

331703

28



MEMORIA DESCRIPTIVA.-
=====

PATENTE DE INVENCION.

PAIS : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : "UNA DISPOSICION ESTRUCTURAL DE
"ELECTRODO PARA PILAS DE COMBUS-
"TIBLE Y METODO PARA ACTIVARLO".

=====

A nombre de : GENERAL ELECTRIC COMPANY.

Residente en : SCHENECTADY (New York) 1, River Road.

Nacionalidad : ESTADOUNIDENSE.

(P. 2.558. C.G.)
(Dkt. 15D-3943.)



Este invento se refiere a un nuevo catalizador de platino resistente al envenenamiento por monóxido de carbono para su empleo en los electrodos de combustible de pilas de combustible y a un método para activar este catalizador.

- 5.- Tal como se emplea en esta memoria, la expresión "pila de combustible" se refiere a dispositivos que comprenden dos electrodos separados por un electrolito, en los cuales un combustible, tal como hidrógeno, es suministrado al ánodo (electrodo de combustible) donde reacciona y pone electrones en libertad. Estos electrones circulan a través de una conexión de circuito externo hacia el cátodo (electrodo de oxígeno) y son consumidos por un material oxidante, tal como oxígeno gaseoso. El circuito eléctrico queda completado a través de la pila de combustible por conducción iónica a través del electrolito.
- 10.-
- 15.-
- Se conoce un tipo de combustible, como "combustible reformado", que se produce haciendo reaccionar hidrocarburos con vapor de agua con lo cual se convierten en oxígeno y dióxido de carbono más cantidades menores de monóxido de carbono, metano e impurezas afines. También puede obtenerse un combustible reformado partiendo de alcohol. En cada caso, pueden estar presentes en la mezcla combustible concentraciones de monóxido de carbono tan altas como de 10% en volumen.
- 20.-
- 25.- Como el monóxido de carbono es un veneno para el pla-

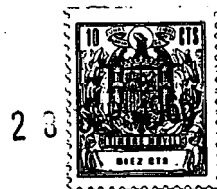


30.- tino, que es el más eficaz de todos los catalizadores de metal noble, no ha sido factible emplear un combustible reformado u otro que contenga concentraciones apreciables de monóxido de carbono conjuntamente con un electrodo de combustible de platino.

35.- Se ha descubierto que tal envenenamiento por monóxido de carbono puede ser impedido o retardado dispersando en el electrodo combustible uno o más óxidos procedentes del grupo que consiste en óxidos de molibdeno y óxidos de tungsteno. Se ha descubierto también que el tratamiento de un electrodo de combustible así preparado con hidrógeno activa el catalizador para asegurar un buen funcionamiento cuando están presentes en el combustible elevadas concentraciones de monóxido de carbono.

40.- Se considera que, además de usar diversos óxidos de molibdeno y/o de tungsteno, de por sí, pueden usarse compuestos dobles formados por cualquiera de estos óxidos con óxidos de otros metales, por ejemplo, con óxidos de cobalto, de níquel, de vanadio, de cromo, etc., en forma de molibdatos y tungstatos. También pueden usarse mezclas de óxidos de molibdeno y de tungsteno. El molibdato de cobalto es uno de estos compuestos dobles empleado con éxito. Durante el uso de una pila de combustible, de electrodos de combustible que incorporan molibdato de cobalto, se ha observado que el cobalto se lixivía, dejando una forma de óxido de molibdeno en el electrodo. No parece que tal lixiviación sea perjudicial.

55.- La naturaleza exacta de este invento así como otros objetos y ventajas del mismo resultarán fácilmente evidentes considerando la siguiente descripción y los dibujos.



anejos, en los cuales:

La figura 1 muestra una vista agrandada en sección transversal de una construcción de electrodo de combustible que puede incorporar este invento.

60.- La figura 2 muestra gráficamente curvas de polarización obtenidas usando monóxido de carbono a temperatura ambiente como combustible suministrado a una variedad de mezclas de óxido de tungsteno y catalizador de platino; (las ordenadas son "voltaje de la pila" y las abscisas "densidad de corriente en mA/cm²").

65.- La figura 3 es una representación gráfica del efecto de la temperatura sobre el rendimiento de electrodos de combustible de WO_{2,5}-Pt que funcionan con monóxido de carbono como combustible; (las ordenadas y las abscisas representan lo mismo que en la figura 2).

70.- La figura 4 ilustra gráficamente el efecto de la composición de los electrodos (catalizador más óxido metálico) sobre el funcionamiento de un electrodo de pila de combustible que utiliza monóxido de carbono como combustible; (las ordenadas representan "voltaje de pila a 50 mA/cm²" y las abscisas representan "cantidad de catalizador mezclado con Pt, peso %").

75.- La figura 5 muestra gráficamente el efecto de H₂-CO sobre la polarización del ánodo (electrodo de combustible).
80.- (Las ordenadas representan "ánodo contra referencia de H - MU" y las abscisas, "% CO").

85.- Como ilustración de la preparación de un electrodo de combustible que incorpora el nuevo catalizador de este invento, se hace referencia a la figura 1. Se mezcla óxido metálico finamente dividido y polvo de metal catalizador con



politetrafluoroetileno (PTFE) como aglutinante en esta construcción para obtener una dispersión lo más uniforme posible del catalizador y del óxido metálico en la resina de PTFE. La rejilla terminal 11 se incorpora en la masa principal 12 de la mezcla de PTFE- óxido metálico-metal catalítico. A un lado del electrodo 10 se emplea una película 13 que es de naturaleza hidrófoba (por ejemplo película de PTFE) para aquellas construcciones de pila de combustible en que el electrolito a emplear es un líquido que fluye libremente, cuyo líquido tendería a penetrar en los poros del electrodo 10. La estructura de electrodo se calienta para sinterizar el aglutinante de PTFE, ya antes ya después de depositar la película 13 para convertir el electrodo en una masa integral y coherente. Disponiendo la película 13 sobre el lado de gas del electrodo, se impide la circulación de electrolito a través del electrodo 10 hacia dentro de la cámara de combustible (no designada) y, sin embargo, esta película 13 permite todavía la difusión del combustible (gas o líquido) o del gas oxidante dentro de la masa del electrodo 10 para formar una cara de contacto de tres fases en la que ocurre la reacción de la pila de combustible. Convenientemente, el conductor 14 que está conectado eléctricamente a la rejilla terminal 11 se lleva al exterior del electrodo de combustible a lo largo de la cara de contacto entre la junta 16 y el espaciador 17. En aquellas construcciones en que el electrolito está absorbido en una matriz, no hay necesidad de la película 13 sobre la superficie del electrodo.

Aunque el PTFE es el aglutinante usado en la construcción particular descrita, pueden emplearse otros aglutinan-



tes tanto orgánicos como inorgánicos. Así, el carbón depositado in situ por descomposición y el polvo de níquel sinterizado son dos ejemplos de otros materiales aglutinantes. La gama de aglutinante empleada puede variar desde aproximadamente 5% o menos hasta aproximadamente 50% o más del peso de la mezcla total que comprende la masa principal 12. Realmente, la cantidad mínima de aglutinante que puede usarse es la cantidad requerida para mantener junta la composición del electrodo en forma de una masa coherente y la cantidad máxima es aquella que diluiría perjudicialmente el catalizador.

Un método general de preparar el electrodo 10 es como sigue. Una suspensión acuosa que contiene 59,6% en peso de PTFE se diluye con 7 volúmenes de agua. Se usa una hoja rígida de aluminio como superficie de colada sobre la cual se inscribe el diseño definitivamente deseado de los electrodos. La hoja de aluminio se coloca sobre un hornillo mantenido a 120-150° para facilitar la evaporación del agua a medida que la emulsión de PTFE se pulveriza sobre ella, usando una pistola neumática. La cantidad deseada de pulverización por unidad de superficie se distribuye uniformemente sobre la superficie en tal proporción que las áreas húmedas no formen acumulaciones y se corran. Después de que se ha pulverizado la cantidad deseada de emulsión sobre la superficie de colada, se calienta a 350° C para volatilizar el agente emulgente y para sinterizar las partículas de PTFE a la forma de una película coherente. Se prepara luego una mezcla del óxido metálico y el polvo de metal catalítico y la emulsión de PTFE y se diluye con agua suficiente para dar una papilla flúida que puede extender-



- se convenientemente sobre la película de PTFE sobre la superficie de colada para cubrir el área inscrita que muestra el diseño del electrodo deseado. Cuando se ha logrado un recubrimiento uniforme, se evapora el agua lentamente de la emulsión sobre un hornillo cuya temperatura de placa se aumenta lentamente a 250-350° para expulsar el emulgente. Para incorporar la rejilla 11 del electrodo en éste, se usa un procedimiento similar para formar una segunda mezcla de PTFE-óxido metálico-polvo de metal catalítico sobre otra superficie de colada sin película subyacente de PTFE. La rejilla terminal, cortada a la forma deseada, es centrada sobre el diseño del electrodo en una de las dos superficies de colada y luego la otra superficie de colada se centra sobre la parte alta de la rejilla terminal 11.
- 150.- Este conjunto se coloca entre dos platinas de prensa y se moldea a 350° C durante dos minutos a presiones que fluctúan entre 12,6 y 210 Kg/cm² de superficie del electrodo. Después del prensado, las superficies de colada de hoja de aluminio se separan de los electrodos disolviéndolas en hidróxido sódico acuoso al 20% y las estructuras de electrodo se lavan con agua y se secan. Mediante esta técnica, se producen electrodos en los cuales la rejilla terminal está sinterizada en la mezcla de PTFE-óxido metálico-metal catalítico y el electrodo se recubre en un lado con la película pura 13 de PTFE que ha de colocarse mirando al combustible gaseoso de la celda.
- 155.-
- 160.-
- 165.-
- 170.-

Una forma conveniente de preparar el material que comprende el cuerpo principal 12 de electrodo 10 es tomar la emulsión acuosa de resina de PTFE y mezclarla con de 2 a 20 gramos de una mezcla del óxido metálico y el polvo

175.-

28 SEP



de metal catalítico por gramo de resina en la emulsión.

Al preparar la mezcla de metal catalítico y agente
contra el envenenamiento pueden usarse cantidades de óxi-
do metálico que se extienden incluso a más de 50% en peso
180.- de esta mezcla como se indica en la figura 4. El óxido,
con preferencia, debe elegirse del grupo que comprende
 $WO_{2,50}$, $WO_{2,00}$ (los óxidos inferiores de tungsteno) y MoO_2
y óxidos inferiores comparables del molibdeno. Se ha obte-
nido una resistencia menos efectiva al envenenamiento usan-
do $WO_{3,00}$, $WO_{2,98}$ y $WO_{2,69}$.

En el caso del $WO_{2,50}$, se obtuvieron los mejores re-
sultados con una mezcla de óxido y catalizador en la que
el 50% de su peso era óxido. Con preferencia, la cantidad
del óxido empleado debe ser superior al 5% en peso aproxi-
madamente y menor de aproximadamente 70% en peso de la mez-
cla de óxido y catalizador.

En la tabla I se resumen los datos de rendimiento ob-
tenidos para una variedad de mezclas de óxido y catalizador.
Como se indica en ella, los ensayos registrados en la tabla
195.- I se realizaron con electrolitos líquidos compuestos, por
una parte, de ácido sulfúrico 5 N y, por otra parte, de áci-
do fosfórico del 85%. Aun cuando se incluyen datos para adi-
ciones de tungsteno metálico es claro, por la química cono-
cida del tungsteno, que la superficie sería rápidamente oxi-
dada.

En cada caso, el electrodo de oxígeno (cátodo) era una
estructura sinterizada electródica de platino y PTFE con
una carga de platino de 34 mg/cm². El electrodo de combus-
tible (ánodo) en cada caso consistía en óxido metálico, me-
tal catalítico y aglutinante (PTFE) sinterizado. También,



en cada caso la película hidrófoba 13 consistía en 1,6 mg de PTFE/cm².

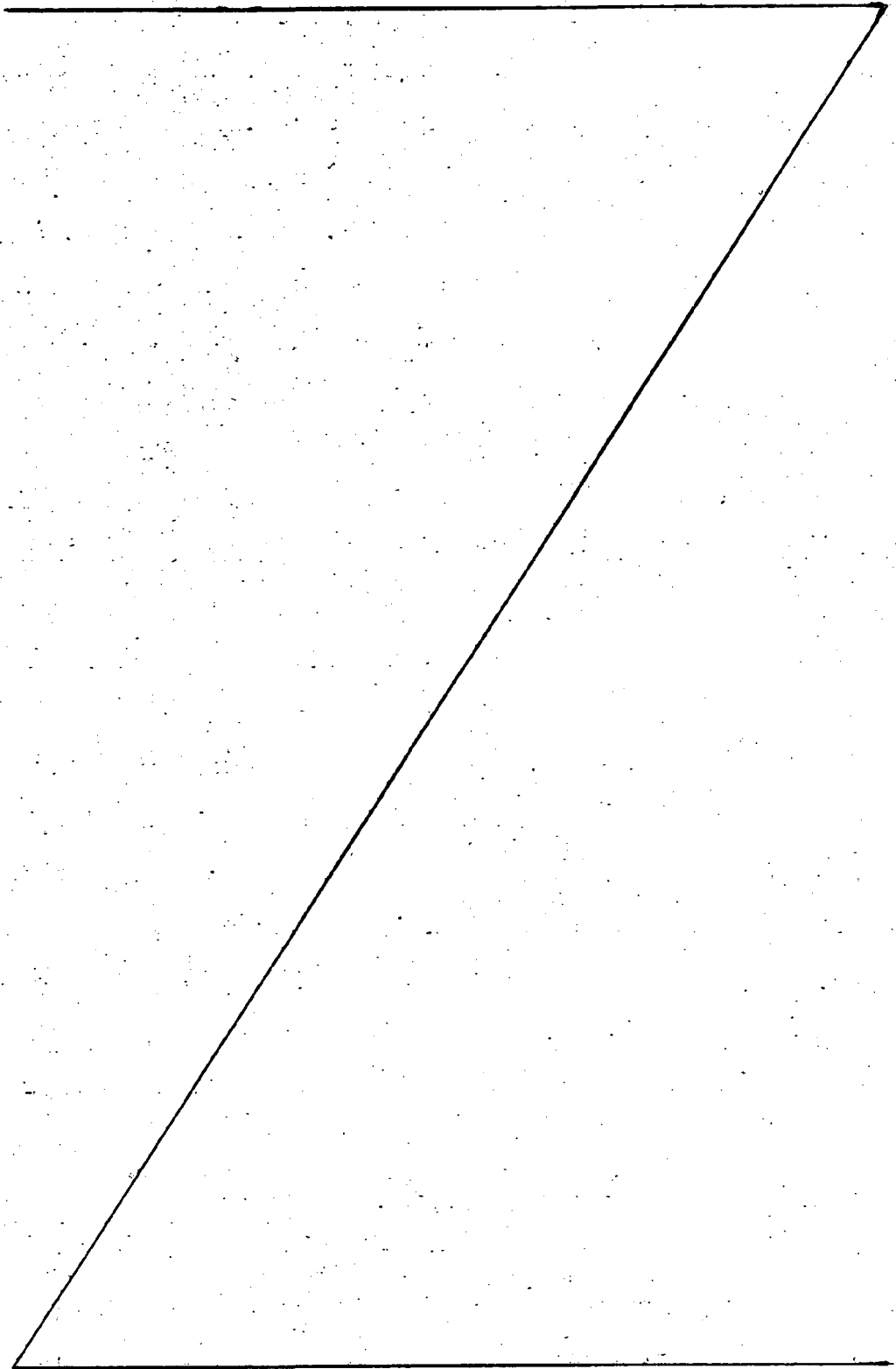


TABLA I

Voltaje de la pila (con carga por iR) a 50 mA/cm²

210.-

Electrolito 5 N H₂SO₄ 25g 85g 150g
 Electrolito 85% H₃PO₄

215.-

Aglutinante de PTFE (peso %)

Óxido en la mezcla de óxido y catalizador (peso %)

Composición del electrodo (mg/cm²)

Catalizador añadido.

Pt. Óxido PTFE

Electrodo No.	Catalizador añadido.	Composición del electrodo (mg/cm ²)	Óxido en la mezcla de óxido y catalizador (peso %)	Aglutinante de PTFE (peso %)	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂
1	negro de Pt solo	34 - 3,0	-	8,3	0,83	0,38	0,86	0,42-0,48
2	CoMoO ₄	34 3,4 3,0	9,1	7,6	0,84	0,60	0,86	0,71
3	CoMoO ₄	34 3,4 3,0	9,1	7,6	0,81	0,58	0,85	0,76
4	CoMoO ₄	34 3,4 3,0	9,1	7,6	0,82	0,60		
5	CoMoO ₄	31 6,2 3,0	17	7,6	0,81	0,61		
6	CoMoO ₄	19,5 18,5 3,0	50	7,6	0,80	0,56		
7	CoMoO ₄	28 28 4,0	50	6,6	0,80	0,57		
8	WO _{3,00}	34 3,4 3,0	9,1	7,6	0,85	0,42	0,87	0,48
9	WO _{2,98}	34 3,4 3,0	9,1	7,6	0,82	0,46	0,86	-
10	WO _{2,69}	34 3,4 3,0	9,1	7,6	0,84	(0,57a)		
11	WO _{2,50}	34 3,4 3,0	9,1	7,6	0,82	0,64	0,85	0,78
12	WO _{2,50}	34 3,4 3,0	9,1	7,6	0,85	0,61		
13	WO _{2,50}	20 8,4 3,0	30	9,8	0,80	0,66		
14	WO _{2,50}	28 28 3,0	50	5,1	0,84	0,69		
15	WO _{2,50}	28 28 3,0	50	5,1	0,81	0,65	0,85	0,79



Continúa ...

(continuación TABLA I)

Electrodo No.	Catalizador añadido.	Composición del electrodo (mg/cm ²)	Pt.	Oxido	PTFE	Óxido en la mezcla de óxido y catalizador (peso %)	Aglutinante de PTFE (peso %)	Electrolito 5 N H ₂ SO ₄		Electrolito 85% H ₃ PO ₄			
								H ₂	CO	H ₂	CO		
235.-	16	WO ₂ ,50	28	28	3,0	50	5,1	0,85	0,68	25 ^a	150 ^a		
240.-	17	WO ₂ ,50	8,4	20	3,0	70	9,8	0,80	0,53	85 ^a			
245.-	18	WO ₂ ,50	5,6	56	3,0	91	4,7	0,83	pol				
	19	WO ₂ ,50	-	56	3,0	100	5,1	pol	pol				
	20	WO ₂ ,00	34	3,4	3,0	9,1	7,6	0,81	0,68	0,85	0,79	0,81	
250.-	21	WO ₂ ,00	28	28	3,0	50	5,1	0,80	0,62	-	0,76	0,80	0,70
	22	W	28	28	5,0	50	8,2	0,83	0,6	0,86	0,73		
	23	MoO ₂ ^{b)}	34	3,4	3,0	9,1	7,6	0,84	0,62	0,87	0,78		

pol = polarizado

a) ocurrió una tansición de rendimiento de rendimiento bueno a rendimiento malo a aproximadamente 40 milimperios/cm² (véase la figura 2)

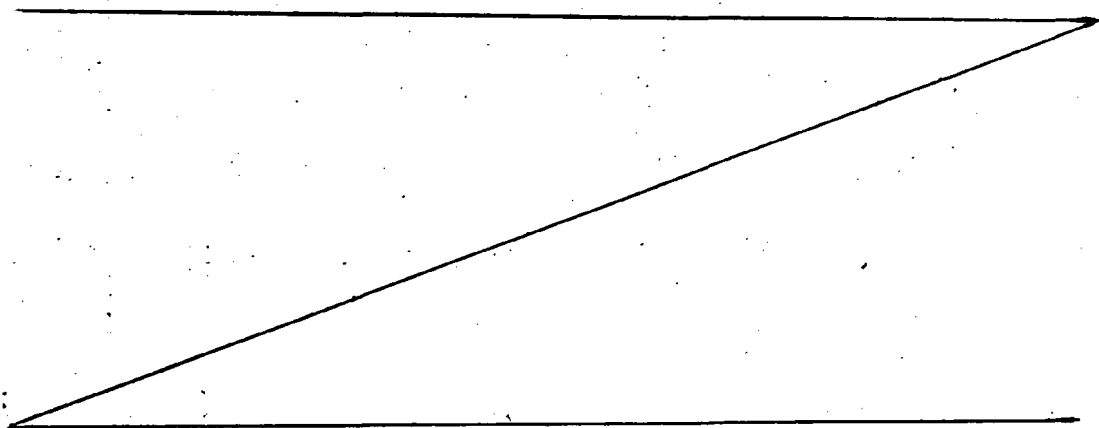
b) preparado por reducción con hidrógeno de MoO₃. La difracción de rayos X muestra que el producto es aproximadamente una mezcla de dos tercios y un tercio (en peso) de MoO₂ y Mo₄O₁₁.

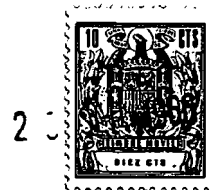




En la tabla II se presentan en una forma algo diferente los resultados para diversas mezclas de metal catalítico y óxido de tungsteno. En ella se tabulan para los diversos sistemas las densidades de corriente a una sobretensión común, eliminada la caída ohmica (IR) para el electrodo combustible en función de un electrodo de referencia de hidrógeno. En la última columna de la tabla II las corrientes obtenidas con las diversas adiciones de óxido están relacionadas con la corriente obtenida sin ninguna adición. Se ve por ella que con $WO_{2,0}$ presente la densidad de corriente a 0,2 voltios en función del electrodo de referencia de hidrógeno es 35 veces mayor que la densidad de corriente obtenida en su ausencia.

El porcentaje de peso de óxido de tungsteno en cada electrodo fué del 9,1% del peso total del óxido de tungsteno y el platino. También, la cantidad de aglutinante (PTFE) empleada en cada electrodo fue de 7,6% en peso del contenido total del material de cuerpo del electrodo. En el caso de cada electrodo de combustible se depositó una película hidrófoba que contenía 1,6 mg. de PTFE/cm². El electrodo de oxígeno (cátodo) fue en cada caso un electrodo de platino y PTFE sinterizado con una carga de platino de 34 mg/cm².





280.-

TABLA II

Comparación de las densidades de corriente obtenidas con CO sobre diversas combinaciones de catalizador-óxido metálico al mismo sobrevoltaje

T = 25° C. electrolito: ácido sulfúrico 5 N

285.- Superficie del electrodo = 11,4 cm²

Catalizador	Densidad de la corriente al potencial del electrodo de combustible de 0,2V contra ref. H ₂ .	
	<i>i</i> (ma/cm ²)	<i>i</i> _{relativa}
290.- Pt sólo	2,6	1
Pt + WO ₃	3,5	1,3
Pt + WO _{2,98}	9,6	3,7
Pt + WO _{2,69}	29	11
Pt + WO _{2,5}	69	26
295.- Pt + WO _{2,0}	92	35

En la figura 2 se muestran las curvas de polarización representativas obtenidas con mezclas de negro de platino y óxido de tungsteno usando monóxido de carbono como combustible. Aunque los óxidos de tungsteno se designan usando di-

300.- versos subíndices para indicar el contenido de oxígeno, esto es sólo para mayor conveniencia en la expresión, ya que se han identificado una variedad de fases por difracción de rayos X en los materiales de óxido de tungsteno. Así, la tabla III identifica con más exactitud las fases que se han

305.- identificado en las adiciones de óxido.



TABLA III

Oxidos metálicos usados con catalizador en ensayos de pilas de combustible.

	<u>Adición de óxido.</u>	<u>Fases identificadas por difracción de rayos X.</u>	<u>Area superficial m²/gr.</u>
310.-	CoMoO ₄ (calcinado a 750 ^o C.)	CoMoO ₄ + MoO ₃	-
	CoMoO ₄ (calcinado a 1000 ^o C.)	CoMoO ₄	2,2
315.-	WO _{3,00}	WO ₃	11,5
	WO _{2,98}	WO ₃ + W ₂₀ O ₅₈	7-9
	WO _{2,90}	W ₂₀ O ₅₈	-
	WO _{2,69}	W ₁₈ O ₄₉	1,9-2,2
	WO _{2,50}	W ₁₈ O ₄₉ + WO ₂	1,5
320.-	WO _{2,00}	WO ₂	1,3

La adición de molibdato de cobalto fue preparada a partir de una mezcla de 18,4 gr. de (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O y 12,4 gr. de CoCO₃. Después de mezclar a fondo y moler en un mortero, la mezcla fue calentada durante la noche en un crisol de platino a 500^o en un horno de mufla al aire. Después de este tratamiento, el material fue molido de nuevo en el mortero antes de ser devuelto al horno durante unas dos horas, durante cuyo tiempo el horno se calentó a 750^o (como se ha dicho en la Tabla III). Durante este tratamiento destiló un poco de MoO₃ desde la masa fundida. Después de separada del horno, la masa fundida solidificó. Cuando se produjo un enfriamiento ulterior, el sólido se desintegró gradualmente y saltaron pequeñas partículas de la superficie superior fría. Eventualmente se obtuvo un polvo gris fino por este mecanismo. Este fenómeno se ha observado



antes y se ha atribuido a un cambio de estructura a unos 600°.

- 340.- La tanda del molibdato de cobalto producido fue dividida y una parte fue calentada luego dos horas más a 1000° (como se ha dicho en la tabla III). De la masa fundida destiló una cantidad pequeña de MoO_3 adicional. Al enfriar, ocurrió de nuevo la desintegración asociada con el cambio de fase y se obtuvo una segunda tanda de polvo gris de molibdato de cobalto.
- 345.- El óxido tungstico, WO_3 , se preparó calentando ácido tungstico a 600° en un horno de mufla para eliminar el agua. El WO_2 , así como los óxidos no estequiométricos, fueron preparados todos por reducción con hidrógeno desde el estado de oxidación superior.
- 350.- En el caso de todos los ensayos iniciales de los electrodos de combustible usando CO como combustible en el cual estaba incorporado el óxido protector, resultó necesario activar los electrodos por tratamiento preliminar con hidrógeno gaseoso. Resultó adecuado un período de unos 5 a 15 minutos. Durante esta exposición fue traída corriente del electrodo, pero esto no es necesario. La razón de la necesidad de la activación no está clara todavía. Sin embargo, el funcionamiento prolongado (períodos de más de 18 horas en monóxido de carbono) de pilas de combustible usando electrodos de combustible preparados de acuerdo con este invento, debidamente activados, ha establecido por el mejor funcionamiento de estos electrodos no resulta del consumo directo de hidrógeno acumulado por adsorción sobre el electrodo de combustible, ni de la creación de alguna especie reducida, que sirve luego como "combustible". Mientras se su-
- 355.-
- 360.-
- 365.-



- ministre continuamente nuevo combustible gaseoso rico en CO a tales pilas, continuarán funcionando sin que decline el rendimiento. Sin embargo, si la alimentación de CO se interrumpe, por ejemplo, reemplazando el CO por argón, el
- 370.- rendimiento cae inmediatamente con polarización completa que ocurre en menos de un minuto. El corto retardo antes de la polarización completa resulta del consumo del CO que está adsorbido sobre el catalizador. El nuevo tratamiento con hidrógeno restablece el rendimiento inicial.
- 375.- La figura 5 ilustra la capacidad de los electrodos de combustible contruidos de acuerdo con este invento para operar a polarizaciones relativamente bajas y a una temperatura relativamente baja sobre una amplia gama de concentraciones de CO. El potencial anódico en función de un electrodo de referencia de hidrógeno ha sido trazado en ella en
- 380.- función del contenido de monóxido de carbono en la mezcla gaseosa. La carga de platino del electrodo de oxígeno (cátodo) fue de 34 mg/cm². Se usó una densidad normal de corriente de 50 mA/cm² y los gases se dejaron fluir a un caudal de aproximadamente 10 cc/min. a través de la pila.
- 385.- También es importante observar que se encontró que contenidos de CO por debajo del 50% los electrodos podían polarizarse intensamente interrumpiendo la alimentación de combustible, volviendo espontáneamente a su potencial normal
- 390.- de trabajo, tan pronto como se alimentaba combustible de nuevo. Esta característica se muestra por los puntos x e y de la figura 5. El punto x registra el potencial antes de la interrupción de la alimentación de combustible y el punto y muestra la excelente recuperación de potencial después de
- 395.- restaurarse la alimentación de combustible. Sin embargo, a



mayores contenidos de CO, es necesario reactivar el electrodo exponiéndolo a hidrógeno antes de poder restaurar el funcionamiento.

Se sabe que la exposición a monóxido de carbono afecta perjudicialmente al potencial del electrodo de hidrógeno en el que se use un catalizador de metal noble incluso cuando el CO está presente sólo en pequeñas cantidades. Una disminución decidida en el rendimiento resulta de la fuerte tendencia del monóxido de carbono a adsorberse sobre la superficie de las partículas de metal catalítico. Sin embargo, cuando se emplea la adición de óxido, de acuerdo con este invento, la pérdida de potencial en el ánodo (electrodo de combustible) no es grande incluso cuando el contenido en monóxido de carbono es relativamente grande. En ausencia de la adición de óxido los efectos perjudiciales son mucho mayores tanto para monóxido de carbono puro como para un gas de reformador representativo (que contiene CO) obtenido de la reformación de metanol con vapor de agua. Este efecto beneficioso de la combinación del óxido y del metal catalítico en el electrodo de combustible se muestra en la siguiente tabla IV.

TABLA IV

Potencial del ánodo en función del potencial de referencia a 50 mA/cm².

	<u>H₂ puro</u>	<u>gas de reformador[†]</u>	<u>CO puro</u>
1.- Electrodo de Pt	10-20 m.v.	310 m.v.	420 m.v.
2. Pt combinado con 9,1% de WO ₂ en peso	10-20 m.v.	32 m.v.	80 m.v.

† Mezcla sintética que contiene 78% de H₂, 2% de CO, 20% de CO₂ y 0,25% de CH₄.



La construcción de electrodo (véase la figura 1) empleó PTFE como material aglutinante inerte para mantener el material de electrodo como masa unificada y el electrolito usado fue ácido sulfúrico 5 N a 85° C. La composición de los electrodos 1 y 2 (tabla IV) es la misma que la de los electrodos 1 y 20 (tabla I), respectivamente.

Después de estos ensayos, se colocó una pila en funcionamiento continuo bajo una carga de 50 mA/cm² a 85° con un ánodo de combustible de Pt con 9,1% WO_{2,5}, cuya composición era la misma que la del electrodo 11 (tabla I). El gas de reformador sintético, cuya composición se ha dado antes, se usó como combustible. Fue evidente poco cambio en el funcionamiento de la pila durante un período de funcionamiento que se extendió a tanto como 75 horas, como lo muestran las curvas de polarización trazadas después de varios períodos de funcionamiento.

Además de los óxidos mencionados, se ensayaron otros y se hallaron inadecuados, a causa de su mala resistencia a las soluciones ácidas (particularmente a alta temperatura) y/o mal rendimiento con monóxido de carbono como combustible.

La mención de los óxidos de tungsteno específicos en esta memoria en combinación con el platino como material catalítico primario no impide la preparación de electrodos de combustible que usen tungsteno metálico mezclado con platino, después de lo cual se efectúa la formación de los óxidos de tungsteno in situ, antes o durante el uso del electrodo.

La beneficiosa contribución de la adición de óxido metálico que se vió resultaba en el caso del platino de



de materializarse cuando se añadieron a diversos otros metales nobles como catalizadores primarios en la misma estructura general de electrodo de PTFE sinterizado y las mismas gamas de composición que se emplearon en los casos del platino, cantidades de $WO_{2,50}$. En cada caso, el electrolito era ácido sulfúrico 5N y el electrodo de oxígeno era un electrodo de PTFE sinterizado con una carga de catalizador de 34 mg/cm².

En el caso del rodio, los electrodos de combustible emplearon PTFE sinterizado como aglutinante con 16,7% en peso y 50% en peso del óxido en la mezcla óxido metálico-rodio. El electrodo de combustible testigo fue un electrodo de PTFE sinterizado con una carga de rodio de 45 mg/cm² y una concentración de 3,0 mg de PTFE/cm². Todos los electrodos combustibles fueron usados en pila de combustible que funcionaron a 25° C y a 85° C con hidrógeno, gas de reformador y monóxido de carbono como los diversos combustibles.

Con iridio como catalizador primario se emplearon para los electrodos las mismas composiciones porcentuales, el mismo aglutinante y las mismas condiciones de funcionamiento que con el rodio. Por ejemplo, el electrodo de combustible testigo contenía 45 mg de iridio/cm² y 3,0 mg de PTFE/cm². Los electrodos de paladio (PTFE sinterizado con 16,7% y 50% del $WO_{2,5}$ como se ha indicado) se hicieron funcionar sólo a 25° C. Ambas composiciones del electrodo de paladio se hicieron funcionar en pilas de combustible que utilizaron hidrógeno y gas de reformador como combustibles. Las únicas composiciones de electrodo de combustible de paladio, usadas también en una pila operada con monóxido de carbono gaseoso como combustible, fueron el electrodo de



control y el electrodo que tenía 16,7% en peso de $WO_{2,50}$ en la mezcla óxido metálico-paladio. El electrodo combustible testigo de paladio contenía 23 mg. de paladio/cm² y 4,0 mg. de PTFE/cm².

490.- En el caso del rutenio (como con el rodio, el iridio y el paladio) se encontró que cualquiera que fuera el rendimiento obtenido para electrodos en los cuales el metal noble no iba acompañado por los óxidos metálicos de este invento, permaneció relativamente sin afectar por la adición de óxido.

495.- Los electrodos de combustible de rutenio usados fueron el electrodo testigo (45 mg de rutenio/cm² y 3,0 mg de PTFE/cm²) y una estructura que incorporaba $WO_{2,50}$ (16,7% de óxido). Estos electrodos de combustible fueron hechos funcionar tanto a 25° como a 85° C con hidrógeno, gas de reformador y monóxido de carbono como los diversos combustibles.

500.- La mencionada falta de mejora del rendimiento como catalizadores que se observó en el rodio, el iridio, el rutenio y en el paladio por la adición de óxidos específicos no impide el uso de cualquiera de estos metales como co-catalizadores con platino metálico en un cuerpo de electrodo junto con óxido de tungsteno y/o óxido de molibdeno.

505.- En la descripción que antecede se ha establecido claramente que ciertos óxidos, cuando se emplean junto con platino en el cuerpo de un electrodo de combustible, dan como resultado una estructura electródica capaz de funcionar satisfactoriamente en presencia de monóxido de carbono, esté presente el monóxido de carbono en grandes cantidades como componente primario de un combustible, o en pequeñas cantidades, como impureza en un hidrocarburo refor-



mado. Asi, parece que por primera vez se ha encontrado una solución al problema del envenenamiento del platino, con lo cual puede usarse satisfactoriamente hidrógeno impuro procedente de hidrocarburos reformados en pilas de combustible de baja temperatura.

N O T A.-
=====

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

525.- 1º.- Una disposición estructural de electrodo para pilas de combustible en la que el cuerpo de electrodo contiene metal catalítico y material aglutinante que mantiene a dicho cuerpo de electrodo reunido en una masa electronicamente conductora, coherente, unitaria, permeable a los gases, electricamente conectada a medios colectores de corriente, caracterizada porque el cuerpo de electrodo comprende platino y al menos un óxido del grupo consistente en los óxidos de molibdeno y los óxidos de tungsteno.

535.- 2º.- La disposición del punto 1º en la cual dicho óxido es al menos uno de los óxidos inferiores del tungsteno.

3º.- La disposición del punto 1º o del punto 2º, en la cual dicho óxido es WO_2 .

4º.- La disposición según el punto 1º, en la cual dicho óxido es MoO_2 .

540.- 5º.- La disposición del punto 1º en la cual dicho óxido es molibdato de cobalto.

6º.- La disposición de cualquiera de los puntos 1º a 5º en la cual la concentración de dicho óxido es de aproximadamente 5 a 70% en peso de la cantidad total del platino y



545.- de dicho óxido.

7º.- Un método para activar un electrodo de pila de combustible según cualquiera de los puntos 1º a 6º, que comprende la operación de hacer pasar hidrógeno gaseoso sustancialmente puro sobre la estructura electródica du-

550.- rante un período de hasta unos 15 minutos.

8º.- "UNA DISPOSICION ESTRUCTURAL DE ELECTRODO PARA PILAS DE COMBUSTIBLE Y METODO PARA ACTIVARLO", todo tal y conforme se describe en la presente memoria, la cual consta de 555 líneas y a título de ejemplo se representa en

555.- los adjuntos dibujos.

Madrid, 28 SEP. 1966.

ESCALA VARIABLE.

28

Fig. 2.

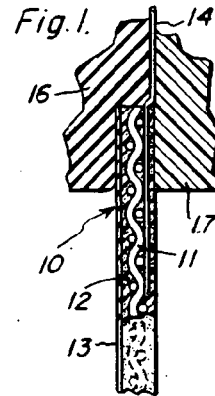
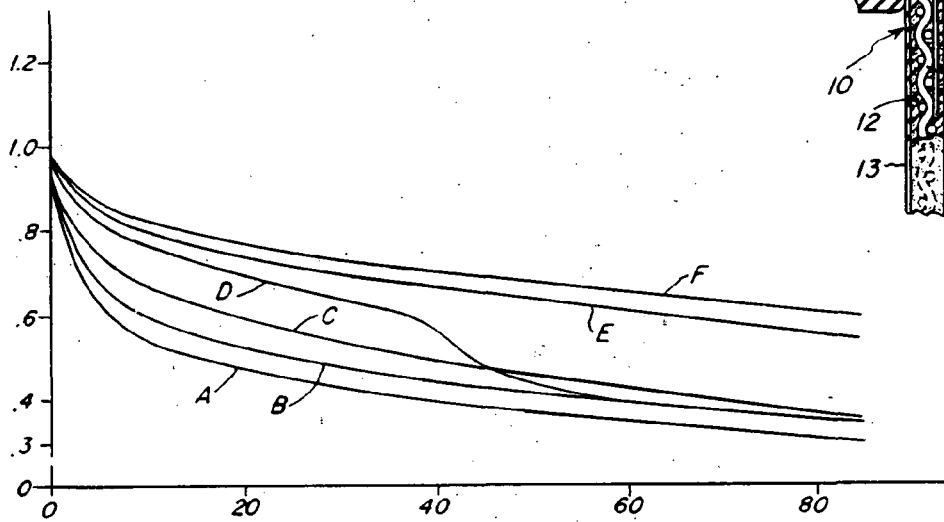
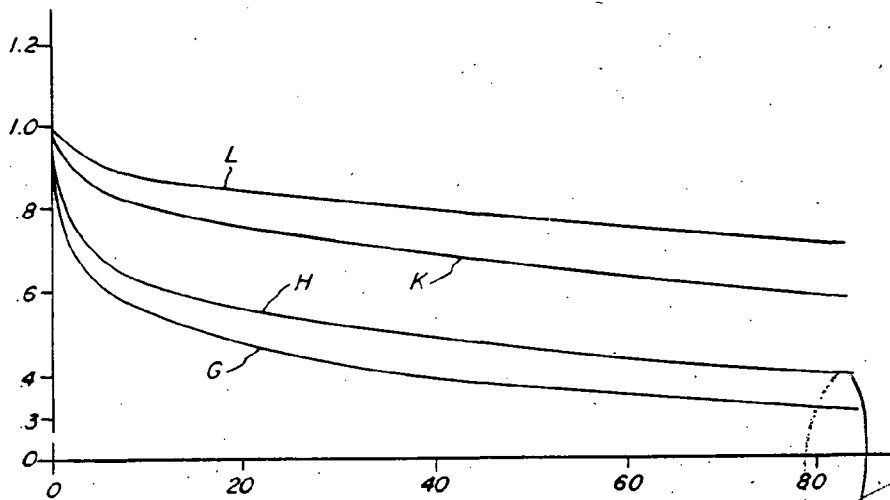


Fig. 3.



Madrid, 28 SEP. 1966

ESCALA VARIABLE.

28

Fig. 4.

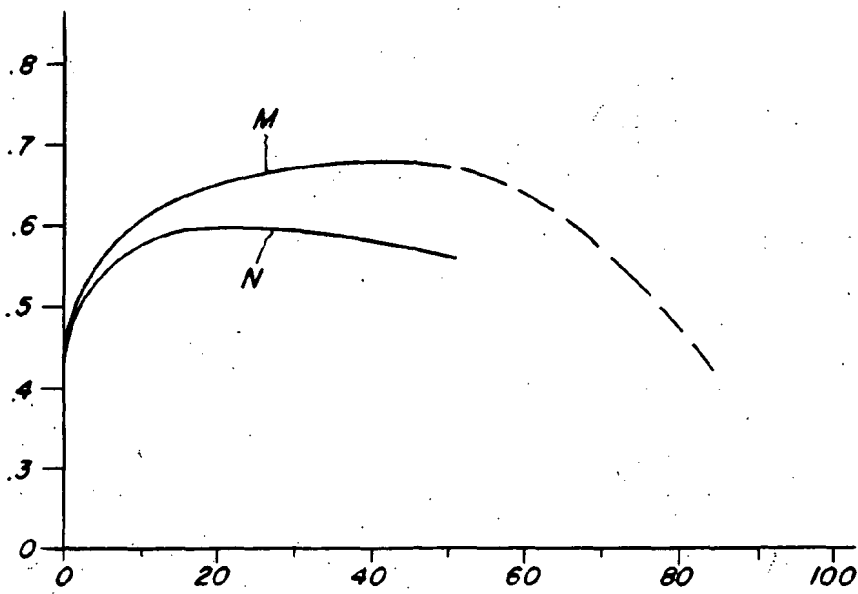
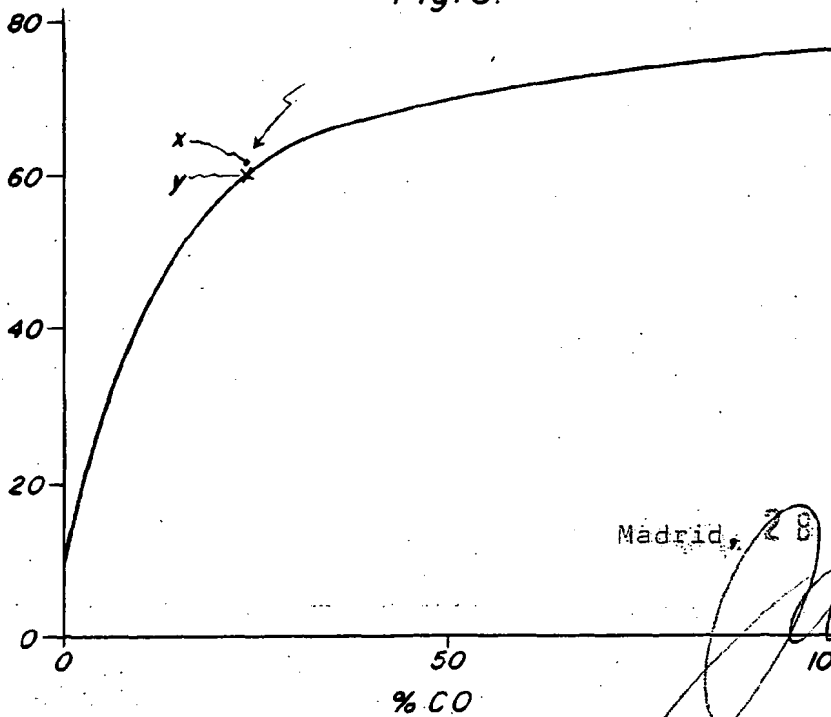


Fig. 5.



Madrid, 28 SEP. 1928