

EX-F
R-111



23 J
316101

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía,
a favor de:

OFFICE NATIONAL INDUSTRIEL DE L'AZOTE

entidad francesa, domiciliada en Toulouse,
Haute Garonne, Francia, relativa a:

"PERFECCIONAMIENTOS EN LAS PILAS DE COM-
BUSTIBLES"

= = = = =

Inventor: Francis Auguste Lalanne y Gilbert
Maurice Louis Billaud.

Prioridad: Solicitud de Patente en Francia
nº PV 4998 (Haute-Garonne) del
24 julio 1964.



316101

MEMORIA DESCRIPTIVA

Los cátodos de las pilas de combustibles están consti-
 tuídos frecuentemente por electrodos porosos de níquel re-
 vestidos superficialmente por una capa de óxido mixto de ní-
 5. quel y de litio. Esta capa determina, a la vez, la protec-
 ción del níquel metálico y la evacuación de la corriente,
 por ser el óxido mixto semiconductor mientras que el óxido
 de níquel puro es aislante. - - - - -

Tales cátodos se realizan, de manera conocida, impreg-
 10. nando un electrodo de níquel puro con una solución de una
 sal y/o de un hidróxido de litio. La oxidación a alta tem-
 peratura, después de secado, permite al óxido de litio di-
 fundirse en el óxido de níquel. - - - - -

Según otro procedimiento de fabricación, el litio se in-
 15. troduce en la mezcla de polvos antes del fritado, pudiendo
 cumplir eventualmente, el compuesto de litio, utilizado só-
 lo o en mezcla con otros compuestos, la función complementa-
 ria de expansor. - - - - -

Los principales inconvenientes que presenta este tipo
 20. de electrodos compuestos residen en su rendimiento y dura-
 ción de vida limitados, por ser el electrodo un punto en don

316101



de tienen lugar alteraciones irreversibles después de un tiempo de funcionamiento más o menos largo. Los trabajos efectuados por los inventores han permitido constatar que esta desactivación progresiva estaba directamente ligada a

5. la desaparición del litio contenido en el electrodo de partida, siendo, la velocidad del fenómeno, función, tanto del modo de fabricación de dicho electrodo como de la composición del electrolito empleado. - - - - -

La presente invención tiene pues por objeto principal un procedimiento simple y reproducible que permite la fabricación de cátodos a base de óxido mixto de litio y de níquel que permitan alcanzar rendimientos particularmente altos. La invención se refiere igualmente a un tipo de electrolito apropiado, en general, a cualquier electrodo a base

10. de un óxido mixto de litio y de níquel y, en particular, a los electrodos que constituyen el objeto de la invención, a los cuales su composición particular confiere una duración de vida excepcional. - - - - -

Los electrodos preparados según la invención resultan del fritado de un óxido mixto de níquel y de litio de preparación particular, preparándose y configurándose este óxido mixto solo o en mezcla con polvo de níquel antes del tratamiento térmico. - - - - -

20.

Tal óxido mixto de níquel y de litio se obtiene mezclando en proporciones convenientes un compuesto de níquel que

25.



23 JUL 1941

316101

sea descomponible por medio del calor sin fusión previa tal como un hidróxido, formiato, oxalato, carbonato, etc., con una solución de una sal de litio soluble y térmicamente descomponible. - - - - -

- 5. En estas condiciones, se obtiene una pasta bastante densa que después de haber sido homogeneizada por malaxado se somete a un tratamiento térmico durante 24 horas aproximadamente a una temperatura de 800 a 900°C en un recipiente de plata o con las paredes interiores plateadas. Después de enfriamiento, el producto obtenido se tritura y se pasa por el tamiz de 100 a 400, preferentemente de 150, cuya abertura de malla es de 104 micrones. El polvo resultante, para que responda a las normas de fabricación según el procedimiento de la invención, debe poderse poner en suspensión en el agua sin que el medio presente reacción alcalina. - - - - -

- 20. Según una realización preferida de la preparación según la invención, se partirá del carbonato básico de níquel de fórmula $CO_3Ni, NiO, 2H_2O$ y de una solución acuosa de acetato de litio. De una manera general, la concentración de la solución de sal de litio debe ser tal que la relación del volumen de la solución respecto al peso de carbonato básico esté comprendida entre 0.5 y 1 y preferentemente próxima a 0.7. En la práctica, se utilizará una solución acuosa binormal para la fabricación de un óxido mixto que contenga menos del 10% de litio y pentanormal para los contenidos superiores. Los óxidos mixtos así preparados pueden contener de 0 a 33 átomos

316101



de litio por 100 átomos de metal total litio + níquel. - -

Estos óxidos pueden utilizarse solos o en mezcla al 33-95 % de polvo de níquel ex-carbonilo, cuya granulometría media esté comprendida entre 1 y 10 micrones y preferentemente fijada a 6 micrones. - - - - -

La capa activa de grandes poros resulta de la mezcla de 70 a 90 % en peso de óxido mixto y eventualmente de polvo de níquel, de 30 a 10 % en peso de bicarbonato de amonio cuya granulometría esté comprendida entre 100 y 150 micrones. - -

10. La capa de detención, de porosidad fina, se constituye a partir de una mezcla de 80 a 100 % en peso de polvo de níquel, que contiene eventualmente óxido mixto, y 20 a 0 % en peso de bicarbonato de granulometría media inferior a 40 micrones. - - - - -

15. Las dos mezclas se disponen en capas de espesor uniforme superpuestas en un molde de forma y dimensiones apropiadas, y el conjunto se comprime a una presión de 200 a 2000 kg/cm², preferentemente a 750 kg/cm², antes de someterse al tratamiento térmico de fritado. - - - - -

20. Este último difiere según que el elemento comprimido contenga o no níquel metálico: en el primer caso, la operación se conduce a 700-1100°C durante 15 a 240 minutos, preferentemente a 900°C durante 30 minutos bajo atmósfera neutra de nitrógeno o de argón, mientras que en el segundo, se somete a un tratamiento térmico a 1000-1500°C durante 1 a

25.

316101

28



20 horas en atmósfera oxidante. - - - - -

El tratamiento final del elemento fritado obtenido consiste en llevarlo a 600-900°C, preferentemente a 750°C, primero bajo nitrógeno, luego en presencia de cierta concentración de oxígeno a temperatura constante durante 5 a 40 minutos. - - - - -

5.

Los electrodos así constituidos pueden utilizarse como cátodo alimentado de oxígeno o aire en cualquier pila de electrolito alcalino disuelto o fundido, que funcione a una temperatura de 100 a 600°C y bajo cualquier presión. - - - -

10.

La longevidad de tales electrodos se aumenta considerablemente, sin embargo, si, según uno de los objetos de la in ven ción, se utiliza un electrolito que contiene cierta concentración de iones Li^+ , cuya presencia se opone muy eficazmente al paso a la solución del litio constitutivo de los electrodos empleados. Esta concentración será de 3 a 40 % respecto al número total de iones metálicos presentes y preferentemente de 10 a 20 %, cuando el electrolito está consti tuido de hidróxidos y/o de carbonatos alcalinos fundidos. En el caso de las pilas a baja temperatura, cuyo electrolito es tá constituido por una solución acuosa de hidróxido alcalino, la concentración, limitada por la solubilidad máxima a la temperatura de utilización, se elige preferentemente alrededor de 100 g/l. - - - - -

15.

20.

25. Los electrolitos de la invención tienen, en general, la



316101

5. misma influencia favorable sobre la duración de vida de todos los electrodos que contienen un óxido mixto de litio y de níquel, sea el que fuere su modo de preparación. Conviene, sin embargo, subrayar que los mejores resultados se obtienen utilizando conjuntamente los electrodos y el electrolito según la presente invención, en pilas de combustibles con rendimientos elevados. - - - - -

10. El ejemplo que seguirá se da a título puramente ilustrativo, sobreentendiéndose que las características que constituyen su objeto, si bien forman parte de la invención, no deberán constituir ninguna limitación de esta última. - - - -

Ejemplo

15. Se prepara un óxido mixto de níquel y de litio que contiene 25% de átomos de Li malaxando 175 gr. de $CO_3Ni, NiO, 2H_2O$ con 100 cm^3 de solución de acetato de litio 5 N diluidos hasta 125 cm^3 . - - - - -

20. La pasta obtenida se sitúa en una cápsula de plata pura y se lleva a 850°C durante 24 horas en una mufla eléctrica. Después de enfriamiento, el producto se tritura y se pasa por el tamiz de 150. - - - - -

El análisis del producto da los resultados siguientes en % de átomos: - - - - -

Ni	75.5%
Li	24.5%



316101

Todo el litio está combinado bajo forma de óxido mixto, no permitiendo detectar, un lavado del polvo con agua hirviente, un paso del metal a solución. - - - - -

Este óxido mixto permite preparar las dos mezclas siguientes: - - - - -

- 5. a) Oxido mixto: 25 %
 Ni ex-carbonilo (diámetro 6 micrones): 55 %
 Bicarbonato de amonio (diámetro 100 a 150 micrones): 20 %
- 10. b) Ni ex-carbonilo (diámetro 4 micrones): 90 %
 Bicarbonato de amonio (diámetro inferior a 40 micrones): 10 %.

15. Se dispone, en una matriz cilíndrica de espesor regular, 1 g/cm² de la mezcla a y se reparten, sobre esta primera capa, 0.25 gr/cm² de la mezcla b; se recubre esta segunda capa con bicarbonato de amonio (diámetro 40 a 60 micrones) vertido en lluvia con espesor muy pequeño y se comprime a 750 kg/cm². - - - - -

20. Después de desmoldeo, el disco obtenido se frit a bajo atmósfera de nitrógeno desoxigenado y se seca a 900°C durante 30 minutos, después de haber sido limpiado en un lecho de magnesia en polvo. - - - - -

25. El electrodo así obtenido se calienta finalmente a 750°C bajo nitrógeno y luego se somete a una oxidación por medio de aire a la misma temperatura durante 20 minutos, antes de en-

316101



friamiento. - - - - -

5. Empleado en una pila hidrox bajo una presión de 40 kg/cm² y a una temperatura de 200°C, en asociación con un electrodo conveniente, de hidrógeno, este electrodo ha permitido alcanzar caudales de 700 mA/cm² bajo 0.7 Volt. - - - - -

10. La duración de vida de este electrodo ha sido de 1550 horas, estando constituido, el electrolito utilizado, por una solución acuosa de hidróxido de potasio al 30 %. Después de 600 horas de funcionamiento se ha constatado que los rendimientos de la pila decrecían rápidamente, disminuyendo el contenido de Li que era de 4 átomos %, al principio, a menos de 0.1 %, después del paro de la pila. - - - - -

15. En cambio, los rendimientos óptimos se mantienen, después de más de seis meses de funcionamiento interrumpido, operando con un electrodo idéntico y en las mismas condiciones que precedentemente pero saturando a 20°C la solución electrolítica con hidróxido de litio. La concentración de litio del electrodo se mantiene, entonces, constante a 2 átomos %, en el equilibrio. - - - - -

20. Habiéndose descrito convenientemente la invención se hace constar que el objeto de la presente patente es el que se define en las reivindicaciones siguientes. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus te-



316101

territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

REIVINDICACIONES

5. 1.- Perfeccionamientos en las pilas de combustibles, particularmente en las pilas de combustibles de rendimiento elevado que funcionan a temperatura media o alta y eventualmente bajo presión, caracterizados porque los electrodos de comburente estable que contienen litio se obtienen por fritado en atmósfera neutra y/o oxidante de una o varias capas superpuestas de polvos de un óxido mixto de níquel y de litio y/o de níquel ex-carbonilo, en presencia de expansores tales como el bicarbonato de amonio. - - - - -

10.

15. 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el óxido mixto de litio y de níquel se prepara mixturando en proporciones convenientes un compuesto de níquel térmicamente descomponible sin fusión con una solución de una sal soluble de litio térmicamente descomponible, malaxando en fase pastosa, calcinando a 800-900°C, triturando y tamizando a la granulometría deseada. - - - - -

20. 3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2, caracterizados porque los compuestos de níquel y de litio, son, respectivamente, el carbonato básico y el acetato, estando comprendida la relación del volumen de la solución de acetato de litio respecto al peso de carbonato básico de níquel entre 0.5 y 1.0, y siendo preferentemente próxima a 0.7, sien

316101

23



do binormal la solución de acetato para la preparación de óxidos mixtos que contengan menos de 10 % de litio y pentanormal para la preparación de los óxidos que contengan de 10 a 33 % de este metal. - - - - -

5. 4.- Perfeccionamientos en las pilas de combustibles, caracterizados porque el electrolito está constituido por sales y/o hidróxidos fundidos o por una solución acuosa de sales y/o de hidróxidos que presenta cierta concentración de iones Li^+ , siendo esta última de 3 a 40 % del número total de iones metálicos presentes en el electrolito fundido o desde 10 g/l hasta la saturación en las condiciones de empleo de la solución acuosa electrolítica. - - - - -
15. 5.- Perfeccionamientos según cualesquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque la pila comprende por lo menos un electrodo de comburente que contiene un óxido mixto de níquel y de litio, electrodo que se obtiene por fritado en atmósfera neutra y/o oxidante de una o varias capas superpuestas de polvos de un óxido mixto de níquel y de litio y/o de níquel ex-carbonilo, en presencia de
20. expansores tales como el bicarbonato de amonio, y/o comprende un electrolito acuoso o fundido que contiene iones Li^+ , estando constituido el electrolito por sales y/o hidróxidos fundidos o por una solución acuosa de sales y/o de hidróxidos que presenta cierta concentración de iones Li^+ , siendo
25. esta última de 3 a 40 % del número total de iones metálicos

316101



1965

presentes en el electrolito fundido o desde 10 g/l hasta la saturación en las condiciones de empleo de la solución acuosa electrolítica. -----

6.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LAS PILAS DE COMBUSTIBLES".-

5. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de doce hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 23 JUL 1965

P.A.

M. CURELL SUÑER