

25 JUN 1964



297202

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 4 de Marzo de 1964, con el nº 297.202

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de PIONEER RESEARCH, INC. entidad norteamericana,
establecida en 166 Forest Street, Manchester, Connecticut,
Estados Unidos de América, por:

" APARATO PARA GENERAL ELECTRICIDAD "

Este invento se refiere a aparatos para generar electricidad y más particularmente a pilas de combustible que son capaces de convertir la energía de varios combustibles en electricidad.

5 Si bien se hicieron anteriormente intentos de construir pilas de combustible, por lo que hasta el presente se conoce, tales pilas han venido acompañadas por varias dificultades y desventajas que en la mayoría de los casos las han hecho impracticables para empleos generales. Por ejemplo, se sabe que



5
10
15

La reacción básica $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O + \text{electricidad}$ puede ser llevada a cabo en pilas de combustible conocidas para dar directamente electricidad; se han propuesto varias pilas en las cuales se cree ocurre esta reacción básica. Sin embargo, tales pilas han necesitado hidrógeno y (u) oxígeno gaseoso que exigía grandes, voluminosos y frecuentemente pesados recipientes para el suministro de combustible. Por otra parte, la salida eléctrica de tales pilas frecuentemente ha sido bastante baja en lo que concierne al voltaje o a la intensidad. Otras pilas que eran prometedoras en su salida eléctrica han sido deficientes por el hecho de que las pilas tenían que funcionar a alta presión y (o) temperaturas excesivas y frecuentemente con electrodos que son o bien antieconómicamente caros o raros o son de corta vida debido a desgaste de electrodo o a envenenamiento.

20
25

Hemos descubierto ahora, de acuerdo con el invento, que si utilizamos un ánodo que contenga esencialmente níquel Raney y un cátodo que contenga esencialmente plata Raney, se obtienen ventajas especiales. Más específicamente, proporcionamos de acuerdo con el invento, una pila de combustible para oxidar combustible y que comprende un ánodo conductor y un cátodo conductor dentro de un recinto, caracterizada por contener dicho ánodo esencialmente níquel Raney y dicho cátodo esencialmente plata Raney y por ser dichos combustibles combustibles líquidos de hidrocarburos, alcoholes o glicoles.

30

El invento será comprendido y apreciado de la mejor manera por medio de una descripción más detallada de formas de realización específicas del invento. Sin embargo, antes de que pasemos a descripciones de formas de realización específicas, hay que comprender que tales descripciones se pretende que sean



ilustraciones de las características, las ventajas y los principios del invento y no deben ser tomadas en un sentido limitativo, puesto que los límites del invento se han definido más específicamente en las reivindicaciones del apéndice.

En el dibujo adjunto se ha representado una vista esquemática o de diagrama de una unidad de pila de combustible hecha de acuerdo con el invento.

Más particularmente, en el dibujo se muestra un recipiente o depósito 1 eléctricamente no conductor en el cual están dispuestos un ánodo 2 y un cátodo 3 separados por un diafragma permeable 4 hecho de un material aislante adecuado. Los electrodos 2 y 3 están suspendidos dentro del depósito 1 debajo del nivel de líquido 7 y están conectados eléctricamente entre sí por medio de conductores 11 a través de un voltímetro, amperímetro o una carga eléctrica 5 (por ejemplo, un motor). El líquido en la pila es retirado por debajo del nivel de líquido 7 y entra en la toma de una bomba de circulación adecuada 6, siendo devuelto el líquido entre los electrodos. En un punto adecuado, tal como en la toma de la bomba de circulación 6, combustible fresco que contiene una porción o cantidad adecuada de un electrolito entra en el sistema. También se introduce oxidante 8 en la pila, por ejemplo, inyectándolo en la descarga de la bomba de circulación.

En principio, en el funcionamiento de la pila, el combustible tal como gasolinas (por ejemplo, C_8H_{16}) es disociado en sus componentes, carbono e hidrógeno. Estos componentes a su vez reaccionan con el oxidante para producir dióxido de carbono (que escapa del sistema en un punto como el 10) y agua además de la generación de corriente continua a una ten-



sión de aproximadamente 1,2 voltios en circuito abierto y con una densidad de corriente o producción de aproximadamente 30 miliamperios por cm^2 de ánodo y a temperatura de habitación.

5 Cuando la pila ha de ser retirada del funcionamiento, el circuito puede ser abierto, la circulación del líquido parada y el líquido ser retirado preferiblemente del depósito 1. Para periodos cortos, la interrupción de la producción de potencia puede lograrse abriendo simplemente el circuito eléctrico y parando la circulación de combustible.

10

Los electrodos

Los electrodos empleados en este invento son particularmente importantes para lograr los ventajas arriba expuestas.

15 Actualmente se prefiere un ánodo hecho de aluminio como metal de base y conteniendo un material catalítico sobre por lo menos parte de la superficie del aluminio. También actualmente preferido es un cátodo hecho de cobre como metal de base conteniendo un material catalítico diferente (en comparación con el ánodo)

20

do) sobre por lo menos una parte de la superficie de éste.

Para la preparación de un ánodo preferido, se toma primeramente una lámina de aluminio puro o comercial de aproximadamente 1 mm de espesor o algo más grueso. Tal lámina es sumergida en un baño de cáustico diluido (por ejemplo, hidróxido de sodio o hidróxido potásico 5%) a temperatura de habitación durante aproximadamente una hora. Si se utiliza cáustico concentrado, la lámina puede ser sumergida en el baño durante cosa de unos pocos minutos. Durante este tratamiento del aluminio se forman burbujas de hidrógeno y el tratamiento es parado

25

cuando la superficie de la lámina aparece picada o como con

30

297202



cráteres bajo un microscopio de aproximadamente 100 aumentos.

Después del tratamiento cáustico, la lámina está lista para la segunda fase del tratamiento. En esta fase se prepara níquel Raney y se le mantiene en un ambiente libre de aire u oxígeno, ya que si no, sería destruido por su actividad pirofónica. Un método simple de lograr el níquel Raney en el estado catalítico deseado consiste en tenerlo dispersado en forma de sedimento pulverento en un depósito que contenga agua destilada. El sedimento de níquel Raney finamente dividido que tiene un tamaño de grano mayor que los picaduras o poros en la lámina es pulverizado sobre una superficie de la lámina de aluminio preparada en forma de fina capa, análogo a un revestimiento de pintura negra sobre un metal de aspecto plateado. Cuando todavía húmeda, la lámina tratada de tal modo es sometida a una presión (entre placas de acero tratado) de aproximadamente 5 Tn/cm^2 . Este tratamiento asegura que el níquel Raney catalítico sea presionado firmemente dentro de los picaduras o poros de la capa de aluminio, sin que por otro lado sea empeorada o destruida su actividad catalítica (como ocurre, por ejemplo, al sinterizar), o por otra parte, empeorar o hacer decrecer sustancialmente la conductividad del ánodo o electrodo compuesto. Las picaduras o cráteres del aluminio rodean las partículas esponjosas y frágiles del níquel Raney y proporcionan no solo un buen contacto eléctrico sino también buen soporte mecánico o estabilidad. La actividad catalítica del ánodo depende en alto grado de la cantidad de níquel Raney que se halla sobre la superficie del aluminio y sigue todavía tenazmente unido a ésta. Se han logrado resultados excelentes con ánodos que contenían aproximadamente 5 mg de níquel



Raney por cm^2 de aluminio. Electrodoos que contengan tan poco como $1/2 \text{ mg}$ de níquel dan también voltajes y corrientes utilizables. Puesto que el níquel Raney es pirofórico, el electrodo debe ser mantenido húmedo o mojado durante su almacenamiento, ya que si no declina la actividad catalítica del electrodo.

Los ánodos pueden ser preparados también de otra manera, que aunque es más cara, está caracterizada por una eficiencia muy elevada y puede producir una salida de corriente del orden de 70 a 80 (y aún mayor) miliamperios por cm^2 : Según este método, primeramente se funde aluminio en una cámara en la que se ha hecho vacío o en uno que contenga una atmósfera inerte tal como nitrógeno. El aluminio es mantenido a aproximadamente 700°C . Una fina lámina (por ejemplo de $0,2 \text{ mm}$) de níquel es calentada también en la misma cámara hasta tomar color blanco a por ejemplo 1300°C . La capa de níquel caliente es sumergida entonces en el aluminio fundido y retirada rápidamente. De esta manera se forma una superficie exterior de aluminio y una aleación intermedia de aluminio y níquel sobre la hoja base de níquel. La lámina tratada, después de enfriada, es sumergida entonces en una solución acuática (por ejemplo KOH) y la superficie exterior de aluminio y el aluminio en la aleación intermedia se hacen así desaparecer por disolución. Esto deja una lámina de base de níquel con una superficie catalítica altamente activa. Las superficies catalíticas deben ser protegidas del aire o del oxígeno manteniéndolas húmedas.

Aún otro método de preparar los ánodos consiste en hacer una aleación de níquel y aluminio fundiendo juntos estos elementos en proporciones de 60 % a 70 % de níquel y 30 % a



40 % de aluminio. La aleación fundida es colada para formar una fina lámina de espesor aproximado de 0,5 mm. La chapa enfriada es sumergida entonces en una solución cáustica durante aproximadamente 10 minutos, lo que da una superficie catódica que tiene actividad intermedia entre el primer y el segundo modo descritos arriba.

Refiriéndonos ahora a la preparación de los cátodos, hay que observar que los cátodos se componen de una base de cobre y una capa superficial de plata Raney (por ejemplo, aproximadamente 2 micras). Un método de hacer tal electrodo consiste en limpiar una lámina de cobre, mantenerla en una cámara caliente a aproximadamente 300° - 350° C en una atmósfera inerte o de hidrógeno y espolvorear luego sobre la lámina plata Raney en polvo. La hoja es entonces enfriada y la plata Raney en polvo o granulada es prensada dentro de la superficie de la lámina de cobre a una aproximadamente 5000 kg/cm². La plata Raney puede ser preparada de una manera convencional; el método preferido consiste en fundir 60 partes de plata con 40 partes de aluminio comercial. La mezcla fundida es pulverizada sobre una placa cerámica plana, dejándose enfriar para formar una lámina. La lámina enfriada es curada entonces en un baño cáustico (por ejemplo, solución de hidróxido sódico al 20 %) hasta que cese la formación de hidrógeno. La lámina porosa de plata Raney resultante es dividida entonces finamente o granulada en un molino de bolas.

Un método preferido de preparar el cátodo consiste en mantener un baño de una mezcla fundida de aproximadamente 80 % de plata y 20 % de aluminio en una atmósfera inerte. Una chapa fina de cobre, limpia, caliente (por ejemplo, a una temperatura de 900° - 1000° C) es sumergida en la mezcla fundida, retirada



23

y dejada enfriar. La capa de cobre tratado es sometida a continuación a un tratamiento posterior con solución coas-
 5 tica para producir una superficie catalítica muy activa de platino, sobre una base de cobre. Si ha de ser utilizado
 10 do aire como oxidante en la pila de combustible, es preferible que sea incorporado grafito pulverizado en el baño
 fundido de plata y aluminio de modo que la composición de éste sea de aproximadamente 45% de plata, 45% de aluminio
 y 10% de grafito. El grafito colabora en la retención y
 empleo de oxígeno en la zona del cátodo.

Combustibles.

Como se ha indicado arriba, una amplia variedad de
 combustibles líquidos con contenido en átomos de carbono e
 hidrógeno puede ser utilizado en las pilas de combustible.
 15 Sin embargo, se prefiere emplear combustibles tales como
 metanol y etanol, de los que no solo se dispone fácilmente,
 sino que son limpios y altamente solubles en agua. El
 que el combustible alcance solubilidad en agua real o, ca-
 20 si, es de importancia. En las pilas descritas arriba, y em-
 plicando un combustible soluble en agua tal como etanol, es
 necesario incorporar un pequeño porcentaje de sustancia con-
 ductora en el combustible. Por ejemplo se han logrado buenos
 resultados con combustibles de metanol, los cuales contenían
 25 tal como se utilizaban en las pilas de combustible, aproxi-
 madamente 2% de varios alcoholatos (por ejemplo, etilato
 de aluminio, metilato sódico, etilato sódico, metilato po-
 tástico, etilato potásico, etilato de litio y similares).
 También pueden usarse otros materiales conductores, por
 ejemplo, alrededor de 0,5% de hidróxido sódico ~~o potásico~~
 30 o de algo menor de hidróxido potásico.

Si bien se prefieren los alcoholes y glicoles solu-



bles en agua, también pueden ser usados combustibles insolu-
bles, tal como se indicó arriba. En tales casos, usando
por ejemplo keroseno, el combustible ha de contener, adic-
ionalmente al material conductor, una pequeña cantidad
5 (por ejemplo 5 - 5 %) de un agente solubilizante o emulsio-
nador. Preferiblemente, tales agentes deben ser ésteres no
iónicos y neutros. Se ha visto que tiene lugar una con-
versión excelente de combustibles de hidrocarburos en elec-
tricidad cuando se usa un agente emulsificador disponible en
10 el comercio y que tiene la fórmula $C_{17}H_{35}COOCH_2CH_2COH_2CH_2CH_3$.
Detergentes equivalentes son también útiles.

Los diafragmas

Los diafragmas usados en las pilas deben ser permea-
bles, como por ejemplo, materiales textiles, y operan ais-
lando un electrodo del otro y también para asegurar que el
15 oxidante y particularmente el peróxido de hidrógeno cuando
es usado, no entre en contacto con el ánodo, resultando así
una polarización no deseada.

Materiales útiles para los diafragmas son tales de
fibra de vidrio, nylon, perlón, decrón, asbesto, lana de
piedra, así como varios otros materiales capaces de ser
configurados en forma de reja o tela (por ejemplo, caucho,
bien blando, bien duro, saturado o sintético). Actualmente
20 se prefiere un diafragma de nylon tejido estrechamente.

La presente solicitud que corresponde a la presentada
en E.U.A. el 3 de Marzo de 1963, con el número 262.672, se
acoge a los beneficios del artículo 31 del vigente Estatuto
sobre Propiedad Industrial.

297202



NOTA

5 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:

10 1.ª.- Aparato para generar electricidad y que comprende una pila de combustible para oxidar combustibles, también una pila de combustible u. ánodo conductor y un cátodo conductor dentro de un recinto, caracterizado porque dicho ánodo contiene esencialmente níquel Raney y dicho cátodo contiene esencialmente plata Raney y porque dichos combustibles son combustibles líquidos de hidrocarburos, alcoholes o glicoles.

20 2.ª.- Aparato de acuerdo con el punto 1, caracterizado por el hecho de que dicho ánodo está formado por una base de aluminio que tiene una capa superficial de níquel Raney catalítico.

30 3.ª.- Aparato de acuerdo con el punto 1, caracterizado por el hecho de que dicho ánodo está formado por una base de níquel que tiene una capa superficial de níquel Raney catalítico.

25 4.ª.- Aparato de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado por el hecho de que dicho cátodo está formado por una base de cobre que tiene una capa superficial de plata Raney.

50 5.ª.- Aparato de acuerdo con el punto 4, caracterizado por el hecho de que dicha capa superficial contiene también una pequeña proporción de carbono. 2972 (2)



6^a.- Aparato de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes caracterizado por el hecho de que un diafragma permeable eléctricamente no conductor separa dicho ánodo y dicho cátodo.

7^a.- Aparato de acuerdo con el punto 6, caracterizado por el hecho de que dicho diafragma está formado por vidrio, fibras de vidrio, nylon, perlón, dacrón, asbestos, caucho lana mineral, o plásticos polivinílicos.

8^a.- Aparato de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes caracterizado por el hecho de que dicho combustible contiene una proporción secundaria de un material disuelto que es eléctricamente conductor en solución acuosa.

9^a.- Aparato de acuerdo con el punto 8, caracterizado por el hecho de que dicho material consiste en alcoholatos metálicos, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de litio.

10^a.- Aparato de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes caracterizado por incluir un oxidante que consiste en aire, peróxido de hidrógeno u oxígeno.

11^a.- Aparato para generar electricidad.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

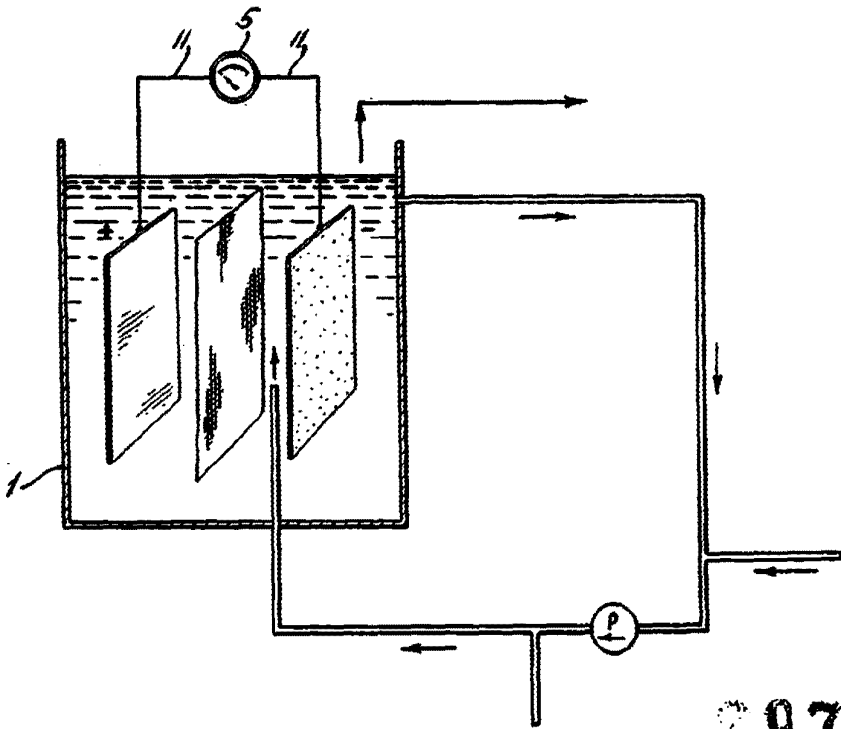
25 JUN 1964

E. A.

29721026

ESCALA VARIABLE

L/I PIONEER RESEARCH, INC.



297202

Alberto de Elizalde
D. P. P. P.