

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 883**

51 Int. Cl.:

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/92 (2006.01)

C25B 1/46 (2006.01)

C25B 11/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2011** E **11169760 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019** EP **2398101**

54 Título: **Electrodo de difusión de gas y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

17.06.2010 DE 102010030203

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

18.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BULAN, ANDREAS;
KINTRUP, JÜRGEN y
WEBER, RAINER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 767 883 T3

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

DESCRIPCIÓN

Electrodo de difusión de gas y procedimiento para su producción

La invención se refiere a un electrodo de difusión de gas, en particular a un electrodo de consumo de oxígeno, para la reducción de oxígeno en medio alcalino, particularmente adecuado para el empleo en la electrólisis de cloroálcali, con una nueva morfología de catalizador especial, así como a un dispositivo de electrólisis. Además, la invención se refiere a un procedimiento de producción para el electrodo de consumo de oxígeno, así como a su uso en la electrólisis de cloroálcali o técnica de pila electroquímica.

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

Los electrodos de consumo de oxígeno, denominados en lo sucesivo SVE, representan una forma de electrodos de difusión de gas. Los electrodos de difusión de gas son electrodos en los que los tres estados de agregación, sólido, líquido y gaseoso, se encuentran en contacto entre sí y el catalizador sólido que conduce electrones cataliza una reacción electroquímica entre la fase líquida y la gaseosa. A este respecto, el catalizador sólido se ha comprimido habitualmente hasta dar una lámina porosa habitualmente con un espesor de más de 200 μm .

Se conocen en principio por el estado de la técnica distintas propuestas para el funcionamiento de los electrodos de consumo de oxígeno en celdas de electrólisis de tamaño técnico. A este respecto, la idea fundamental es reemplazar el cátodo que genera hidrógeno de la electrólisis (por ejemplo, en la electrólisis de cloroálcali) por el electrodo de consumo de oxígeno (cátodo). Se puede obtener una revisión de los posibles diseños de celda y soluciones por la publicación de Moussallem y col. "Chlor-Alkali Electrolysis with Oxygen Depolarized Cathodes: History, Present Status and Future Prospects", J. Appl. Electrochem. 38 (2008) 1177-1194.

El electrodo de consumo de oxígeno, denominado en lo sucesivo también de forma abreviada SVE, tiene que cumplir una serie de requisitos básicos para poder emplearse en electrolizadores técnicos. Así, el catalizador y todos los demás materiales usados deben ser químicamente estables frente a solución de hidróxido de sodio de aproximadamente el 32 % en peso y con respecto a oxígeno puro a una temperatura de típicamente 80-90 °C. Así mismo se requiere un alto grado de estabilidad mecánica, para que se monten y hagan funcionar los electrodos en electrolizadores con un tamaño de habitualmente más de 2 m² de superficie (tamaño técnico). Otras propiedades son: una elevada conductividad eléctrica, un reducido espesor de capa, una elevada superficie interna y una alta actividad electroquímica del electrocatalizador. Así mismo se necesitan poros hidrófobos e hidrófilos adecuados y una estructura correspondiente de poros para la conducción de gas y electrolito, al igual que una estanqueidad, de tal manera que permanezcan separados uno de otro el gas y el espacio de líquido. La estabilidad a largo plazo y los reducidos costes de producción son otras exigencias particulares a un electrodo de consumo de oxígeno que se pueda emplear a nivel técnico.

La tecnología de *zero gap* (hendidura cero) representa otra dirección de desarrollo para el empleo de la tecnología de SVE en la electrólisis de cloroálcali. En este caso, el SVE está en contacto directo con la membrana de intercambio iónico que separa, en la celda de electrólisis, el espacio del ánodo del del cátodo. En este caso no existe una hendidura de solución de hidróxido de sodio. Esta disposición se aplica habitualmente también en la tecnología de pilas electroquímicas. En este caso es desventajoso que la solución de hidróxido de sodio que se forma a través del SVE debe conducirse al lado de gas y, a continuación, fluye hacia abajo en el SVE. En este caso no se debe producir una obturación de los poros en el SVE por la solución de hidróxido de sodio o la cristalización de la solución de hidróxido de sodio en los poros. Se ha comprobado que en este caso se pueden producir también concentraciones muy elevadas de solución de hidróxido de sodio, no teniendo estabilidad a largo plazo la membrana de intercambio iónico frente a estas altas concentraciones (Lipp y col., J. Appl. Electrochem. 35 (2005)1015 - Los Alamos National Laboratory "Peroxide formation during chlor-alkali electrolysis with carbon-based ODC").

Una condición importante para el funcionamiento de electrodos de difusión de gas es que pueden estar presentes tanto la fase líquida como la fase gaseosa al mismo tiempo en el sistema de poros de los electrodos. La forma en la que se debe realizar esto se puede ver a través de la ecuación de Young-Laplace:

$$p = \frac{2 \sigma \cos \theta}{r}$$

La presión de gas p , por tanto, se encuentra en relación con el líquido en el sistema de poros a través del radio de poro r , de la tensión superficial σ del líquido y el ángulo de humectación θ . Sin embargo, esta ecuación se ha de entender solo como una ayuda orientativa, debido a que demasiados parámetros son desconocidos o difíciles de determinar:

- En el caso de la tensión superficial se debe considerar la diferencia de la tensión superficial del sólido y del líquido. La tensión superficial de catalizadores tales como por ejemplo platino sobre carbono o plata, no obstante, apenas

se puede medir.

- El ángulo de humectación sobre una superficie plana se puede determinar. Sin embargo, no se puede examinar un único poro, ya que en este caso se determinaría el sistema de poros de todo el electrodo.
- El ángulo de humectación cambia también bajo la influencia del campo eléctrico y de la temperatura, las dos cosas no se pueden medir en el interior del electrodo.

Para crear espacios de gas y de líquido en un SVE se deben generar poros que presenten diferentes radios de poro o diferentes tensiones superficiales. Además de las propiedades de humectación, el SVE debe disponer de una buena conductividad eléctrica, para que los electrones se puedan transportar con la menor resistencia óhmica posible.

Un SVE separa por ejemplo en la electrólisis de cloro-álcali en la disposición de *finite gap* (hendidura finita) un espacio de electrolito de un espacio de gas. A este respecto, tal como se ha descrito anteriormente, no debe penetrar gas del espacio de gas al espacio de electrolito ni electrolito del espacio de electrolito al espacio de gas. En el caso de electrolizadores técnicos, el cátodo de consumo de oxígeno debe resistir la presión hidrostática que existe en el fondo de la celda de electrólisis técnica de por ejemplo 170 mbar. Ya que un electrodo de difusión de gas presenta un sistema de poros, siempre una pequeña cantidad de líquido llega al espacio de gas o gas al espacio de líquido. A este respecto, la cantidad depende de la estructura de la celda del electrolizador. El SVE con una diferencia de presión entre el espacio de gas y de líquido en el intervalo de 10-60 mbar debería ser estanco. En este sentido con estanco se quiere decir que se puede observar la salida de burbujas de gas al espacio de electrolito a simple vista. Con estanco a líquido se quiere decir que una cantidad de líquido de no más de 10 g/(h*cm²) atraviesa el SVE (refiriéndose g a la masa del líquido, h a una hora y cm² a la superficie de electrodo geométrica). Sin embargo, si pasa demasiado líquido a través del SVE, el mismo solo puede fluir hacia abajo en el lado dirigido al lado de gas. A este respecto se puede configurar una película de líquido que obstaculiza el acceso del gas al SVE y, por ello, influye de forma extremadamente negativa en la eficacia del SVE (alimentación por defecto de oxígeno). Si entra demasiado gas en el espacio de electrolito, las burbujas de gas se tienen que poder evacuar del espacio de electrolito. En cualquier caso, las burbujas de gas cubren una parte de la superficie de electrodo y de membrana, lo que conduce a un desplazamiento de la densidad de corriente y, por tanto, durante el funcionamiento galvanostático de la celda, a un aumento local de la densidad de corriente y, a través de la celda, a un aumento indeseado de la tensión de celda.

Una posibilidad alternativa lo representa el empleo de electrodos de sinterización. A este respecto se pueden emplear por ejemplo tres tamaños de grano distintos en diferentes capas del SVE. Así, una capa de cubierta puede estar compuesta de material de grano fino, una capa de trabajo, de distintas fracciones y una capa de conducción de gas, de material de grano grueso. (documento DE 1.219.553).

La desventaja de estos electrodos es que los electrodos son comparativamente gruesos y pesados, los espesores habituales ascienden aproximadamente a 2 mm. Las capas individuales deben ser muy delgadas, pero carecer de defectos. El precio de metal para este tipo de electrodos es comparativamente alto y los electrodos no se han podido producir en procedimientos de producción continuos.

Otra desventaja de este tipo de electrodos de difusión de gas es que los mismos reaccionan de forma muy sensible a variaciones de presión y, por ejemplo, no se pueden emplear en electrolizadores técnicos, ya que en este caso, debido a la altura constructiva, el electrolito en el fondo de una celda de electrólisis presenta una elevada presión hidrostática, que actúa sobre el electrodo de difusión de gas y por ello inunda el sistema de poros.

Tales electrodos se han producido mediante espolvoreo y posterior sinterización o prensado en caliente. Para generar electrodos de varias capas se espolvoreó por tanto en primer lugar un material de grano fino en una matriz y se alisó. A continuación se aplicaron los demás materiales unos sobre otros en capas y después se prensaron. La producción no solo conllevaba errores, sino que también requería tiempo y era difícil de automatizar.

El documento EP 797 265 (Degussa) describe un electrodo de difusión de gas y un procedimiento de producción para un electrodo de difusión de gas que conduce a una distribución bimodal de poros en la capa de electrodos. En este caso se dispersa un catalizador con un ionómero conductor de protones. A este respecto, la porosidad total del electrodo asciende a del 40 al 75 % y se compone de poros pequeños con diámetros medios de hasta 500 nm y poros grandes con diámetros medios de 1000 a 2000 nm. Los poros pequeños se forman durante la evaporación de los disolventes después de la pulverización de la dispersión de revestimiento sobre una membrana caliente. Los poros grandes se producen durante la descomposición o la disolución de un agente porosígeno añadido previamente. Se puede influir por tanto en su diámetro medio por el tamaño de grano del agente porosígeno usado. La distribución de poros bimodal debe provocar una mejora del transporte de sustancias en la capa de electrodo. Gracias a los macroporos, el gas de reacción puede llegar rápidamente a la profundidad de la capa de electrodo y se puede evacuar el agua de reacción formada. Entonces, los poros pequeños asumen el transporte en el polímero conductor de iones hasta las partículas de catalizador. Los tramos que se han de recorrer en este caso ya solo son cortos, de tal manera que el transporte ralentizado en los poros pequeños no perjudica de forma esencial el rendimiento del electrodo. Una mejora clara del transporte en la capa de electrodos con respecto a revestimientos convencionales no se observa hasta porosidades totales de más del 40 %. La alimentación del electrocatalizador con los medios de reacción aumenta con porosidad creciente. Con porosidad creciente aumenta no obstante la cantidad del electrocatalizador disponible y

del ionómero en el El documento US-A-6.503.655 describe un electrodo de difusión de gas hidrófobo, superficialmente liso, para el empleo en la pila electroquímica de PEM, que presenta diámetros de poro de 10 a 10.000 nm. La permeabilidad de los electrodos para nitrógeno debería ser mayor de $>10^{-6}$ m²/s a presión normal, preferentemente $>10^{-5}$ m²/s. Para esto, los poros de mayor tamaño deberían presentar un diámetro de más de 100 nm, preferentemente el diámetro debería ascender a de 500 a 10.000 nm. También es importante un carácter hidrófobo de los electrodos. Por ello se evita de hecho que se acumule el agua formada durante la reacción electroquímica entre hidrógeno y oxígeno en los poros y obture los mismos. Para cumplir las exigencias mencionadas se emplean en electrodos de difusión de gas papeles carbón modificados, es decir, papeles carbón que están compactados en la superficie con negro de humo o grafito. No obstante, estos materiales con respecto a la lisura de superficie y el tamaño de poro no son suficientes. En el documento US 6.503.655 no se hace afirmación alguna con respecto al volumen de poro o la porosidad.

Por la solicitud publicada de patente WO07116095A2 se ha dado a conocer un electrodo de difusión de gas para una reducción de oxígeno en medios alcalinos acuosos, en particular para la electrólisis de cloroálcali, que presenta un soporte que es eléctricamente conductor y un revestimiento poroso, que se basa en un catalizador electroquímicamente activo y un material hidrófobo, presentando el electrodo un lado dirigido al gas que contiene oxígeno y uno al electrolito alcalino, caracterizado porque el catalizador contiene como componente catalíticamente activo un metal noble y el material hidrófobo comprende un polímero hidrófobo y el soporte del electrodo de difusión de gas se basa en plata.

El documento WO07116095A2 no contiene indicaciones más detalladas con respecto a la selección particular del volumen de poros del revestimiento que contiene el catalizador de un diámetro de poro seleccionado así como la carga total de componente catalíticamente activo para mejorar la reducción de oxígeno en medio alcalino.

El objetivo de la presente invención consiste en facilitar un electrodo de consumo de oxígeno para la reducción de oxígeno en el medio alcalino, por ejemplo para el empleo en la electrólisis de cloroálcali, que supere las anteriores desventajas y que posibilite una menor tensión operativa durante la electrólisis de cloroálcali.

El objeto de la invención con el que se resuelve el objetivo planteado es un electrodo de difusión de gas para la reducción de oxígeno en medios alcalinos acuosos, que presenta al menos un soporte, que en particular es eléctricamente conductor, y un revestimiento poroso que se basa en un catalizador electroquímicamente activo y un material hidrófobo, presentando el electrodo un lado dirigido al gas que contiene oxígeno y uno dirigido al electrolito alcalino, conteniendo el catalizador como componente catalíticamente activo un metal noble, en particular plata o platino, preferentemente plata, y comprendiendo el material hidrófobo un polímero hidrófobo, y basándose el soporte del electrodo de difusión de gas en níquel, plata o una combinación de níquel y plata, caracterizado porque el revestimiento que contiene el catalizador presenta un volumen de poro de 20 a 300 mm³/g, preferentemente de 50 a 200 mm³/g y presenta un diámetro de poro en el intervalo de 200 a 8000 nm, preferentemente de 600 a 6000 nm y por qué el electrodo presenta una carga total de componente catalíticamente activo en un intervalo de 5 mg/cm² a 300 mg/cm².

Sorprendentemente, se ha encontrado que, además de la propiedad parcialmente hidrófila y parcialmente hidrófoba del revestimiento, la porosidad del electrodo de difusión de gas y en particular la combinación de diámetro de poro y volumen de poro son decisivas para la eficacia del electrodo de difusión de gas.

Se prefiere una realización del nuevo electrodo de difusión de gas, que está caracterizada porque el revestimiento presenta una distribución de poros unimodal.

Además, se prefiere un electrodo de difusión de gas en el que la porosidad del revestimiento catalíticamente activo asciende a del 10 al 70 %, preferentemente del 20 al 60 %.

El espesor del revestimiento catalíticamente activo del electrodo de difusión de gas asciende preferentemente a de 20 a 1000 μm, de forma particularmente preferente de 100 a 800 μm, de forma muy particularmente preferente de 200 a 600 μm.

Además, se prefiere una realización del nuevo electrodo de difusión de gas en el que el componente hidrófobo presenta un polímero hidrófobo, preferentemente un polímero sustituido con flúor, de forma particularmente preferente poli(tetrafluoroetileno) (PTFE).

Otra variante de realización preferente del electrodo de difusión de gas está caracterizada porque el electrodo presenta una carga total de componente catalíticamente activo en un intervalo de 10 mg/cm² a 250 mg/cm².

El nuevo electrodo de difusión de gas presenta un soporte compuesto de un material seleccionado de la serie plata, níquel o una combinación de níquel y plata a partir del cual se han producido estructuras textiles planas.

El soporte eléctricamente conductor puede ser fundamentalmente una red, no tejido, espuma, tejido, trenzado, metal desplegado. El soporte se compone de níquel, plata o níquel argentado. El soporte puede tener un estrato o varios estratos. Un soporte de varios estratos puede estar estructurado a partir de dos o varias redes, no tejidos, espumas, tejidos, trenzados, metales desplegados dispuestos unos sobre otros. Las redes, no tejidos, espumas, tejidos,

- 5 trenzados, metales desplegados a este respecto pueden ser diferentes. Por ejemplo, pueden tener diferente espesor o tener diferente porosidad o presentar una diferente anchura de malla. Dos o varias redes, no tejidos, espumas, tejidos, trenzados, metales desplegados pueden estar unidos entre sí por ejemplo mediante sinterización o soldadura. Preferentemente se usa una red de níquel con un diámetro de alambre de 0,04 a 0,4 mm y una anchura de malla de 0,2 a 1,2 mm.
- Preferentemente, el soporte del electrodo de difusión de gas se basa en níquel, plata o una combinación de níquel y plata.
- También se prefiere una forma del electrodo de difusión de gas en el que el soporte está presente en forma de una red, tejido, tejido tricotado, tejido de punto, no tejido, metal desplegado o espuma, preferentemente de un tejido.
- 10 En principio, las diferentes formas de electrólisis de SVE de NaCl se pueden diferenciar por el tipo del montaje del SVEK y la forma por la que se ajusta por ello la separación entre la membrana de intercambio iónico y el SVEK. Muchos diseños de celda permiten una hendidura entre la membrana de intercambio iónico y el SVEK, la denominada disposición de hendidura finita. A este respecto, la hendidura puede ascender a de 1 a 3 mm, la hendidura es atravesada por la solución de hidróxido de sodio. El flujo se puede producir en una disposición erguida del electrodo de arriba hacia abajo (principio de la celda de gravedad, véase por ejemplo el documento WO 2001/057290A2) o de
- 15 abajo hacia arriba (principio de bolsa de gas, véase por ejemplo el documento DE 4.444.114A2)
- Los electrodos unidos a plástico representan una forma de realización particular de la invención, dotándose el electrodo de difusión de gas de zonas tanto hidrófilas como hidrófobas. Estos electrodos de difusión de gas son, en particular en el caso del empleo de PTFE (poli(tetrafluoroetileno)), químicamente muy resistentes.
- 20 Las zonas con elevada proporción de PTFE son hidrófobas, aquí no puede penetrar ningún electrolito, sin embargo, por el contrario sí en los puntos con una baja proporción de PTFE o nada de PTFE. En este caso, el propio catalizador debe ser hidrófilo.
- La preparación de tales mezclas de PTFE-catalizador se realiza en principio por ejemplo mediante el empleo de dispersiones de agua, PTFE y catalizador. Para la estabilización de partículas de PTFE en la solución acuosa se añaden en particular emulsionantes y para el procesamiento de la dispersión se emplean preferentemente espesantes. Una alternativa a estos procedimientos de preparación en húmedo es la preparación mediante mezcla en seco a partir de polvo de PTFE y polvo de catalizador.
- 25 Los SVE de acuerdo con la invención se pueden producir, tal como se ha descrito anteriormente, mediante procedimientos en húmedo o de dispersión y en seco. Es particularmente preferente el procedimiento de producción en seco.
- 30 Los procedimientos de dispersión se seleccionan sobre todo para electrodos con electrolitos poliméricos, así por ejemplo se introduce de forma exitosa en la pila electroquímica de PEM (membrana de electrolito de polímero) o la electrólisis de membrana de SVE-HCl (documento WO2002/18675).
- 35 En el caso del empleo del SVE en electrolitos líquidos, el procedimiento en seco proporciona SVE más adecuados. En el procedimiento en húmedo o de dispersión mediante evaporación del agua y la sinterización del PTFE a 340 °C se puede prescindir de un intenso prensado mecánico. Estos electrodos habitualmente son de poros muy abiertos. Pero por otro lado, en caso de condiciones erróneas de secado se pueden producir rápidamente fisuras en el electrodo a través de las cuales puede penetrar electrolito líquido. Por tanto, para aplicaciones con electrolitos líquidos tales como la batería de zinc-aire o la pila electroquímica alcalina se ha generalizado el procedimiento en húmedo.
- 40 En los procedimientos en seco se mezcla de forma intensa el catalizador con un componente de polímero (preferentemente PTFE). La mezcla en polvo se puede conformar mediante prensado, preferentemente mediante prensado con procedimiento de laminación, hasta dar una formación de tipo lámina que a continuación se aplica sobre el soporte (véase por ejemplo el documento DE 3.710.168 A2; el documento EP 144.002 A2). El documento DE 102005023615 A2 describe una alternativa preferente que se puede aplicar así mismo; en este caso se espolvorea la
- 45 mezcla de polvo sobre un soporte y se prensa junto con el mismo.
- En un procedimiento en seco en una realización particularmente preferente se produce el electrodo a partir de una mezcla de polvo compuesta por plata y/o sus óxidos y PTFE. Así mismo se pueden emplear plata dopada y/o sus óxidos o mezclas de plata y/o sus óxidos con plata y PTFE. Los catalizadores y PTFE se tratan por ejemplo, tal como se describe en el documento US 6.838.408, en un procedimiento de mezcla en seco y se compacta el polvo hasta dar
- 50 una hoja.
- La hoja se prensa a continuación junto con un soporte mecánico. Tanto el procedimiento de formación de hoja como el prensado de hoja y soporte se pueden producir por ejemplo mediante un procedimiento de laminación. La fuerza de prensado tiene, entre otras cosas, una influencia sobre el diámetro del poro y la porosidad del SVE. El diámetro de poro y la porosidad tienen una influencia sobre el rendimiento del SVE.
- 55 Como alternativa, la producción del SVE de acuerdo con la invención de acuerdo con el documento DE 10.148.599 se

puede producir al aplicarse la mezcla de catalizador-polvo directamente sobre un soporte.

A este respecto, la mezcla de polvo se compone de al menos un catalizador y un aglutinante. Como catalizador sirve un metal, un compuesto de metal, un compuesto no metálico o una mezcla de metales, compuestos de metal o compuestos no metálicos. Preferentemente, en el caso del catalizador se trata de plata, óxido de plata I, óxido de plata II o sus mezclas. En el caso del aglutinante se trata preferentemente de un polímero hidrófobo, de forma particularmente preferente de politetrafluoroetileno (PTFE). De forma particularmente preferente se emplean mezclas de polvo que están compuestas en del 70 al 99,5 % en peso de óxido de plata I, de 0 al 15 % en peso de polvo de metal de plata y del 0,5 al 17 % en peso de PTFE. Como mezcla de polvo se puede emplear también una mezcla tal como se conoce por ejemplo por el documento DE 101 30 441 A. A este respecto, el catalizador se ha preparado de tal manera que el mismo se encuentra sobre la superficie de partículas de PTFE.

La mezcla de polvo puede contener otros componentes adicionales, por ejemplo cargas, que contienen polvo de níquel-metal, níquel Raney, plata Raney o sus mezclas. La mezcla de polvo, que contiene un catalizador y un aglutinante, forma después de la aplicación sobre el soporte y el prensado con el soporte una capa electroquímicamente activa del SVE.

La preparación de la mezcla en polvo se realiza, en una realización particularmente preferente, mediante mezcla de los polvos del catalizador y del aglutinante así como dado el caso otros componentes. La mezcla tiene lugar preferentemente en un dispositivo de mezcla que presenta elementos de mezcla que rotan rápidamente, tales como por ejemplo cuchillas percutoras. Para la mezcla de los componentes de la mezcla de polvo, los elementos de mezcla rotan preferentemente con una velocidad de 10 a 30 m/s o con una velocidad de giro de 4000 a 8000 rpm. Si se mezcla el catalizador, por ejemplo óxido de plata I, con PTFE como aglutinante en un dispositivo de mezcla de este tipo, el PTFE se estira hasta dar una estructura de tipo hilo y actúa de este modo como aglutinante para el catalizador. Después de la mezcla preferentemente se tamiza la mezcla de polvo. El tamizado se realiza preferentemente con un dispositivo de tamizado que está dotado de redes o similares, cuya anchura de malla asciende a de 0,04 a 2 mm.

Mediante la mezcla en el dispositivo de mezcla con elementos de mezcla rotatorios se aporta energía a la mezcla de polvo, por lo que se calienta mucho la mezcla de polvo. Con un calentamiento demasiado intenso del polvo se observa un empeoramiento del rendimiento del SVE, de tal manera que la temperatura durante el procedimiento de mezcla asciende preferentemente a de 35 a 80 °C. Esto se puede realizar mediante refrigeración durante la mezcla, por ejemplo mediante adición de un refrigerante, por ejemplo nitrógeno líquido, o de otras sustancias inertes que absorben calor. Otra posibilidad para el control de la temperatura se puede realizar al interrumpirse la mezcla para dejar que la mezcla de polvo se enfríe o mediante selección de grupos de mezcla adecuados o cambio de la cantidad de carga en la mezcladora.

La aplicación de la mezcla de polvo sobre el soporte eléctricamente conductivo se realiza por ejemplo mediante espolvoreo. El espolvoreo de la mezcla de polvo sobre el soporte puede tener lugar por ejemplo a través de un tamiz. De forma particularmente ventajosa se aplica sobre el soporte una plantilla con forma de marco, seleccionándose la plantilla preferentemente de tal modo que justo abarca el soporte. Como alternativa, la plantilla también se puede seleccionar con un tamaño menor que la superficie del soporte. En este caso, después del espolvoreo de la mezcla de polvo y el prensado con el soporte queda un borde no revestido del soporte libre de revestimiento electroquímicamente activo. El espesor de la plantilla se puede seleccionar de forma correspondiente a la cantidad de mezcla de polvo que se debe aplicar sobre el soporte. La plantilla se carga con la mezcla de polvo. Se puede retirar el exceso de polvo mediante un rascador. Después se retira la plantilla.

En la siguiente etapa, la mezcla de polvo se prensa con el soporte en una realización particularmente preferente. El prensado se puede realizar en particular mediante cilindros. Preferentemente se emplea un par de cilindros. Sin embargo, se puede emplear también un cilindro sobre una base en esencia plana, moviéndose o bien el cilindro o bien la base. Además se puede realizar el prensado mediante un punzón de prensado. Las fuerzas durante el prensado ascienden en particular a de 0,01 a 7 kN/cm.

Un SVE de acuerdo con la invención puede estar estructurado básicamente en un estrato o varios estratos. Para producir SVE de varios estratos se aplican mezclas de polvo con diferentes composiciones y diferentes propiedades capa por capa sobre el soporte. A este respecto, las capas de las diferentes mezclas de polvo preferentemente no se prensan individualmente con el soporte, sino que en primer lugar se aplican una tras otra y a continuación se prensan en una etapa conjuntamente con el soporte. Por ejemplo, se puede aplicar una capa de una mezcla de polvo que presenta un mayor contenido del aglutinante, en particular un mayor contenido de PTFE, que la capa electroquímicamente activa. Una capa de este tipo con un alto contenido de PTFE del 6 a 100 % puede actuar como capa de difusión de gas.

Como alternativa o adicionalmente se puede aplicar también una capa de difusión de gas de PTFE. Una capa con un alto contenido en PTFE se puede aplicar por ejemplo como la capa situada más abajo directamente sobre el soporte. Se pueden aplicar otras capas con diferente composición para la producción del electrodo de difusión de gas. En el caso de SVE de varias capas, se pueden ajustar de forma dirigida las propiedades físicas y/o químicas deseadas. A esto pertenecen entre otras cosas la hidrofobia o hidrofilia de la capa, la conductividad eléctrica, la permeabilidad a gas. Así se puede generar por ejemplo un gradiente de una propiedad al aumentar o disminuir la dimensión de la

propiedad de capa a capa.

El espesor de las capas individuales del SVE se puede ajustar por la cantidad de la mezcla de polvo que se aplica sobre el soporte así como por las fuerzas de prensado durante el prensado. La cantidad de la mezcla de polvo aplicada se puede ajustar por ejemplo mediante el espesor de la plantilla que se coloca sobre el soporte para espolvorear la mezcla de polvo sobre el soporte. Según el procedimiento del documento DE 10.148.599 se genera una hoja a partir de la mezcla de polvo. A este respecto no se pueden ajustar el espesor o densidad de la hoja independientemente entre sí, ya que los parámetros de los cilindros, tales como diámetro del cilindro, separación entre cilindros, material del cilindro, la fuerza de cierre y la velocidad de giro tienen una influencia decisiva sobre estas magnitudes.

La fuerza de prensado al prensar la mezcla de polvo o capas de diferentes mezclas de polvo con el soporte se realiza por ejemplo mediante prensado con cilindros con una fuerza de prensado lineal en el intervalo de 0,01 a 7 kN/cm.

El nuevo electrodo de consumo de oxígeno se conecta preferentemente como cátodo, en particular en una celda de electrólisis para la electrólisis de cloruros de metal alcalino, preferentemente cloruro de sodio o cloruro de potasio, de forma particularmente preferente de cloruro de sodio.

Como alternativa se puede conectar el electrodo de consumo de oxígeno preferentemente como cátodo en una pila electroquímica, preferentemente en una pila electroquímica alcalina.

Por tanto, otro objeto de la invención el uso del nuevo electrodo de consumo de oxígeno para la reducción de oxígeno en presencia de electrolitos alcalinos, por ejemplo de solución de hidróxido de sodio, en particular en la pila electroquímica alcalina, el uso en el tratamiento de agua potable, por ejemplo para la preparación de hipoclorito sódico como solución de blanqueo o el uso en la electrólisis de cloro-álcali, en particular para la electrólisis de LiCl, KCl o NaCl o el uso como electrodo en una batería de metal/aire.

El nuevo SVE se emplea de forma particularmente preferente en la electrólisis de cloro-álcali y en este caso en particular en la electrólisis de cloruro sódico (NaCl).

Además, es objeto de la invención un dispositivo de electrólisis, en particular para la electrólisis de cloroálcali, que presenta un nuevo electrodo de difusión de gas de acuerdo con la invención como cátodo que consume oxígeno.

A continuación se explican con mayor detalle términos individuales usados para la descripción de la invención:

Porosimetría de Hg

El análisis de poros para la determinación de la porosimetría y del diámetro de poros se efectuaron mediante porosimetría de mercurio. Se midió con un aparato de la empresa Quantachrome, Poremaster 60 con el que se pudieron medir poros de 3 nm a 950 µm.

Una ventaja esencial de la porosimetría de mercurio es el gran intervalo de poros que se puede abarcar. El procedimiento funciona a la inversa de la sorción de gas: el mercurio como líquido no humectante se presiona al interior de los poros, llenándose en primer lugar los poros grandes y solo con presiones mayores los poros de menor tamaño. Se describe la dependencia de presión y radio de poro tradicionalmente por la ecuación de Washburn. A partir de las denominadas curvas de intrusión y extrusión se realiza el cálculo de la distribución de tamaño de poro. Otras informaciones, superficie o densidad aparente, se pueden obtener adicionalmente gracias a este procedimiento de medición.

Porosidad

Relación de volumen de sólido a volumen vacío en el SVE. A partir de la picnometría de mercurio se determina la densidad aparente del SVE (unidad: g/cm³). La porosimetría de Hg proporciona el volumen penetrado de mercurio (unidad: g/cm³), lo que se corresponde con el volumen de poro de la muestra empleada. A partir de la densidad aparente y el volumen de Hg penetrado se puede calcular la porosidad.

Porosidad = volumen de Hg penetrado/densidad aparente

Cuando se ha indicado la porosidad calculada, representa la relación de la suma del volumen de los componentes añadidos con respecto al volumen vacío que se puede calcular a partir de la densidad del SVE.

Distribución de poros

Son posibles distintas distribuciones de poros, el SVE de acuerdo con la invención se caracteriza por una distribución de poros unimodal. Por unimodal se entiende en este caso que el diámetro de poros presenta un máximo, en el caso de una distribución bimodal se obtendrían dos máximos.

La invención se explica con mayor detalle a continuación mediante los ejemplos que, no obstante, no representan ninguna limitación de la invención.

Ejemplos

Los SVE producidos de forma correspondiente de los siguientes ejemplos se emplearon en la electrólisis de cloroálcali. Para esto se empleó una celda de laboratorio que estaba compuesta de un espacio de ánodo y, separado por una membrana de intercambio iónico, un espacio de cátodo. En el espacio de ánodo se empleó una solución de cloruro de sodio con la concentración 200-210 g/l en el que se generó cloro en un electrodo de titanio revestido DSA disponible en el mercado. El espacio de cátodo se separó del espacio del ánodo por una membrana de intercambio catiónico disponible en el mercado de la empresa DuPont, tipo Nafion® 982. Entre el SVE y la membrana de intercambio catiónico existía una hendidura de electrolito en la que se hizo circular mediante bombeo una solución de hidróxido de sodio al 32 % en peso. El SVE se alimentó a través de un espacio de gas con oxígeno, cuya concentración ascendía a más del 99,5 % en volumen. Los ánodos, la superficie de membrana y de electrodo de difusión de gas ascendían en cada caso a 100 cm². La temperatura de los electrolitos ascendió a 90 °C. La densidad de corriente de la electrólisis ascendió en todos los ensayos a 4 kA/m².

Los SVE se produjeron del siguiente modo: 3,5 kg de una mezcla de polvo compuesta del 5-7 % en peso de polvo de PTFE, el 88 % en peso de óxido de plata I y el 5-7 % en peso de polvo de plata (por ejemplo Tipo 331 de la empresa Ferro) se mezclaron en una mezcladora de la empresa Eirich, Tipo R02, equipada con un separador de estrella de polvo como elemento de mezcla con una velocidad de giro de 6000 rpm, de tal manera que la temperatura de la mezcla de polvo no superó 55 °C. Esto se consiguió al interrumpirse el procedimiento de mezcla y al enfriarse la mezcla de polvo. En total se llevó a cabo la mezcla tres veces con un tiempo de mezcla de 50 segundos y tres veces con un tiempo de mezcla de 60 segundos. Después de la mezcla, la mezcla de polvo se tamizó con un tamiz con una anchura de malla de 1,0 mm. A continuación, la mezcla de polvo tamizada se aplicó sobre un elemento de soporte eléctricamente conductivo. El elemento de soporte era una red de níquel con un espesor de alambre de 0,14 mm y una anchura de malla de 0,5 mm. La aplicación se realizó con ayuda de una plantilla de 2 mm de espesor, aplicándose el polvo con un tamiz con una anchura de malla de 1,0 mm. El exceso de polvo que sobresalía del espesor de la plantilla se retiró mediante un rascador. Después de la retirada de la plantilla se prensa el soporte con la mezcla de polvo aplicada mediante una prensa de cilindros con una fuerza de prensado de 0,45 a 0,55 kN/cm. De la prensa de cilindros se retiró el electrodo de difusión de gas.

Los SVE producidos de este modo se redujeron electroquímicamente en una celda de laboratorio.

Ejemplo 1 (SVE de acuerdo con la invención) BBS 3533-2 procedimiento en seco

El SVE se preparó según el procedimiento en seco, mezclándose el 5 % en peso de polvo de plata de la empresa Ferro, SFQED, el 7 % en peso de PTFE de la empresa DYNEON TF2053 y el 88 % en peso de óxido de plata de la empresa Umicore y a continuación se prensó con la prensa de cilindros con una fuerza de 0,46 kN/cm. El electrodo se introdujo en la celda de electrólisis anterior y se hizo funcionar con 4 kA/m², la tensión de celda ascendió a 2,06 V. El diámetro de poro medio del electrodo ascendió a 2096 nm con un volumen de poro de 115 mm³/g. La porosidad ascendió al 50 %, la densidad sin el soporte mecánico a 4,21 g/cm³, el espesor a 0,48 mm.

Ejemplo 2 (otro volumen de poros) BBS 3543-2 procedimiento en seco

(Nota: 2 % en peso menos de PTFE y mayor fuerza de prensado que en el Ejemplo 1)

El SVE se preparó según el procedimiento en seco, mezclándose el 7 % en peso de polvo de plata de la empresa Ferro, SFQED, el 5 % en peso de PTFE de la empresa DYNEON TF2053 y el 88 % en peso de óxido de plata de la empresa Umicore y a continuación se prensó con la prensa de cilindros con una fuerza de 0,50 kN/cm. El electrodo se introdujo en la celda de electrólisis anterior y se hizo funcionar con 4 kA/m², la tensión de celda ascendió a 2,18 V. El diámetro de poro medio del electrodo ascendió a 3042 nm con un volumen de poro de 78 mm³/g. La porosidad ascendió, según lo calculado, al 33,8 %, la densidad sin el soporte mecánico a 4,33 g/cm³, el espesor a 0,55 mm.

Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)

(Uso de un polvo de plata distinto que en los Ejemplos 1 y 2)

El SVE se preparó según el procedimiento en seco, mezclándose el 7 % en peso de polvo de plata de la empresa Ferro, tipo 311, el 5 % en peso de PTFE de la empresa DYNEON TF2053 y el 88 % en peso de óxido de plata de la empresa Umicore y a continuación se prensó con la prensa de cilindros con una fuerza de 0,48 kN/cm. El electrodo se introdujo en la celda de electrólisis anterior y se hizo funcionar con 4 kA/m², la tensión de celda ascendió a 2,47 V. El diámetro de poro medio del electrodo ascendió a 9515 nm con un volumen de poro de 42 mm³/g. La porosidad ascendió al 17 %, la densidad sin el soporte mecánico a 3,81 g/cm³, el espesor a 0,57 mm.

Ensayo/ejemplo	Diámetro de poro	Volumen de poro	Porosidad	Tensión de celda
	[nm]	[mm ³ /g]	[%]	V a 4 kA/m ²
Ejemplo 1	2096	115	50	2,06

(continuación)

Ensayo/ejemplo	Diámetro de poro	Volumen de poro	Porosidad	Tensión de celda
	[nm]	[mm³/g]	[%]	V a 4 kA/m²
Ejemplo 2	3042	78	36	2,18
Ejemplo 3	9516	42	17	2,47

REIVINDICACIONES

1. Electrodo de difusión de gas para la reducción de oxígeno en medios alcalinos acuosos, que presenta un soporte que es eléctricamente conductor y un revestimiento poroso, que se basa en un catalizador electroquímicamente activo y un material hidrófobo, presentando el electrodo un lado dirigido al gas que contiene oxígeno y uno dirigido al electrolito alcalino, conteniendo el catalizador como componente catalíticamente activo un metal noble y comprendiendo el material hidrófobo un polímero hidrófobo, y siendo el soporte del electrodo de difusión de gas a base de níquel, plata o una combinación de níquel y plata, **caracterizado porque** el revestimiento que contiene el catalizador presenta un volumen de poro de 20 a 300 mm³/g y un diámetro de poro en el intervalo de 200 a 8000 nm y porque el electrodo presenta una carga total de componente catalíticamente activo en un intervalo de 5 mg/cm² a 300 mg/cm².
2. Electrodo de difusión de gas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el revestimiento presenta una distribución de poros unimodal.
3. Electrodo de difusión de gas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la porosidad del revestimiento catalíticamente activo asciende a del 10 al 70 %.
4. Electrodo de difusión de gas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el espesor del revestimiento catalíticamente activo asciende a de 20 a 1000 µm.
5. Electrodo de difusión de gas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el componente hidrófobo presenta como polímero hidrófobo un polímero sustituido con flúor.
6. Electrodo de difusión de gas de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** el electrodo presenta una carga total de componente catalíticamente activo en un intervalo de 10 mg/cm² a 250 mg/cm².
7. Electrodo de difusión de gas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el soporte está presente en forma de una red, tejido, tejido tricotado, tejido de punto, material no tejido, metal desplegado o espuma.
8. Uso del electrodo de difusión de gas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 como cátodo de consumo de oxígeno en la electrólisis o como electrodo en una pila electroquímica o como electrodo en una batería de metal/aire.
9. Dispositivo de electrólisis, en particular para la electrólisis de cloroálcali, que presenta un electrodo de difusión de gas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 como cátodo de consumo de oxígeno.