



Núm. 348.233

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: YARDNEY INTERNATIONAL CORP.

Residencia: 40-50 Leonard Street, NEW YORK,
New York, Estados Unidos.

Enunciado: "UN METODO PARA REALIZAR UN ELEC
TRODO".

Prioridad: de la solicitud de patente esta-
dounidense núm. 601.546 del 14 -
de diciembre de 1.966.

gc.-



13

1 El presente invento se refiere a baterias
eléctricas del tipo que tiene un electrodo de gas
positivo. Más particularmente este invento se re-
fiere a un electrodo de célula de aire o de combus-
5 tible nuevo y mejorado y a unos métodos mejorados
para producir estos electrodos.

Los métodos de fabricación de los electro-
dos de célula de aire o de combustible, tal y como
se utilizaban hasta la fecha, han usado todas unas
10 técnicas de fabricación que requieren tiempo y/o
son costosos. Además, el componente catalizador
era limitado a platino o a otro metal noble, tal co-
mo el paladio, el rutenio, el rodio, el iridio, el
oro, etc., lo que ha contribuido todavía más al
15 costo de los electrodos.

Es un objeto del presente invento el de pro-
veer electrodos del tipo mencionado más arriba de
una manera sencilla y realizable económicamente.

Otro objeto del presente invento consiste
20 en proveer un procedimiento para fabricar electro-
dos de este tipo.

Otro objeto más del presente invento es el
de suministrar dispositivos electroquímicos que
llevan incorporados en ellos electrodos de este
25 tipo.

Otros objetos más detallados de este inven-
to, aparecerán en la descripción y en las reivin-
dicaciones que siguen.

De acuerdo con el invento se ha encontrado
30 ahora que estos electrodos pueden producirse fá-



1 cil y económicamente preparando una pasta de carbón
puro o de carbón revestido de metal con una emul-
sión de una resina hidrofóbica, tal como por ejem-
5 plo una emulsión de Teflón, secando preferentemen-
te la mezcla resultante a una temperatura de 60 a
250° C y calentando a continuación la mezcla seca
a una temperatura de aproximadamente 150-360° C
sustancialmente en ausencia de aire. La mezcla
sinterizada se mezcla entonces con un agente hu-
10 mectante o lubricante, tal como glicol, que tiene
una temperatura de descomposición compatible con
la temperatura de tratamiento de dicho agente hi-
drofóbico y que, al descomponerse, no produce
la formación de residuos indeseables en el molde
15 del electrodo resultante. La mezcla de agentes
de sinterización-humedificación se comprime a con-
tinuación para formar un cuerpo en forma de hoja
que se lamina después para realizar un soporte
conductor y que se somete a tratamiento para des-
20 componer el agente humectante o lubricante calen-
tándolo a una temperatura que puede llegar hasta
360° C.

También es posible, de conformidad con el
invento, combinar varias de las etapas menciona-
25 das más arriba, por ejemplo las etapas de sinteri-
zación y de descomposición del agente humectante
e incluso las etapas de sinterización, de descom-
posición del agente humectante y de laminación.

Los materiales de base utilizados en la fa-
30 bricación de electrodos según el invento, son com-



1 parativamente baratos. Las etapas del procedimiento
son sencillas y requieren unas condiciones relativa-
mente moderadas y la utilización tan solo de los
equipos convencionales fácilmente disponibles de
5 forma que los electrodos sean producidos a un pre-
cio de costo relativamente bajo.

El material catalizador que se utiliza aquí
puede ser, bien carbón puro tal como Darco G-41 ó
G-61, o un carbón revestido de metal como por ejem-
10 plo un carbón revestido de metal noble tal como
carbón revestido de platino, de paladio, de oro, de
plata iridio, de plata, etc. En el caso del car-
bón revestido de metal, el catalizador resultante
contiene de 1 a 50% en peso de metal de revestimien-
15 to, es decir de metal noble.

El material catalizador se humedece con agua
suficiente para formar una pasta consistente. De
esta forma se obtiene una pasta satisfactoria uti-
lizando por lo menos 1 cm³ de agua por gramo de ca-
20 talizador. Se añade a continuación a la pasta una
emulsión de resina hidrofóbica, como por ejemplo
una emulsión de Teflón que contiene de 40 a 60% y
preferentemente 60% en peso de sólidos. La emul-
sión de resina hidrofóbica se añade a la pasta del
25 catalizador en cantidad de 10 a 40% en peso de re-
sina en lo que se refiere a los sólidos en rela-
ción con la cantidad de catalizador. Se utiliza
preferentemente la resina hidrofóbica en cantidad
de 20 a 30% de los sólidos respecto al catalizador
30 de carbón o de carbón revestido, este último tenien



1 do en este caso preferentemente una superficie in-
cluida entre 100 y 150 cm²/g. El contenido de re-
sina hidrofóbica depende directamente, como puede
verse, de la superficie del material catalizador
5 de base.

Unos ejemplos de resinas hidrofóbicas con-
venientes para su uso en este caso, incluyen el Te-
flón ya mencionado y principalmente los Teflones
FEP y TFE, el polietileno, el polipropileno y ele-
10 mentos parecidos.

La mezcla de pasta catalizadora y de resina
hidrofóbica se seca a continuación durante 15 a
30 minutos a una temperatura de 60 a 350° C, y pre-
ferentemente incluida entre 60 y 100° C, se calien-
15 ta en un horno a 150-360° C durante 5 a 15 minutos
y preferentemente durante 7 a 10 minutos a fin de
realizar plenamente la sinterización de la resina
hidrofóbica.

El tratamiento de la resina debe realizarse
20 sustancialmente en ausencia de aire y se hace pre-
ferentemente en atmósfera inerte, como por ejemplo
en atmósfera de nitrógeno, de helio y gases pare-
cidos. Cuando se expone al aire, durante el tra-
tamiento, el catalizador quema debido a la libera-
25 ción espontánea de oxígeno que se produce en el
electrodo inactivo que se está obteniendo.

Después de la sinterización de la mezcla,
se realiza la construcción del electrodo en sí.

En la construcción del electrodo lo que se
30 llama masa a prueba de humedad, es "tratada" aña-



1 diendo un agente humectante y/o lubricante. El agen-
te o los agentes convenientes con la temperatura de
tratamiento de la resina hidrofobica por ejemplo el
Teflon y además no ha de producir un residuo el cual,
5 en caso de que esté presente en el molde del electro-
do, podria producir productos de descomposición que
serían contraproducentes al funcionamiento del elec-
trodo.

 De conformidad con el invento se ha comproba-
10 do que los glicoles tal como el glicol etileno, el
glicol propileno, el glicol isobutileno, el glicol
polietileno, el glicol polipropileno y los glicoles
parecidos, así como otros alcoholes secundarios y
terciarios que tienen de 2 a 5 átomos de carbono,
15 como por ejemplo el butanol secundario y el butanol
terciario, el pentanol secundario y el pentanol ter-
ciario cumplen con los requisitos mencionados más
arriba. Por razones de conveniencia, el agente hu-
mectante se denominará a continuación como glicol.
20 Los glicoles mencionados más arriba se descomponen
completamente para formar CO_2 y H_2O en las condicio-
nes reinantes, no producen descomposición del agen-
te hidrofóbico y no forman residuos indeseables para
su incorporación en el electrodo. La descomposición
25 del glicol es probablemente catalizada por las par-
tículas de carbón finamente dispersadas o las de
carbón revestido presentes.

 El glicol se añade al material catalizador
en una cantidad de aproximadamente 1,5-6 $cm^3/g.$ de
30 catalizador. Preferentemente se utilizan 1,5-3,0



1 cm³/g. de glicol.

5 Como se puede apreciar, la cantidad de glicol utilizada necesariamente depende en grado importante de la superficie del catalizador y también en
10 cierto grado de la capacidad de resistencia a la humedad del catalizador. La mezcla del catalizador y glicol se comprime a continuación en forma de briqueta rectangular que tiene un espesor de aproximadamente 1,56 a 6,25 mm. (1/16 a 1/4 de pulgada)
15 y preferentemente un espesor de aproximadamente 3,12 mm. (1/8 de pulgada). La briqueta comprimida en forma de cemento pasa a continuación a través de una serie de rodillos de presión del tipo utilizado convencionalmente que sirve para comprimir todavía más la mezcla de catalizador-agente humec
20 tante hasta el espesor deseado. El prensado se realiza preferentemente a fin de obtener una placa flexible o una película que tiene un espesor incluido entre 0,05 y 0,155 mm. (0,002 y 0,062 pulgadas).

25 Cuando el catalizador utilizado es una mezcla de carbón a prueba de agua, se ha comprobado que las densidades de superficie de 11 a 16 mg/cm² (70 a 100 mg. de carbón/pulgada cuadrada) son las densidades óptimas. Cuando el catalizador es un
30 carbono revestido de platino a prueba de humedad, la densidad óptima del catalizador está incluida entre 8-12,6 mg/cm² (50-80 mg./pulgada cuadrada) que produce cargas de platino del orden de 0,16 a 0,97 mg./cm² (de 1 a 6 mg/pulgada cuadrada) según el contenido de platino sobre el carbono.



1 La laminación a presión para producir la
película delgada o la placa conjuntamente con la
utilización de un glicol como se indica más arriba,
son considerados ambos como características
5 importantes y críticas del invento.

Después de la operación de laminación, la
mezcla de catalizador a prueba de agua tiene la
forma de una hoja continua o de una película que
tiene un contacto y una consistencia parecida a
10 la del caucho. La hoja tiene propiedades mecá-
nicas excelentes y puede ser manejada muy facil-
mente.

Para realizar el electrodo, la hoja de cata-
lizador se lamina a continuación en forma de un
15 soporte conductor adecuado, como por ejemplo en
una estructura compuesta de metal expansionado,
de fibra de vidrio metalizada, de metal tejido o
de una reja revestida de metal y elementos pareci-
dos y preferentemente sobre un soporte de metal -
20 perforado o metalizado por ejemplo, una reja de
níquel, una reja revestida de níquel o fibra de
vidrio impregnada de níquel. La descomposición
del compuesto humectante y/o lubricante, se rea-
liza a continuación.

25 Preferentemente las etapas de laminación y
de descomposición se realizan simultáneamente. De
esta forma el soporte conductor, el cual ha sido
preferentemente tratado previamente mediante in-
mersión en un material hidrofóbico como por ejem-
30 plo una emulsión de Teflón, se aplica a la estruc-



1 tura en forma de hoja del catalizador, se situa la
combinación entre dos hojas de aluminio y se la
somete a una temperatura de 300 a 360° C durante 5
segundos a 2 minutos a una presión de aproximada-
5 mente 0,016 a 0,32 ton/cm² (0,1 a 2 toneladas/ pul-
gadas cuadradas) y preferentemente 0,08 ton/cm² (0,5
toneladas/pulgada cuadrada) durante 1 a 2 minutos.
El agente humectante a base de glicol se descompone
completamente de esta forma en H₂O y CO₂.

10 La descomposición completa del agente humec-
tante es crítica y esta indicación es nueva para
los solicitantes. Aunque se haya propuesto previa-
mente utilizar lubricantes y aglutinantes plásticos
y también Teflón en la construcción de los electro-
15 dos de aire, hasta la fecha no se había creído nun-
ca necesario ni se había tomado medidas para elimi-
nar completamente los lubricantes. Como resultado,
durante el funcionamiento se produce hidrólisis
del residuo por el electrolito, lo que tiene por
20 consecuencia un rendimiento reducido del electrodo
debido a la invasión y a la contaminación catalíti-
ca.

El electrodo según el invento está carac-
terizado por el grado extramadamente elevado de uni-
25 formidad del catalizador sobre una superficie dada.
Los electrodos que han sido preparados mediante las
técnicas convencionales de empastamiento y pulveri-
zación carecen de manera inherente de uniformidad
debido a la verdadera naturaleza del procedimiento
30 de fabricación. Además, los procedimientos conven-



1 cionales producen grandes pérdidas de material ac-
tivo, lo que aumenta los costos de producción. Du-
rante la fabricación de acuerdo con el invento,
no se pierde sustancialmente ningún material activo
5 puesto que puede ser recuperado y utilizado de nue-
vo simplemente sometiéndolo a una nueva laminación
con material fresco nuevo. El grado elevado de
uniformidad por ejemplo la distribución catalíti-
ca de los electrodos terminados, permite una gama
10 más amplia de aplicaciones y de utilización final.

De esta forma, por ejemplo los electrodos
del invento se utilizan en una pila de metal-(cinc,
cadmio, magnesio, hierro, etc.)-aire, sin ninguna
presión diferencial entre los lados de gas y de
15 electrolito por ejemplo, sin convección de aire
forzado, el lado de aire del cátodo no tiene que
ser sometido a tratamiento adicional anti-humedad.
por ejemplo mediante la aplicación de una capa hi-
drofóbica porosa a fin de evitar la filtración. La
20 ausencia de cualquier agujero de alfiler o de cua-
lesquiera otras pequeñas aberturas en el catalizador
laminado, crea de por sí una barrera contra la fil-
tración del catalizador.

Tal y como se ha indicado más arriba, es
25 también posible, de conformidad con el invento, com-
binar ciertas etapas de fabricación sin sacrificar
ninguna de las propiedades deseadas del electrodo
resultante.

Por consiguiente, de conformidad con un modo
30 de realización del invento, la mezcla del cataliza-



1 dor y de la resina hidrofóbica no tratada puede ser
realizada con un compuesto humectante y/o lubrican-
te como se indica más arriba y se conforma y se la-
mina la masa resultante como indicado más arriba.
5 La hoja formada se trata a continuación mediante un
tratamiento calorífico a una temperatura de 160-
360° C. Después del tratamiento térmico que reali-
za la cura de la resina y la descomposición del
agente lubricante, se aplica la hoja sobre un so-
10 porte conductor tal y como se ha descrito más arri-
ba.

De acuerdo con otro modo de realización,
las etapas de tratamiento, de descomposición y de
laminación, pueden llevarse todas a cabo simultá-
15 neamente por ejemplo en una sola etapa. Esto se
realiza aplicando la hoja de catalizador enrollada,
no tratada, sobre el soporte conductor y laminan-
do las dos conjuntamente a la temperatura de 160-
360° C y bajo una presión de 0,016-0,32 ton/cm²
20 (0,1-2 ton/pulgada cuadrada) durante 5 segundos a
7 minutos. De esta forma la composición lubrican-
te se descompone, se trata la resina hidrofóbica y
a la vez se une la hoja de catalizador con el so-
porte.

25 Los ejemplos siguientes se dan para ilus-
trar el procedimiento y los productos del invento
y no tienen por objeto limitar este último.

EJEMPLO 1

30 Se ha humedificado carbono Darco con agua
suficiente para formar una pasta. Esto ha necesi-



1 tado aproximadamente 1 cm^3 de agua por cada gramo
de catalizador. La pasta resultante sin ningún tra-
tamiento supletorio ha sido mezclada con una emul-
sión de Teflón que contiene 60% en peso de sólidos;
5 la emulsión de Teflón ha sido utilizada en una can-
tidad tal que la masa resultante contenía 30% de
sólidos de Teflón respecto al carbono.

Después de secar la masa de catalizador y re-
sina durante 20 minutos a una temperatura de 70°C
10 aproximadamente, se calentó en un horno a 350°C
durante 10 minutos practicamente en ausencia de ai-
re.

El carbón sinterizado resultante o carbón
a prueba de humedad, se mezcló a continuación con
15 $2,0 \text{ cm}^3$ de glicol etileno por cada gramo de carbón
y se constituyó una mezcla homogénea a la cual se
le dió la forma de briquetas rectangulares que te-
nían un espesor de aproximadamente 3,12 mm. ($1/8$
pulgadas). Se hizo pasar a continuación estas bri-
20 quetas a través de una serie de rodillos de lamina-
ción para formar una hoja flexible parecida a goma
que tenia un espesor de aproximadamente 0,37 mm.
(0,015 pulgadas).

Se realizó un electrodo colocando la hoja
25 mencionada más arriba, sobre una malla de níquel
conductor ($70 \times 70 \times 0,004$) insertando la combinación
entre dos hojas de aluminio y prensando en caliente
el paquete a una temperatura de aproximadamente
30 300°C y una presión de aproximadamente $0,08 \text{ kgs/cm}^2$
(0,5 ton/pulgada cuadrada).



1 El electrodo formado de esta forma estaba en-
teramente libre de cualquier glicol etileno y tenía
una densidad de carbón de $9,6 \text{ mg/cm}^2$ (60 mg./pulgada
cuadrada).

5 EJEMPLOS 2 - 5

Se prepararon electrodos de aire de la mane-
ra indicada más arriba y cada una de éstos se utili-
zó en una célula provista de un electrodo de cinc
(superficie activa de $6,25 \text{ cm}^2$ (1 pulgada cuadrada
de superficie activa) , un separador Pellón y un
10 electrolito alcalino. Las células fueron puestas en
funcionamiento utilizando aire natural circulado.
La densidad de corriente de la célula en amperios/
 cm^2 , ha sido determinada con una tensión de célula
de 1,0 y 1,2 voltios. Además un electrodo de aire
15 LSE, ha sido incorporado en el mismo dispositivo y
probado también en las condiciones indicadas más
arriba. Los resultados fueron los siguientes:

20	Exp.	Tipo de electrodo	Densidad de corriente Amperios/ cm^2	
			a 1,0 V.	a 1,2 V.
	2	Carbono-12,8 mg/cm^2 20% TFE	0,16	0,12
	3	5% Pt sobre carbono 20% TFE-0,32 mg. Pt/cm^2	0,24	0,136
25	4	5% Pt sobre carbono 25% TFE-0,32 mg. Pt/cm^2	0,25-0,28	0,15
	5	5% Pt sobre carbono 30% TFE-0,32 mg. Pt/cm^2	0,28-0,32	0,16
	Control	LSE 1,04 mg. Pt/cm^2	0,048-0,08	

30



1 Los electrodos del invento pueden utilizar-
se también como electrodos de gas auxiliares en to
dos los tipos de baterías electroquímicas como por
ejemplo plata-cadmio, níquel-cadmio, níquel-hierro,
5 níquel-cadmio/hierro, níquel cinc o plata-cinc des
critas en la técnica anterior.

En resumen, la Patente de Invención que se
solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 1.- Un método para realizar un electrodo --
que consiste en las siguientes etapas:

- 15 a) formar una pasta de material catalítica-
mente activo en forma de partículas, con
agua y una resina hidrofóbica,
b) añadir a dicha mezcla de resina hidrofó-
bica-catalítica un agente humectante,
c) dar forma a la mezcla y prensarla a par-
tir de la etapa b) en hojas delgadas con
tínuas mecánicamente resistentes, y
20 d) laminar un soporte conductor sobre dicha
hoja para formar un conjunto de electro-
do, a una temperatura y a una presión su-
ficientes para constituir una estructura
de electrodo unitaria sustancialmente li-
25 bre de agente humectante y que contiene
dicha resina hidrofóbica en forma trata-
da.

30 2.- El método según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque dicho material catalíticamente
activo es un elemento elegido entre un grupo que -



1 consiste en carbón y carbón revestido de metal no
ble.

3.- El método según la reivindicación 2, -
caracterizado porque dicho material catalíticamen
5 te activo, es un carbón revestido de metal noble
que contiene de 1 a 50% en peso de dicho metal no
ble.

4.- El método según la reivindicación 1, -
caracterizado porque dicha pasta se prepara mez--
10 clando dicho material catalíticamente activo con
agua en cantidad de aproximadamente 1 cm³ de agua
por cada gramo de material activo y mezclando a -
continuación la pasta formada con resina hidrofó-
bica.

5.- El método según la reivindicación 1, -
caracterizado porque dicha resina hidrofóbica se
15 utiliza en la forma de una emulsión o de una sus-
pensión.

6.- El método según la reivindicación 5, ca
20 racterizado porque dicha resina hidrofóbica es un
elemento elegido entre el grupo que consiste en Te
flón polietileno y polipropileno.

7.- El método según la reivindicación 5, ca
racterizado porque dicha emulsión o dicha suspen-
25 sión contiene de 40 a 70% en peso de sólidos.

8.- El método según la reivindicación 1,
caracterizado porque dicho agente humectante es un
elemento elegido entre el grupo que consiste en al
coholes secundarios y terciarios.

9.- El método según la reivindicación 8, ca
30



1 racterizado porque dicho agente humectante es un
glicol.

10.- El método según la reivindicación 1, -
caracterizado porque dicho agente humectante se --
5 utiliza en la cantidad de 1,5 a 6,0 cm³ por cada -
gramo de material catalíticamente activo.

11.- El método según la reivindicación 1, -
caracterizado porque dicha resina hidrofóbica se -
utiliza en la cantidad de 10 a 40% en peso de los
10 sólidos respecto a dicho material activo.

12.- Se reivindica por último, como objeto
sobre el que ha de recaer la Patente de Invención
que se solicita: "UN METODO PARA REALIZAR UN ELEC-
TRODO".

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado
en la presente memoria que consta de dieciséis pá-
ginas mecanografiadas.

Madrid, 13 diciembre 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

20

25

30