

268951



1961

16 NOV. 1961

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 10 de Julio de 1961, con el Nº 268.951

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE CHLORIDE ELECTRICAL STORAGE COMPANY LIMITED, entidad británica, establecida en 50, Grosvenor Gardens, Londres, Inglaterra.

por:

" UN METODO PARA LA FABRICACION DE UN ELECTRODO  
PARA USO EN PROCESOS ELECTROQUIMICOS "

-----  
La presente invención se refiere a electrodos para uso en las reacciones de oxidación y reducción electroquímicas que implican la ionización de gases suministrados a los electrodos, así como a un método de fabricar tales electrodos.

Como ejemplos de electrodos del tipo al cual se refiere la invención, denominados en general electrodos "de gas", se citan: (1) los electrodos negativos o de hidrógeno en los que se hace pasar continuamente gas de hidrógeno por la superficie de un metal adecuado sumer



268951 15

gido en un electrólito o en contacto con éste; y (2) los  
 electrodos positivos o de oxígeno en los que se hace pa  
 sar continuamente gas de oxígeno por la superficie de -  
 un metal adecuado, también sumergido en un electrólito\_  
 5 o en contacto con el mismo.- En estas condiciones, los  
 metales pueden considerarse como catalizadores que ace  
 leran la conversión de las moléculas gaseosas en iones,  
 acreciéndose así grandemente la reactividad química de  
 los gases, y tales electrodos negativos y positivos pro  
 10 porcionan respectivamente manantiales de hidrógeno ióni  
 co y oxígeno iónico.

Los electrodos de oxígeno del tipo arriba --  
 mencionado se utilizan en las llamadas pilas galvánicas  
 "despolarizadas por aire", en las que los iones produci  
 15 dos en el electrodo de oxígeno reaccionan electroquími  
 camente con el material activo del electrodo negativo, -  
 dando una corriente eléctrica en un circuito externo.-  
 Los electrodos tanto de oxígeno como de hidrógeno del\_  
 tipo mencionado se emplean conjuntamente en pilas de -  
 20 combustible, también para producir corriente eléctrica.

En general, tales electrodos son porosos, y  
 se hace pasar el gas por los poros de los mismos, que\_  
 tienen interconexión.- Se necesita una zona interfa\_  
 cial de gas /electrólito/ metal, en la cual se produz  
 25 can las reacciones iónicas; pero al propio tiempo no -  
 debe permitirse que los poros se lleguen a bloquear --  
 con electrólito, si se quiere mantener una libre circu  
 lación de gas.- Por consiguiente, la permeabilidad de  
 los electrodos al electrólito líquido debe ser reduci  
 30 da o limitada en extensión, pues de otro modo aquellos



268951

perderán toda actividad.

El objeto de la presente invención es el de habilitar unos electrodos de gas que tienen características mejoradas, y otro objeto consiste en un método de fabricación de tales electrodos perfeccionados, método que resulta sencillo y conveniente y que facilita en grado sumo la conformación de los electrodos.

Conforme a la presente invención, un electrodo para uso en reacciones electroquímicas que impliquen la ionización de un gas suministrado al electrodo, comprende un cuerpo conductor poroso que consiste en una masa moldeada de carbono activado, incluyendo dicha masa un material aglutinante hidrófugo, y un catalizador metálico en forma finamente dividida y de un tipo adecuado para acelerar la ionización del gas.

El cuerpo conductor poroso puede consistir en una masa moldeada y sinterizada de carbono activado.

En un electrodo como el arriba indicado y destinado a su empleo como electrodo de oxígeno, el catalizador es preferiblemente de plata, y en un electrodo destinado para uso como electrodo de hidrógeno, el catalizador es preferiblemente de paladio.

Conforme a otra característica de la invención, un método de fabricación de un electrodo para uso en reacciones electroquímicas que impliquen la ionización de un gas suministrado al electrodo, comprende: la adición de un catalizador metálico en forma finamente dividida, y de un tipo adecuado para acelerar la ionización del gas, a carbono en polvo activado; el tratamiento del polvo de carbono y el catalizador -

268951

16



agregado con un material aglutinante hidrófugo, a fin -  
de depositar sobre aquellos dicho material aglutinante;  
y el moldeo de tales materiales tratados a presión su-  
ficiente para obtener un cuerpo poroso de la forma de-  
5 secada.

De preferencia, el catalizador se agrega al  
carbono en polvo activado impregnando este polvo con -  
una sal del catalizador metálico y caideando luego el\_  
polvo impregnado hasta reducir dicha sal a su metal.

10 Un material aglutinante hidrófugo adecuado  
es el politetrafluoretileno, y éste puede ser agregado  
al polvo impregnado en forma de emulsión, y ser preci-  
pitado sobre el mismo mediante la adición de acetona.-  
La resultante suspensión de carbono tratado e impregna-  
15 do puede entonces ser filtrada, lavada y secada, y tri-  
turada hasta obtener un polvo de grano grueso.- Este\_  
polvo grueso puede a continuación ser moldeado en un -  
molde adecuado y a una presión de 158 a 316 kg/cm<sup>2</sup> has-  
ta obtener un cuerpo altamente poroso que es también -  
20 mecánicamente resistente.- Finalmente, el cuerpo poro-  
so puede, si así conviene, ser sinterizado a 400°C du-  
rante un período de dos minutos para mejorar aún más -  
su resistencia mecánica.

A continuación se describen unas formas pre-  
25 feridas de realización de electrodos de gas conforme -  
al presente invento, así como de manufactura de los --  
mismos, a título de ejemplo.

En la manufactura de un electrodo positivo\_  
o de oxígeno, se toman 100 gramos de carbono en polvo\_  
30 activado (Ultrasorb ZK) y se impregnan primero con una



solución de nitrato de plata al 1% (200 ml) secando luego a 110°C.- El polvo seco se caldea luego a 500°C durante treinta minutos en una atmósfera inerte, para reducir el nitrato de plata a plata metálica.- El carbono impregnado de plata se mezcla entonces con un poco de agua y se agrega una emulsión de politetrafluoretileno (28 ml de Fluon G.P.1), mezclando vigorosamente.- Se echa luego acetona (50 ml), y el politetrafluoretileno precipita sobre el polvo de carbono que se encuentra en suspensión.- El carbono suspendido se separa entonces por filtración y se lava con agua.

El polvo de carbono impregnado y tratado se seca a continuación calentándolo a 80°C-90°C durante cuatro horas, seguidas de un caldeo a alrededor de 280°C durante diez horas.- El material resultante es luego molido o triturado hasta obtener un polvo grueso, adecuado para darle la forma deseada por moldeo en un molde adecuado a una presión de 158 a 316 kg/cm<sup>2</sup>.- Se ha visto que con esta etapa de moldeo y presión se obtienen electrodos de resistencia mecánica adecuada; pero si así conviene, el cuerpo moldeado poroso resultante puede caldearse cuidadosamente a 400°C durante dos minutos para producir la sinterización del cuerpo y mejorar aún más su robustez.

El electrodo final resultante es fuerte y robusto, y tiene una porosidad volumétrica del orden del 50%. Si se incluye una etapa de sinterización final, la resistencia mecánica del cuerpo poroso es entonces tal que puede ser sometido a operaciones de mecanización, por ejemplo, en el caso de que llegue a ne



cesitarse cualquier cambio o modificación de forma respecto de la original de moldeo.

Un electrodo de gas conforme a la presente invención y destinado a su empleo como electrodo de hidrógeno se fabrica de manera semejante a la del método descrito más arriba para el caso del electrodo de oxígeno, salvo en la etapa de impregnación.- En este caso, los 100 gramos de carbono activado se impregnan primero con una solución al 1% de cloruro de paladio (300 ml), y después del secado se caldea a 600°C durante 30 minutos, para reducir este compuesto a paladio metálico.- Puede prescindirse de la etapa de caldeo, reduciéndose el cloruro de paladio mediante el paso de gas de hidrógeno al ser puesto en uso real el electrodo.

Como se apreciará, el carbono activado puede ser impregnado con otros metales catalíticos sin apartarse por ello del ámbito del invento, dependiendo ello tan sólo de la naturaleza del gas con el cual se prevé que funcione el electrodo terminado.- Por ejemplo, el oro, platino o paladio son también adecuados en un electrodo para uso en la ionización de oxígeno, así como el platino y el rodio o el níquel son adecuados en electrodos para uso en la ionización de hidrógeno.- Asimismo, si bien se prefiere el método de impregnación, que asegura una elevada dispersión del catalizador por todo el carbono en polvo, el catalizador puede ser incorporado al electrodo mezclando íntimamente el metal escogido, en forma de polvo finamente dividido, con el carbono en polvo activado.



16 NOV 1961

Los electrodos de oxígeno e hidrógeno hechos de la manera descrita han venido funcionando durante largos períodos con éxito en electrólitos alcalinos, y debido a la naturaleza hidrófuga del politetrafluoretileno que contienen, mantienen su eficacia contra toda penetración indebida de electrólito durante tales largos períodos.

Trabajando conjuntamente en una pila de combustible electroquímica, los electrodos de oxígeno e hidrógeno conforme a la presente invención son, según se ha visto, altamente eficaces en la conversión del oxígeno e hidrógeno gaseosos, que respectivamente se les suministran, en oxígeno e hidrógeno iónicos, y la pila de combustible se hace apreciablemente más activa como manantial de corriente eléctrica.- Creemos que éstos perfeccionamientos y mejoras vienen asociados a la mayor eficacia con la cual el carbono activado adsorbe los gases, y en particular el oxígeno, en comparación con otros materiales utilizados hasta ahora para tales electrodos.

Como se apreciará, el uso de electrodos de gas conforme a la presente invención no se limita tan sólo a las pilas de combustible o de oxidación destinadas a trabajar como manantiales de corriente eléctrica.- Así, pues, el electrodo de oxígeno o el electrodo de hidrógeno pueden utilizarse cada uno por separado en unión de otros tipos de electrodos de polaridad opuesta adecuada, en toda reacción electroquímica que implique oxidación o reducción respectivamente, y en la cual se necesiten respectivamente manantiales de --



0 5 1 76

oxígeno iónico o de hidrógeno iónico.- Como alternativa, los electrodos de oxígeno y de hidrógeno pueden utilizarse conjuntamente en toda reacción electroquímica que implique tanto oxidación como reducción.

5                    Además de darle mayor eficacia o rendimiento al electrodo, el empleo de carbono en polvo activado permite utilizar, un método sencillo y conveniente de manufactura.- En particular, permite dar a los electrodos por moldeo cualquier forma conveniente, y la presión utilizada durante la operación de moldeo basta para dar al electrodo una  
10                    resistencia mecánica adecuada sin perjuicio de su porosidad final. Si se quiere que tenga aún mayor robustez, esto puede lograrse mediante una operación de sinterización final.

                    Esta solicitud, que corresponde a la presentada  
15                    en Gran Bretaña con fecha 11 de Julio de 1960, bajo en número 24.073, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- N O T A -

25                    Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

30



258951 18 NA

5 1.- Un electrodo para uso en procesos electroquímicos que implican la ionización de un gas que se suministra al electrodo, el cual comprende un cuerpo poroso conductor que consiste en una masa moldeada de carbón activo, incluyendo dicha masa un material aglutinante hidrófobo y un catalizador metálico en forma finamente dividida, de un tipo adecuado para acelerar la ionización del gas.


10 2.- Un electrodo como se reivindica en el punto 1º, en el cual el cuerpo poroso conductor consiste en una masa moldeada y sinterizada de carbón activo.

15 3.- Un electrodo como se indica en los puntos 1º ó 2º, en el cual el catalizador es plata, oro, platino, o paladio, en el caso de un electrodo destinado a la ionización de oxígeno, y paladio, platino, rodio o níquel, en el caso de un electrodo destinado a la ionización de hidrógeno.

20 4.- Un electrodo como se indica en los puntos 1º, 2º ó 3º, en el cual el material aglutinante hidrófobo es politetrafluoroetileno.

25 5.- Un método para la fabricación de un electrodo de acuerdo con cualquiera de los puntos 1º a 4º, que comprende añadir un catalizador metálico en forma finamente dividida y de un tipo adecuado para acelerar la ionización del gas, a polvo de carbón activo, -- tratar el polvo de carbón y el catalizador añadido con un material aglutinante hidrófobo, con el fin de depositar sobre él dicho material aglutinante, y moldear los materiales así tratados bajo una presión suficiente para producir un cuerpo poroso de la forma deseada.

30

20000170 

6.- Un método como se indica en el punto 5º, en el cual se añade el catalizador al polvo de carbón activo, impregnando el polvo con una sal del catalizador metálico y calentando a continuación el polvo impregnado para reducir dicha sal a su metal

7.- Un método como se indica en los puntos 5º ó 6º, en el cual el material aglutinante se añade al polvo impregnado en forma de emulsión y se precipita sobre éste, después de lo cual se filtra el carbón tratado, se lava y se seca hasta que constituya un polvo grueso adecuado para el moldeo.

8.- Un método como se indica en cualquiera de los puntos 5º a 7º, en el cual el electrodo moldeado se sinteriza finalmente a 400ºC durante 1 a 2 minutos.

9.- UN METODO PARA LA FABRICACION DE UN ELECTRODO PARA USO EN PROCESOS ELECTROQUIMICOS.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 16 NOV. 1901

P. A.

*[Handwritten signature]*