

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 931**

51 Int. Cl.:

**C25B 11/06** (2006.01)

**B01J 23/78** (2006.01)

**C25B 1/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.10.2014 PCT/JP2014/078777**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.05.2015 WO15064644**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2014 E 14858854 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018 EP 3064614**

54 Título: **Ánodo para electrólisis de agua alcalina**

30 Prioridad:

**29.10.2013 JP 2013224771**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.07.2018**

73 Titular/es:

**NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION  
YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY (50.0%)  
79-1, Tokiwadai Hodogaya-ku Yokohama-shi  
Kanagawa 240-8501, JP y  
DE NORA PERMELEC LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ICHIKAWA, HIROKI;  
MITSUSHIMA SHIGENORI;  
NAGASHIMA IKUO;  
SUNADA YOSHIO;  
KATO AKIHIRO;  
YIN LIANG;  
MANABE AKIYOSHI y  
NISHIKI YOSHINORI**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 675 931 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

Ánodo para electrólisis de agua alcalina

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un ánodo que se usa en electrólisis de agua alcalina, y en particular a un ánodo de desprendimiento de oxígeno para electrólisis de agua alcalina que usa energía eléctrica con grandes fluctuaciones de energía.

10

**Antecedentes en la técnica**

El hidrógeno es una fuente de energía secundaria que es adecuada para almacenamiento y transporte y tiene una baja carga medioambiental. Por lo tanto, la atención se centra en un sistema de energía de hidrógeno que usa hidrógeno como portador de energía. En la actualidad, el hidrógeno se produce principalmente, por ejemplo, mediante reforma con vapor de combustibles fósiles, pero la importancia de la electrólisis de agua alcalina que usa energía renovable como fuente de energía ha aumentado desde el punto de vista del calentamiento global y el agotamiento de los combustibles fósiles.

15

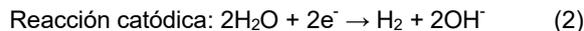
20

La electrólisis del agua se divide en líneas generales en electrólisis de agua alcalina en la que se usa como electrolito una solución alcalina acuosa de alta concentración y electrólisis de agua de polímero sólido en la que se usa como electrolito un electrolito de polímero sólido (SPE). En el caso en que se lleve a cabo la producción de hidrógeno a gran escala mediante electrólisis de agua, se dice que es más adecuada la electrólisis de agua alcalina que usa un material barato tal como un metal ligero, por ejemplo, níquel, que la electrólisis de agua de polímero sólido que usa un electrodo de diamante o similar. Las reacciones de electrodo en los dos electrodos son las que siguen a continuación.

25



30



A medida que aumenta la temperatura, una solución alcalina acuosa de alta concentración no solo tiene mayor conductividad, sino también mayor corrosividad. Por lo tanto, el límite superior de la temperatura de trabajo es aproximadamente de 80 °C a 90 °C. Como resultado del desarrollo de materiales para celdas electrolíticas y tuberías que puedan soportar una solución alcalina acuosa a alta temperatura y alta concentración, el desarrollo de diafragmas de baja resistencia, y el desarrollo de electrodos que presentan un aumento de área superficial y provistos con un catalizador, el rendimiento de la electrólisis ha aumentado a aproximadamente 1,7 a 1,9 V (eficacia: de un 78 a un 87 %) a una densidad de corriente de 0,3 a 0,4 Acm<sup>-2</sup>.

35

40

Se ha informado que un ánodo de desprendimiento de oxígeno para electrólisis de agua alcalina está compuesto por un material basado en níquel que es estable en una solución alcalina acuosa de alta concentración, y un electrodo basado en Ni tiene una vida útil de más de varias decenas de años en electrólisis de agua alcalina que usa una fuente de energía estable (NPL 1 y NPL 2). Sin embargo, en la electrólisis de agua alcalina que usa energía renovable como fuente de energía, se han producido problemas tales como degradación del rendimiento del ánodo de Ni causada por las condiciones rigurosas tales como paradas de operación repentinas y variaciones de carga (NPL 3). La razón de esto puede ser la que sigue a continuación. Se conoce termodinámicamente que el níquel es estable en la forma de hidróxido de níquel de valencia 2 en una solución alcalina acuosa, y la reacción de oxidación del níquel transcurre cerca del potencial de reacción de desprendimiento de oxígeno. Se supone que se produce la siguiente reacción de producción de óxido de níquel.

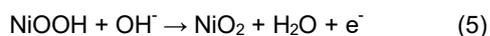
45

50



A medida que aumenta el potencial, el níquel se oxida a níquel trivalente y níquel tetravalente. Las ecuaciones son las siguientes.

55



60

Dado que la reacción de producción de óxido de níquel y la reacción de reducción de óxido de níquel transcurren sobre la superficie del metal, se facilita el desprendimiento del catalizador del electrodo formado sobre la superficie. Cuando el suministro de energía eléctrica para llevar a cabo la electrólisis se detiene, la electrólisis se detiene. El ánodo de níquel se mantiene a un potencial de electrodo menor que el potencial de desprendimiento de oxígeno (1,23 V frente a RHE (*Reversible Hydrogen Electrode*, electrodo reversible de hidrógeno)) y mayor que el potencial de desprendimiento de hidrógeno (0,00 V frente a RHE) de un cátodo de desprendimiento de hidrógeno que sirve como contraelectrodo. Por consiguiente, se genera una fuerza electromotriz en una celda debido a las especies

65

químicas. El ánodo se mantiene a un potencial bajo a través del proceso de la reacción de la celda. En otras palabras, se facilita la reacción de reducción del óxido de acuerdo con las ecuaciones (3), (4), y (5). En tal reacción de celda, cuando se fabrica una celda de gran tamaño, se produce la fuga de corriente eléctrica a través de un tubo compartido. De ese modo, una cuestión que siempre se debería considerar es una técnica para prevenir la fuga de corriente eléctrica. Una de las técnicas es alimentar de forma continua una corriente eléctrica muy pequeña cuando la electrólisis se detiene. Sin embargo, esto requiere un control especial de la energía. Además, dado que siempre se generan oxígeno e hidrógeno, se necesita mucho esfuerzo para el mantenimiento. Para evitar deliberadamente el estado de corriente inversa, se retira la solución inmediatamente después de la parada, mediante lo cual se puede prevenir tal reacción de celda. Sin embargo, este no es un proceso apropiado en un caso en que se supone que la electrólisis se lleva a cabo usando la energía eléctrica con grandes fluctuaciones de energía que se genera mediante el uso de energía renovable.

En las baterías de níquel, tales óxido e hidróxido se usan como un material activo. Por otra parte, en la electrólisis de agua alcalina, se suprime preferentemente tal actividad de un material de níquel.

Por ejemplo, se ha usado al menos un componente seleccionado entre metales del grupo del platino, óxidos metálicos del grupo del platino, óxidos metálicos de válvula, óxidos del grupo del hierro, y óxidos metálicos del grupo de los lantánidos como capa catalítica para ánodos de desprendimiento de oxígeno usados en electrólisis de agua alcalina. Otros ejemplos conocidos de catalizadores de ánodo incluyen aleaciones basadas en níquel tales como Ni-Co y Ni-Fe; níquel cuya área superficial se ha aumentado; materiales cerámicos, por ejemplo, óxidos conductores con estructura de espinela tales como  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  y óxidos conductores con estructura de perovskita tales como  $\text{LaCoO}_3$  y  $\text{LaNiO}_3$ ; óxidos de metales preciosos; y óxidos compuestos por metales del grupo de los lantánidos y metales preciosos (NPL 4).

En lo que respecta al ánodo de desprendimiento de oxígeno usado en electrólisis de agua alcalina, el propio níquel tiene una baja sobretensión de oxígeno y, en particular, se usa un electrodo metalizado con níquel que contiene azufre como ánodo para electrólisis de agua.

Se conoce un ánodo producido por formación de una capa de óxido de níquel que contiene litio sobre una superficie de un sustrato de níquel con antelación como ánodo de desprendimiento de oxígeno usado para electrólisis de agua alcalina que usa una solución alcalina acuosa de alta concentración (PLT 1 y PLT 2). Se ha divulgado un ánodo similar producido por formación de una capa de óxido de níquel que contiene litio como electrodo de níquel usado no para electrólisis de agua alcalina sino para celdas primarias alcalinas, que se utilizan como celdas de combustible de hidrógeno-oxígeno que usan una solución alcalina acuosa como electrolito (PLT 3).

Sin embargo, la proporción de litio con respecto níquel y el método de producción del mismo no se divulgan en las PLT 1-3. Tampoco se divulga la estabilidad con la aplicación de energía eléctrica con grandes fluctuaciones de energía.

Se divulga que, en la electrólisis de solución salina saturada, se forma una capa intermedia compuesta principalmente por óxido de níquel entre un sustrato de níquel y un catalizador catódico hecho de un metal precioso o un óxido de un metal precioso para prevenir la degradación del sustrato de níquel de un cátodo de desprendimiento de hidrógeno en una solución alcalina acuosa debido a una reacción de oxidación en condiciones de corriente inversa (PLT 4 y PLT 5). En PLT 4 y PLT 5, se forma una capa intermedia compuesta principalmente por óxido de níquel, y de ese modo el sustrato se somete a combustión a una temperatura relativamente baja de 350 °C a 550 °C. Tal capa intermedia se usa para estabilizar una capa catalítica, y no se puede usar como capa catalítica de un electrodo. Además, no se pueden imaginar de ningún modo los efectos que se proporcionan por la capa catalítica de un electrodo en un ánodo de desprendimiento de oxígeno usado para electrólisis de agua alcalina que usa una solución alcalina acuosa de alta concentración, en particular, con la aplicación de energía eléctrica con grandes fluctuaciones de energía.

## Lista de citas

### Bibliografía de patente

- {PTL 1}  
Documento de Patente Británica n.º 864457
- {PTL 2}  
Documento de Patente de Estados Unidos n.º 2928783
- {PTL 3}  
Documento de Patente de Estados Unidos n.º 2716670
- {PTL 4}  
Documento de Publicación de Solicitud de Patente Sin Examinar n.º 2000-239882 (Patente Japonesa n.º 412191)
- {PTL 5}  
Documento de Publicación de Solicitud de Patente Sin Examinar n.º 2008-57968 (Patente Japonesa n.º

4927006)

**Bibliografía de no patente**

- 5 {NPL 1}  
P. W. T. Lu, S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc., vol. 125, p. 1416 (1978)  
{NPL 2}  
C. T. Bowen, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 9, p. 59 (1984)  
{NPL 3}
- 10 S. Mitsushima, K. Matsuzawa, Hydrogen Energy System, vol. 36, p. 11 (2011)  
{NPL 4}  
J. P. Singh, N. K. Singh, R. N. Singh, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 24, p. 433 (1999)

**Sumario de la invención**

15

**Problema técnico**

20 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un ánodo para la electrólisis de agua alcalina que supere los problemas mencionados anteriormente, pueda generar hidrógeno a través de electrólisis de agua que usa energía eléctrica con grandes fluctuaciones de energía que se genera mediante el uso de energía renovable, y tenga una alta durabilidad frente a las fluctuaciones de energía.

**Solución al problema**

25 Un primer aspecto de la presente invención proporciona un ánodo para electrólisis de agua alcalina que incluye un sustrato conductor que tiene al menos una superficie hecha de níquel o una aleación basada en níquel y una capa catalítica formada sobre la superficie del sustrato conductor y hecha de óxido de níquel que contiene litio, donde la proporción molar (Li/Ni) de litio y níquel del óxido de níquel que contiene litio en la capa catalítica está en el intervalo de 0,005 a 0,15.

30

Un segundo aspecto de la presente invención proporciona el ánodo para electrólisis de agua alcalina usado para llevar a cabo una electrólisis de agua alcalina que usa energía eléctrica con grandes fluctuaciones de energía que se genera mediante energía eólica, energía solar, o similar.

35 Un tercer aspecto de la presente invención proporciona un método para producir un ánodo para electrólisis de agua alcalina, incluyendo el método aplicar una solución que contiene iones de litio sobre una superficie de un sustrato conductor que tiene al menos una superficie hecha de níquel o una aleación basada en níquel y tratar térmicamente el sustrato conductor en una atmósfera que contiene oxígeno a una temperatura de 900 °C a 1000 °C para formar una capa catalítica hecha de óxido de níquel que contiene litio, donde la proporción molar (Li/Ni) de litio y níquel está en el intervalo de 0,005 a 0,15.

40

Un cuarto aspecto de la presente invención proporciona el método para producir un ánodo para electrólisis de agua alcalina en el que el tratamiento térmico se puede llevar a cabo de 5 a 60 minutos.

45 Un quinto aspecto de la presente invención proporciona el método para producir un ánodo para electrólisis de agua alcalina en el que pueden estar contenidos iones de níquel en la solución que contiene iones de litio.

50 En la presente invención, como resultado de estudios exhaustivos de las condiciones para la formación de una capa catalítica hecha de óxido de níquel que contiene litio sobre una superficie de un sustrato conductor que tiene al menos una superficie hecha de níquel o una aleación basada en níquel, se ha descubierto que, solo en el caso en que la proporción molar (Li/Ni) de litio y níquel está en el intervalo particular de 0,005 a 0,15, que indica un bajo contenido de litio en el óxido de níquel, la capa catalítica puede proporcionar un rendimiento de electrodo duradero como capa catalítica de un ánodo para electrólisis de agua alcalina. Además, en la presente invención, se ha descubierto que, para formar una capa catalítica hecha de óxido de níquel que contiene litio mediante un método de tratamiento térmico de un modo tal que la proporción molar (Li/Ni) de litio y níquel esté en el intervalo de 0,005 a 0,15, el sustrato conductor necesita tratarse térmicamente en una atmósfera que contiene oxígeno en un intervalo de alta temperatura limitado de 900 °C a 1000 °C.

55

**Efectos ventajosos de la invención**

60

65 De acuerdo con la presente invención, se puede obtener un ánodo para electrólisis de agua alcalina que incluye una capa catalítica de óxido de níquel que contiene litio con una proporción molar (Li/Ni) de litio y níquel de 0,005 a 0,15, formándose la capa catalítica sobre una superficie de un sustrato conductor que tiene al menos una superficie hecha de níquel o una aleación basada en níquel, y se puede proporcionar un ánodo adecuado para llevar a cabo electrólisis de agua alcalina usando energía eléctrica con grandes fluctuaciones de energía que se genera mediante energía eólica, energía solar, o similar.

Además, de acuerdo con la presente invención, se puede formar una capa catalítica de óxido de níquel que contiene litio con una proporción molar (Li/Ni) de litio y níquel de 0,005 a 0,15 por aplicación de una solución que contiene un compuesto de litio sobre una superficie de un sustrato conductor que tiene al menos una superficie hecha de níquel o una aleación basada en níquel, y tratamiento térmico del sustrato conductor en una atmósfera que contiene oxígeno a una temperatura de 900 °C a 1000 °C. La estructura cristalina del óxido de níquel que contiene litio producido se puede mantener incluso después de uso a largo plazo. Además, se puede proporcionar un ánodo de alto rendimiento para electrólisis de agua alcalina que tiene una resistencia a la corrosión que se mantiene incluso después de uso a largo plazo.

La razón por la cual mejora un ánodo para electrólisis de agua alcalina puede ser la que sigue a continuación. Controlando de forma apropiada la proporción de litio y níquel y llevando a cabo un tratamiento térmico a una temperatura apropiada, disminuye el área superficial humectada del sustrato de níquel y de ese modo el sustrato se estabiliza. Además, mediante la adición de litio al óxido de níquel de la capa catalítica, mejora la conductividad electrónica de la película de óxido de níquel, y de ese modo mejoran tanto la actividad como la durabilidad de un electrodo.

### Breve descripción de las figuras

{Fig. 1}  
 La Figura 1 muestra esquemáticamente un ánodo para electrólisis de agua alcalina de acuerdo con una realización de la presente invención;  
 {Fig. 2A}  
 La Figura 2A es una micrografía electrónica de un ánodo para electrólisis de agua alcalina antes de un ensayo de ciclo, produciéndose el ánodo en el Ejemplo 1 de la presente invención;  
 {Fig. 2B}  
 La Figura 2B es una micrografía electrónica de un ánodo para electrólisis de agua alcalina después de un ensayo de ciclo, produciéndose el ánodo en el Ejemplo 1 de la presente invención;  
 {Fig. 3}  
 La Figura 3 es un gráfico que muestra los resultados del análisis de difracción de rayos X llevado a cabo en los ánodos para electrólisis de agua alcalina antes y después del ensayo de ciclo, produciéndose los ánodos en el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1 de la presente invención;  
 {Fig. 4A}  
 La Figura 4A es una micrografía electrónica de un ánodo para electrólisis de agua alcalina antes del ensayo de ciclo, produciéndose el ánodo en el Ejemplo Comparativo 2 de la presente invención;  
 {Fig. 4B}  
 La Figura 4B es una micrografía electrónica de un ánodo para electrólisis de agua alcalina después del ensayo de ciclo, produciéndose el ánodo en el Ejemplo Comparativo 2 de la presente invención;  
 {Fig. 5A}  
 La Figura 5A es una micrografía electrónica de un ánodo para electrólisis de agua alcalina antes del ensayo de ciclo, produciéndose el ánodo en el Ejemplo Comparativo 3 de la presente invención;  
 {Fig. 5B}  
 La Figura 5B es una micrografía electrónica de un ánodo para electrólisis de agua alcalina después del ensayo de ciclo, produciéndose el ánodo en el Ejemplo Comparativo 3 de la presente invención;  
 {Fig. 6}  
 La Figura 6 es un gráfico que muestra los resultados del análisis de difracción de rayos X llevado a cabo en los ánodos para electrólisis de agua alcalina antes y después del ensayo de ciclo, produciéndose los ánodos en el Ejemplo Comparativo 3 de la presente invención;  
 {Fig. 7A}  
 La Figura 7A es una micrografía electrónica de un ánodo para electrólisis de agua alcalina antes del ensayo de ciclo, produciéndose el ánodo en el Ejemplo Comparativo 4 de la presente invención; y  
 {Fig. 7B}  
 La Figura 7B es una micrografía electrónica de un ánodo para electrólisis de agua alcalina después del ensayo de ciclo, produciéndose el ánodo en el Ejemplo Comparativo 4 de la presente invención.

### 55 Descripción de realizaciones

A continuación se describirá una realización de la presente invención por referencia a las figuras adjuntas.

La Figura 1 muestra esquemáticamente un ánodo para electrólisis de agua alcalina de acuerdo con una realización de la presente invención. El ánodo incluye un sustrato 1 de ánodo y una capa catalítica 2 compuesta por óxido de níquel que contiene litio.

(Sustrato del ánodo)

65 El sustrato 1 del ánodo es un sustrato conductor que tiene al menos una superficie hecha de níquel o de una aleación basada en níquel. El sustrato 1 del ánodo está compuesto preferentemente por un material tal como acero

inoxidable, níquel, hierro, o hierro metalizado con Ni en términos de conductividad y estabilidad química. El sustrato 1 del ánodo tiene un espesor de 0,05 a 5 mm. El sustrato 1 del ánodo tiene preferentemente una forma con una abertura para retirar las burbujas de oxígeno generadas. Se puede emplear malla expandida de níquel y malla expandida de níquel porosa, y la porosidad es preferentemente de un 10 a un 95 %. La superficie del sustrato del ánodo se somete preferentemente a un tratamiento de rugosidad superficial para aumentar la resistencia adhesiva con la capa catalítica 2. Algunos ejemplos del tratamiento de rugosidad superficial incluyen un tratamiento a chorro para soplar el polvo, un tratamiento de grabado usando un ácido que puede disolver el sustrato, y un tratamiento de pulverización de plasma. El tratamiento de grabado químico se lleva a cabo para retirar partículas contaminantes, por ejemplo, de metales y sustancias orgánicas en la superficie. El consumo del sustrato de níquel es de forma preferente aproximadamente 30 a 400 g/m<sup>2</sup>.

(Capa catalítica)

Quando el sustrato de níquel se trata térmicamente en una atmósfera que contiene oxígeno, tal como una atmósfera de aire, se produce la reacción entre oxígeno y níquel y se puede formar una capa de óxido de Ni sobre una superficie del sustrato. La concentración de oxígeno es preferentemente un 2 % en volumen o más para conseguir el tratamiento térmico dentro del intervalo de temperatura y el intervalo de tiempo que se describen posteriormente. Si la concentración de oxígeno es menos de un 2 %, no se obtiene el óxido deseado. En la presente invención, se aplica una solución que contiene litio, tal como de un 5 a un 25 % en masa de hidróxido de litio, y a continuación se trata térmicamente, mediante lo cual se puede obtener un óxido de níquel que contiene litio. Algunos ejemplos de una materia prima de litio incluyen nitrato de litio, carbonato de litio, y cloruro de litio. Se puede usar una solución acuosa de la materia prima de litio con una concentración apropiada como solución de revestimiento. El tratamiento térmico se lleva a cabo después de secado.

Aunque depende de las condiciones de producción del óxido, la temperatura del tratamiento térmico es preferentemente de 900 °C a 1000 °C y el tiempo del tratamiento térmico es preferentemente de 5 a 60 minutos. En el caso en que la temperatura del tratamiento térmico sea mayor que 1000 °C, si el tiempo de tratamiento térmico es mayor de 60 minutos, aumenta el espesor del óxido. De ese modo, no se consiguen unas buenas características catalíticas para los electrodos. Si el tiempo de tratamiento térmico es menor que 5 minutos, el óxido no tiene suficiente espesor y solo se forma una capa no uniforme. En el caso en que la temperatura de tratamiento térmico sea menor que 900 °C, si el tiempo de tratamiento térmico es mayor que 60 minutos, se obtiene un óxido deseado. Sin embargo, se requiere un tiempo excesivamente largo, lo que no es práctico. El espesor óptimo del óxido es aproximadamente de 0,1 a 100 μm. Preferentemente, se forma uniformemente una capa con buena conductividad electrónica sobre la superficie de un modo tal que el metal del sustrato no esté en contacto con la solución alcalina acuosa que sirve como solución electrolítica. Cuando la temperatura del tratamiento térmico se ajusta para que sea de 900 °C a 1000 °C, el óxido de níquel que contiene litio producido puede mantener su estructura cristalina incluso después de su uso a largo plazo, lo que puede proporcionar un ánodo de alto rendimiento para electrólisis de agua alcalina que tiene una resistencia a la corrosión que se mantiene incluso después del uso a largo plazo.

En el método para formar la capa catalítica, se puede obtener un óxido compuesto mediante la aplicación de una solución que contiene níquel y litio, y llevando a cabo un tratamiento térmico de la misma forma. Algunos ejemplos de una materia prima de níquel incluyen nitrato de níquel, carbonato de níquel, y cloruro de níquel. Se puede usar una solución acuosa de la materia prima de níquel con una concentración apropiada como solución de revestimiento.

La proporción molar Li/Ni de litio y níquel está preferentemente en el intervalo de 0,005 a 0,15. Si la proporción molar es menor que 0,005, no se puede mejorar la conductividad. Si la proporción molar es mayor que 0,15, no se consiguen suficiente resistencia física ni estabilidad química.

A continuación, se describirán las razones detalladas por las que la proporción molar Li/Ni de litio y níquel se ajusta para que esté en el intervalo de 0,005 a 0,15 en la presente invención.

El óxido de níquel que contiene litio adecuado en la presente invención se puede representar por  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ , y se estima mediante análisis de difracción de rayos X (XRD) que el óxido de níquel que contiene litio contiene  $\text{Li}_{0,208}\text{Ni}_{1,792}\text{O}_2$ . Se conoce que se imparten características semiconductoras al óxido de níquel llevando a cabo el dopado con litio, lo que se consigue cuando la proporción molar Li/Ni es 0,005 o más.

La conductividad de los semiconductores se proporciona llevando a cabo el dopado con una impureza a baja concentración (1 ppm → 0,001 %). Sin embargo, la caída de tensión que se causa cuando se aplica densidad de corriente en la electrólisis industrial necesita limitarse como máximo a varias decenas de milivoltios. De ese modo, en realidad se requiere una concentración de dopante (0,5 % → 5.000 ppm) que consiga el valor de tensión indicado anteriormente.

Como se describe en el Ejemplo 1 posterior, la proporción Li/Ni de  $\text{Li}_{0,208}\text{Ni}_{1,792}\text{O}_2$ , que es una composición confirmada por análisis de difracción de rayos X después de un ensayo de ciclo, es 0,116. Sin embargo, se conoce que el radio iónico del litio de valencia 1 está próximo al del níquel de valencia 2, lo que produce un fenómeno en el que parte del níquel entra en una capa de litio y parte del litio entra en una capa del metal de transición. Por lo tanto,

se supone que la proporción Li/Ni no se limita a la composición determinada mediante XRD y tiene una distribución en la capa catalítica.

Como se describe en el Ejemplo Comparativo 1, en el caso en que el tratamiento térmico se lleva a cabo a 800 °C, se supone que está presente una gran cantidad de  $\text{Li}_{0,308}\text{Ni}_{1,692}\text{O}_2$  (proporción Li/Ni: 0,177) que tiene una mayor proporción de Li antes de un ensayo de ciclo. Sin embargo, después del ensayo de ciclo, los dos picos que representan  $\text{Li}_{0,208}\text{Ni}_{1,792}\text{O}_2$  y  $\text{Li}_{0,308}\text{Ni}_{1,692}\text{O}_2$  desaparecen. Esto puede ser debido a que la estabilidad de  $\text{Li}_{0,308}\text{Ni}_{1,692}\text{O}_2$  no es suficientemente alta. Por lo tanto, se ha descubierto que la proporción Li/Ni en la presente invención es preferentemente 0,15 o menos.

En lugar del tratamiento térmico, también se pueden emplear los siguientes métodos de formación de película tales como CVD y PVD.

(1) Método de CVD: se descompone un gas que contiene un metal mediante plasma para generar átomos metálicos, y se forma una película de revestimiento sobre un sustrato mantenido a alta temperatura (aproximadamente 800 °C).

(2) Método de PVD: el método de PVD incluye un método de pulverización iónica y un método de revestimiento iónico.

El método de pulverización iónica es un método en el que se hacen colisionar iones de argón o similar con un metal sólido para pulverizar iónicamente el átomo metálico en forma de partículas. Las partículas pulverizadas iónicamente son básicamente eléctricamente neutras y de ese modo la energía para formar un revestimiento metálico es baja.

El método de revestimiento iónico es un método en el que se evapora un metal sólido por calentamiento del flujo de electrones generado para obtener un átomo metálico, y al mismo tiempo se ionizada la mayoría de los átomos metálicos y se forma una película de revestimiento usando los iones.

En términos del método para generar el flujo de electrones, el método de revestimiento iónico se clasifica en un método de revestimiento iónico de arco, un método que usa un cátodo hueco, y un método que usa un cañón de electrones.

El método de revestimiento iónico de arco es un método en el que se somete un objetivo a descarga al vacío entre un cátodo y un ánodo para evaporar e ionizar el material de la superficie del objetivo. En el método de revestimiento iónico de arco, la tasa de ionización del vapor metálico es tan alta como un 80 % o más, y de ese modo se puede formar una película densa con excelente adherencia a alta velocidad. En el método que usa un cátodo hueco, la tasa de ionización es media. En el método que usa un cañón de electrones, la tasa de ionización es baja.

A continuación se describirán los materiales constituyentes de una celda de electrólisis de agua alcalina distintos del ánodo.

En un cátodo, se necesita seleccionar un sustrato compuesto por un material que pueda resistir la electrólisis de agua alcalina y un catalizador con una baja sobretensión catódica. Se usa el propio níquel o un sustrato obtenido por revestimiento de un sustrato de níquel con un cátodo activo como el sustrato del cátodo. Como en el caso del ánodo, se puede emplear malla expandida de níquel y malla expandida de níquel porosa como el sustrato. Se han estudiado ampliamente un electrodo de níquel poroso que tiene una gran área superficial y un electrodo de Ni-Mo como el material para el cátodo. Además, se han estudiado níquel Raney tal como Ni-Al, Ni-Zn, o Ni-Co-Zn, sulfuros tales como Ni-S, y aleaciones de almacenamiento de hidrógeno tales como  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Es importante que tengan características tales como baja sobretensión de hidrógeno, alta resistencia al cortocircuito, y alta resistencia al envenenamiento. Los ejemplos preferentes de otros catalizadores incluyen metales tales como platino, paladio, rutenio, e iridio y los óxidos de los metales precedentes.

Por ejemplo, se han propuesto amianto, tejido no tejido, una membrana de intercambio iónico, una membrana porosa de polímero, y una membrana de material compuesto por una sustancia inorgánica y un polímero orgánico como diafragma para electrólisis. Un ejemplo del diafragma para electrólisis es un diafragma permeable a los iones en el que está contenido un tejido fibroso orgánico en una mezcla que contiene un material inorgánico hidrófilo tal como un compuesto de fosfato de calcio o fluoruro de calcio y un material aglutinante orgánico seleccionado entre polisulfona, polipropileno, y fluoruro de polivinilideno. Otro ejemplo del diafragma para electrólisis es un diafragma permeable a los iones en el que está contenido un tejido fibroso orgánico expandido en una mezcla formadora de película compuesta por una sustancia hidrófila inorgánica formada por partículas seleccionada entre óxidos e hidróxidos de antimonio y circonio, y un aglutinante orgánico seleccionado entre un polímero de fluorocarbono, polisulfona, polipropileno, cloruro de polivinilo, y polivinil butiral.

En la electrólisis de agua alcalina de acuerdo con la presente invención, se usa una solución preparada por adición de agua alcalina de alta concentración de un modo tal que tenga una concentración alcalina particular como la solución electrolítica. Se usan preferentemente bases inorgánicas cáusticas tales como potasa cáustica y sosa cáustica, y la concentración es preferentemente de un 1,5 a un 40 % en masa. De forma particularmente preferente,

la concentración es de un 15 a un 40 % en masa, lo que proporciona una alta conductividad eléctrica, en términos de suprimir el consumo de energía. Sin embargo, la concentración es más preferentemente de un 20 a un 30 % en masa en consideración del coste requerido para la electrólisis, la corrosividad, viscosidad, y utilizabilidad.

## 5 Ejemplos

A continuación se describirán ejemplos de la presente invención, pero la presente invención no se limita a los mismos.

### 10 (Ejemplo 1)

Se usó una placa de níquel sometida a pulido especular (pulido con P8000 que corresponde a un tamaño de partícula de 1  $\mu\text{m}$ ) a temperatura ambiente como sustrato del electrodo. La placa de níquel se sumergió en hidróxido de litio al 5 % en masa durante una hora, y se cocinó en una atmósfera de aire a 1000 °C durante una hora para producir un electrodo de óxido de níquel que contiene litio. A partir del análisis de difracción de rayos X de la Figura 3, se estimó que el electrodo de óxido de níquel que contiene litio producido estaba compuesto principalmente por  $\text{Li}_{0,208}\text{Ni}_{1,792}\text{O}_2$  y la proporción molar (Li/Ni) de litio y níquel fue 0,12 en promedio. A partir del análisis de difracción de rayos X de la Figura 3, resulta evidente que los picos estimados como  $\text{Li}_{0,208}\text{Ni}_{1,792}\text{O}_2$  se muestran como picos definidos antes y después de un ensayo de ciclo.

Se llevó a cabo la medición electroquímica que se describe posteriormente a  $25 \pm 1$  °C en una solución acuosa de hidróxido potásico al 25 % en masa. En el pretratamiento electroquímico, se llevaron a cabo 100 ciclos de voltametría cíclica (CV) a un potencial de 0 a 1,5 V frente a RHE con una velocidad de barrido de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . En un ensayo de ciclo, se llevaron a cabo 25.000 ciclos de CV a un potencial de 1,0 a 1,8 V frente a RHE con una velocidad de barrido de  $1 \text{ Vs}^{-1}$ . Antes y después del ensayo de ciclo, se midieron los potenciales anódicos a una densidad de corriente de  $100 \text{ mAcm}^{-2}$ .

La sobretensión de desprendimiento de oxígeno aumentó a medida que aumentó el número de ciclos en el ensayo de ciclo. Sin embargo, el gradiente de la densidad de corriente de sobretensión antes del ensayo de ciclo fue de aproximadamente  $60 \text{ mVdm}^{-1}$ . El gradiente no varió de forma significativa después del ensayo de ciclo, lo que significa una alta estabilidad. La sobretensión a una densidad de corriente de  $100 \text{ mAcm}^{-2}$  antes del ensayo de ciclo fue de 200 mV, y la sobretensión después del ensayo de ciclo fue de 230 mV, lo que significa que la sobretensión fue básicamente estable. Las Figuras 2A y 2B muestran las micrografías electrónicas antes y después del ensayo de ciclo. No se observó ningún cambio significativo en el estado cristalino. Por referencia al análisis de difracción de rayos X de la Figura 3, algunos de los picos relativos a  $\text{LiNiO}$  que se presentaron antes del ensayo de ciclo se hicieron menores después del ensayo de ciclo, pero el pico estimado como  $\text{Li}_{0,208}\text{Ni}_{1,792}\text{O}_2$  no cambió demasiado.

### (Ejemplo 2)

Se produjo un electrodo de óxido de níquel que contiene litio de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que el tratamiento de oxidación se llevó a cabo en una atmósfera de aire a 900 °C durante una hora. La proporción molar (Li/Ni) de litio y níquel en el electrodo de óxido de níquel que contiene litio producido fue de 0,14.

Se llevó a cabo el mismo ensayo de ciclo que en el Ejemplo 1. La sobretensión a una densidad de corriente de  $100 \text{ mAcm}^{-2}$  antes del ensayo de ciclo fue de 210 mV, y la sobretensión después del ensayo de ciclo fue de 250 mV, lo que significa que la sobretensión fue básicamente estable. En las micrografías electrónicas, no se observó ningún cambio significativo en el estado cristalino. Por referencia al análisis de difracción de rayos X antes y después del ensayo de ciclo, se observó el mismo cambio que en el Ejemplo 1.

### 50 (Ejemplo Comparativo 1)

Se produjo un electrodo de óxido de níquel que contiene litio de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que el tratamiento de oxidación se llevó a cabo en una atmósfera de aire a 800 °C durante una hora. La proporción molar (Li/Ni) de litio y níquel en el electrodo de óxido de níquel que contiene litio producido fue de 0,18.

Se llevó a cabo el mismo ensayo de ciclo que en el Ejemplo 1. La sobretensión a una densidad de corriente de  $100 \text{ mAcm}^{-2}$  antes del ensayo de ciclo fue de 440 mV, pero la sobretensión después del ensayo de ciclo fue de 240 mV. Se observó un cambio en el estado cristalino antes y después del ensayo de ciclo. Se confirmó a partir del análisis de difracción de rayos X de la Figura 3 que, en lo que respecta a los picos relativos a  $\text{LiNiO}$  que estaban presentes antes del ensayo de ciclo, el pico relativo a  $\text{Li}_{0,208}\text{Ni}_{1,792}\text{O}_2$  se hizo menor después del ensayo de ciclo.

En el caso en que el tratamiento térmico se llevó a cabo 800 °C, estuvo presente una gran cantidad de  $\text{Li}_{0,308}\text{Ni}_{1,692}\text{O}_2$  (proporción Li/Ni: 0,177) que tiene una gran proporción de Li, pero estaba presente solo una pequeña cantidad de  $\text{Li}_{0,208}\text{Ni}_{1,792}\text{O}_2$  antes del ensayo de ciclo. Después del ensayo de ciclo, tanto los picos de la gran cantidad de  $\text{Li}_{0,308}\text{Ni}_{1,692}\text{O}_2$  como los picos de la pequeña cantidad de  $\text{Li}_{0,208}\text{Ni}_{1,792}\text{O}_2$  desaparecieron. Esto puede ser debido a que la estabilidad de  $\text{Li}_{0,308}\text{Ni}_{1,692}\text{O}_2$  no fue suficientemente alta.

(Ejemplo Comparativo 2)

Se produjo un electrodo de óxido de níquel que contiene litio de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que el tratamiento de oxidación se llevó a cabo en una atmósfera de aire a 700 °C durante una hora. La proporción molar (Li/Ni) de litio y níquel en el electrodo de óxido de níquel que contiene litio producido fue de 0,20.

Se llevó a cabo el mismo ensayo de ciclo que en el Ejemplo 1. La sobretensión a una densidad de corriente de 100 mAcm<sup>-2</sup> antes del ensayo de ciclo fue de 310 mV, pero la sobretensión después del ensayo de ciclo fue de 230 mV. Las Figuras 4A y 4B muestran las micrografías electrónicas. El estado cristalino cambió en cierta medida, y se observó ligeramente la formación de grietas.

(Ejemplo Comparativo 3)

Se produjo un electrodo de óxido de níquel de la misma forma que en el Ejemplo 1, excepto en que la placa de níquel no se sumergió en hidróxido de litio. Se llevó a cabo el mismo ensayo de ciclo que en el Ejemplo 1. La sobretensión a una densidad de corriente de 100 mAcm<sup>-2</sup> antes del ensayo de ciclo fue de 400 mV, y la sobretensión después del ensayo de ciclo fue de 410 mV, lo que significa que la sobretensión fue estable pero elevada. Las Figuras 5A y 5B muestran las micrografías electrónicas, y la Figura 6 muestra los resultados del análisis de difracción de rayos X. No se observó ningún cambio significativo en el estado cristalino.

(Ejemplo Comparativo 4)

Se usó una placa de níquel sometida a pulido especular a temperatura ambiente como electrodo. La placa de níquel se sometió al mismo ensayo de ciclo que en el Ejemplo 1. La sobretensión antes del ensayo de ciclo fue baja, pero la sobretensión aumentó a medida que aumentó el número de ciclos. El gradiente de la densidad de corriente de sobretensión antes del ensayo de ciclo fue de aproximadamente 60 mVdm<sup>-1</sup>, pero el gradiente después de 25.000 ciclos fue tan alto como aproximadamente 100 mVdm<sup>-1</sup>. La sobretensión a una densidad de corriente de 100 mAcm<sup>-2</sup> antes del ensayo de ciclo fue de 250 mV mientras que la sobretensión después del ensayo de ciclo fue de 350 mV. Se observó un aumento significativo en la sobretensión en comparación con los Ejemplos.

Las Figuras 7A y 7B muestran las micrografías electrónicas antes y después del ensayo de ciclo. El estado de la superficie del electrodo de níquel después del ensayo de ciclo fue diferente del estado de la superficie del electrodo de níquel antes del ensayo de ciclo. Se observó un aumento en el volumen como resultado de la formación de óxido de níquel.

Después del ensayo de ciclo, se llevó a cabo un análisis de difracción de rayos X en un polvo que se formó en la superficie del electrodo de níquel y que se desprendió a la solución. Como resultado, se detectaron Ni(OH)<sub>2</sub> y NiO. Se cree que se formaron un hidróxido y un óxido sobre la superficie del electrodo, y se desprendieron debido al aumento de volumen y la erosión, corrosión, y similares causadas por la generación de burbujas de oxígeno.

### Aplicabilidad industrial

La tecnología de la presente invención se proporciona para descubrir lo siguiente. En un sustrato compuesto principalmente por níquel y usado para generar oxígeno a alta temperatura en una solución alcalina acuosa de alta concentración, se forma óxido de níquel que contiene litio sobre la superficie del níquel llevando a cabo un tratamiento térmico. Por consiguiente, el sustrato de níquel que es termodinámicamente inestable no está en contacto directo con la solución electrolítica, y de ese modo se puede usar de forma estable durante un periodo prolongado de tiempo. La capa catalítica de la presente invención es excelente en términos tanto de actividad catalítica como de durabilidad, y se puede usar para electrólisis de agua alcalina que usa energía eléctrica con grandes fluctuaciones de energía. La capa catalítica de la presente invención también se puede aplicar como ánodo en otros procesos de electrólisis industrial que usan un electrolito alcalino.

### Lista de numerales de referencia

- 1 Sustrato del ánodo
- 2 Capa catalítica

**REIVINDICACIONES**

1. Ánodo para electrólisis de agua alcalina que comprende:

5 un sustrato conductor que tiene al menos una superficie hecha de níquel o una aleación basada en níquel; y una capa catalítica de óxido de níquel que contiene litio formada sobre la superficie del sustrato, donde la proporción molar (Li/Ni) de litio y níquel en la capa catalítica está en el intervalo de 0,005 a 0,15.

10 2. El ánodo para electrólisis de agua alcalina de acuerdo con la reivindicación 1, donde el ánodo es para su uso para llevar a cabo electrólisis de agua alcalina usando energía eléctrica con grandes fluctuaciones de energía que se genera mediante energía eólica o energía solar.

3. Método para producir un ánodo para electrólisis de agua alcalina, comprendiendo el método:

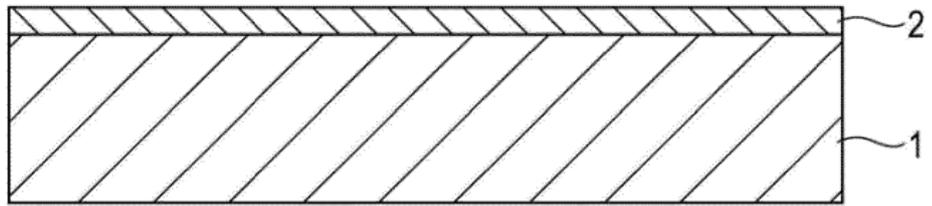
15 proporcionar una solución que contiene iones de litio sobre una superficie de un sustrato conductor que tiene al menos una superficie hecha de níquel o una aleación basada en níquel; y tratar térmicamente el sustrato en una atmósfera que contiene oxígeno a una temperatura de 900 °C a 1000 °C para formar una capa catalítica de óxido de níquel que contiene litio, donde la proporción molar (Li/Ni) de litio y níquel en la capa catalítica está en el intervalo de 0,005 a 0,15.

20 4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, donde el tratamiento térmico se lleva a cabo durante 5 a 60 minutos.

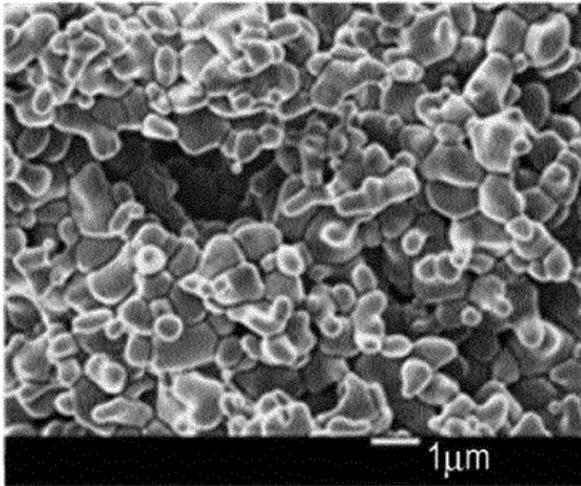
5. El método de acuerdo con la reivindicación 3, donde están contenidos iones de níquel en la solución que contiene iones de litio.

25

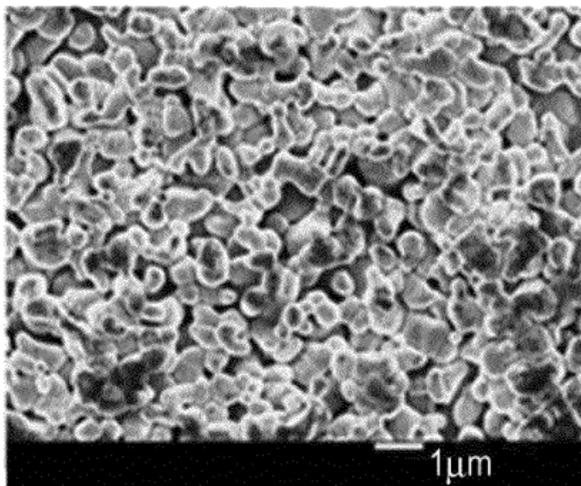
{Figura 1}



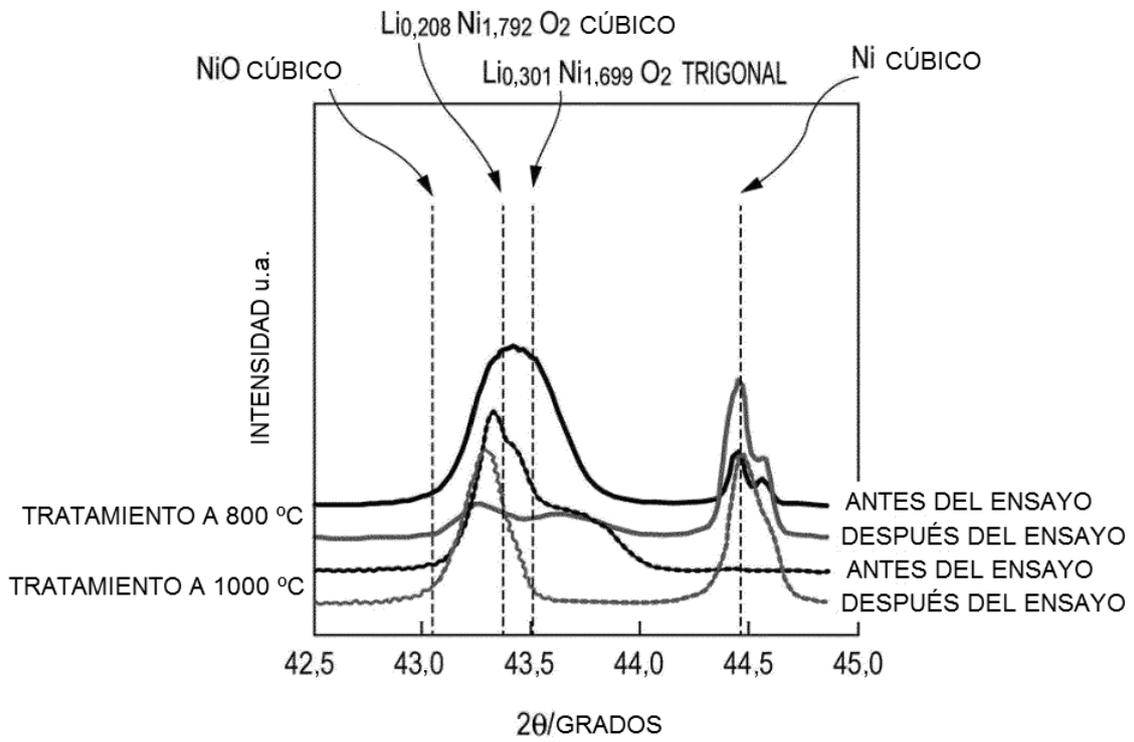
{Figura 2A}



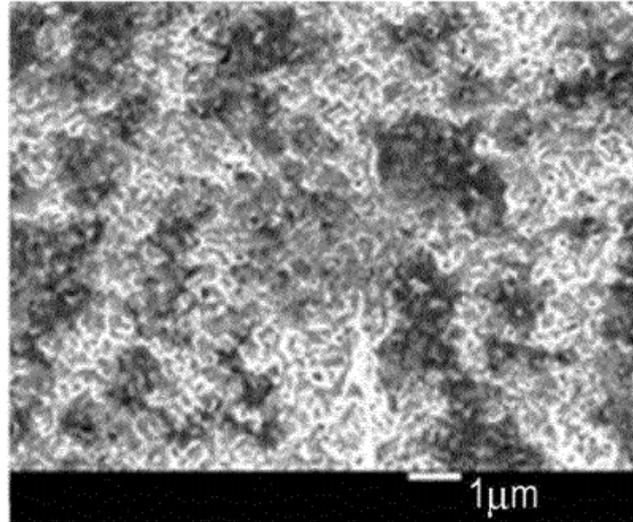
{Figura 2B}



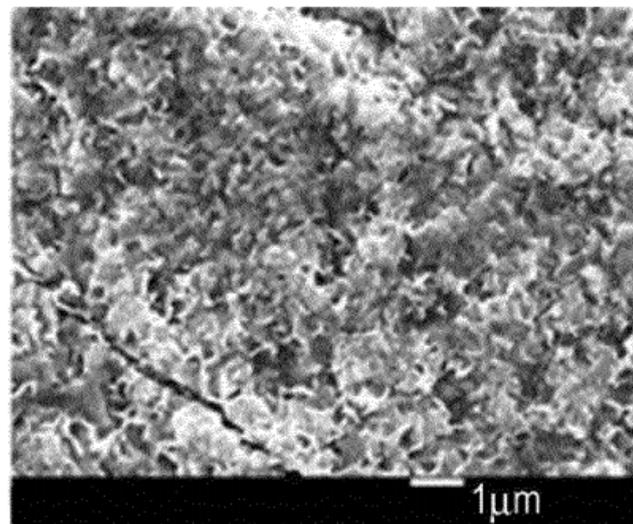
{Figura 3}



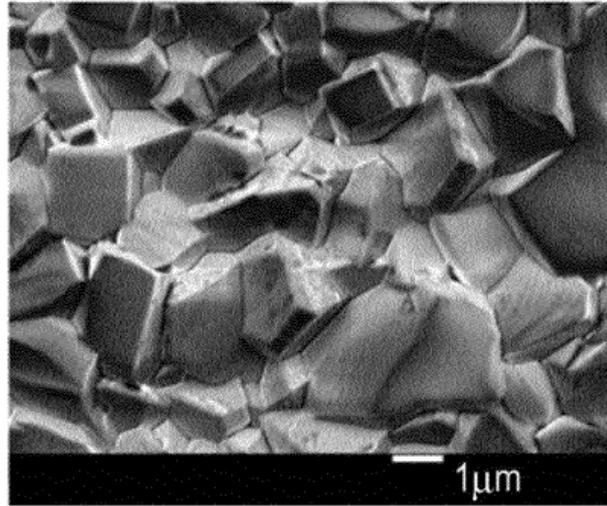
{Figura 4A}



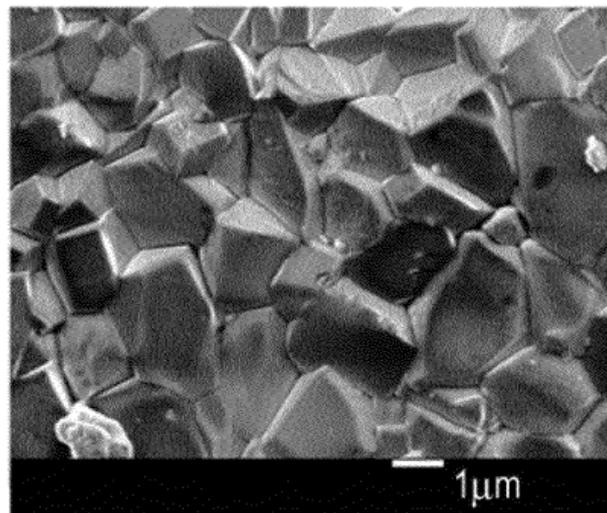
{Figura 4B}



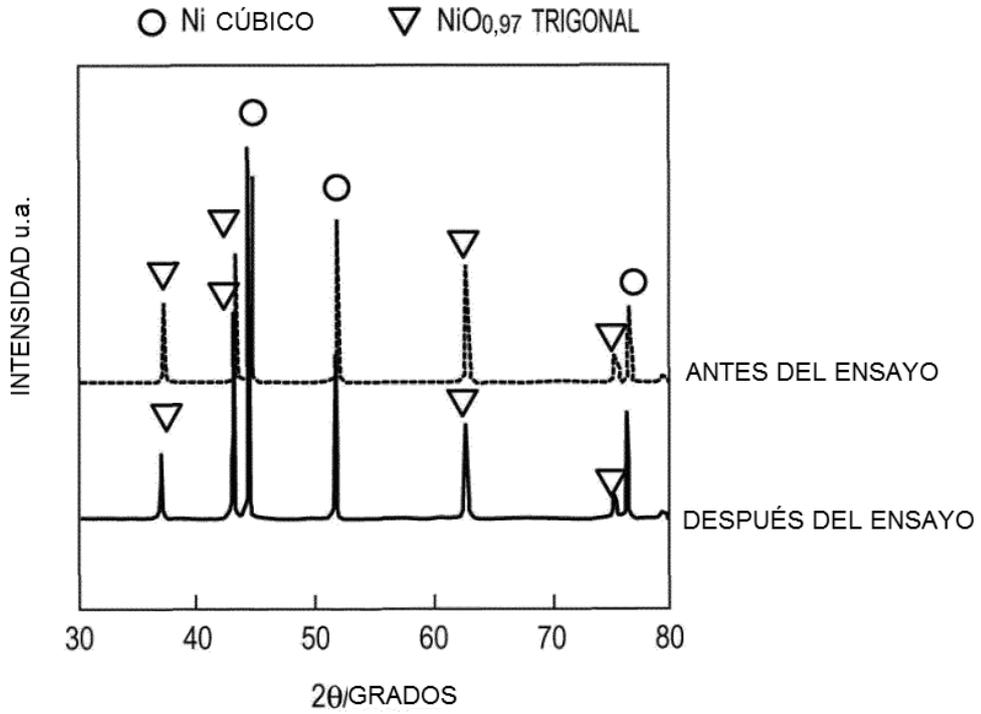
{Figura 5A}



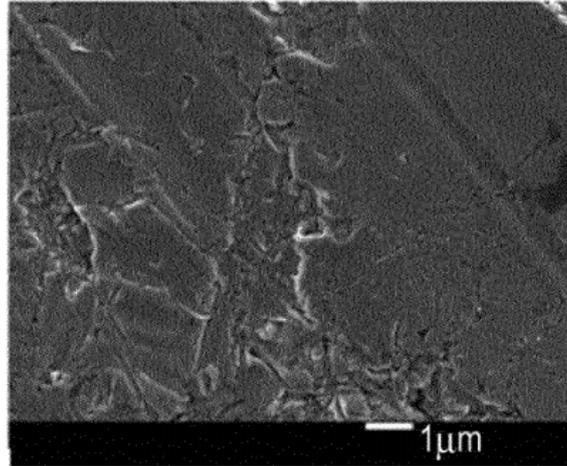
{Figura 5B}



{Figura 6}



{Figura 7A}



{Figura 7B}

