

364295



Como divisional de la solicitud de patente No 351.081
del 29-2-68.

MEMORIA DESCRIPTIVA

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE B 01
SUBCLASE K

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante : LEESONA CORPORATION

Domicilio : 333 Strawberry Field Road, WARWICK,
Rhode Island, U.S.A.

Enunciado : "UN ELECTRODO MEJORADO, DE POCO PESO, PARA USO EN
UNA CELULA ELECTROQUIMICA"

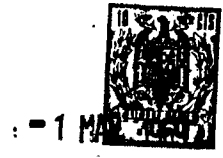
Prioridad : De la solicitud de patente estadounidense No
627.215 del 30 de Marzo de 1967.



ALCANCE DEL INVENTO Y ANTECEDENTES INDUSTRIALES

Se refiere esta invención a un método perfeccionado de fabricación de electrodos para uso en células electroquímicas, a los electrodos resultantes, y a las células electroquímicas en que se emplean los electrodos. Más particularmente, este invento se refiere al método de fabricación de electrodos de poco peso que comprenden una película polimérica hidrófoba no sinterizada, continua, en contacto con un electrocatalizador, hallándose película y catalizador presionados sobre una rejilla metálica.

Las ventajas de un electrodo ligero para ser utilizado en células electroquímicas tales como células de combustible y baterías metal/aire, son cosa reconocida. Tales electrodos comprenden normalmente un soporte poroso revestido de un material catalítico tal como una dispersión de negro metálico y polímero hidrófobo o una película hidrófoba continua en contacto con un electrocatalizador. Los electrodos son extremadamente delgados, poseyendo una baja resistencia eléctrica interna y, además, ocupan sólo un espacio muy pequeño, permitiendo la construcción de células sumamente compactas, de una alta proporción energía/volumen y energía/peso. Las técnicas anteriores han indicado la necesidad de obtener electrodos en los que la película de polímero hidrófobo se sinteriza respecto al catalizador y/o al soporte metálico, o han previsto las estructuras para obtener tales electrodos. Más recientemente, sin embargo, según descrito en la solicitud Fishman de cesión común, nº 617.244, depositada el 20 de febrero de 1967, se ha descubierto que pueden conseguirse electrodos superiores cuando la película continua permanece no sinterizada. No obstante, al construirse tales electrodos, han surgido problemas en cuanto a la laminación de película no sin-



terizada con respecto a una rejilla metálica, cuando se emplea la rejilla como colector de corriente, a menos de que se utilicen temperaturas de sinterización.

OBJETOS DE LA INVENCION Y DESCRIPCION GENERAL

5 Por consiguiente, un objeto de la presente invención es el de aportar un método mejorado de fabricación de un electrodo que comprende una membrana de polímero hidrófobo no sinterizado, continua, en contacto con una capa catalizadora y una rejilla metálica, y el electrodo resultante.

10 Otro objeto de la presente invención es el de aportar un método mejorado de fabricación de un electrodo que comprende una película continua de polímero hidrófobo no sinterizado, en contacto con una capa de catalizador y una rejilla metálica, estando la superficie de esta rejilla metálica en el mismo plano que la capa catalizadora del electrodo, o extendiéndose más allá de la misma.

15 Otro objeto de la presente invención es el de aportar un método mejorado de fabricación de un electrodo que comprende una película continua de polímero hidrófobo no sinterizado, en contacto con una capa catalizadora y una rejilla metálica, estando fijada la capa metálica o laminada sobre la película continua revestida sin utilización de temperaturas de sinterización.

20 Otro objeto de la presente invención es el de aportar un método mejorado de fabricación de un electrodo que comprende una película continua de polímero hidrófobo no sinterizado, en contacto con una capa catalizadora y una rejilla metálica, estando la rejilla metálica fijada o laminada sobre la película continua revestida, con tensión regulada de la película continua.

25 Otro objeto más de la presente invención es el de aportar un electrodo perfeccionado, de bajo peso, para una célula

30



electroquímica que presenta una elevada actividad electroquímica y una alta integridad estructural.

5 Otro objeto más de la presente invención es el de aportar un electrodo perfeccionado de bajo peso, para una célula electroquímica que tiene una elevada actividad electroquímica y una alta integridad estructural, comprendiendo una película continua de polímero en contacto con una capa catalizadora y una rejilla metálica, en la que la superficie de la rejilla metálica se encuentra en el mismo plano que la capa catalizadora del electrodo o se extiende más allá de la misma.

10 Estos y otros objetos del invento se harán más evidentes por la lectura de la siguiente descripción detallada, y singularmente de la parte que afecta a la forma de realización preferida, con referencia específica al plano.

15 Los objetos de la presente invención se alcanzan mediante fabricación de un electrodo de bajo peso que comprende una película hidrófoba no sinterizada, un electrocatalizador y una rejilla metálica. El método comprende la aplicación de una especie catalizadora a la película continua y la presión de la película continua revestida sobre una rejilla metálica. Durante la fase de presión, la superficie de la película continua que no está revestida se sitúa sobre una almohadilla elástica y la rejilla metálica queda en contacto con una placa metálica sustentadora de presión. Se aplican presiones de entre aproximadamente 1 y 2.000 lb. por pulgada cuadrada (0,0704 y 140,80 kg/cm²) a la placa, según sea el grueso de la película y de la capa catalítica. La presión aplicada embute y ancla la rejilla a la película continua. Como quiera que la película se coloca sobre la almohadilla elástica, sólo se produce una tensión regulada de dicha película, manteniéndose su integridad. El método en cuestión per-

20

25

30



mite la fabricación de electrodos de un alto grado de integridad y de calidad uniforme.

5 La película polimérica hidrófoba no sinterizada utilizada ha de ser permeable al aire, pero sustancialmente impermeable a los líquidos. Como ejemplo de películas citaremos los materiales poliméricos de fluorocarburos lineales, con inclusión de politetrafluoroetileno, polimonoclorotrifluoroetileno, polivinilfluoruro, polivinilideno fluoruro, y sus copolímeros. No obstante, debido a su excepcional hidrofobicidad, así como a su resistencia al calor y las cercanías corrosivas del electrólito, se prefiere el politetrafluoroetileno no sinterizado. El grueso óptimo de las películas hidrófobas es de aproximadamente 4 a 10 milésimas de pulgada (una milésima de pulgada = 0,0254 mm) desde el punto de vista de permeabilidad del aire y de integridad estructural. No obstante, el espesor dependerá fundamentalmente de la aplicación final del electrodo y podrá ser de entre 0,5 milésimas de pulgada y 20 milésimas de pulgada (0,0127 y 0,508 mm).

10 El electrocatalizador que se aplica a la película continua no sinterizada puede ser cualquiera de diversos metales, óxidos o aleaciones metálicas que influyan favorablemente en el sentido de una reacción electroquímica. Tales electrocatalizadores comprenden el columbio, el níquel, el hierro, el oro, el cobre, el paladio, el platino, el rodio, el rutenio, el osmio, el erbio, la plata, las amalgamas de plata y mercurio, las amalgamas de oro y mercurio, sus aleaciones, y los óxidos. La particular aplicación de la célula electroquímica determinará en un amplio grado el catalizador que habrá de seleccionarse. Por ejemplo, los metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica de Mendelyev se prefieren a este fin, por sus excelentes propiedades en cuanto a resistencia frente al ambiente corrosivo de una célula electroquímica y en cuanto a



su reactividad electroquímica. Por otra parte, debido al factor económico, los metales más básicos, tales como la plata, el níquel, el cobre, y similares, o los citados elementos amalgamados con mercurio, son preferidos.

5 Además, es posible y preferible que las partículas de polímero hidrófobo estén uniformemente dispersadas con el electrocatalizador. Las partículas de polímero hidrófobo desempeñan la doble misión de aglutinante y de medio de regulación de la interfase de reacción del electrodo. Ejemplos de polímeros
10 para tal fin son los polímeros lineales de fluorocarburo, tales como el politetrafluoroetileno, el politrifiuoromonocloroetileno, el politrifiuoroetileno, sus copolímeros, y las gomas de silicona. También, sin embargo, a causa de su resistencia a los cambios de temperatura y al ambiente circundante de una célula electroquímica,
15 se prefiere el politetrafluoroetileno.

 La capa catalizadora puede aplicarse a la película continua no sinterizada empleando diversas técnicas. Más específicamente, una masa húmeda de un electrocatalizador, en forma de partículas finamente divididas o negro, puede extenderse por rodillo sobre la película continua. En una forma estructural preferida, se dispersa uniformemente el electrocatalizador con el aglutinante de polímero hidrófobo. Las funciones del aglutinante no sólo conservan intacta la estructura, sino que, como se indica más arriba, el mismo ayuda a regular la interfase de reacción del electrodo. Después de haberse extendido sobre la película la mezcla hidrófoba polímero-electrocatalizador, se trata de preferencia la totalidad de la estructura térmicamente para ligar entre sí las partículas poliméricas coloidales y éstas a la película continua de politetrafluoroetileno (PTFE). Puesto que
20 la película continua no está sinterizada, se obtiene una excelente
25
30



aglutinación de las partículas de polímero hidrofóbico a bajas temperaturas y presiones ligeras. Si bien no es esencial el empleo de tratamiento por calor en la fabricación de los electrodos, se prefiere la fase térmica para lograr una buena adhesión del catalizador a la película, etc. En el caso de emplearse el calentamiento, la temperatura no habrá de exceder de la temperatura de sinterización de la película. Si se trata de PTFE, la temperatura de sinterización es de 327°C.

Como alternativa a la técnica de aplicación por rodillo que se ha descrito, pueden aplicarse el catalizador y la mezcla sobre la película de polímero hidrófobo por rociado de un catalizador dispersado en un medio adecuado, que puede ser agua, disolventes orgánicos, o similar, sobre la película con una hoja de reparación galvánica. Independientemente del método que se utilice para aplicar la capa catalizadora sobre la película continua, suele ser deseable, aunque no esencial, el aplicar una ligera presión para establecer un íntimo contacto entre la mezcla catalizadora y la película continua, seguida de un caldeo por debajo de la temperatura de sinterización de la película.

La rejilla metálica que se emplea en la construcción del electrodo aquí descrito ha de ser porosa, eléctricamente conductora y adecuada para resistir el ambiente circundante corrosivo de una célula electroquímica. Los soportes metálicos apropiados que tienen de preferencia de 1 a 20 milésimas de pulgada de grueso (0,0254 a 0,508 mm) y una porosidad de aproximadamente 35 a 90 por ciento, se componen de níquel, cobre, hierro, titanio, tántalo, oro, aleaciones de plata, y sus mezclas. Principalmente, desde el punto de vista de su excepcional resistencia al ambiente corrosivo circundante de la célula, y de su relativa economía, se prefieren el níquel, el titanio o el tántalo, para los soportes. Además, resultan



particularmente deseables las redes metálicas expandidas aplanadas por rodillo.

5 Los electrodos confeccionados de acuerdo con la presente invención, pueden emplearse en diversas células electroquímicas, tales como células de combustible, tanto como ánodo o como cátodo, orientados de manera que la película continua quede en contacto con el gas de reacción y el catalizador en contacto con el electrolito de la célula. Debido a la impermeabilidad a los líquidos que presenta la película, pueden utilizarse los electrodos con un electrolito de flujo libre o bien con un electrolito inserto en una matriz adecuada. Además de su aplicación a las células de combustible, los electrodos tienen una excepcional utilidad como cátodo en las células metal/aire. En tal aplicación, la película continua no sinterizada está en contacto con el aire ambiente o con una alimentación de oxígeno, y la capa catalítica se halla en contacto con el electrolito de la célula. Se han revelado como particularmente adecuados diversos electrolitos tales como los álcali-hidróxidos y los electrolitos ácidos como ácido sulfúrico y fosfórico.

10
15
20 PLANO Y EJEMPLO DETALLADO CON REFERENCIA AL PLANO.

Habiendo descrito el invento en términos generales, haremos ahora referencia al plano adjunto, en el que la figura 1 es una vista en perspectiva, despiezada, de los elementos del electrodo;

25 la figura 2 es una vista en sección transversal de los elementos del electrodo colocados en el dispositivo para la construcción del electrodo;

la figura 3 es una vista ampliada en sección transversal que representa la fijación de la película y el catalizador a la rejilla metálica; y

30



la figura 4 es una ilustración de una bi-célula metal/aire, parcialmente en sección.

Más específicamente, con referencia al plano, en particular figuras 1 y 3, el electrodo 10 comprende una rejilla metálica 1, una capa catalizadora que puede ser o no ser auto-sustentada, 2, y una película continua hidrófoba, no sinterizada, 3. En la forma de realización representada, la rejilla metálica es una pantalla de níquel de $10\frac{1}{2}$ a 11 mallas por pulgada (2,54 cm), que después de haber sido aplanada por cilindrado, presenta un grueso de 0,009 a 0,010 pulgadas (0,2286 a 0,254 mm). Se limpia y alisa la rejilla por soplado de arena. La película continua es PTFE no sinterizado, exento de tintes, grasas, aceites limpiadores, u otros materiales extraños, con un grueso de 0,007 a 0,008 pulgadas (0,1778 a 0,2032 mm), una gravedad específica de 1,57 a 1,60, y una densidad uniforme y una resistencia uniforme en todas sus partes. La capa catalizadora comprende una dispersión de partículas de PTFE y de negro de platino en un medio acuoso, con una razón en peso de 10 partes de negro de platino por tres partes de PTFE.

Al fabricar el electrodo, se limpia la película de PTFE no sinterizado con agua destilada, y se sitúa sobre una placa de vidrio. Se aplica la pasta catalizadora, aproximadamente un gramo por 150 centímetros cuadrados de película, al centro de la película y se extiende con una espátula. A continuación, se extiende a rodillo el catalizador sobre la membrana no sinterizada utilizando una barra de vidrio como rodillo. Se continúa esta operación con ligera presión, hasta que la membrana de PTFE no sinterizado queda completa y uniformemente cubierta. Se deposita la reja de níquel sobre la parte superior de la película cubierta de catalizador. Se coloca un trozo de papel de copia blanco Verifax sobre la rejilla cátodo. Se humedece con agua la superficie del papel y se prensa



la rejilla dentro de la capa de catalizador con una suave acción de rodillo, utilizando una barra de vidrio. Se vuelve la estructura catódica y se seca la superficie no recubierta de la película. Se coloca la estructura catódica con la superficie no revestida de la membrana mirando hacia abajo, sobre una almohadilla de espuma de caucho 4 de un grueso de 1/4 de pulgada (6,35 mm). Se inserta una placa metálica de presión 5 sobre la parte superior del cátodo, por encima de la rejilla metálica y se coloca el conjunto bajo un martinete para ser presionado. Se prensa el conjunto utilizando una presión de unas 800 libras (50 en más o en menos) por pulgada cuadrada de superficie del cátodo (56,32 kg/cm²; 1 lb. = 453,592 g). Tras la prensadura, se calienta previamente la estructura hasta una temperatura de 130°C, durante tres cuartos de hora, en un horno ventilado de circulación de aire. A continuación, se sube la temperatura a 300°C y se trata térmicamente el cátodo durante un período de 1 1/4 hora. Es esencial que la temperatura no sobrepase los 327°C. en el caso de películas de politetrafluoroetileno. Si se utilizara una membrana compuesta de un polímero diferente, la temperatura no deberá exceder de la temperatura de sinterización del material. La estructura final presenta el aspecto que se ha representado en la figura 3. Más específicamente, diremos que la película de PTFE que ha sufrido una tensión controlada, queda firmemente fijada a la rejilla.

La estructura de cátodo fabricada según queda descrito se corta después al tamaño debido y se monta en una unidad bi-cátodo del tipo representado en la figura 4. Comprende la unidad un bastidor bi-célula 11 y cátodos reactivos 10. El bastidor contiene unos soportes de guía de células, 12, que facilitan la colocación en posición del módulo celular en una disposición en batería, y unos moldeados 13 que alojan los conductores positivos 14, los cuales se



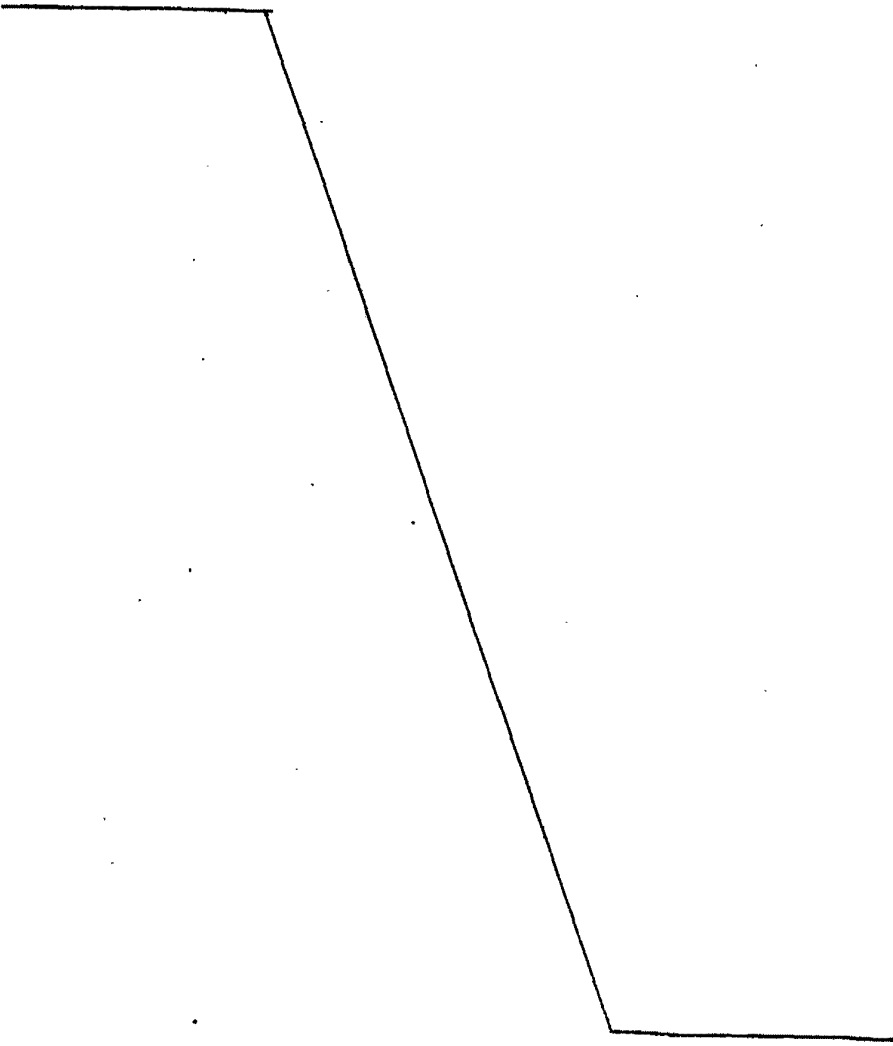
hallan en contacto eléctrico con el cátodo. Un ánodo 20 que comprende una parte superior 21 y un cuerpo metálico 22 va inserto en el catalizador envolvente y queda bloqueado en posición por los terminales negativos 23 que encajan en los jacks terminales negativos 24. Los terminales se hallan en contacto eléctrico con el cuerpo del ánodo, a través de la parte superior de dicho ánodo. El asa 25 se emplea para facilitar la extracción del ánodo. A cada lado de la célula emergen los conductores negativos 26, del terminal de jack. En la forma de realización representada, el ánodo comprende un cuerpo poroso de cinc prensado en torno a una pantalla conductora 27. El papel separador de ánodo 28 rodea por completo a éste y sirve como matriz retentiva del electrólito celular, que, de preferencia será una solución de hidróxido potásico, acuosa, al 31 por ciento. Puede utilizarse una pluralidad de las indicadas bicélulas, en conexión en serie o en paralelo, como fuente de energía para diversas unidades, con inclusión de aparatos receptores y transmisores de radio.

En la forma estructural expuesta, puede reemplazarse la película no sinterizada por otros polímeros de fluorocarburo, entre los que figuran: polimonoclorotrifluoroetileno, polivinilfluoruro, polivinilideno fluoruro, y sus copolímeros. Adicionalmente, puede utilizarse el catalizador sin aglutinante polimérico y puede comprender electrocatalizadores de metales, óxidos, o aleaciones de níquel, cobre, oro, plata, amalgamas de plata y mercurio, amalgamas de oro y mercurio, cobalto, mezclas de cobalto y níquel, paladio, iridio, y osmio. Como es fácil deducir, el método expuesto de fabricación de electrodos de poco peso puede utilizarse empleando películas hidrófilas tales como membranas de polimetilmetacrilato, polivinilalcohol, celulosa regenerada, copolímeros de cloruro de polivinilo y alcohol de polivinilo, y similares. Pueden emplearse



con ventaja electrodos provistos de una membrana hidrófila, en
células electroquímicas, manteniéndose la membrana en contacto con
el electrólito de la célula y el catalizador en contacto con la
alimentación reactiva. Debe quedar bien entendido que la presente
5 invención no ha de considerarse como limitada por la forma de rea-
lización expuesta a modo de ilustración. Es posible producir otras
formas de realización sin apartarse del concepto inventivo aquí
desarrollado. Tales formas estructurales quedan a merced de las
posibilidades creativas de cualquier experto en el ramo.

10 En resumen, la Patente de Invención que se solicita de-
berá recaer sobre las siguientes





REIVINDICACIONES

5 1. Un electrodo mejorado, de poco peso, para uso en una célula electroquímica, que comprende una membrana continua polimérica, una capa catalizadora, y una rejilla metálica, caracterizado porque la rejilla metálica está en el mismo plano que la membrana continua polimérica y la capa catalizadora, o se extiende más allá de las mismas, quedando una superficie de dicha rejilla sustancialmente no revestida por la capa catalizadora.

10 2. El electrodo según la reivindicación 1, caracterizado además porque la membrana continua polimérica es una membrana hidrofóbica no sinterizada.

3. El electrodo según la reivindicación 2, caracterizado además porque la membrana hidrofóbica no sinterizada es politetrafluoroetileno.

15 4. El electrodo según la reivindicación 3, caracterizado además porque la capa catalizadora comprende una mezcla de un catalizador metálico y politetrafluoroetileno.

20 5. El electrodo mejorado según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado además porque la membrana continua polimérica tiene un espesor de aproximadamente 4 a 10 mils.

25 6. El electrodo según las reivindicaciones 1 a 5, dispuesto como un cátodo despolarizado de aire u oxígeno, en una célula electroquímica que comprende un ánodo consumible, un cátodo despolarizado de aire, y un electrolito, estando dicho ánodo y cátodo eléctricamente espaciados y separados entre sí, por dicho electrolito.

30 7. El electrodo según las reivindicaciones 1 a 5, dispuesto como un cátodo despolarizado de aire u oxígeno, en una célula electroquímica que comprende un ánodo consumible de zinc poroso, un cátodo despolarizado de aire, y un electrolito, estando dicho ánodo



y cátodo electricamente espaciados y separados entre sí, por dicho electrolito.

8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN ELECTRODO MEJORADO, DE POCO PESO, PARA USO EN UNA CELULA ELECTROQUIMICA".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de catorce páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid 1 de Marzo 1969

BERNARDO UNGRIA
P.p.