montaje, el amoníaco que reemplaza el agua en el compartimiento de anólito donde el nitrógeno N_2 se produce en lugar de O_2 . Este dispositivo es una pila alcalina invertida en la cual los electrodos conductores de hidróxido son impermeables a los gases (nitrógeno y amoníaco).

5 **[0020]** La solicitud EP 0 622 861 se refiere a la fabricación de un conjunto de membrana-electrodo (MEA o membrane electrode assembly) para la aplicación pila a combustible o la electrólisis de síntesis de hidróxidos de metales alcalinos a partir de los cloruros correspondientes. Estas técnicas ponen en ejecución tintas en base principalmente de Nafion® que son depositados en la superficie de membranas intercambiables de iones (en este caso protón).

10 **[0021]** Quedan pues esfuerzos a hacer para aumentar el resultado y la durabilidad de los sistemas existentes. Para alcanzar este objetivo, deben ser elaborados nuevos materiales de electrodos que permitirán a la vez catalizar las reacciones electroquímicas con el fin de obtener una densidad de corriente fuerte para una sobretensión débil, y de resistir a la corrosión y a las coacciones mecánicas.

15 **[0022]** Recientemente, numerosas búsquedas se refirieron al desarrollo de nuevos materiales electrocatalíticos, particularmente por una estructuración a la escala nanométrica de los materiales clásicos masivos. Los materiales nanoestructurados son interesantes en el campo de la catálisis y de la electrocatálisis gracias a su gran superficie desarrollada y a la emergencia de nuevas propiedades físicas a esta escala. En los diferentes tipos de reacciones electroquímicas que intervienen en la electrólisis del agua en medio alcalino, su aplicación es sin embargo difícil. Esta dificultad, entre otras está ligada a la producción de gas que interviene a dos electrodos que genera tensiones desfavorables a la estabilidad y a la integridad mecánica de los electrodos y que conlleva por consiguiente una pérdida de actividad de los electrodos con el tiempo por pérdida de material catalítico.

20 **[0023]** Un fin de la invención es de paliar los inconvenientes del estado de la técnica, y en particular proponer un dispositivo de electrólisis del agua, en medio de electrolito líquido alcalino o en medio de electrolito líquido ácido, que comprende electrodos que presentan:

- 25 - una buena estabilidad química y mecánica
 - una buena conductividad eléctrica
 - una buena conductividad a los iones
 - un buen equilibrio hidrófilo /hidrófobo
 - propiedades limitadas de absorción de los gases H₂ y O₂ formados
 30 - una buena permeabilidad al agua y al gas
 - una larga duración de vida y útil
 - un gran superficie activa y
 - una capacidad de catalizar las reacciones de descomposición del agua.

35 **[0024]** Un objeto de la invención es un electrodo compuesto que asocia un material catalítico y un aglutinante, apto para ser utilizado para la electrólisis del agua en medio de electrolito líquido, y formulado por un procedimiento de formulación que comprende las etapas siguientes:

- 40 a. la disolución en un disolvente volátil o una mezcla de disolventes volátiles, de al menos un aglutinante polimérico conductor iónico y que permite, en el estado sólido, la difusión de los gases formados en el momento de la electrólisis,
 b. la adición a la solución obtenida en la etapa a) de al menos de un material electrocatalítico en forma de polvo dividido, para obtener una mezcla, y
 45 c. el depósito sobre un soporte o colector conductor metálico o de tipo metálico, dicho soporte o dicho colector está lleno o calado y estable químicamente en medio acuoso, de la mezcla obtenida en la etapa b), las etapas a) y b) pueden ser implementadas simultáneamente, sucesivamente o ser invertidas.

50 **[0025]** Así el electrodo según la invención es permeable a los gases, apto para ser utilizado en un procedimiento de electrólisis que pone en ejecución un electrolito líquido y presenta las propiedades puestas en una lista precedente, particularmente una buena estabilidad química y mecánica y una larga duración.

55 **[0026]** El aglutinante polimérico es escogido por sus capacidades para ser depositado en forma de una capa de espesor variable y por sus capacidades de conducción iónica en medio acuoso y difusión de los gases disueltos. La capa de espesor variable, ventajosamente comprende entre 1 y 500 µm, en particular del orden de 10 - 100 µm, puede ser particularmente un gel o una película.

60 **[0027]** En un modo ventajoso de realización de la invención, el electrodo es hidrófilo y presenta capacidades débiles de absorción de los gases generados H₂ y O₂. Se maximiza así el tiempo de contacto del electrocatalizador con el electrolito, lo que permite aumentar la eficacia de la transferencia de materia en la superficie activa y entonces la del proceso de producción gaseosa.

[0028] Conforme a la invención, puede ser utilizado cualquier material electrocatalítico conocido en el estado de la técnica, en forma de polvo dividido.

5 **[0029]** Por polvo dividido, se entiende un polvo constituido de partículas de tamaño micrónico, sub-micrónico o nanométrico. Según la invención, los polvos divididos o están disponibles en el comercio, o son preparados por técnicas conocidas del hombre del oficio. Pueden ser utilizados sin límite en su composición, tamaño, o su cristalinidad. La carga importante en partículas de los electrodos de la invención permite una buena percolación de las cargas electrónicas intercambiadas en los procesos redox en todo el espesor de la película.

10 **[0030]** En el sentido de la presente invención, entendemos por soporte o colector a conductor de tipo metálico cualquier material conductor que tiene las mismas propiedades de conducción que los metales, por ejemplo el grafito o ciertos polímeros conductores tales como la polianilina y el politiofeno. Este soporte puede tener cualquier forma que permite el depósito de la mezcla por un método escogido en el grupo que comprende particularmente el remojo, la impresión, la inducción, el prensado, el recubrimiento, el centrifugado (o "Spin-coating"), la filtración, el depósito al vacío, el depósito por pulverización, el vaciado, la extrusión y el laminado. Como ejemplos de técnicas de impresión, se puede citar la serigrafía y la impresión por inyección de tinta.

15 **[0031]** En el sentido de la presente invención, el término soporte y el término colector son empleados indiferentemente.

20 **[0032]** En calidad de ejemplo de soporte, podemos citar una rejilla (soporte calado), una placa o una hoja de acero inoxidable (304L o 316L por ejemplo) (soportes llenos). Así contrariamente a los electrodos conocidos realizados poniendo en ejecución este tipo de formulación y para los cuales es indispensable que el soporte conductor sea poroso (espuma, rejilla, tejido carbonado), el electrodo según la presente invención puede ser sostenido sobre un soporte lleno.

25 **[0033]** La ventaja de la mezcla según la invención es que puede ser depositada sobre el colector lleno o calado, por técnicas usuales de depósito fácilmente accesibles y permitiendo un depósito en formas de capas de espesores variables idealmente del orden de 10 - 100 μm .

30 **[0034]** Según la invención, la mezcla puede ser preparada por cualquier técnica conocida del hombre del oficio, particularmente por mezcla del aglutinante y de al menos un material electrocatalítico en forma de polvo dividido en un disolvente apropiado o mezcla de disolventes apropiados para la obtención de una mezcla a las propiedades reológicas que permiten el depósito de los materiales de electrodo compuesto en forma de una película de espesor controlado sobre un substrato conductor electrónico. La utilización del material electrocatalítico en forma de polvo dividido permite una maximización de la superficie desarrollada por los electrodos y una exaltación del resultado asociado. El hombre del oficio sabrá elegir diferentes parámetros de formulación a la luz de sus conocimientos generales y características fisicoquímicas de las dichas mezclas.

35 **[0035]** Los resultados del electrodo según la invención son mejorados con relación a los dispositivos clásicos ya que, contrariamente a los electrodos de la técnica anterior, cualquier material electrocatalítico en forma de polvo de gran superficie específico es susceptible de ser depositado en forma de una capa de espesor variable que habrá que determinar por el hombre del oficio con arreglo a los resultados que desea obtener.

[0036] Ventajosamente, aglutinante polímero(a) conductor iónico es:

45 * o conductor de grupos aniónicos, particularmente de grupo hidroxilo y se selecciona del grupo que comprenda particularmente:

- 50
- polímeros estables en medio acuoso, pudiendo ser perfluorados, parcialmente fluorados o no fluorados y presentando grupos catiónicos que permiten la conducción de los aniones hidróxidos, dichos grupos catiónicos que son tipo amonio cuaternario, guanidinio, imidazolio, fosfonio, piridinio o sulfuro,
 - el polibencimidazol no injertado,
 - el quitosano, así como
 - las mezclas de polímeros que comprenden al menos uno de los diferentes polímeros citados anteriormente, dicha mezcla que posee propiedades de conductor aniónico,

55 * o conductor de grupos catiónicos permitiendo la conducción de los protones y se selecciona del grupo que comprenda particularmente:

- 60
- polímeros estables en medio acuoso, pudiendo ser perfluorados, parcialmente fluorados o no fluorados y presentando grupos aniónicos que permiten la conducción de los protones,
 - el polibencimidazol injertado,
 - el quitosano, así como

- las mezclas de polímeros que comprenden al menos uno de los diferentes polímeros citados anteriormente, dicha mezcla que posee propiedades de conductor catiónico.

5 **[0037]** Entre los polímeros estables en medio que es acuoso y presenta grupos catiónicos que permiten la conducción de aniones, podemos citar particularmente cadenas poliméricas de tipo perfluorado por ejemplo como el politetrafluoretileno (PTFE), de tipo parcialmente fluorado, por ejemplo como el polifluoruro de vinilideno (PVDF) o de tipo no fluorado como el polietileno, que serán trasplantados con agrupamientos moleculares conductores aniónicos.

10 **[0038]** Entre los polímeros estables en medio que es acuoso y presenta grupos aniónicos que permiten la conducción de los protones, podemos considerar cualquier cadena polimérica estable en medio acuoso que contiene agrupamientos tales como $-\text{SO}_3-\text{COO}-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$, podemos particularmente citar Nafion®, polibencimidazol (PBI) sulfonado o fosfonado, el polietereceton (PEEK) sulfonado o fosfonado.

15 **[0039]** Según la presente invención, podremos utilizar cualquier mezcla que comprenderá al menos dos polímeros entre los que uno al menos es escogido en los grupos de polímeros citados anteriormente, con tal de que la mezcla final sea conductor iónico en medio acuoso; así podemos citar en calidad de ejemplo una mezcla que comprende un polímero estable en medio alcalino y presenta grupos catiónicos que permiten la conducción de los aniones hidróxidos con un polietileno no injertado por agrupamientos moleculares conductores aniónicos con tal de que esta mezcla final sea conductor aniónico en medio alcalino; también podemos citar en calidad de ejemplo una mezcla de un polímero estable en medio que es ácido o alcalino y presenta grupos aniónicos o catiónicos que permiten la conducción de los protones o hidróxidos y de polibencimidazol injertado o no.

20 **[0040]** El polibencimidazol (PBI) es utilizado en la presente invención como aglutinante. No es intrínsecamente un buen conductor iónico, pero en medio alcalino o ácido, resulta ser un excelente polielectrolito con respectivamente muy buenas propiedades de conducción aniónica o catiónica. PBI es un polímero generalmente utilizado, en forma injertada, en la fabricación de membranas conductoras protónicas para las pilas en combustible, en los montajes membrana-electrodo y en los electrolizadores tipo PEM, como una alternativa al Nafion®. En estas aplicaciones, PBI generalmente se ha funcionalizado/injertado, por ejemplo por una sulfonación, con el fin de hacerlo conductor protónico. El papel de PBI en este tipo de sistema es entonces diferente del que tiene en la fabricación de los electrodos según la presente invención donde solo sirve de aglutinante y no tiene ningún papel directo en la reacción electroquímica.

25 **[0041]** Incluso si su estabilidad a largo plazo en medio ácido concentrado es limitada, el quitosano, también utilizable como polímero conductor aniónico o catiónico, es un polisacárido que presenta propiedades de conducción iónica en medio básico que son similares a las de PBI. (G. Couture, A. Alaaeddine, F. Boschet, B. Ameduri, Progress in Polymer Science 36 (2011) 1521-1557).

30 **[0042]** Ventajosamente, el electrodo según la invención es formulado por un procedimiento que comprende además una etapa de eliminación del disolvente al mismo tiempo o después de la etapa c). La eliminación del disolvente puede ser realizada por cualquier técnica conocida del hombre del oficio particularmente por evaporación o inversión de fase.

35 **[0043]** En caso de evaporación, el disolvente es un disolvente orgánico o inorgánico cuya temperatura de evaporación es inferior a la temperatura de descomposición que del aglutinante polimérico utilizado. Podemos citar en calidad de ejemplos el dimetilsulfóxido (DMSO) o el ácido acético. El hombre del oficio es capaz de escoger el disolvente orgánico o inorgánico adaptado al polímero o a la mezcla de polímero utilizado como aglutinante y susceptible de haberse evaporado.

40 **[0044]** Según un modo preferido de realización de la invención, el electrodo es apto para ser utilizado para la electrólisis del agua en medio de electrolito líquido alcalino y el aglutinante polimérico es entonces un conductor aniónico en medio de electrolito líquido alcalino, particularmente conductor de hidróxidos.

45 **[0045]** En el sentido de la presente invención, entendemos por medio de electrolito líquido alcalino, un medio cuyo pH es superior a 7, ventajosamente superior a 10.

50 **[0046]** El aglutinante es ventajosamente conductor de hidróxidos en medio alcalino. Es estable químicamente en los baños de electrólisis y tiene la capacidad de difundir y/o de transportar los iones OH^- implicados la reacción electroquímica hasta la superficie de las partículas, los sitios de las reacciones redox de producción de los gases H_2 y O_2 . Por lo tanto, una superficie que no estará en contacto directo con el electrolito está aún implicada en la reacción de electrólisis, punto clave de la eficacia del sistema. El aglutinante escogido y la puesta a punto del electrodo no dificultan la difusión de los gases formados y limitan su absorción lo que permite así su evacuación.

[0047] Según otro modo preferido de realización de la invención, el electrodo es apto para ser utilizado para la electrólisis del agua en medio de electrolito líquido ácido y el aglutinante polimérico es un conductor catiónico en medio de electrolito líquido ácido, particularmente conductor de protones.

5 [0048] En el sentido de la presente invención, entendemos por medio ácido, un medio cuyo pH es inferior a 7, ventajosamente inferior a 2.

10 [0049] Según un modo preferido de realización de la invención, al menos un material electrocatalítico se selecciona del grupo que comprende Ni, Co, Pt, Ir, Mb, Cr, Fe, V, Mn, Ru, Pd, C, Ti, W, Si, Bi, P, Nb, Zr, Tu y Os, sus mezclas, sus aleaciones así como sus óxidos simples o complejos como por ejemplo CO_3O_4 O $\text{NI CO}_2\text{O}_4$.

15 [0050] La composición de la mezcla según la invención depende de la naturaleza química y de la longitud de la cadena del polímero que utiliza como aglutinante, del carácter de dispersión y humectante del disolvente, de la granulometría/ densidad aparente del polvo y del tipo de depósito utilizado. El hombre del oficio, a la luz de sus conocimientos generales, será capaz de definir las cantidades de cada componente de la mezcla, particularmente para obtener una mezcla cuya viscosidad está adaptada al medio de depósito escogido. La viscosidad depende particularmente del ratio polímero/disolvente y de la naturaleza de las partículas de material catalítico. El hombre del oficio, a partir de sus conocimientos, sabrá determinar las condiciones más apropiadas de la puesta en marcha de la mezcla que hay que depositar. La densidad de partículas de material catalítico debe ser suficiente para alcanzar su umbral de percolación eléctrico.

20 [0051] Según un modo preferido de realización de la invención, la relación másica aglutinando polímero/polvo dividida en la mezcla está comprendida entre 10/90 y 90/10, ventajosamente comprendida entre 10/90 y 40/60.

25 [0052] En calidad de ejemplo, la cantidad de mezcla polímero - polvo en la mezcla que hay que depositar es entre el 0,5 y el 40 % en masa con relación a la masa total de la mezcla, ventajosamente comprendida entre el 2 y el 20 % en masa, y preferentemente igual al 5 % en masa.

30 [0053] Según un modo preferido de realización del procedimiento según la invención, el polvo dividido se presenta en forma de partículas de diámetro medio comprendido entre 1 μm y 5 μm (polvo micrométrico), o de partículas de diámetro medio comprendido entre 10 nm y 1 μm (polvo submicrométrico) o de partículas de diámetro medio comprendido entre 1 nm y 10 nm (polvo nanométrico).

35 [0054] Otro objeto de la invención es un procedimiento de formulación de un electrodo que permite la difusión de los gases, adecuada para ser utilizada para la electrólisis del agua en un medio de electrolito líquido que comprende las etapas siguientes:

- 40 a. la disolución en un disolvente volátil o una mezcla de disolventes volátiles, de al menos un aglutinante polimérico conductor iónico y que permite, en el estado sólido, la difusión de los gases formados en el momento de la electrólisis,
- b. la adición a la solución obtenida en la etapa a) al menos de un material electrocatalítico en forma de polvo dividido, para obtener una mezcla y
- 45 c. el depósito, sobre un soporte o colector conductor metálico o de tipo metálico, dicho soporte o dicho colector es estable químicamente en medio acuoso, de la mezcla obtenida en la etapa b)

las etapas a) y b) pueden ser implementadas simultáneamente, sucesivamente o ser invertidas.

50 [0055] Ventajosamente, el procedimiento según la invención puede comprender además una etapa de eliminación del disolvente al mismo tiempo o después de la etapa c).

[0056] Otro objeto de la invención es un dispositivo de electrólisis del agua para la producción de una mezcla gaseosa de hidrógeno y de oxígeno y/o la producción de solo hidrógeno y/o la producción de solo oxígeno, en medio de electrolito líquido, comprendiendo un ánodo, un cátodo y un electrolito, dicho dispositivo está caracterizado por que al menos un ánodo y un cátodo es un electrodo formulado según la invención.

55 [0057] La presente invención tiene todavía por objeto un procedimiento de producción de una mezcla hidrógeno/oxígeno o de solo hidrógeno o la producción de solo oxígeno por electrólisis del agua o en medio de electrolito líquido alcalino, o en medio de electrolito líquido ácido, poniendo en ejecución un dispositivo de electrólisis según la presente invención.

60 [0058] Este dispositivo puede ser montado en serie o en paralelo.

[0059] La invención está ilustrada por los ejemplos 1 a 7 y las siguientes figuras 1 a 7:

- La figura 1 representa las curvas de polarización catódica medidas según el ejemplo 2 para electrodos compuestos según la invención preparados conforme al ejemplo 1 a partir de una mezcla de Ni micrométrico y de PBI (90/10) y que presentan diferentes tasas de carga de Ni, en comparación con los de electrodos a base de Ni electrodepositado, de espuma de Ni o están formados por una rejilla de acero inoxidable.
- La figura 2 representa las curvas de polarización catódica para electrodos compuestos según la invención que presenta una tasa de carga de Ni nanométrica de 5 mg/cm², medidas conforme al ejemplo 3.
- La figura 3 representa la curva de la intensidad eléctrica de un dispositivo de electrólisis según la invención (tasa de carga de Ni 40 mg/cm² - mezcla Ni/PBI (90/10) con arreglo al tiempo en comparación con un dispositivo que comprende una rejilla simple de acero inoxidable como electrodo, medida conforme al ejemplo 4.
- La figura 4 representa la curva de polarización catódica para un electrodo a base de cobalto y de PBI (tasa de carga en Co 6 mg/cm² - Co 90/10) medida conforme al ejemplo 5.
- La figura 5 representa la curva de polarización anódica para un electrodo a base de cobaltita Co₃O₄ y de PBI (tasa de carga en Co₃O₄ 2 mg/cm² - Co₃O₄/PBI 90/10) medido conforme al ejemplo 5.
- La figura 6 representa la curva de polarización catódica para un electrodo compuesto a base de quitosano - Ni (mezcla Ni/quitosano 90/10 - tasa de carga de carga en Ni 6,4 mg/cm²) medida conforme al ejemplo 6.
- La figura 7 representa la curva de polarización catódica para un electrodo compuesto a base de Pt y de PBI (tasa de carga en Pt 5 mg/cm² - mezcla a Pt/PBI (90/10)), medida conforme al ejemplo 7.

20 Ejemplo 1 - Preparación de los electrodos

1.1. Material

25 **[0060]** Los electrodos son producidos a base de polvos micrométricos comerciales Ni (5 μm, pureza del 99,7 %, Aldrich), Co (> 99,8 %, Fluka), Co₃O₄ (> 71 % Co, Fluka) y de polvos sub-micrométricos y nanométricos sintetizados en el laboratorio.

1.2. - Preparación del soporte

30 **[0061]** Una rejilla de acero inoxidable 316L (Gantois ref. N° 42.73 FR 0.25) es cortada y replegada sobre sí misma en su longitud, para obtener la dimensión final del electrodo.

1.3. Preparación del electrodo por moldeado de la película

35 1.3.1. Preparación de la película

[0062] Se disuelve una mezcla que comprende el 90 % en masa de un polvo catalítico y el 10 % en masa de aglutinante polimérico (PBI) a razón del 5 % en masa en el dimetilsulfóxido (DMSO).

40 **[0063]** Se realiza un molde con la ayuda de una película pegatina de Teflon® depositado sobre una placa de vidrio previamente limpiada. Se deposita un volumen de la mezcla polvo catalítico - PBI en el molde. Se adapta el volumen de la mezcla registrada a la cantidad final de polvo catalítico deseado en el electrodo (densidad de superficie expresada en g de polvo por m² de electrodo).

45 Se seca el conjunto polvo catalítico - PBI en el horno durante una duración determinada que varía con arreglo al volumen registrado, y a una temperatura específica para cada tipo de mezclas.

1.3.2. Montaje soporte - película

50 **[0064]** Se corta la película al tamaño final de electrodo deseado. Para fijar el sistema, se sumerge la película en el agua ultrapura. Se despega luego la película de la placa de vidrio y luego se coloca entre ambos planos de la rejilla previamente conformada. El conjunto en bruto realizado de esta manera se presiona a 5 toneladas/cm² durante aproximadamente 2 minutos. El conjunto se seca en el horno con el fin de quitar la humedad residual. El conjunto compuesto realizado de esta manera constituye un electrodo lleno listo para funcionar.

55 1.4. Preparación del electrodo mediante remojo

60 **[0065]** Se sumerge la rejilla de acero inoxidable directamente en una mezcla del 90-10 % Co₃O₄-PBI Celanese® al 5 % en masa en DMSO, preparado como se ha indicado en el ejemplo 1.1, luego en el agua pura con la ayuda de una pinza. La mezcla se seca se seca a 150 °C. Se repiten las operaciones hasta obtener una cobertura integral del soporte.

Ejemplo 2 - Caracterización de los electrodos a base de polvos micrométricos de níquel y PBI

5 **[0066]** Las actividades catalíticas de los electrodos según la invención son determinadas a partir de las curvas de polarización. Las medidas han sido realizadas en una celda estándar con tres electrodos (electrodo de referencia Ag/AgCl/NaCl 3 M, contra-electrodo de platino, y electrodo de trabajo correspondiente al electrodo que hay que caracterizar). El conjunto de las caracterizaciones ha sido realizado a temperatura ambiente en una solución de hidróxido de potasio 1 mol/l.

10 **[0067]** Se usa un polvo comercial de níquel que presenta un diámetro medio de partículas de 5 µm y PBI. Los electrodos compuestos a base de polvo de níquel, son preparados por moldeado y tienen una tasa de carga de polvo de Ni de 5, 10 y 40 mg/cm² de electrodo.

15 **[0068]** Las curvas obtenidas de polarización son representadas en la figura 1. Han sido registradas a una velocidad de variación lineal en potencial de 1 mV/s. Las curvas presentadas han sido corregidas de la caída óhmica. Estos diferentes electrodos han sido comparados con un electrodo de de acero inoxidable (soporte simple), un electrodo en espuma de níquel de alta pureza (Goodfellow NI003852/1), y un electrodo de níquel electrodepositado (Kitachrome 25 µm sobre acero dulce). Las curvas presentadas de polarización permiten medir las sobretensiones correspondientes de producción de H₂ con arreglo a la naturaleza del electrodo: cuanto más débil es la sobretensión (en valor absoluto) más eficaz es el sistema.

20 **[0069]** La sobretensión catódica es considerablemente reducida con los electrodos compuestos a base de níquel según la invención con relación a otros electrodos. Así, para una densidad de corriente de 100 mA/cm², las sobretensiones obtenidas respectivamente para el de acero inoxidable, el níquel electrodepositado (Kitachrome 25 µm sobre acero dulce), la espuma de níquel, los electrodos compuestos según la invención con 5 mg/cm² de Ni, con 10 mg/cm² de Ni y con 40 mg/cm² de Ni se dan en el cuadro 1.

25 Cuadro 1: Medidas de sobretensiones deducidas de las curvas de polarización de la figura 1 para una densidad de corriente de 100 mi/por cm²

Composición del electrodo	Sobretensión (mV)
Rejilla de acero inoxidable	475
Ni electrodepositado (Kitachrome 25 µm sobre acero dulce)	488
Espuma de Ni	475
Ni 5 mg/cm ²	450
Ni 10 mg/cm ²	332
Ni 40 mg/cm ²	302

30 **[0070]** Así estos resultados muestran que los electrodos según la invención son mucho más eficaces que los electrodos de referencia correspondientes al estado de la técnica.

Ejemplo 3. Electrodos a base de partículas nanométricas de níquel y de PBI

35 **[0071]** Se han producido electrodos compuestos con polvos de níquel de tamaños nanométricos sintetizados en el laboratorio y PBI conforme al ejemplo 1. La tasa de carga en Ni de los electrodos es de 5 mg/cm².

[0072] Las curvas de polarización para los diferentes tipos de electrodos son dadas en la figura 2.

40 **[0073]** Con una estructuración nanométrica del níquel y guardando el proceso de elaboración de los electrodos idéntico al utilizado para los polvos micrométricos, mejores resultados que los obtenidos para los polvos micrométricos pueden ser observados para ciertas composiciones. Aquí para 100 mA/cm² de electrodo se registran sobretensiones inferiores, por ejemplo igual a-352 mV para un electrodo a base de polvo de níquel nanoestructurado con un tamaño medio de partículas de 52 nm, igual a - 321 mV para un electrodo a base de polvo de níquel nanoestructurado con un tamaño medio de partículas de 22 nm, igual a 286 mV para un electrodo a base de polvo de níquel nanoestructurado con un tamaño medio de partículas de 7 nm.

[0074] Así estos resultados muestran que los electrodos según la invención, gracias al aumento de superficie debido a la utilización de polvo (s) dividido (s) son mucho más eficaces que los electrodos de referencia correspondientes al estado de la técnica.

5 **Ejemplo 4. Estudio de durabilidad de un electrodo a base de níquel a 40 mg/cm² (Ni/PBI 90/10)**

10 [0075] Se ha realizado un estudio de durabilidad de un electrodo compuesto a base de Ni 40 mg/cm² y de PBI en las mismas condiciones experimentales que las curvas de polarización del ejemplo 2. El electrodo ha sido preparado por moldeado, como se describe en el ejemplo 1. El electrodo de trabajo ha sido mantenido a un potencial de -1,7 V/AG/AGCL/NaCl 3 M (a saber, una sobretensión fuerte de -700 mV) y ha sido medida una evolución de la corriente con arreglo al tiempo por amperometría. Para comparación, la rejilla simple de acero inoxidable ha sido sometida a un ensayo en las mismas condiciones.

15 [0076] Los resultados se muestran en la figura 3.

[0077] Después de 24 horas de funcionamiento continuado en condiciones de régimen forzado, no han sido observadas ninguna pérdida de materia ni alguna pérdida de actividad por los electrodos según la invención.

20 **Ejemplo 5. Electrodo compuesto a base de partículas de cobalto/cobaltita de cobalto y de PBI**

25 [0078] Electrodo compuesto han sido realizados por moldeado con polvos comerciales de cobalto (pureza >del 99,8 %, Fluka) y de cobaltita de cobalto Co₃O₄ (pureza > del 71 %, Fluka) según el ejemplo 1. El electrodo compuesto a base de cobalto es utilizado como material de cátodo, y el electrodo a base de Co₃O₄ es utilizado como material de ánodo con contenidos máxicos de 2 a 6 mg/cm² de electrodo.

[0079] Las curvas de polarización catódica y anódica han sido registradas en las mismas condiciones que según el ejemplo 2 (50 mV/s). Para comparación, la rejilla simple de de acero inoxidable ha sido sometida a un ensayo en las mismas condiciones.

30 [0080] Las curvas presentadas en las figuras 4 y 5 no han sido corregidas de la caída óhmica.

[0081] Observamos para cada uno de los electrodos compuestos una bajada considerable de la sobretensión en comparación con el electrodo de de acero inoxidable lo que se traduce pues en una mejor actividad electrocatalítica (más gases para menos poder eléctrico).

35 **Ejemplo 6. Electrodo compuesto a base de polvo de níquel micrométrico y quitosano**

40 [0082] Se ha utilizado un polvo de níquel micrométrico comercial (5µm). Las proporciones Ni - quitosano en la mezcla son de 90-10 % en masa.

45 [0083] Se disuelve el quitosano en forma de polvo en ácido acético glacial. Se añade un volumen de DMSO igual al volumen de ácido acético. Se obtiene un gel con una concentración de quitosano del 0,5 % en masa. Se mezcla el gel con la cantidad necesaria de polvo de níquel para tener una mezcla Ni/quitosano (90/10). Una vez homogeneizada la mezcla, se deposita sobre una rejilla de acero inoxidable, se seca y luego se comprime a 2 toneladas/cm² durante 2 minutos.

50 [0084] La figura 6 presenta la curva de polarización obtenida para este tipo de electrodo Ni/quitosano, así como la curva de polarización obtenida para un electrodo Ni/PBI tal y como se describe en el ejemplo 2. Los resultados obtenidos con el quitosano son completamente comparables con los obtenidos con PBI.

Ejemplo 7. Electrodo compuesto a base de polvo de Platino nanométrico y de PBI en medio ácido

55 [0085] Se ha producido un electrodo compuesto con un polvo de platino sintetizado en el laboratorio y cuyas partículas son de tamaño nanométrico (~5 nm) y de PBI conforme al ejemplo 1. La tasa de carga de electrodo en Pt es de 5 mg/cm².

60 [0086] La curva de polarización ha sido realizada en una celda estándar de tres electrodos (electrodo de referencia a Ag/AgCl/NaCl 3 M, contra - electrodo de platino, y electrodo de trabajo correspondiente al electrodo compuesto a base de Pt), a temperatura ambiente, en un electrolito H₂SO₄ 0,5 mol/l. La medida ha sido hecha con una velocidad de variación de potencial de 1 mV/s, y la curva es corregida de la caída óhmica.

[0087] La figura 7 presenta la curva de polarización obtenida para un electrodo compuesto Pt/PBI obtenido en medio ácido. La disminución de sobretensión es considerable: para una densidad de corriente de 100 mA/cm² de electrodo se registra una sobretensión de -164 mV.

5 **[0088]** El método de fabricación de los electrodos conforme a la invención permite producir electrodos para la electrólisis del agua en medio de electrolito líquido a partir de una gran variedad de electrocatalizadores en forma de polvo micrométrico, sub-micrométrico o nanométrico.

10 **[0089]** Los electrodos preparados por esta técnica cumplen toda una serie de criterios específicos del pliego de condiciones en los electrodos para la electrólisis en medio alcalino o ácido:

- una gran superficie activa,
 - una buena dirección mecánica,
 - una buena estabilidad de las propiedades catalíticas
- 15 - sobretensiones débiles
- una buena durabilidad.

20 **[0090]** Este método de preparación de los electrodos es simple y representa un progreso importante en el campo de la electrólisis del agua.

[0091] Por otra parte, los procedimientos electroquímicos que utilizan electrodos producidos según la invención, para la electrólisis del agua, exigen sobretensiones más débiles de activación, lo que se traduce en disminuciones importantes de poder eléctrico.

25 **[0092]** El hidrógeno y el oxígeno obtenidos según el procedimiento de la invención así como su mezcla pueden ser utilizados en todas las aplicaciones conocidas por el experto en la técnica. El hidrógeno en particular puede ser utilizado como un vehículo energético.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Electrodo apto para ser utilizado para la electrólisis del agua en medio de electrolito líquido, **caracterizado por que** está formulado por un procedimiento de formulación que comprende las etapas siguientes:
- 10 a. la disolución en un disolvente volátil o una mezcla de disolventes volátiles, de al menos un aglutinante polimérico conductor iónico y que permite, en el estado sólido, la difusión de los gases formados en el momento de la electrólisis,
- 15 b. la adición a la solución obtenida a la etapa a) al menos de un material electrocatalítico en forma de polvo dividido, para obtener una mezcla, y
- c. el depósito sobre un soporte o colector conductor metálico o de tipo metálico, dicho soporte o dicho colector que es calado y estable químicamente en medio acuoso, de la mezcla obtenida en la etapa b), las etapas a) y b) pudiendo ser implementadas simultáneamente, sucesivamente o ser invertidas.
- 20 **2.** Electrodo según la reivindicación 1, **caracterizada por que** el procedimiento comprende además una etapa de eliminación del disolvente al mismo tiempo o después de la etapa c).
- 3.** Electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** es apto para ser utilizado para la electrólisis del agua en medio de electrolito líquido alcalino y **por que** el aglutinante polimérico es un conductor aniónico en medio de electrolito líquido alcalino, particularmente conductor de hidróxidos.
- 25 **4.** Electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** es apto para ser utilizado para la electrólisis del agua en medio de electrolito líquido ácido y **por que** el aglutinante polimérico es un conductor catiónico en medio de electrolito líquido ácido, particularmente conductor de protones.
- 30 **5.** Electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** al menos un material electrocatalítico se selecciona del grupo que comprende Ni, Co, Pt, Ir, Mb, Cr, Fe, V, Mn, Ru, Pd, C, Ti, W, Si, Bi, P, Nb, Zr, Tu y Os, sus mezclas, sus aleaciones así como sus óxidos simples o complejos.
- 35 **6.** Electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la relación másica el aglutinante polimérico/polvo dividido está comprendido entre 10/90 y 90/10, ventajosamente comprendido entre 10/90 y 40/60.
- 40 **7.** Electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** el polvo dividido es en forma de partículas de diámetro medio comprendido entre 1 μm y 5 μm , o de partículas de diámetro medio comprendido entre 10 nm y 1 mm o de partículas de diámetro medio comprendido entre 1 y 10 nm.
- 45 **8.** Procedimiento de formulación de un electrodo para la electrólisis del agua en medio electrolitolíquido según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprenden las etapas siguientes:
- a. la disolución en un disolvente volátil o una mezcla de disolventes volátiles, de al menos un aglutinante polimérico conductor iónico y que permite, en el estado sólido, la difusión de los gases formados en el momento de la electrólisis,
- 50 b. la adición a la solución obtenida en la etapa a) al menos de un material electrocatalítico en forma de polvo dividido, para obtener una mezcla y
- c. el depósito sobre un soporte o colector conductor metálico o de tipo metálico, dicho soporte o dicho colector que es calado y estable químicamente en medio acuoso, de la mezcla obtenido en la etapa b), las etapas a) y b) pudiendo ser implementadas simultáneamente, sucesivamente o ser invertidas.
- 55 **9.** Procedimiento según la reivindicación 8, que comprende además una etapa de eliminación del disolvente al mismo tiempo o después de la etapa c).
- 10.** Dispositivo de electrólisis del agua en medio de electrolito líquido para la producción de una mezcla gaseosa de hidrógeno y de oxígeno y/o la producción de solo hidrógeno y/o la producción de solo oxígeno, comprendiendo un ánodo, un cátodo y un electrolito, dicho dispositivo está caracterizado por que al menos un ánodo y un cátodo es un electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 60 **11.** Procedimiento de producción de una mezcla hidrógeno/oxígeno o de solo hidrógeno y/o la producción de solo oxígeno por electrólisis del agua en medio de electrolito líquido **caracterizado por que** pone en ejecución un dispositivo de electrólisis según la reivindicación 10.

12. Utilización de un electrodo formulado por un procedimiento de formulación que comprende las etapas según la reivindicación 1 para la producción de una mezcla hidrógeno/oxígeno o de solo hidrógeno y/o la producción de solo oxígeno por electrólisis del agua en un medio de electrolito líquido.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Figura 1

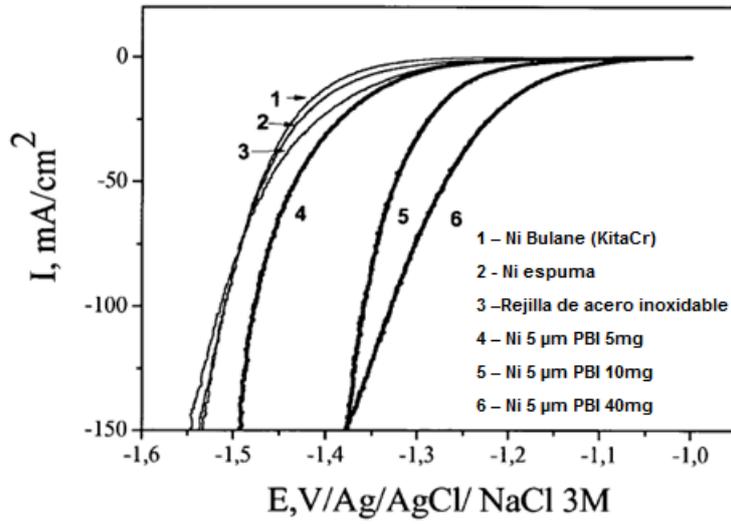


Figura 2

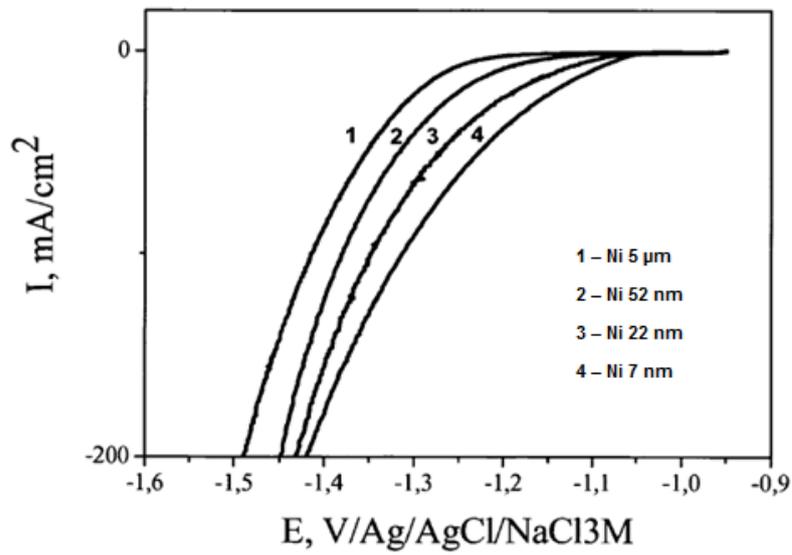


Figura 3

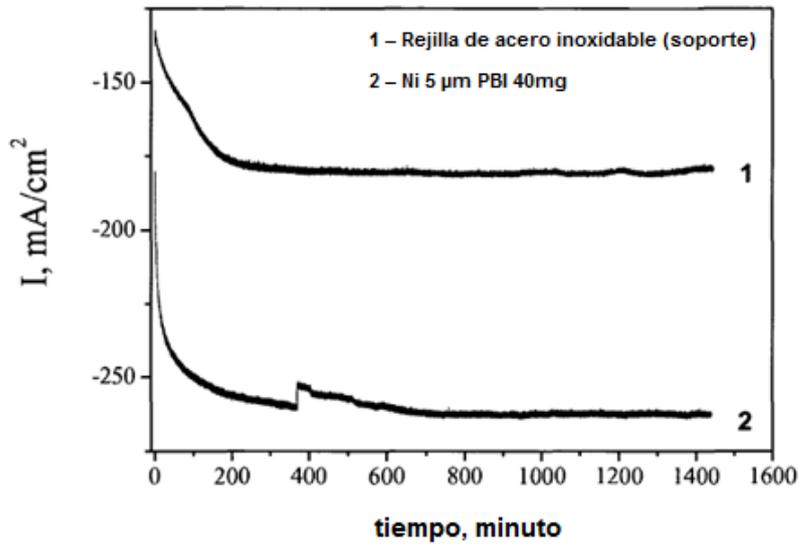


Figura 4

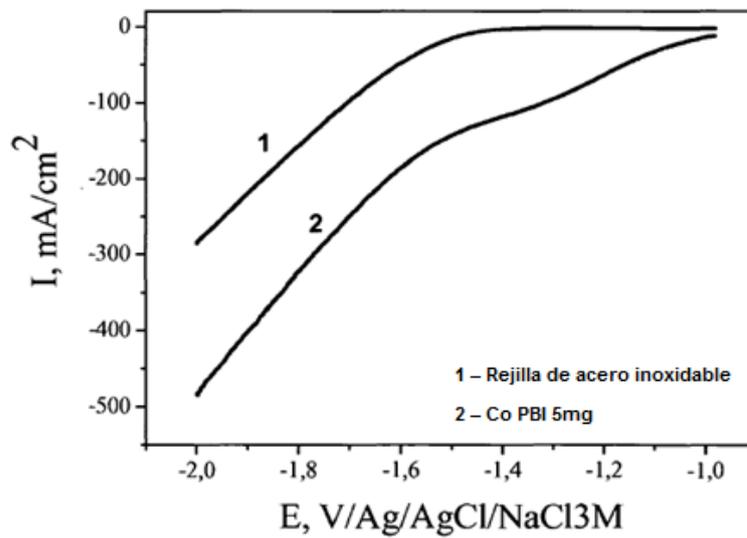


Figura 5

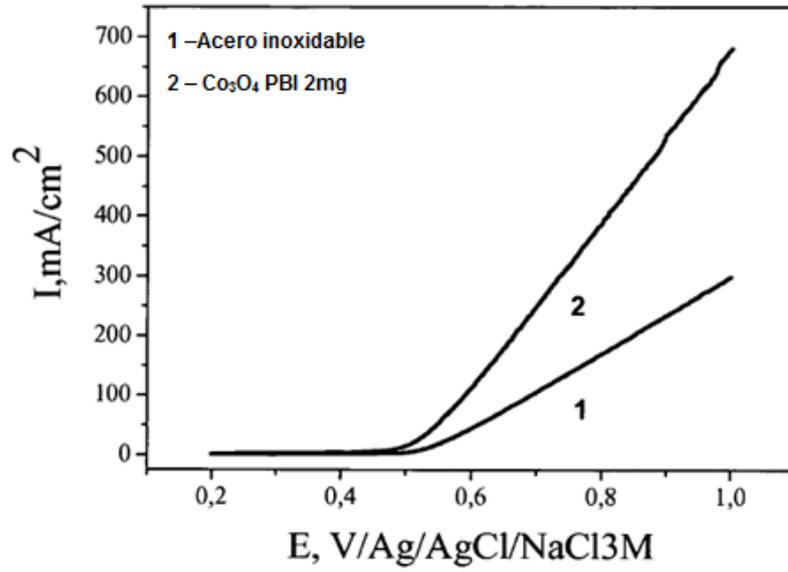


Figura 6

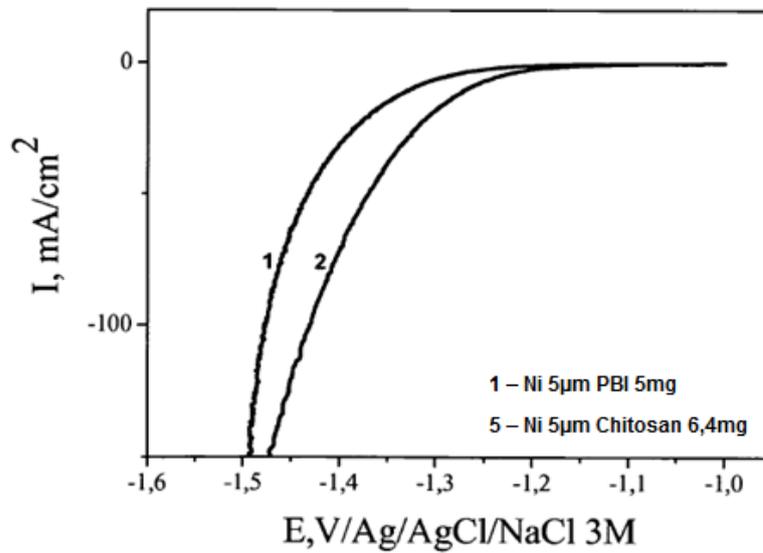


Figura 7

