

53177



MEMORIA DESCRIPTIVA.-

PATENTE DE INVENCION.

P A I S : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : "UN DISPOSITIVO DE ELECTRODO PARA
"PILAS DE COMBUSTIBLE Y METODO DE
"PREPARAR EL CATALIZADOR UTILIZADO
"EN EL MISMO".

A nombre de : GENERAL ELECTRIC COMPANY.

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

Nacionalidad : ESTADOUNIDENSE.

(P. 2.559. C.G.)
(Dkt. 15D-4188.)



Este invento se refiere, en general, a electrodos nuevos y perfeccionados para la producción directa de energía eléctrica a partir de combustibles por medios electro-químicos y al método para su preparación. Más es-

5.- pecíficamente, este invento se refiere a un material de soporte nuevo y mejorado para catalizadores de pilas de combustible.

Aun cuando varios tipos diferentes de estructuras electródicas son adecuados para uso en las pilas del presente invento, cada electrodo debe ser uno que: sea electrónicamente conductor, adsorba el combustible o el oxidante empleados, presente materiales catalizadores para la reacción electródica, y no se oxide el mismo indebidamente en las condiciones de trabajo de la pila. Metales adecuados adsorbentes de gases (catalizadores) son bien conocidos y muchos están descritos, por ejemplo en "Catalysts, Inorganic and Organic", Berkman, Morrel y Egloff, Reinhold Publishing Co., Nueva York (1940); "Catalytic Chemistry", de H. W. Lohse, Chemical Publishing Co., Inc., Nueva York (1945), etc. Materiales adecuados incluyen los metales nobles de la serie de metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica de los Elementos, que son el rodio, el rutenio, el paladio, el osmio, el iridio, y el platino. Otros metales adecuados incluyen los otros metales del Grupo VIII, por ejemplo, el níquel, el hierro, el cobalto, así como otros

10.-
15.-
20.-
25.-



metales conocidos que se sabe adsorben catalíticamente gases, por ejemplo, plata, cobre y metales de la serie de transición, por ejemplo, manganeso, tungsteno, molibdeno, cromo, vanadio, renio, etc. También se han usado como cata-
30.- lizadores diversos compuestos de estos metales. Además de electrodos formados de estos metales, se han formado electrodos de negro de platino o paladio, que se ha depositado sobre una base metálica o soporte, tal como de acero inoxidable, tantalio, hierro, níquel y similares. Se han for-
35.- mado también electrodos de óxidos metálicos, o de carbón, cuyo material ha sido activado con platino, paladio u otro catalizador.

Como la adsorción de gases sobre sólidos es un fenómeno de superficie, es deseable que los electrodos sean de
40.- la máxima área superficial admisible y que la superficie del material catalítico, esté, de preferencia, en su estado más activo para la adsorción de gases. Así, la extensión y el carácter de la superficie presentada por tal material catalítico en un electrodo de pila de combustible es un factor
45.- importante en la consecución de un rendimiento superior del electrodo. Por supuesto que es posible (como se ha dicho antes) asegurar una extensa superficie catalíticamente activa en un electrodo de pila de combustible utilizando grandes cantidades de material catalíticamente activo. Sin embargo,
50.- los materiales más activos catalíticamente son caros y, por tanto, estos materiales deben utilizarse de la manera más eficaz posible.

La utilización más eficaz del catalizador se logra distribuyendo los materiales catalíticos de modo que pueda ase-
55.- gurarse la máxima cantidad de área superficial por unidad



de peso del material catalítico. Esta es la razón de la distribución del material catalítico sobre un medio de soporte como se ha mencionado antes y de tener el catalizador en un estado de fina división. El material de soporte, además de tener una gran resistencia a la oxidación electroquímica y de tener una gran resistencia al ataque por ácidos enérgicos o álcalis fuertes, debe ser eléctricamente conductor.

Se ha descubierto que el carbón que contiene boro disuelto o el carbón que contiene boro disuelto en combinación con carbón químicamente combinado con boro, como carburo de boro, son materiales que, no sólo funcionan como materiales de soporte deseables para activar catalíticamente materiales en el sentido físico, sino que también, por alguna razón aun sin explicar, mejoran de modo real la actividad por unidad de superficie del agente catalíticamente activo depositado sobre su superficie para dar un electrodo de pila de combustible más eficaz que los que se han producido con materiales de soporte más convencionales, tales como carbón y tantalio.

Un material de soporte conveniente según se define antes viene dado en forma de carburo de boro no estequiométrico. Análogamente, el grafito que contiene porcentajes apropiados de boro está disponible o puede prepararse. El primero de estos materiales es uno que se prepara comercialmente para su empleo como medio de molienda y el último de estos materiales se usa típicamente para hacer elementos moderadores para el control de reactores atómicos.

Un método para la preparación comercial de carburo de boro (estequiométrico y no estequiométrico) se describe



por R. R. Ridgway en Trans. Electrochem. Soc. 66, 117-133 (1934). Como se señala en esta publicación, la composición del producto separado puede controlarse por clasificación por zonas.

- 90.- Por tanto, se ha descubierto que, añadiendo boro a carbón (por ejemplo, grafito) se mejora el funcionamiento del producto en su función de material de soporte para un material catalítico de pila de combustible y la magnitud de esta mejora se amplía todavía aumentando el contenido de boro del sistema carbón-boro a alguna composición próxima a la relación estequiométrica (80% atóm. de boro) requerida para formar el compuesto conocido como carburo de boro. Cuando se calientan mezclas de carbón y de boro a temperaturas de unos 2.200^o, se disolverán cantidades de hasta 2% en peso aproximadamente de boro en el carbón y producirán un material de soporte mejorado para catalizadores de pilas de combustible, particularmente para la construcción de electrodos de combustible (ánodos). Puede obtenerse una solubilidad algo aumentada del boro en el carbón calcinando a temperaturas mayores.
- 100.- Cuando la relación boro/carbón se aumenta más allá de esta cantidad, el contenido en boro superior al boro disuelto mencionado se combina químicamente con el carbono para formar otra fase, carburo de boro estequiométrico. Mientras la adición de boro sea tal que estén presentes las fases mencionadas, el material resultante funciona como material de soporte, aún mucho más mejorado, para el catalizador. Sin embargo, si el sistema boro-carbón es tal que las cantidades totales del boro y del carbón presentes se combinan completamente como carburo de boro estequiométrico, sin carbono libre presente que contenga boro disuelto, el material resultante no po-
- 105.-
- 110.-
- 115.-



see capacidad para aumentar la eficacia del catalizador de la pila de combustible depositado sobre él en la construcción de un electrodo de combustible.

- 120.- Así, cuando el carbón que ha de usarse como material de soporte del catalizador en una pila de combustible tiene boro disuelto, resulta un material de soporte mejorado. Otro marcado aumento en el rendimiento se obtiene cuando el material de soporte comprende boro disuelto en carbón más el compuesto de boro y carbón carburo de boro, como fase segunda. Sin embargo, cuando se usa carburo de boro (estequiométrico) sin carbón que contenga boro, el rendimiento de los electrodos de combustible así contruídos es muy malo, haya sido o no activado este material.

- 130.- Aun cuando no se ha explicado teóricamente con certidumbre la razón de este comportamiento, las conclusiones se han basado en observaciones experimentales. Quizás el superior rendimiento del carburo de boro no estequiométrico es el resultado de la relación intercrystalina que parece existir entre los cristales de carburo de boro y el carbono libre, que contiene boro disuelto.

- 135.- Se cree que el carburo de boro estequiométrico tiene una célula unidad de $B_{12}C_3$ con los átomos de boro situados en los vértices de un icosaedro regular y con los átomos de carbono dispuestos como unidades lineales de tres átomos cada una. El material estequiométrico de gran pureza tiene una resistividad en polvo relativamente grande, aproximadamente de 8.000 ohmios-cm., pero la resistividad del carburo de boro de la variedad no estequiométrica disminuye a medida que se aumenta el porcentaje atómico del carbono presente. La disminución de la resistividad es particularmente



150.- pronunciada a y por encima de aproximadamente 30% atómico de carbono (el carburo de boro estequiométrico contiene aproximadamente 20% atómico de carbono). Se cree que el exceso de carbono, o carbono libre, en el carburo de boro no estequiométrico está presente en forma de cristales de grafito que contiene boro.

155.- Por consiguiente, es un objeto específico de este invento proporcionar un material de soporte nuevo y muy eficaz para material catalítico de electrodos de pilas de combustible para asegurar una disposición eficaz y una mayor actividad del material catalíticamente activo con el fin de dar un electrodo de pila de combustible de coste reducido y de mejor rendimiento.

160.- Otro objeto de este invento es la creación de un material de soporte que contiene boro para uso en la construcción de un electrodo de pila de combustible para dar una gran superficie de soporte para materiales catalíticamente activos, cuya base de soporte aumenta la resistencia a la sinterización del material catalítico que está expuesto a reacciones en fase gaseosa a alta temperatura en la preparación y/o en el uso.

170.- De acuerdo con los objetos antes mencionados, se han preparado electrodos de pila de combustible de rendimiento mejorado del tipo en el cual el material catalíticamente activo es depositado sobre un medio de soporte. El medio de soporte es carbón finamente dividido que contiene boro con preferencia en combinación con carburo de boro, junto con un aglutinante inerte para formar una estructura de electrodo unitaria y coherente. A modo de ejemplo, se han obtenido características de funcionamiento considerable-

175.-



- mente mejoradas para electrodos de pilas de combustible, de un modo inesperado, preparando una pasta de polvo finamente dividido con carburo de boro no estequiométrico (con el catalizador depositado sobre su superficie) y polvo de polilitetrafluoretileno en suspensión en agua y extendiendo luego la pasta directamente sobre una tela metálica, que sirve de colector de la corriente, haciendo la operación de extensión que la pasta de materiales pase en y a través de las aberturas de la malla de la tela metálica, consolidando la
- 180.- pasta con preferencia bajo ligera presión y calentando luego la estructura compuesta de electrodo a una temperatura suficientemente alta para hacer que el aglutinante de politetrafluoretileno funda y una la mezcla como masa unitaria y coherente.
- 185.-
- 190.- Estos y otros objetos y características del invento resultarán evidentes para los expertos al leer la descripción detallada siguiente del invento según ha sido ilustrada en la hoja de dibujos, en la cual:
- La figura 1 es una vista en sección transversal a escala ampliada de una estructura de electrodo preparada de acuerdo con el invento.
- 195.-
- La figura 2 representa gráficamente la mejora en el rendimiento obtenida con un electrodo de pila de combustible construido usando carbón que contiene boro (sólo, o con carburo de boro) como material de soporte en comparación con
- 200.- materiales de soporte de carbón exentos de boro.
- La figura 3 es similar a la figura 2, pero da una representación gráfica del efecto de la carga de catalizador aumentada sobre el rendimiento de electrodos para pilas de
- 205.- combustible preparados de acuerdo con este invento.



En las figuras 2 y 3 las ordenadas representan "FEM (voltios)" y las abscisas, "Densidad de corriente en mA/cm²."

210.- Puesto que se conocen muchos modos de construir electrodos de pilas de combustible como los incorporados por este invento, la estructura mostrada en la figura 1 ha sido escogida sólo con fines de ilustración. Una explicación más detallada de la construcción de pilas de combustible que incorporan la configuración de electrodo ilustrada en la figura 1 (pero que no emplea el medio de soporte de este invento) se describe en la solicitud de patente de los 215.- EE.UU. No. 271.356 de Grubb presentada el 8 de Abril de 1963 y cedida al cesionario de este invento.

220.- Como la adsorción de gases sobre sólidos es un fenómeno de superficie, es deseable que el electrodo sea del área superficial máxima practicable y que la superficie de las partículas de metal estén de preferencia en su estado de máxima actividad para efectuar la adsorción de gases. Para máximo rendimiento de la pila, el área máxima admisible de una cara de cada electrodo debe estar en contacto 225.- completo con el electrolito y la máxima superficie de la otra cara de cada electrodo debe estar en contacto con el combustible o con el fluido oxidante. Por estas razones, es preferible usar polvos metálicos finamente divididos con áreas superficiales muy desarrolladas, por ejemplo, 230.- al menos un metro cuadrado por gramo y, con preferencia, al menos 20 metros cuadrados por gramo, al fabricar estructuras de electrodo de acuerdo con este invento. Pueden usarse también mezclas o aleaciones de dos o más metales catalíticos para activar el material de soporte. Con pre- 235.- ferencia, en la práctica de este invento, se emplean como



metales catalíticos metales nobles del grupo VIII y del grupo IB.

Los electrodos de pila de combustible pueden tener una rejilla colectora de corriente incorporada dentro de la estructura del electrodo o la rejilla puede ser comprimida dentro de la superficie de la estructura electródica en contacto con el electrolito. Estas rejillas colectoras de corriente, o rejillas terminales, se hacen de materiales eléctricamente buenos conductores y pueden tener la forma de tela metálica, alambres metálicos, barras metálicas, placa metálica punzonada o desplegada, chapa metálica porosa, etc. En esta solicitud, la estructura terminal colectora de corriente se denominará rejilla terminal.

Como se muestra en la figura 1, el electrodo 10 de pila de combustible tiene, como rejilla terminal, una tela metálica 11 que desempeña también la función de proporcionar refuerzo para la estructura electródica. La conexión a la rejilla 11 se hace por medio del conductor eléctrico 12 conectado directamente a ella. El conductor 12 pasa al exterior de la pila de combustible en la cara de contacto de la junta 13 y el espaciador 14, cuyos elementos forman parte de la caja de la pila de combustible. El cuerpo principal 16 del electrodo 10 comprende una mezcla solidificada de material de soporte activado con catalizador finamente dividido mezclado con un material aglutinante tal, por ejemplo, como una suspensión acuosa de politetrafluoretileno, politrifluorcloroetileno. Otros materiales aglutinantes, orgánicos o inorgánicos, pueden usarse también, por ejemplo, carbono, que se forma en la estructura del electrodo por la descomposición de un material carbonado tal



1966

- como azúcar; polvos metálicos sinterizables, por ejemplo níquel; polietileno; polipropileno; politrifuoretileno, etc. La elección del material aglutinante dependerá de la temperatura y de otras condiciones de funcionamiento a las cuales habrá de estar sometido el electrodo. Así, el polietileno y el polipropileno no podrían usarse como materiales aglutinantes para electrodos que funcionen a temperaturas superiores a unos 100°C en condiciones oxidantes severas. La relación de aglutinante a catalizador del soporte puede variar y la cantidad de aglutinante puede ser de 5 a 50% en peso de la mezcla total siendo la gama preferida la de aproximadamente 10 a aproximadamente 30% en peso. El material de soporte será carbón que contenga boro disuelto en él, solo o en combinación con carburo de boro. La concentración del catalizador sobre el material de soporte activado puede estar en la gama de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 50% en peso del material de soporte. Con preferencia, el tamaño de las partículas del material de soporte debe ser menor que unas 400 mallas. A modo de ejemplo, 0,500 gramos de carburo de boro no estequiométrico activado con platino (tamaño 8-12 micras) que contenía 4,8% en peso de platino se mezcló con 0,96 ml de una suspensión que contenía 0,8 ml de agua y 0,16 ml de una suspensión de politetrafluoretileno (PTFE) que contenía aproximadamente 60% de sólidos de PTFE para producir una pasta. La citada cantidad de pasta que contenía carburo de boro no estequiométrico activado con platino, finamente dividido, más PTFE, se extendió directamente sobre una tela metálica de platino de 47 mm de diámetro (malla de 45 x 45 y 0,2 mm de diámetro del alambre) de modo que la pasta penetrara dentro y a tra-
- 270.-
- 275.-
- 280.-
- 285.-
- 290.-
- 295.-



- vés de las aberturas de malla de la tela. Después de alisar las superficies, la estructura compuesta se fundió luego para obtener una masa coherente porosa a unos 350° durante unos 2 minutos. La temperatura de sinterización para el PTFE puede estar en la gama de 325 a 450°, pero está de preferencia en la de 350 a 400° durante un periodo de tiempo suficiente para asegurarse de que todas las partículas de resina llegan a su temperatura de sinterización. Como los electrodos así producidos son permeables a los líquidos, en la construcción de electrodos para pilas de combustible en que el electrolito a emplear es un líquido que fluye libremente, resulta necesario aplicar una película hidrófoba 17 sobre una cara lateral de los mismos para impedir el paso del electrolito a través del electrodo 10. Esta última película se aplicó pulverizando una suspensión acuosa de PTFE sobre una cara del electrodo 10 para formar una película sobre ella con una densidad de unos 6 mg/cm². Luego, esta película se unió a la superficie del electrodo calentando a unos 350°C. durante unos 2 minutos. Tal electrodo puede luego cortarse a la forma deseada, si no se le dió forma antes. Cuando tal electrodo es incorporado en una estructura de pila de combustible, se orienta con la película 17 mirando el lado del gas y con el lado sin recubrir del electrodo 10 mirando al electrolito.
- Como se ha indicado por las gráficas de las figuras 2 y 3, se ha determinado por vía experimental que el rendimiento de electrodos de combustible que usan propano como combustible es a) notablemente mejorado usando como medio de soporte para el catalizador un material que comprende carbón que contiene boro disuelto y b) es muy mejorado



por el uso de carbón que contiene disuelto boro en combinación con carburo de boro (estequiométrico). Así, las curvas a-f de la figura 2 representan el rendimiento (libre de IR) de todos los electrodos contruídos y orientados en la pila de combustible como antes se ha descrito y aproximadamente con la misma carga de platino, pero empleando diversos materiales de soporte. En cada caso (figuras 2 y 3) el cátodo era un electrodo de platino normal (negro de platino aglutinado con PTFE) funcionando con oxígeno gaseoso; el electrodo de combustible fué alimentado con propano gaseoso; el electrolito fué H_3PO_4 del 85% y la temperatura de funcionamiento era de unos 150°. Los electrodos, por supuesto, estaban dispuestos en la pila con la película hidrófoba mirando al lado del gas. La siguiente Tabla I indicará la naturaleza del material de soporte y la carga de platino para los diferentes electrodos de combustible (ánodos). En cada caso, el platino para el electrodo de combustible se depositó por la descomposición de diaminadinitrito de platino como luego describimos. También, cada electrodo de combustible contenía aproximadamente 20% en peso de aglutinante (con exclusión del peso de la tela metálica).

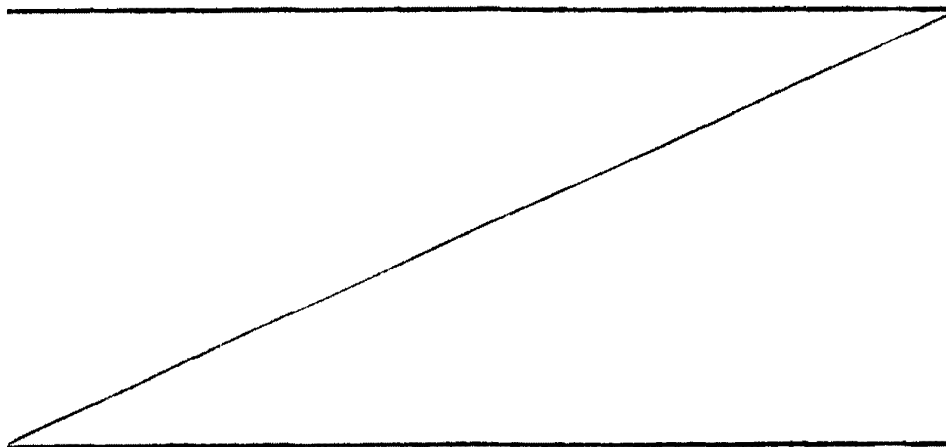




TABLA I

<u>Curva No.</u>	<u>Material de soporte</u>	<u>Carga de platino (mg/cm²).</u>
350.-	(mostrando el porcentaje en peso de boro)	
a	grafito (0% de boro)	3,2
b	carburo de boro estequiométrico sin, sustancialmente, carbono libre conteniendo boro	3,4
355.-		
c	grafito (0,1% de boro disuelto)	3,3
d	grafito (0,4% de boro disuelto)	3,3
e	grafito (4,7% de boro disuelto) †	3,3
f	carburo de boro no estequiométrico (aproximadamente 60% de boro) ††	3,3
360.-		

† el boro está presente como 2% disuelto en grafito y el resto como carburo de boro estequiométrico.

†† el boro está presente como carburo de boro estequiométrico más boro disuelto en el carbono libre.

El substrato de carbono usado en el ejemplo a (curva a) se eligió a causa del reconocimiento de la superioridad de este tipo de grafito como material de substrato. El grafito usado se obtuvo comercialmente (Grafito Cyanamid 99% vendido por American Cyanamid Company, de Stamford, Connecticut, EE.UU.) y se había identificado como dando un rendimiento superior como resultado de un ensayo sobre más de 75 carbonos ("Fuell Cell Systems" Advances in Chemistry Serie 47 - American Chemical Society, Washington D.C., 1965, páginas 112, 113). Este grafito es el subproducto de la fabricación de cianamida de calcio a partir de carburo de calcio y se describe como con un área superficial inferior (11,4 m². por gramo) y finamente dividido (tamaño de partícula 0,25 a 2,0 micras).



- 380.- Además del propano, el hidrógeno y el monóxido de carbono, se han oxidado diversos hidrocarburos con metales catalíticos soportados sobre carburo de boro no estequiométrico, incluyendo estos hidrocarburos butano normal, pentano normal y octano normal. Pueden utilizarse
- 385.- también el alcohol metílico y el amoníaco y combustibles mixtos como combustibles con esta construcción de electrodo. Además del uso de estos electrodos como ánodos, esta construcción se ha empleado con éxito para la construcción de cátodos.
- 390.- En general, los electrolitos usados en pilas de combustible que emplean electrodos contruidos de acuerdo con este invento pueden incluir cualquiera de los electrolitos adecuados para funcionamiento de pilas de combustible por debajo de unos 300 Ω , por ejemplo, soluciones de
- 395.- hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos y ácidos, por ejemplo sulfúrico, fosfórico, hipocloroso, ácidos aril y alcohol sulfónicos, etc. aunque esta lista no pretende ser exhaustiva.
- 400.- Como propuesta general, puede decirse que a fin de mejorar la eficacia de un catalizador de pila de combustible sobre un material de soporte, la cantidad de boro que debe estar presente en el material de soporte en estado disuelto en carbono libre, debe ser una cantidad eficaz para aumentar el rendimiento del catalizador soportado
- 405.- funcionando con un combustible hidrocarburado por un factor de 1,5 a 2 aproximadamente respecto al obtenido con grafito finalmente dividido superior de menor área superficial. De ordinario, esto exigirá un contenido de boro de al menos aproximadamente 0,1% en peso de boro, referido al



410.- peso total del material de soporte.

El efecto de un aumento en la carga de catalizador está indicado en la figura 3. Como en el caso de la figura 2, el cátodo fué el cátodo normal de platino arriba descrito usando oxígeno gaseoso; como electrolito se empleó ácido fosfórico del 85%. Todos los electrodos estaban contruidos de manera similar, empleándose en cada uno de la serie de ensayos electrodos de combustible con diferentes materiales de substrato para el catalizador (platino). Las cargas de platino (depositado por descomposición térmica de diaminadinitruo de platino) fueron aproximadamente las mismas para cada electrodo, pero considerablemente mayores que en la serie de electrodos de la figura 2, y se usó propano como combustible. La identificación de los substratos y las cargas de platino específicas se indican en la Tabla II. El porcentaje de aglutinante en el electrodo para la curva a fué de 10% y en el caso de los electrodos para las curvas b-e, el aglutinante presente era aproximadamente de 20% en peso. Estos porcentajes se basan en el peso total de material sin incluir la tela de soporte como es el caso con todas las otras composiciones dadas en esta memoria en términos de porcentaje en peso.

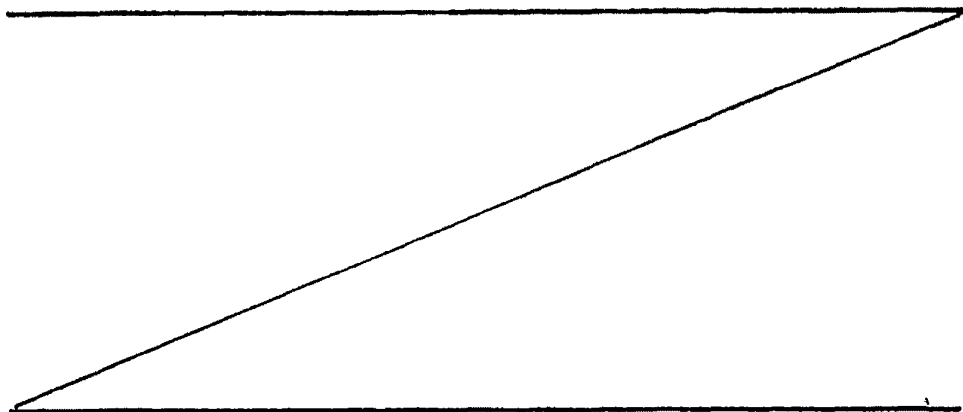




TABLA II

<u>Curvo No.</u>	<u>Material de soporte</u>	<u>Carga de platino (mg/cm²)</u>
435.-	(mostrando porcentaje en peso de boro)	
	a carburo de boro no estequiométrico (60% de boro) ++	5,7
440.-	b carburo de boro no estequiométrico (60% de boro) ++	5,7
	c Grafito (4,7% de boro) +	5,6
	d Grafito (0% de boro)	6,2
	e carburo de boro estequiométrico libre de carbono conteniendo boro	6,2

445.- + El boro estaba presente como 2% aproximadamente disuelto en grafito y el resto como carburo de boro estequiométrico.

++ El boro estaba presente como carburo de boro estequiométrico más boro disuelto en carbono libre.

450.- Como puede verse por las gráficas de la figura 3, se obtuvo una densidad de corriente sustancialmente mayor por el uso de mayores cargas de platino usando el mismo electrolito y operando a la misma temperatura que en el caso de los ensayos de la figura 2. También se establece en ella clara-

455.- mente que incluso con la mayor carga de catalizador, el carburo de boro estequiométrico forma un mal soporte para el catalizador.

Para electrodos de pila de combustible que oxidan directamente hidrocarburos, el rendimiento observado por unidad de peso de platino depositado desde una solución molecular sobre la superficie del material de soporte de este invento en comparación con el rendimiento por unidad de peso de platino presente en forma de partículas individuales mecánicamente mezcladas con un material diluyente sólido

465.- eléctricamente conductor e incorporadas en una estructura



- de electrodo aglutinada con PTFE, resultó mejorada por un factor de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 dependiendo de la carga de platino. Entre los materiales diluyentes adecuados para la construcción de electrodos están los materiales resistentes a las condiciones del funcionamiento de las pilas de combustible (corrosión, oxidación, etc.) e incluyen, entre otros, tantalio, grafito, níquel, acero inoxidable y carburo de boro no estequiométrico. El hecho de que el carburo de boro no estequiométrico sobre el cual está depositado el catalizador desde una solución molecular dé como resultado un producto notablemente superior como material catalizador para pilas de combustible establece claramente que la ventaja del carburo de boro no estequiométrico reside en su uso como soporte de catalizador en oposición a su uso como diluyente, simplemente. En el caso del tantalio o del carburo de boro no estequiométrico usados como diluyente, estos materiales dieron resultados similares. Tales resultados serían de esperar con otros de tales materiales diluyentes mezclados mecánicamente con partículas individuales de catalizador.

Considerando el rendimiento del propano como función de la superficie de platino, el platino depositado desde una solución molecular sobre carburo de boro no estequiométrico conteniendo aproximadamente 60% de boro, resultó ser 2,6 veces más activo por unidad de área superficial de platino que un material consistente en negro de platino comercial presente en forma de partículas individuales mecánicamente mezcladas con un diluyente (tal como se ha descrito antes) y aglutinadas entre sí con PTFE.

También a causa de que el carburo de boro no estequio-



métrico activado con platino en forma de muestras utilizadas en la determinación del mencionado rendimiento había sido calentado en hidrógeno a 400° durante 20 horas como parte de su preparación, cuyo tratamiento térmico favorece la sinterización del platino (como es evidenciado por el hecho de que el negro de platino sólo, sometido a estas condiciones, reduce sustancialmente el área superficial) resulta en vista del gran rendimiento evidenciado que el platino depositado desde una solución molecular sobre un material de soporte de carbón que contiene boro, de acuerdo con este invento, es muy resistente a la pérdida de superficie (y de actividad) por la sinterización.

El estado superficial del platino depositado por la descomposición térmica de diaminadinitrito de platino sobre carburo de boro no estequiométrico ha sido establecido por microfotografías en el microscopio electrónico como de pequeñas partículas de platino de menos de 100 angstrom de diámetro.

El efecto de la mayor temperatura sobre el rendimiento de electrodos contruidos de acuerdo con este invento se muestra en la Tabla III, siguiente. El aumento en la densidad de la corriente es aproximadamente duplicado con un aumento en la temperatura de trabajo de 25°. Cuando los voltajes de trabajo de la pila son libres de iR , las densidades de corriente se mencionan en la columna "libre de iR "; cuando los voltajes de funcionamiento de la pila incluyen iR , las densidades de corriente se mencionan en la columna "incluida iR ".



TABLA III

525.- Electrodo de combustible=: Pt sobre carburo de boro no estequiométrico (5,9 mg/cm²), aglutinado con PTFE
 Electrodo de oxígeno: negro de Pt (45 mg/cm²) aglutinado con PTFE

530.- combustible: propano
 Electrolito: H₃PO₄ concentrado

Voltaje de la pila
(en voltios)

Densidad de corriente (mA/cm²)

535.-		150 ^o C.		175 ^o C.	
		libre iR	incluida iR	libre iR	incluida iR
	0,7	0,8	0,8	3	3
	0,6	4,5	4	13	9
	0,5	16	11,5	37	21
540.-	0,4	47	22	97	43
	0,35	-	30	136	60
	0,30	-	40	-	76

Quando se emplea carburo de boro no estequiométrico como material de soporte carbonado que contiene boro, el

545.- carburo de boro debe molerse tan finamente como sea posible y debe estar tan exento como sea práctico de óxido de hierro. El tamaño de grano 800 de este carburo de boro no estequiométrico, que se obtiene comercialmente y contiene aproximadamente 34% atómico de carbono, ha demostrado ser

550.- muy satisfactorio y los tamaños de grano más finos deben dar rendimiento aún mejor. Tal carburo de boro comercial contiene óxidos y otras impurezas no identificadas en cantidades traza y contiene cantidades pequeñísimas de óxido de hierro. Sin embargo, puede obtenerse un material con bajo contenido en óxido de hierro. El carburo de boro comer-

555.- jo contenido en óxido de hierro. El carburo de boro comer-



560.- cial no estequiométrico tal como está disponible en la actualidad, con un tamaño de grano de 1000 aproximadamente, contiene desgraciadamente considerable óxido de hierro, introducido posiblemente por la operación de molienda. Antes de que se empleen las partículas finas de carburo de boro, pueden lixiviarse con ácido nítrico. Debido a la necesidad de este tratamiento adicional, es preferible emplear el tamaño comercial 800 ya que está sustancialmente libre de impurezas perjudiciales.

565.- Aun cuando se ha empleado carburo de boro no estequiométrico sin activar (sin catalizador añadido) como cátodo de oxígeno (a temperatura ambiente) en hidróxido potásico 5N, su eficacia, incluso como cátodo de oxígeno, es sustancialmente aumentada por la adición de platino a la superficie del carburo de boro para impedir que se produzcan iones O_2H^- .

570.- Se conocen en la técnica diversos métodos para activar catalíticamente un material de soporte de carbón. En un método bien conocido para depositar platino, que se ha empleado para activar los nuevos materiales de soporte de este invento, se depositó a 0,5% en peso de platino sobre el carbón contenido boro mezclando el material de soporte en polvo con una solución de ácido cloroplatínico en agua, secando y reduciendo luego el material de soporte en hidrógeno circulante a 400°. Sin embargo, se han obtenido resultados mejorados con depósitos de catalizador asegurados reduciendo una solución de una sal de platino exenta de halógeno, por ejemplo, un diaminadinitrito de platino, $Pt(NH_2)_2(NO_2)_2$.

575.- Como ejemplo, la solución puede consistir en 6,58 g de esta sal de platino, 35 ml de ácido nítrico y 15 ml de

580.-

585.-



agua. Esta solución de sal se mezcló con el material de soporte de carbón conteniendo boro de este invento. Se secó y redujo en hidrógeno fluyente a 400^o durante unas 20 horas. El contenido de platino fué de 0,5% del peso del material de soporte como en el caso anterior. Un electrodo aglutinado con PTFE preparado a partir de carburo de boro no estequiométrico (60% de boro) activado de la manera que acabmos de describir se montó, e hizo funcionar como ánodo en una pila de combustible contra un cátodo de platino normal (descrito en lo que antecede). Se preparó otro electrodo aglutinado con PTFE con carburo de boro no estequiométrico activado con la sal de platino conteniendo cloruro de la manera arriba descrita hasta un contenido de platino de 0,5% en peso del material de soporte. Cada uno de estos electrodos se hizo funcionar como ánodo de hidrógeno en una disposición de pila de combustible que empleaba electrodos equivalentes normales de negro de platino aglutinado con PTFE. Usando ácido sulfúrico 6N el sobrevoltaje anódico para el electrodo preparado con la sal sin halógeno a 350 mA/cm² fué de 38 mV, mientras que para el electrodo preparado a partir del cloruro el sobrevoltaje anódico a 350 mA/cm² fué de 235 mV. Se obtuvo también un rendimiento superior como ánodo de hidrógeno en KOH 5N, como cátodo de oxígeno en ácido sulfúrico 6N o en KOH 5N para el material de soporte activado con la sal de platino libre de halógeno cuando se comparó con el rendimiento del material de soporte activado con una sal de platino halogenada.

Así, el electrodo preparado usando la sal de platino sin cloruro demostró ser superior tanto como cátodo de oxígeno como también como ánodo de hidrógeno. Este satisfacto-



rio rendimiento se logró no sólo con un electrolito alcalino, sino también en un electrolito ácido. Además, por el uso de este método de activación con platino del material de soporte de carbón conteniendo boro de este invento, se

620.- encontró que con un electfodo producido usando una carga de platino reducida (reducida por un factor de 280, es decir, desde una carga de 45 mg/cm² a una carga de 0,16 mg/cm²) y operando a temperatura ambiente con hidrógeno en ácido sulfúrico 6N, ocurrió una caída de densidad de corriente a aproximadamente 1/3 a 1/4 del valor obtenido con la carga de platino mayor. Esto indica que el castigo inherente a dicha gran reducción en la carga de platino es relativamente pequeño.

Como se ha dicho antes, parece que el uso de carburo de boro no estequiométrico como material de soporte para material catalítico hace que el material catalítico depositado sobre él sea más resistente a la sinterización. Sin embargo, esta mayor resistencia a la sinterización, que según se ha visto mantiene un gran área activa de catalizador

630.- sobre el material de soporte, se consigue satisfactoriamente sólo cuando la cobertura de la superficie del sustrato por el material catalítico se mantiene razonablemente baja, es decir, por debajo de aproximadamente 10% en peso de metal catalítico referido al peso total de catalizador y material

635.- de soporte. Se ha encontrado inesperadamente que descomponiendo térmicamente diaminodinitrito de platino a una temperatura elevada, es decir, de unos 150° a 250° al aire, cuando se activa el material de soporte, en lugar de reducir la sal de platino en hidrógeno antes de la fabricación

640.- de una estructura electródica con ella (como en el procedimiento

645.-



- to arriba descrito), el material finamente dividido resultante tiene excelente resistencia a la sinterización. Esta propiedad se manifiesta incluso cuando el porcentaje del platino se aumenta hasta aproximadamente 30% en peso (peso de platino/peso total x 100). Como ejemplo, un depósito de
- 650.- 16,7% en peso de platino sobre material de soporte carburo de boro no estequiométrico (60% B) fué preparado por descomposición térmica al aire de diaminodinitrito de platino a 250^o y se convirtió en un electrodo que dió una carga de
- 655.- platino de 5,9 mg/cm². Este electrodo dió excelentes resultados como ánodo de propano usando ácido fosfórico como electrolito produciendo máximas densidades de corriente de 47mA/cm² a 0,4 voltios (libre de iR) a 150^o y 160 mA/cm² a 0,32 voltios (libre de iR a 175^o. Análogamente, por tratamiento repetido del carburo de boro no estequiométrico
- 660.- con la solución de diaminodinitrito de platino se obtuvo un depósito de 28,6% en peso de platino dando una carga de platino de 9,7 mg/cm². Un electrodo hecho con este material de soporte con la mayor carga de platino produjo una densidad máxima de corriente de 135 mA/cm² a 0,27 voltios (libre de iR) a 150^o en ácido fosfórico del 85%.
- 665.-

- Además del uso de platino como catalizador, se preparó un catalizador de carburo de boro activado con plata por la descomposición térmica de acetato de plata, que es
- 670.- insoluble en agua. El acetato de plata (6,84 g) se disolvió en piridina para formar 100 ml de solución. Una mezcla de 6,25 ml de esta solución se mezcló con 5 g de polvo de carburo de boro no estequiométrico de grano 800 (60% B) y la mezcla se calentó a 150^o durante 70 minutos para expulsar
- 675.- el disolvente y descomponer el acetato, que depositó en-



tonces plata muy dispersa sobre el polvo de carburo de boro no estequiométrico. Este catalizador se incorporó entonces en un electrodo de pila de combustible aglomerado con PTFE por la técnica descrita en lo que antecede y se hizo funcionar como cátodo de oxígeno a temperatura ambiente con un electrolito de hidróxido potásico 6N. Los datos del rendimiento establecieron que el carburo de boro no estequiométrico activado con plata con 0,9 mg de plata por cm² de superficie del electrodo demostró ser eficaz para mejorar el rendimiento de carburo de boro no estequiométrico como cátodo, especialmente a altas densidades de corriente.

Empleando estructuras de electrodo similares, se probaron un electrodo activado con plata (0,9 mg/cm²) y uno activado con platino (1,1 mg/cm²) como cátodos de oxígeno en KOH 5-6N contra un ánodo de hidrógeno a temperatura ambiente. A 400 mA/cm², el electrodo activado con plata produjo 0,83 voltios (libre de iR) y el activado con platino produjo 0,84 voltios (libre de iR). Estos valores indican una activación satisfactoria del substrato con plata, que es considerablemente menos cara que el platino.

El empleo de un disolvente no acuoso para depositar la plata sobre el material de soporte tiene la clara ventaja de establecer un método para depositar materiales activados sobre una forma de soporte como sales metálicas no solubles en agua. Esto facilita evitar la presencia de haluros o de azufre en el material activador.

En las Tablas siguientes se exponen pruebas adicionales del notable rendimiento de los materiales de soporte abarcados por este invento. La Tabla IV muestra el rendimiento de un electrodo de combustible que emplea paladio sobre



carburo de boro no estequiométrico (60% B) como material de soporte (1,7 mg de Pd/cm²). También, el rendimiento de este mismo electrodo como electrodo de oxígeno se muestra bajo el encabezamiento "Gases invertidos"

710.-

TABLA IV

Electrodo de combustible: Pd sobre carburo de boro no estequiométrico (1,7 mg Pd/cm²), aglutinado con PTFE.

715.-

Electrodo de oxígeno: negro de Pt aglutinado con PTFE (45 mg (Pt/cm²)).

Combustible: hidrógeno

Electrolito: ácido sulfúrico 6N

Funcionamiento a temperatura ambiente (unos 23°C)

720.-	<u>Voltaje de la pila en voltios</u> <u>8 (iR incluida)</u>	<u>Densidad de corriente</u> <u>mA/cm².</u>
	0,9	15
	0,8	40
	0,7	85
	0,6	160
725.-	0,5	250
	0,4	355
	0,3	455
	(Gases invertidos)	
	0,8	7
730.-	0,7	22
	0,6	48
	0,5	90
	0,4	145
	0,3	210
735.-	0,2	280
	0,1	340



- 740.- El electrodo de paladio sobre carburo de boro no estequiométrico se preparó como sigue: 5 g de carburo de boro no estequiométrico de grano 800 (60%B) se mezclaron con 5,7 ml de una solución de nitrato de paladio en agua, cuya cantidad de solución contiene 0,26 g de paladio. La mezcla resultante se secó a 100° durante la primera hora y 150° durante la segunda hora. Esta mezcla se usó luego para preparar un electrodo por el método antes descrito para el platino, conteniendo el electrodo 1,7 mg de Pd/cm², 32 mg/cm² de carburo de boro no estequiométrico y 8 mg/cm² de PTFE. Después de secar, el electrodo se roció por una cara con una película de PTFE que tenía una concentración de unos 6 mg/cm² de la resina.
- 750.- La Tabla V muestra los resultados obtenidos con un electrodo formado usando una aleación de platino y rutenio sobre un substrato de carburo de boro no estequiométrico (60% B). El electrodo se preparó con una carga de catalizador de la aleación de 2,9 mg de Pt/cm² y 0,3 mg de Ru/cm².
- 755.- La presencia de esta composición de aleación se determinó por difracción de rayos X. Se preparó una solución tal que por ml de solución había 80 mg de Pt como Pt(NO₂)₂(NH₃)₂ y 40 mg de Ru como RuCl₃. El disolvente para estos materiales fué ácido nítrico (70 partes de HNO₃ y 30 partes de H₂O). Una mezcla de 5 g de carburo de boro no estequiométrico y 6,3 ml de la solución antes mencionada, se preparó, se calentó a 110° durante 40 minutos y a 150° durante 60 minutos. El producto fué reducido entonces en H₂ a 100° durante 12 horas.



765.-

TABLA V

Electrodo de combustible: aleación de Pt-Ru sobre carburo de boro no estequiométrico (3,2 mg aleación/cm²), aglutinada con PTFE

770.- Electrodo de oxígeno - negro de platino aglutinado con PTFE (45 mg Pt/cm²)

Electrolito - ácido sulfúrico 6N

Funcionamiento a temperatura ambiente (unos 23^o)

FUNCIONAMIENTO CON HIDROGENO

775.-	<u>Voltaje de la pila total (voltios)</u>	<u>Densidad de la corriente (mA/cm²)</u>
	0,9	13
	0,8	90
	0,7	225
780.-	0,6	375
	0,55	450

FUNCIONAMIENTO CON PROPANO

	0,8	0,5
	0,7	2,0
785.-	0,6	5,0
	0,5	12
	0,4	25

Se usó también el carburo de boro no estequiométrico como sustrato para un catalizador de boruro de níquel. En

790.- contraste con el procedimiento de activación descrito antes, en la construcción de este electrodo se efectuó la activación después de formar el electrodo. Así, se hizo un electrodo empastado usando 0,62 g de carburo de boro no estequiométrico (60% B) y 0,15 g de PTFE. La mezcla fué aplica-

795.- da a una rejilla de electrodo con un área de 17,8 cm². Una



- delgada película de PTFE (5 mg/cm²) se aplicó a una cara del electrodo, como antes se ha descrito, y el electrodo así formado se calentó entonces a 350° durante 8 minutos. Luego, el electrodo fué activado impregnándolo con 0,8 ml
- 800.- de una solución que contenía aproximadamente 2 g de níquel presente como nitrato de níquel hexahidrato en etanol de 95% por 100 ml de solución. El electrodo así tratado se se-
có luego a 100° durante una hora aproximadamente y luego se impregnó en el vacío con una solución al 2% de borohidruro
- 805.- de sodio en etanol del 95%. La estructura electródica resul-
tante era de color muy negro a causa de la presencia del bo-
ruro de níquel formado por la reacción del borohidruro de
sodio con las sales de níquel. Este electrodo exhibió algu-
na actividad como electrodo de combustible para la oxidación
- 810.- de hidrógeno en un electrolito de KOH 6N a temperatura am-
biente.

- Por consiguiente, se ha establecido que empleando car-
buro de boro no estequiométrico como material de soporte
para materiales catalíticos de pilas de combustible, no sólo
- 815.- puede obtenerse una gran superficie de material catalítico,
sino que el catalizador de la pila de combustible así depo-
sitado demuestra una mejor resistencia a la sinterización
y la capacidad de dar una mayor actividad por unidad de su-
perficie del catalizador empleado. Todavía viene dado un au-
mento ulterior de la resistencia a la sinterización por el
- 820.- empleo de la descomposición térmica de la sal catalítica al
aire.

- Los técnicos, evidentemente, podrán recurrir a diver-
sas modificaciones y alteraciones de la construcción ilus-
trativa de electrodos de pilas de combustible que hemos des-
- 825.-



crito en esta memoria, sin apartarse por ello del espíritu y del alcance del invento, según se define en los puntos siguientes.

N O T A.-

=====

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

1º.- Un dispositivo de electrodo para pilas de combustible en el cual un material de soporte que tiene catalizador de pilas de combustible dispersado sobre él está conectado eléctricamente a medios colectores de corriente y mantenido agrupado por un material aglutinante en forma de una masa coherente unitaria, permeable a los gases, electrónicamente conductora, caracterizado porque el material de soporte comprende carburo que contiene boro.

2º.- Un dispositivo según el punto 1º, en el cual el carbono que contiene boro tiene un contenido de boro en una cantidad eficaz para aumentar por un factor de al menos 1,5 el rendimiento del material catalítico dispersado sobre él respecto al rendimiento de la misma carga del mismo material catalítico dispersado sobre grafito que tiene un área superficial de aproximadamente 11,4 m²/gramo y un tamaño de partícula en la gama de 0,25 a 2,0 micras, aproximadamente.

3º.- Un dispositivo según los puntos 1º o 2º, en el cual el carbono del carbono que contiene boro es grafito.

4º.- Un dispositivo según cualquiera de los puntos 1º a 3º, en el cual el contenido de boro es al menos de 0,1% en peso del carbono que contiene boro.

5º.- Un dispositivo según cualquiera de los puntos 1º



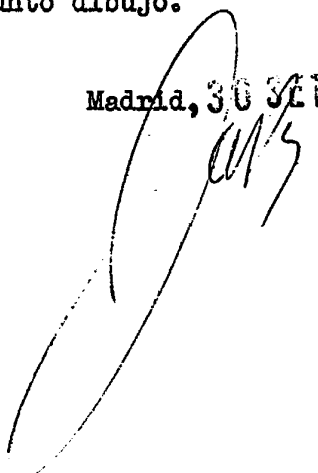
855.- a 4º, en el cual el contenido de carbono del carbono que contiene boro está presente en una cantidad por encima de la del carburo de boro no estequiométrico.

6º.- Un método de preparar el catalizador de pilas de combustible usado en el dispositivo electródico de pilas de combustible reivindicado en cualquiera de los puntos 1º a 5º, que comprende la operación de descomponer térmicamente al aire una sal de platino descomponible exenta de halógeno sobre la superficie de material de soporte finamente dividido.

865.- 7º.- El método del punto 6º, en el cual la sal de platino es diaminodinitrito de platino, $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$.

8º.- "UN DISPOSITIVO DE ELECTRODO PARA PILAS DE COMBUSTIBLE Y METODO DE PREPARAR EL CATALIZADOR UTILIZADO EN EL MISMO", todo tal y conforme se describe en la presente memoria, la cual consta de 871 líneas y a título de ejemplo se representa en el adjunto dibujo.

Madrid, 30 SET. 1966



ESCALA VARIABLE.

30 S



Fig.1.

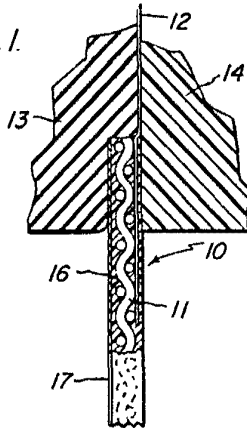


Fig.2.

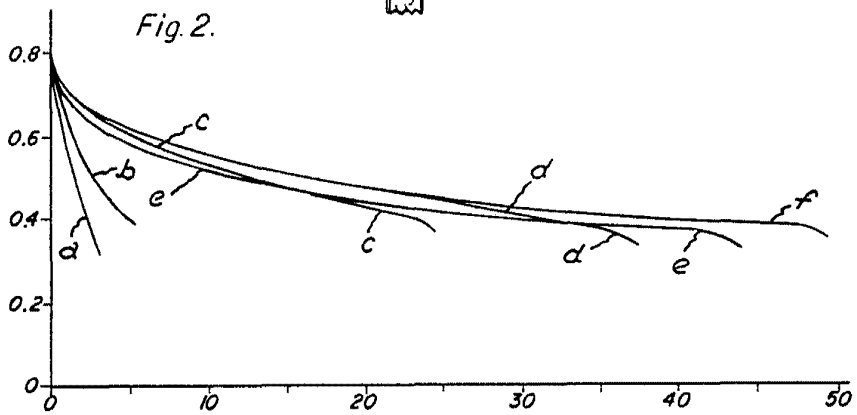
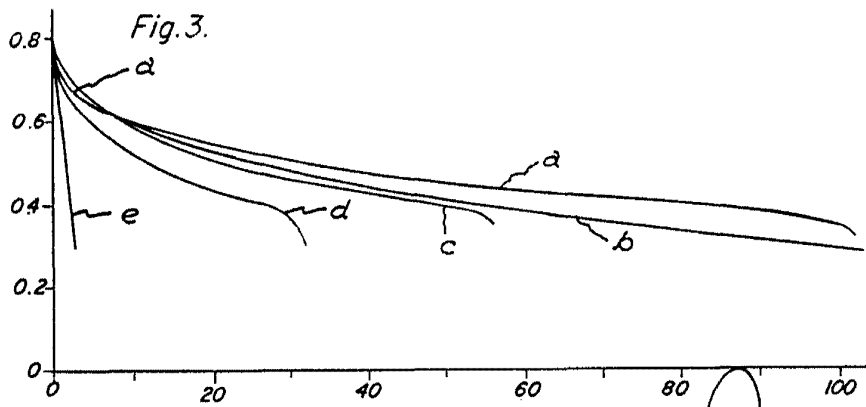


Fig.3.



Madrid, 30 SET 1966