

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 223**

51 Int. Cl.:

C25B 11/04 (2006.01)

C25B 1/10 (2006.01)

C25B 15/00 (2006.01)

C25B 15/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.03.2016 PCT/EP2016/057047**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.10.2017 WO17167373**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2016 E 16713432 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 3417093**

54 Título: **Técnica para la activación de ánodos *in situ* por un cátodo en una célula electrolítica de agua alcalina**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.02.2021

73 Titular/es:
**SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)
Werner-von-Siemens-Straße 1
80333 München, DE**

72 Inventor/es:
**CASPERSEN, MICHAEL;
EGELUND, SUNE DAASKOV y
THERKILDSSEN, KASPERTIPSMARK**

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 805 223 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

Técnica para la activación de ánodos *in situ* por un cátodo en una célula electrolítica de agua alcalina

La presente invención se refiere a la electrólisis del agua alcalina y, más específicamente, a un método para la activación de ánodos *in situ* de un ánodo situado en una célula electrolítica para la electrólisis del agua alcalina.

5 En la actualidad, la electrólisis se usa con diversos fines, por ejemplo, en la generación de hidrógeno y/u oxígeno que se consiguen mediante una reacción de evolución de hidrógeno (HER) y una reacción de evolución de oxígeno (OER) durante la electrólisis de agua alcalina usada como un electrolito en una célula electrolítica, también denominada electrolizador. La célula electrolítica incluye electrodos, es decir, al menos un ánodo y al menos un cátodo, que conducen energía eléctrica al electrolito y, por tanto, descompone el electrolito en la célula electrolítica.

10 Se usan diversos tipos de electrodos en la célula electrolítica, por ejemplo, un cátodo de níquel y un ánodo de níquel son electrodos usados comúnmente en la célula electrolítica.

La eficiencia de la electrólisis del agua alcalina depende del sobrepotencial de la célula electrolítica y se aumenta reduciendo el sobrepotencial de la célula electrolítica, a continuación en el presente documento también denominado sobrepotencial celular. El sobrepotencial celular se constituye, de manera significativa, por el sobrepotencial de los electrodos, es decir, el sobrepotencial del ánodo, a continuación en el presente documento también denominado sobrepotencial anódico, y el sobrepotencial del cátodo, a continuación en el presente documento también denominado sobrepotencial catódico.

Se optimizan los sobrepotenciales anódico y catódico, generalmente reducidos, por diversos enfoques, por ejemplo, o bien por cambios en la geometría en los electrodos o bien por la aplicación de un revestimiento electrocatalítico que forma superficies de los electrodos. En la técnica de la electrólisis del agua alcalina se conoce bien que revestir con diferentes catalizadores reduce el sobrepotencial del electrodo que está revestido y, por tanto, el consumo de energía para la OER y la HER. Por ejemplo, los ánodos se revisten normalmente con diversos óxidos de elementos de transición mientras que los cátodos se componen normalmente de un sustrato subyacente tal como acero inoxidable en el que se revisten níquel Raney, sulfuro de níquel, etc. Los diversos enfoques para reducir los sobrepotenciales anódicos y/o catódicos mediante la modificación superficial del ánodo y/o el cátodo se denominan generalmente activación. Es usual usar un cátodo activado así como un ánodo activado en las células electrolíticas para la electrólisis del agua alcalina para conseguir una eficiencia óptima de la electrólisis.

El documento WO 79/00233 A1 da a conocer un método de catálisis, usando un catalizador, partículas cuyas superficies son compuestos entre azufre y al menos dos de cobalto, níquel, hierro y manganeso, en el que, cuando se realiza poniendo en funcionamiento una célula de electrólisis alcalina acuosa, en la que el hidrógeno evoluciona en el cátodo, que comprende el catalizador.

El documento EP 0 235 860 A1 da a conocer un método para fabricar un electrodo, que comprende la electrodeposición de una capa de recubrimiento catalítico que contiene, al menos, níquel y azufre, sobre un soporte conductor eléctrico, caracterizado porque el soporte se polariza como cátodo en una célula de electrólisis con un ánodo, un níquelado soluble y con un baño que contiene un componente liberador de azufre y una sal de un metal de transición diferente de níquel.

La activación del ánodo y del cátodo se realizan por separado antes de que los electrodos se instalen en el electrolizador y antes de que se realice la electrólisis del agua alcalina. Además, cuando cualquiera de los electrodos debe reemplazarse, entonces también se requiere que los electrodos de sustitución se activen antes de que se instalen los electrodos en el electrolizador y se reinicie el procedimiento de electrólisis en el electrolizador. Se usan diversos métodos para formar un ánodo activado además de la formación de un cátodo activado y este requisito de activación del ánodo antes de colocarse en la célula electrolítica aumenta, al menos, el coste y el tiempo de producción del ánodo activado.

Por tanto, el objetivo de la presente divulgación es proporcionar una técnica para la activación de ánodos *in situ* que pueda realizarse en la célula electrolítica junto con la electrólisis del agua alcalina.

El objetivo anterior se consigue mediante un método para la activación de ánodos *in situ* en una célula electrolítica para la electrólisis del agua alcalina. Se proporcionan realizaciones ventajosas de la presente técnica en las reivindicaciones dependientes.

Se presenta una célula electrolítica para la electrólisis del agua alcalina. La célula electrolítica, a continuación en el presente documento denominada célula, incluye un par de electrodos que tienen un ánodo y un cátodo y un diafragma. La célula electrolítica puede ser una célula individual o una parte de una pila de electrolizador. Se dispone el diafragma entre el ánodo y el cátodo, es decir, el ánodo y el cátodo están separados por el diafragma. El diafragma es hermético al gas. El ánodo puede estar formado, pero sin limitarse a, por níquel únicamente.

Al menos una parte de una superficie del cátodo incluye un material estable conductor eléctrico, por ejemplo, níquel, y un material catalítico de ánodo, por ejemplo, cobalto, molibdeno, manganeso, cromo o una combinación de los mismos. El material catalítico de ánodo en el cátodo está entre el 4 por ciento en masa del cátodo y el 30 por ciento en masa del cátodo y, particularmente, entre el 10 por ciento en masa del cátodo y el 15 por ciento en masa del cátodo. El material

5 catalítico de ánodo se adapta para liberarse del cátodo en agua alcalina, cuando está presente en la célula. El material catalítico de ánodo puede liberarse en un potencial a circuito abierto de la célula y/o puede liberarse cuando se aplica una tensión externa a la célula. El material estable conductor eléctrico es estable en el cátodo, es decir, no se libera en el electrolito o se libera en una cantidad insignificante durante un periodo largo de uso normal de células electrolíticas para la electrólisis del agua alcalina.

10 El diafragma es permeable a material catalítico de ánodo, es decir, el diafragma permite el paso de material catalítico de ánodo, especialmente en formas iónicas disueltas en o transportadas en el electrolito en el que se libera el material catalítico de ánodo del cátodo para pasar a través de él, es decir, el diafragma del lado de cátodo del electrolito al lado de ánodo del electrolito. El material catalítico de ánodo está configurado adicionalmente para depositarse en una superficie del ánodo cuando se aplica una tensión eléctrica a través del ánodo y el cátodo.

15 Como resultado del depósito del material catalítico de ánodo, se disminuye el sobrepotencial del ánodo, es decir, el ánodo se vuelve activo. Puesto que se activa el ánodo mientras está en su sitio dentro de la célula electrolítica y también durante el curso de la electrólisis del agua alcalina por la aplicación de la tensión externa, la activación del ánodo se produce *in situ* y de manera simultánea con la electrólisis del electrolito. Esto, al menos parcialmente, obvia el requisito de la activación previa a la electrólisis *ex situ* del ánodo.

20 Adicionalmente, puesto que el material catalítico de ánodo se libera en el electrolito del cátodo y puesto que la totalidad de la masa del material catalítico de ánodo presente en el cátodo en el inicio de la electrólisis no se libera de manera simultánea del cátodo, es posible una disponibilidad constante y continua del material catalítico de ánodo en el electrolito y, posteriormente, en el ánodo para el depósito sobre la superficie del ánodo, a diferencia de una situación alternativa en la que se presenta un material similar destinado a depositarse sobre el ánodo en la célula electrolítica en el electrolito directamente y, por tanto, está disponible al mismo tiempo para el depósito en el ánodo y, por tanto, la disponibilidad del material similar no es constante y continua. Esto es ventajoso porque el ánodo se mantiene en el estado activado durante un periodo de tiempo más largo debido al reabastecimiento de cualquier material catalítico de ánodo depositado que el ánodo puede liberar durante el procedimiento electrolítico. Además, en caso de que haya un requisito de retirar un ánodo existente e insertar un nuevo ánodo en la célula electrolítica, entonces la activación del nuevo ánodo tiene lugar según la presente técnica sin la necesidad de reabastecer el material catalítico de ánodo en la célula electrolítica.

30 También, puesto que el material catalítico de ánodo deja la superficie del cátodo cuando se libera en el electrolito, la superficie del cátodo se vuelve porosa o aumenta su porosidad y, por tanto, también se mantiene o se disminuye el sobrepotencial en el cátodo debido al aumento de porosidad en el cátodo debido a la liberación del material catalítico de ánodo del cátodo.

35 Además de la célula electrolítica, la parte de la superficie del cátodo incluye, además, azufre, es decir, el cátodo está formado por el material estable conductor eléctrico, el material catalítico de ánodo y azufre, por ejemplo, el cátodo está formado por níquel, cobalto y azufre. El azufre o partes del azufre del cátodo durante la electrólisis en las células electrolíticas, también denominado electrolizador, se retira lenta y continuamente del cátodo en el electrolito en el electrolizador dejando de ese modo el material estable conductor eléctrico, es decir, por ejemplo, níquel. La liberación de azufre del cátodo facilita, además, la liberación del material catalítico de ánodo del cátodo.

40 Según un aspecto de la presente técnica, se presenta un método para activar un ánodo, por ejemplo, un ánodo de níquel, situado en una célula electrolítica para la electrólisis del agua alcalina. El método incluye una etapa de proporcionar un cátodo. Puede entenderse que el cátodo proporcionado en el método es igual al cátodo presentado según el aspecto anterior de la presente técnica. Posteriormente, en el método, se realiza una etapa de liberación del material catalítico de ánodo del cátodo. En la etapa de liberación del material catalítico de ánodo, una parte del material catalítico de ánodo del cátodo se libera del cátodo en un electrolito, es decir, agua alcalina, en la célula electrolítica situando el cátodo en la célula electrolítica de manera que la superficie del cátodo se pone en contacto con el electrolito. El cátodo se sitúa de manera que en la célula electrolítica se separan el cátodo y el ánodo por un diafragma. El diafragma es hermético al gas y permeable al material catalítico de ánodo. El material catalítico de ánodo, por ejemplo, cobalto, manganeso, molibdeno, cromo y una combinación de los mismos, puede liberarse en un potencial a circuito abierto de la célula y/o puede liberarse cuando se aplica una tensión externa a la célula.

50 Finalmente, en el método, se realiza una etapa de depósito del material catalítico de ánodo en el que al menos una parte del material catalítico de ánodo así liberado se deposita en una superficie del ánodo aplicando una tensión eléctrica a través del ánodo y el cátodo. Como resultado del depósito del material catalítico de ánodo en el ánodo, se reduce el sobrepotencial en el ánodo dando como resultado, de ese modo, la activación *in situ* del ánodo. Otras ventajas presentadas anteriormente en el presente documento según el aspecto anterior de la presente técnica pueden aplicarse también al método de la presente técnica.

55 En una realización del método, el método incluye además una etapa de liberación constante del material catalítico de ánodo del cátodo. La etapa de liberación constante es posterior a la etapa de liberación del material catalítico de ánodo del cátodo y puede realizarse, de manera simultánea, junto con la etapa de depósito del material catalítico de ánodo. En la etapa de liberación constante del material catalítico de ánodo, al menos una parte del material catalítico de ánodo del cátodo se libera del cátodo en el electrolito junto con la aplicación de tensión eléctrica externa a través del ánodo y el cátodo. La tensión eléctrica externa aplicada a través de los electrodos, es decir, el ánodo y el cátodo, corresponde a un

pH del electrolito y a una molalidad del material catalítico de ánodo presente en el electrolito como resultado de la liberación del cátodo. El sobrepotencial del ánodo y del cátodo, así como la molalidad del material catalítico de ánodo presente en el electrolito, corresponde al pH y, a su vez, se cambia o ajusta la tensión eléctrica externa aplicada dependiendo del pH del electrolito.

5 A continuación en el presente documento, se describe adicionalmente la presente técnica con referencia a realizaciones ilustradas mostradas en los dibujos adjuntos, en los que:

la figura 1 ilustra esquemáticamente una realización a modo de ejemplo de una célula electrolítica que tiene un cátodo con un material catalítico de ánodo de la presente técnica;

10 la figura 2 ilustra esquemáticamente una realización a modo de ejemplo de una célula electrolítica en un estado posterior a un estado representado en la figura 1 de la célula electrolítica;

la figura 3 ilustra esquemáticamente una realización a modo de ejemplo de una célula electrolítica en un estado posterior a un estado representado en la figura 2 de la célula electrolítica;

la figura 4 representa un diagrama de flujo que muestra una realización a modo de ejemplo de un método de la presente técnica; y

15 la figura 5 representa gráficamente una relación entre la tensión aplicada, el pH y la liberación del material catalítico de ánodo del cátodo; según los aspectos de la presente técnica.

20 A continuación en el presente documento, se describen en detalle las características anteriormente mencionadas y otras características de la presente técnica. Se describen diversas realizaciones con referencia al dibujo, en el que se usan números de referencia iguales para hacer referencia en todo momento a elementos iguales. En la siguiente descripción, con fines de explicación, se exponen numerosos detalles específicos con el fin de proporcionar una comprensión exhaustiva de una o más realizaciones. Puede observarse que las realizaciones ilustradas están destinadas a explicar, y no a limitar, la invención. Puede resultar evidente que tales realizaciones pueden ponerse en práctica sin estos detalles específicos.

25 La idea básica de la presente técnica es proporcionar una activación *in situ* del ánodo y, por tanto, obviar la activación previa a la electrólisis *ex situ* del ánodo. Según la presente técnica, en una célula electrolítica para la electrólisis del agua alcalina, se usa un cátodo que incluye un material catalítico de ánodo, es decir, un material que, cuando se deposita sobre el ánodo, activará el ánodo. Adicionalmente, el material catalítico de ánodo es tal que se libera, principalmente con forma iónica, del cátodo en el electrolito dentro de la célula electrolítica. Una parte de los iones del material catalítico de ánodo está presente en el electrolito como resultado de la liberación del cátodo, después migra hacia el ánodo dentro del electrolito bajo la influencia de una tensión externa aplicada a través de los electrodos, es decir, usando la tensión que está realizando la electrólisis del agua alcalina. Los iones migratorios del material catalítico de ánodo en el electrolito pasan a través de un diafragma que es sustancialmente impermeable a gas pero permeable a iones en electrolito. Los iones migratorios del material catalítico de ánodo en el electrolito pasan a través del diafragma del lado de cátodo del electrolito al lado de ánodo del electrolito, los lados de cátodo y de ánodo del electrolito creados por el diafragma situado entre y separando el ánodo del cátodo. Algunos de los iones del material catalítico de ánodo en el electrolito que pasan en el lado de ánodo del electrolito se depositan entonces en el ánodo bajo la influencia de la tensión aplicada a través de los electrodos de la célula electrolítica. El depósito del material catalítico de ánodo reduce el sobrepotencial anódico y, por tanto, da como resultado la activación del ánodo y el aumento en eficiencia de la célula electrolítica.

40 La figura 1 ilustra esquemáticamente una realización a modo de ejemplo de una célula electrolítica 1 para la electrólisis del agua alcalina con activación *in situ* de un ánodo 10 según aspectos de la presente técnica. El ánodo 10 puede estar formado, pero sin limitarse a, por níquel solo como una lámina de níquel sin ninguna modificación de la superficie, es decir, el ánodo 10 puede no estar activado en el sentido mencionado anteriormente. Para explicar con más detalle, el ánodo 10 no está activado cuando se sitúa inicialmente en la célula electrolítica 1 y antes de que se realice la electrólisis del agua alcalina en la célula electrolítica 1 usando el ánodo 10. El ánodo 10 no está activado, por ejemplo, pero sin limitarse a, si el ánodo 10 está desprovisto de cualquier metalización o revestimiento sobre la superficie del ánodo 10 cuando se sitúa inicialmente en la célula electrolítica 1 y antes de que se realice la electrólisis del agua alcalina en la célula electrolítica 1.

50 La célula electrolítica 1 puede ser una célula individual o una parte de una pila de electrolizador (no mostrada). El otro electrodo en la célula electrolítica 1 es un cátodo 20. En el cátodo 20, al menos una parte de una superficie del cátodo 20 incluye un material estable conductor eléctrico 22 y un material catalítico de ánodo 21. La célula electrolítica 1 también tiene un diafragma 30. El ánodo 10 y el cátodo 20 pueden situarse en un depósito 50 que recibe el ánodo 10, el cátodo 20, el diafragma 30 y un electrolito 40, es decir, agua alcalina, proporciona un sitio para realizar la electrólisis del agua alcalina aplicando una tensión externa a través del ánodo 10 y el cátodo 20 y también proporciona un sitio para la activación *in situ* del ánodo 10 según aspectos de la presente técnica. Se dispone el diafragma 30 entre el ánodo 10 y el cátodo 20, es decir, el ánodo 10 y el cátodo 20 están separados por el diafragma 30. El diafragma 30 es hermético al gas. El diafragma 30 divide el electrolito 40 en el depósito 50 en un lado de ánodo 41 del electrolito 40 y un lado de cátodo 42 del electrolito 40. El lado de ánodo 41 del electrolito 40 es la parte del electrolito 40 que rodea el ánodo 10 mientras que el lado de cátodo 42 del electrolito 40 es la parte del electrolito 40 que rodea el cátodo 20. Se hace evolucionar el oxígeno en la célula electrolítica 1 como resultado de la OER en el lado de ánodo 41 y se hace evolucionar el hidrógeno en la

célula electrolítica 1 como resultado de la HER en el lado de cátodo 42. Debido a la impermeabilidad del diafragma 30, se restringe el oxígeno evolucionado en el lado de ánodo 41 al lado de ánodo 41 y no pasa a través del electrolito 40 en el lado de cátodo 42 y, de manera similar, se restringe el hidrógeno evolucionado en el lado de cátodo 42 al lado de cátodo 42 y no pasa a través del electrolito 40 en el lado de ánodo 41.

5 Las figuras 2 y 3 representan, respectivamente, realizaciones a modo de ejemplo de la célula electrolítica 1 en estados posteriores a un estado representado en la figura 1 de la célula electrolítica 1. La figura 4 representa un diagrama de flujo que muestra una realización a modo de ejemplo de un método 100 para la activación *in situ* del ánodo 10 de la presente técnica. A continuación en el presente documento, se ha explicado la presente técnica con ayuda de la célula electrolítica 1 en estados posteriores diferentes representados, respectivamente, por las figuras 1, 2 y 3 y por el método esbozado por la figura 4.

Haciendo referencia a la figura 1, tal como se representa en la misma, al menos una parte de una superficie del cátodo 20 incluye un material estable conductor eléctrico 22, por ejemplo, níquel, y un material catalítico de ánodo 21, por ejemplo, cobalto, molibdeno, manganeso, cromo o una combinación de los mismos. A continuación en el presente documento, por motivos de brevedad y facilidad de comprensión, se ha usado cobalto como ejemplo para el material catalítico de ánodo 21. El cobalto 21, a continuación en el presente documento denominado Co 21 en el cátodo 20 está entre el 4 por ciento en masa del cátodo 20 y el 30 por ciento en masa del cátodo 20 y, particularmente, entre el 10 por ciento en masa del cátodo 20 y el 15 por ciento en masa del cátodo 20. El Co 21 se libera del cátodo 20 en el agua alcalina 40, es decir, el electrolito 40, cuando el electrolito 40 está presente en la célula electrolítica 1 tal como se representa en la figura 2, que muestra una parte del Co 21 que se libera del cátodo 20 en el lado de cátodo 42 del electrolito 40. El Co 21 puede liberarse en un potencial a circuito abierto de la célula electrolítica 1, es decir, cuando no se aplica ninguna tensión o corriente externa a los electrodos 10 y 20 y/o puede liberarse cuando se aplica una tensión externa a la célula electrolítica 1, siendo la tensión externa aplicada la misma energía eléctrica que se aplica a la célula electrolítica 1 para realizar la electrólisis del electrolito 40. El material estable conductor eléctrico 22 es estable en el cátodo 20, es decir, no se libera el material estable conductor eléctrico 22 en el electrolito o se libera en una cantidad insignificante durante un periodo largo de uso normal de la célula electrolítica 1 para la electrólisis del agua alcalina.

El diafragma 30 es permeable al Co 21, es decir, el diafragma 30 permite el paso del Co 21, especialmente en formas iónicas, por ejemplo, iones de cobalto con estados de oxidación de +2, +3 disueltos en o transportados en el electrolito 40 del lado de cátodo 42 al lado de ánodo 41 del electrolito 40. Tales diafragmas 30 se usan comúnmente en la electrólisis del agua alcalina y también se denominan membranas separadoras. Puesto que tales diafragmas 30 se usan comúnmente y se conocen bien en la técnica de la electrólisis del agua alcalina, no se han detallado los mismos en el presente documento por motivos de brevedad. La migración del Co 21 a través del diafragma 30 y desde el lado de cátodo 42 al lado de ánodo 41 del electrolito 40 es el resultado de la difusión de los iones del Co 21 y se facilita por la tensión externa aplicada a los electrodos 10, 20 de la célula electrolítica 1. El Co 21, cuando está en el electrolito 40 en el lado de ánodo 41, se deposita en una superficie del ánodo 10 bajo la influencia de la tensión eléctrica aplicada a través del ánodo 10 y el cátodo 20. Se representa esquemáticamente la migración de los iones de Co 21 del lado de cátodo 42 en el lado de ánodo 41 del electrolito 40 y el depósito posterior de los iones de Co 21 en el ánodo 10 en la figura 3. Los iones de Co 21 pueden depositarse en el ánodo 10 en forma de óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos, por ejemplo, $\text{Co}(\text{OH})_3$, Co_3O_4 .

También, puesto que el Co 21 deja la superficie del cátodo 20 tal como se representa en las figuras 2 y 3, al menos una parte 24 de la superficie del cátodo 20 se vuelve porosa o aumenta su porosidad. En el cátodo 20 en la célula electrolítica 1, la parte de la superficie del cátodo 20 incluye, adicionalmente, azufre (no mostrado), es decir, el cátodo 20 está formado por el material estable conductor eléctrico 22, por ejemplo, níquel, Co 21 y azufre, por ejemplo, el cátodo 20 es un electrodo de níquel, cobalto y azufre donde en la superficie del cátodo 20 están los tres: níquel 22, cobalto 21 y azufre.

El azufre o partes del azufre del cátodo 20 durante la electrólisis en la célula electrolítica 1, también denominado electrolizador, se retira lenta y continuamente del cátodo 20 en el electrolito 40 en el electrolizador 1 dejando de ese modo el material estable conductor eléctrico 22, es decir, por ejemplo, níquel. El azufre en el cátodo 20 está entre el 10 por ciento y el 30 por ciento en masa del cátodo 20.

Además, la liberación del azufre del cátodo 20 facilita la liberación del Co 21 del cátodo 20 separando al menos alguno del Co 21 del cátodo 20 junto con su liberación, es decir, de azufre, del cátodo 20 y/o modifica la superficie del cátodo 20 de este modo, por ejemplo, creando micro o nano salientes (no mostrados) sobre la superficie que son altamente inestables mecánicamente y, por tanto, a la larga se separan de la superficie del cátodo 20 liberando de ese modo el Co 21 presente en estas partes separadas en el electrolito 40. Por tanto, el azufre en el cátodo 20 facilita la liberación del Co 21 del cátodo 20 en el electrolito 40 durante la electrólisis del agua alcalina. Adicionalmente, la liberación de azufre aumenta la porosidad del cátodo 20 de la misma manera que se explica en las figuras 2 y 3 para la liberación del Co 21 y, por tanto, da como resultado la reducción del sobrepotencial del cátodo 20 junto con la reducción inducida del Co 21 del sobrepotencial del ánodo 10. Puede retirarse posteriormente el azufre del electrolito 40 por filtración y manteniendo, por tanto, el equilibrio en contenido de azufre entre el cátodo 20 y el electrolito 40, de modo que se mantiene la liberación de azufre de manera continua lo que mantiene, de ese modo, la liberación del Co 21 del cátodo 20 de manera continua.

Para retirar el azufre del electrolito 40 puede proporcionarse un agente complejante en el electrolito 40. El agente complejante reacciona químicamente con el azufre presente en el electrolito 40 y también con el azufre presente en el cátodo 20 para formar un complejo de coordinación que tiene un estado sólido. El complejo de coordinación se filtra

entonces desde el electrolito 40 y libera el electrolito 40 y, por tanto, el electrolizador 1 al menos parcialmente del azufre liberado del cátodo 20. El agente complejante puede incluir, pero sin limitarse a, uno o más de hidróxido de bario, cloruro de bario, nitrato de bario, hidróxido de estroncio, cloruro de estroncio, nitrato de estroncio, hidróxido de calcio, cloruro de calcio y nitrato de calcio. Generalmente, la cantidad de agente complejante cuando se proporciona al electrolito 40 en el depósito 50 es sustancialmente igual a o inferior a una concentración de 1 M (molar).

El agente complejante reacciona con el azufre liberado para formar el complejo de coordinación con el azufre liberado, por ejemplo, tal como se representa esquemáticamente en las siguientes ecuaciones (i):



Por tanto, tal como se muestra en la ecuación (i) anterior, el azufre liberado, por ejemplo, el ion de azufre en la ecuación (i), reacciona químicamente con el agente complejante, por ejemplo, hidróxido de bario en la ecuación (i), para formar un complejo de coordinación, por ejemplo, en la ecuación (i) sulfato de bario en estado sólido, es decir, BaSO₄ (s) en el electrolito 40 en el depósito 50. Puede retirarse el complejo de coordinación así formado del electrolito 40 mediante filtración.

Haciendo ahora referencia a la figura 4, en combinación con las figuras 1 a 3, se presenta un método 100 para activar el ánodo 10 situado en la célula electrolítica 1 para la electrólisis del agua alcalina. El método 100 incluye una etapa 110 de proporcionar el cátodo 20. Posteriormente, en el método 100, se realiza una etapa 120 de liberación del Co 21 del cátodo 20. En la etapa 120, una parte del Co 21 del cátodo 20 se libera del cátodo 20 en el electrolito 40, es decir, agua alcalina, en la célula electrolítica 1 situando el cátodo 20 en la célula electrolítica 1 de manera que la superficie del cátodo 20 se pone en contacto con el electrolito 40 tal como se muestra en la figura 1. El cátodo 20 se sitúa de manera que en la célula electrolítica 1, el cátodo 20 y el ánodo 10 están separados por el diafragma 30 que también forma el lado de ánodo 41 y el lado de cátodo 42 del electrolito 40. Puede realizarse la etapa 120 en un potencial a circuito abierto de la célula electrolítica 1 y/o puede realizarse cuando se aplica la tensión externa a la célula electrolítica 1. Finalmente, en el método 100, se realiza una etapa 140 de depósito del Co 21 en la que se deposita al menos una parte del Co 21 así liberado en el ánodo 10 aplicando la tensión eléctrica a través del ánodo 10 y el cátodo 20.

En una realización del método 100, el método 100 incluye además una etapa 130 de liberación constante del Co 21 del cátodo 20. La etapa 130 es posterior a la etapa 120 y simultánea junto con la etapa 140. En la etapa 130, al menos una parte del Co 21 del cátodo 20 se libera del cátodo 20 en el electrolito 40 junto con la aplicación de tensión eléctrica externa a través del ánodo 10 y el cátodo 20. La tensión eléctrica externa aplicada a través de los electrodos, es decir, el ánodo 10 y el cátodo 20, corresponde a un pH del electrolito 40 y a una molalidad del Co 21 presente en el electrolito 40 como resultado de la liberación del cátodo 20.

La figura 5 representa gráficamente una relación entre la tensión externa aplicada, el pH y la liberación del Co 21 del cátodo 20. El eje X en la gráfica de la figura 5 representa el pH del electrolito 40 y el eje Y en la gráfica de la figura 5 representa los potenciales de reducción-oxidación para el cobalto en un sistema de agua y cobalto a 120 grados centígrados y una presión de 1,925 bares en la célula electrolítica 1. En la figura 5, el número de referencia 80 representa una curva que representa la molalidad del cobalto de 1.000E-03 y el número de referencia 90 representa una curva que representa la molalidad del cobalto de 1.000E-09. La gráfica de la figura 5 también muestra las curvas de la OER y la HER. Tal como puede verse a partir de la gráfica de la figura 5, el cobalto 21 no es estable como el cobalto 21 elemental en el cátodo 20 en tensiones externas correspondientes a densidades de corriente de -1,0 V (tal como se muestra en el eje Y) y pH de 14 a 15 (tal como se muestra en el eje X) para la curva 80 y aún más para la curva 90 tal como se representa en una zona de la gráfica representada por el número de referencia 70 en la figura 5. Cuando el Co 21 es inestable en el cátodo 20, se libera el Co 21 del cátodo 20 en forma de iones de óxido de cobalto, iones de hidróxido de cobalto, iones de oxihidróxido de cobalto y así sucesivamente que después migran desde dentro del electrolito 40 hasta el ánodo 10 y se depositan en el ánodo 10 en forma de óxido de cobalto(II, III) (Co₃O₄), hidróxido de cobalto (III) y así sucesivamente.

Como resultado del depósito del cobalto 21 en el ánodo 10, se disminuye el sobrepotencial en el ánodo 10. La siguiente tabla proporciona potencial de la célula electrolítica 1, el ánodo 10 y el cátodo 20 en condiciones diferentes:

Ánodo	Cátodo	Potencial celular (mV)	Potencial anódico frente a Hg/HgO (mV)	Potencial catódico frente a Hg/HgO (mV)
Ni	Ni	2101	657	-1467
Ni activado externamente	Ni	1982	553	-1454
Ni activado <i>in situ</i> según la presente técnica	Ni activado externamente	1664	506	-1154
Ni activado externamente	Ni activado externamente	1649	510	-1135

ES 2 805 223 T3

Los potenciales de ánodo y cátodo se expresan en comparación con un electrodo de referencia de mercurio/óxido de mercurio. Los valores en la tabla se miden a una temperatura de 100 grados centígrados, un 50% en peso de KOH como el electrolito 40, corriente externa en 0,2 A/cm cuadrados de cada uno del electrodo, una configuración sin espacios y una zona del electrodo total para cada electrodo como 25 cm cuadrados.

- 5 Tal como puede verse en la tabla anterior, en la primera fila tanto el ánodo 10 como el cátodo 20 no están activados, es decir, por ejemplo, cuando se usan láminas de níquel como el cátodo y el ánodo sin ningún revestimiento para activación o modificación de la superficie para activación y el potencial celular es de 2101 mV (milivoltios) que está contribuido, principalmente, por el potencial de ánodo de 657 mV y el potencial de cátodo de -1467 mV.
- 10 En la segunda fila de la tabla solo el ánodo 10 está activado externamente *ex situ*, al contrario de la presente técnica, y el cátodo 20 no está activado y el potencial celular es de 1982 mV que está contribuido, principalmente, por el potencial de ánodo de 553 mV y el potencial de cátodo de -1454 mV. La cuarta fila presenta una situación en la que tanto el ánodo 10 como el cátodo 20 están activados externamente *ex situ*, el potencial celular es de 1649 mV que está contribuido, principalmente, por el potencial de ánodo de 510 mV y el potencial de cátodo de -1135 mV. La tercera fila representa la situación que proviene de la presente técnica, es decir, el cátodo 20 está activado e incluye el material catalítico de ánodo 21 que se libera entonces en el electrolito 40, migrado al ánodo 10 y se deposita sobre el ánodo 10 y, tal como puede verse desde la tercera fila, el potencial celular es de 1664 mV que está contribuido, principalmente, por el potencial de ánodo de 506 mV y el potencial de cátodo de -1154 mV; por tanto, el potencial celular para la presente técnica es sustancialmente similar al potencial celular de la cuarta fila, donde tanto el ánodo como el cátodo se activaron *ex situ* por separado.
- 15
- 20 Mientras que se ha descrito la presente técnica en detalle con referencia a determinadas realizaciones, debe apreciarse que la presente técnica no se limita a esas realizaciones precisas. Por tanto, el alcance la invención se indica por las siguientes reivindicaciones en vez de por la descripción anterior.

REIVINDICACIONES

1. Método (100) para la activación de ánodos *in situ* de un ánodo (10) situado en una célula electrolítica (1) para la electrólisis del agua alcalina, comprendiendo el método (100):
- 5 - una etapa (110) de dotación de un cátodo (20) en el que al menos una parte de una superficie del cátodo (20) comprende un material estable conductor eléctrico (22) y un material catalítico de ánodo (21), estando adaptado el material catalítico de ánodo (21) para liberarse del cátodo (20) en agua alcalina,
- 10 - una etapa (120) de liberación del material catalítico de ánodo (21) del cátodo (20) en el que una parte del material catalítico de ánodo (21) del cátodo (20) se libera del cátodo (20) en un electrolito (40) en la célula electrolítica (1) situando el cátodo (20) en la célula electrolítica (1) de manera que la superficie del cátodo (20) se pone en contacto con el electrolito (40), en el que el electrolito (40) es agua alcalina y en el que el cátodo (20) se sitúa de manera que en la célula electrolítica (1) el cátodo (20) y el ánodo (10) están separados por un diafragma (30) configurado para ser hermético al gas y permeable al material catalítico de ánodo (21); y
- 15 - una etapa (140) de depósito del material catalítico de ánodo (21) así liberado en la que al menos una parte del material catalítico de ánodo (21) así liberado se deposita en una superficie del ánodo (10) aplicando una tensión eléctrica a través del ánodo (10) y el cátodo (20) de manera que se reduce un sobrepotencial en el ánodo (10) depositando el material catalítico de ánodo (21) en la superficie del ánodo (10), en la que la parte de la superficie del cátodo (20) comprende, además, azufre.
2. Método (100) según la reivindicación 1, en el que la etapa (120) de liberación del material catalítico de ánodo (21) del cátodo (20) en el electrolito (40) se realiza en un potencial a circuito abierto de la célula electrolítica (1).
- 20 3. Método (100) según la reivindicación 1 o 2, que comprende además una etapa (130) de liberación constante del material catalítico de ánodo (21) del cátodo (20) posterior a la etapa (120) de liberación del material catalítico de ánodo (21) del cátodo (20), en el que en la etapa (130) de liberación constante del material catalítico de ánodo (21), al menos una parte del material catalítico de ánodo (21) del cátodo (20) se libera del cátodo (20) en el electrolito (40) junto con la aplicación de la tensión eléctrica externa a través del ánodo (10) y el cátodo (20).
- 25 4. Método (100) según la reivindicación 3, en el que la tensión eléctrica externa aplicada a través del ánodo (10) y el cátodo (20) corresponde a un pH del electrolito (40) y una molalidad del material catalítico de ánodo (21) presente en el electrolito (40).
5. Método (100) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material estable conductor eléctrico (22) comprende níquel.
- 30 6. Método (100) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el material catalítico de ánodo (21) es uno de cobalto, manganeso, molibdeno, cromo y una combinación de los mismos.
7. Método (100) según la reivindicación 6, en el que el material catalítico de ánodo (21) en el cátodo (20) está entre el 4 por ciento en masa del cátodo (20) y el 30 por ciento en masa del cátodo (20) y, particularmente, entre el 10 por ciento en masa del cátodo (20) y el 15 por ciento en masa del cátodo (20).
- 35 8. Método (100) según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ánodo (10) está hecho de níquel únicamente.

FIG 1

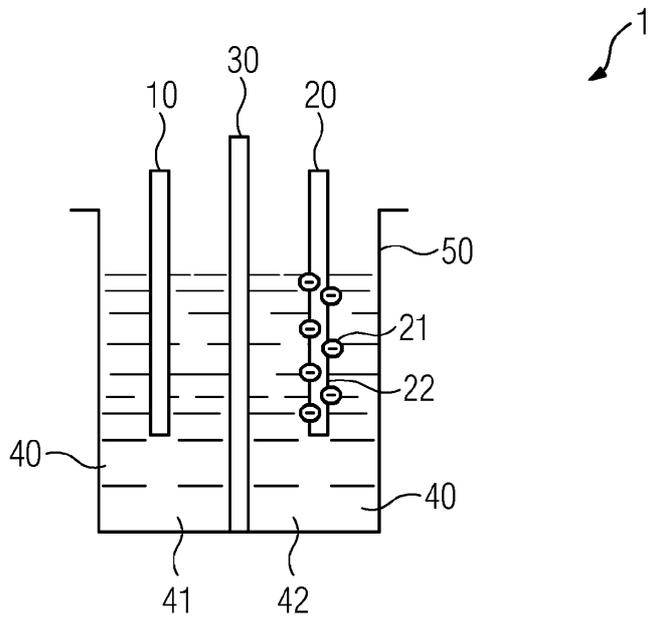


FIG 2

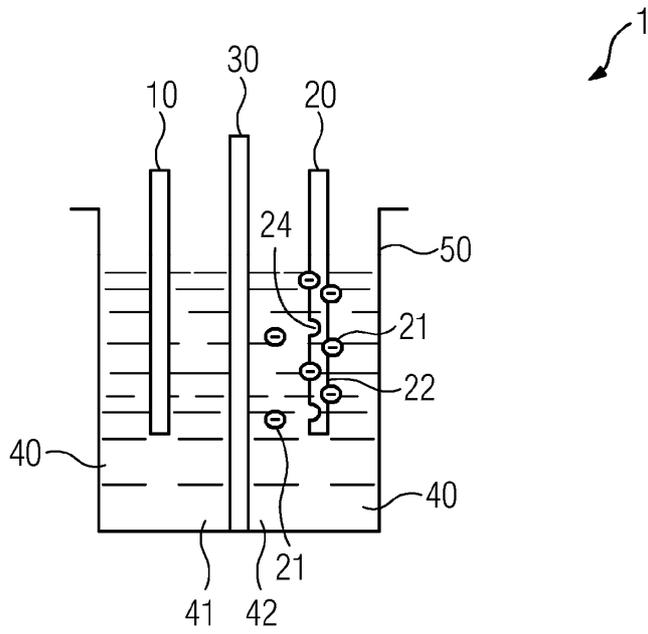


FIG 3

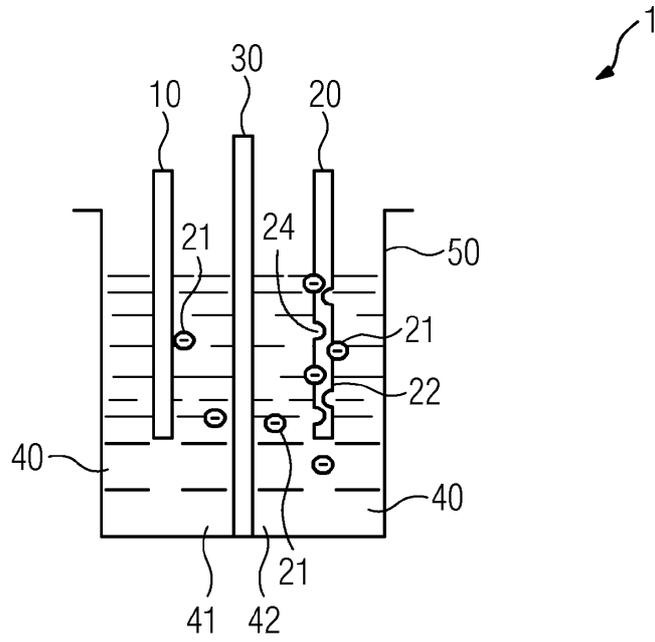


FIG 4

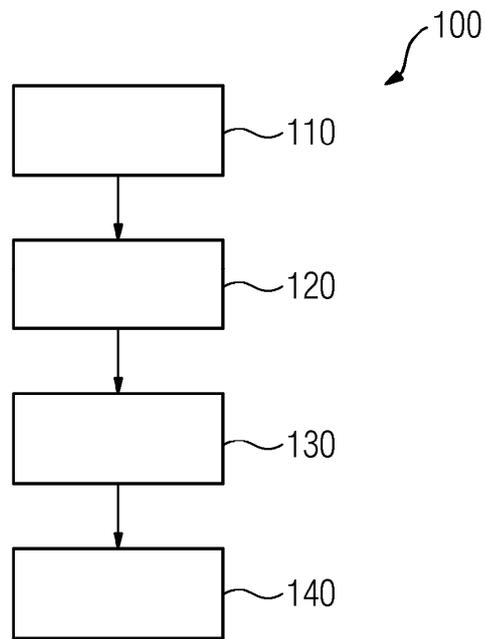


FIG 5

