

59.659

EX-F



SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I.P.C.	
CLASE	H 01
SUBCLASE	M

389947

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

por VEINTE años

389947

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

ESB INCORPORATED

entidad norteamericana, domiciliada en 5 Penn Center Plaza, Filadelfia, Pensilvania, U.S.A., relativa a:

"METODO PARA PREPARAR UN ELECTRODO ASPIRADOR DE AIRE"

=====

Inventores: David Paul Boden y Jack Christopher Sklarchuk

27 MAR 1958



389947

MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El estado actual de desarrollo de las pilas de combustible requiere el empleo de materiales catalizadores muy caros, tanto para el electrodo de oxígeno como para el electrodo de combustible, y también requiere, para un funcionamiento eficaz, un equipo auxiliar complicado y caro. Con el fin de evitar las desventajas de los sistemas de energía mediante pilas de combustible, se han investigado otras fuentes de energía, tales como las pilas mediante aire despolarizado.

5.

10.

Una pila de aire despolarizado provista de un electrodo de aire u oxígeno capaz de aspirar aire u oxígeno de la atmósfera, representaría una mejora substancial en este tipo de sistema de energías, ya que eliminaría la necesidad de tanques de oxígeno y demás equipo auxiliar. - - - - -

15.

Al desarrollar un electrodo aspirador de aire se encontraba una gran dificultad para preparar un electrodo capaz de aspirar aire y capaz también de contener electrolito dentro de una pila de aire despolarizado. Se ha desarrollado un material laminar delgado de polímero de fluorocarbono hidrófugo, de microporosidad uniforme, el cual una vez aplicado a un

20.

lado del electrodo de aire es capaz de aspirar aire y también de retener electrolito dentro de la pila de aire despolarizado. Uno de los principales problemas surgidos durante este de



5. sarrollo fue la forma de fijar firmemente el material laminar polimérico de fluocarbono microporoso a la composición catalizadora del electrodo, sin destruir su microporosidad. Este problema ha sido superado preparando el electrodo aspirador de aire según el procedimiento de esta invención. - - - - -

RESUMEN DE LA INVENCION

10. Esta invención consiste en aplicar un material laminar, delgado y microporoso, de polímero de fluocarbono a una superficie de un electrodo de aire en forma tal que quede fijado firmemente a la misma sin destruir o dañar seriamente la estructura microporosa uniforme del material laminar de polímero de fluocarbono. Esto se logra dejando el agente formador de poros en el material laminar de polímero de fluocarbono durante su aplicación a la composición catalizadora y separando

15. posteriormente el agente formador de poros con un disolvente lixiviante. Para fijar firmemente el material laminar de polímero de fluocarbono al electrodo, es preferible prensar en caliente el material laminar de polímero de fluocarbono sobre la composición catalizadora. Este método es particularmente

20. interesante, ya que proporciona un electrodo de aire que tiene un material laminar de polímero de fluocarbono de microporosidad uniforme, aplicado firmemente a un lado del electrodo.

DESCRIPCION DETALLADA

25. Esta invención se refiere a un método para preparar un electrodo aspirador de aire que requiere aplicar un mate-



- rial laminar delgado y microporoso de polímero de fluocarbono a una composición catalizadora de un electrodo, en forma tal que quede preservada la microporosidad uniforme. En la preparación del electrodo de aire, generalmente se prepara en primer lugar la composición catalizadora. La composición catalizadora comprende generalmente un material de soporte, conductor de la electricidad, en forma de partículas; el cual funciona como soporte de un catalizador electroquímicamente activo. El material de soporte preferido es el carbono, debido a su bajo
5. coste, pero pueden utilizarse otros materiales de soporte tales como polvos de metal, finamente divididos. El catalizador electroquímicamente activo que se aplica al material de soporte puede seleccionarse entre los catalizadores para pilas de combustible bien conocidos, como plata, oro y metales del grupo del platino (platino, paladio, rodio, rutenio, osmio e iridio). Debe notarse que el carbono en partículas con catalizador depositado de este tipo puede obtenerse en el comercio. También es posible utilizar materiales catalizadores finamente divididos sin soporte, pero como que los catalizadores son
10. generalmente muy caros, se prefiere utilizar un material de soporte de coste más bajo, como el carbono. Además, el carbono finamente dividido puede funcionar también como catalizador, sin los catalizadores caros mencionados anteriormente, pero como sea que estos catalizadores aumentan sensiblemente
15. el rendimiento de la reacción electroquímica que tiene lugar en el electrodo de aire, se prefiere que la composición catalizadora contenga uno o más de aquellos catalizadores. - - -
- 20.
- 25.

El material catalizador puede estar presente en can

389947



- tidades que oscilen entre un 0,01 y un 10% en peso del material de soporte, habiéndose encontrado satisfactorio un 5% de platino y un 1% de plata. Generalmente se prefiere emplear la plata como catalizador ya que da substancialmente el mismo resultado que el platino con un considerable ahorro de coste y además el catalizador de plata tiene normalmente una vida más larga. Además, la composición catalizadora puede contener también un material hidrófugo que actúe como agente contra la humedad. La misión del agente contra la humedad es la de impedir que el electrolito cubra completamente la superficie del catalizador del electrodo de aire cuando éste se sumerge en un electrolito acuoso. Ejemplo de agentes contra la humedad que pueden emplearse son los polímeros de fluocarbono, las resinas siliconadas o la cera de parafina. Generalmente el agente contra la humedad comprende de aproximadamente 6% a aproximadamente 60% en peso de toda la composición catalizadora, siendo preferida la proporción de aproximadamente un 20%. - -
- 5.
- 10.
- 15.

- El material laminar delgado de polímero de fluocarbono microporoso que se aplica a una superficie del electrodo de aire es un elemento importante de esta invención. Este material laminar de polímero de fluocarbono debe tener una microporosidad uniforme que permita que el electrodo aspire aire, y los microporos deben ser de un tamaño lo suficientemente pequeño para que la propiedad hidrófuga del polímero de fluocarbono impida que el electrolito tenga pérdidas. Se ha comprobado que las partículas formadoras de poros, por ejemplo una sal metálica, deben ser suficientemente pequeñas para pasar a través de un tamiz de malla 200, equivalente a un ta-
- 20.
- 25.

389947



- maño de partícula de unas 73 micras o menos, y se ha comprobado también que las partículas que pasen a través de un tamiz de malla 325, equivalente a un tamaño de partícula de unas 40 micras o menos, proporcionan un material laminar microporoso
5. de politetrafluoetileno satisfactorio. Además, el material laminar de polímero de fluocarbono debe quedar firmemente unido a la composición catalizadora con el fin de permitir un trabajo prolongado de la pila de aire despolarizado en la cual se emplea el electrodo de aire. El material laminar de polímero
 10. de fluocarbono puede estar formado de varios polímeros de fluocarbono tales como politetrafluoetileno, politrifluoetileno, fluoruro de polivinilo, politrifluocloroetileno y copolímeros de los mismos, siendo especialmente preferido el politetrafluoetileno. En general ha resultado satisfactorio el material laminar de polímero de fluocarbono con un espesor de entre unas 5 y unas 30 milésimas de pulgada (aprox. 0,13 y 76 mm).

- Al preparar un electrodo de aire, se prepara en primer lugar la composición catalizadora, lo cual puede realizarse formando una pasta de partículas de soporte del catalizador y agua. La pasta se remueve rápidamente y se le va añadiendo lentamente una solución diluida de agente contra la humedad, con preferencia politetrafluoetileno. Una vez se haya formado una composición homogénea, se lava completamente en
20. agua y/o un disolvente orgánico, como la acetona, y luego se deja secar. El electrodo se forma comprimiendo la composición catalizadora contra una rejilla metálica porosa y limpia, utilizando presiones de entre 5.000 y 30.000 psi (aprox. 350 y
 - 25.

389947²⁷



2.100 kg/cm²). - - - - -

5. Debe advertirse que la rejilla metálica debe ser inatacable por el electrolito en el cual deba sumergirse el electrodo. Para electrolitos alcalinos o neutros se prefiere en general utilizar una rejilla de níquel. Para electrolitos ácidos es preferible utilizar tántalo o columbio como metal de rejilla. - - - - -

10. Otro requisito de esta invención es que el material laminar de polímero de fluocarbono pueda hacerse microporoso después de haber sido aplicado a una superficie de la composición catalizadora, o que la composición catalizadora se aplique a su superficie. El material laminar de polímero de fluocarbono se prepara formando una mezcla de un polímero de fluocarbono (preferiblemente politetrafluoetileno), partículas de

15. una sal metálica que actúan como agente formador de poros (con preferencia carbonato sódico o formiato cálcico), y una cera de parafina que actúa como aglomerante y como lubricante. Esta mezcla se constituye en un mezclador de gran velocidad y después se le da la forma laminar empleando medios convencionales, tales como un laminador de caucho. Una vez laminada la

20. mezcla, se separa de la misma la cera de parafina tratando la lámina con un disolvente orgánico, por ejemplo sumergiéndola en un baño de acetona. A continuación las láminas se sinterizan en un horno de sinterizar a la temperatura apropiada para

25. sinterizar el polímero de fluocarbono. Después de ser sinterizada, la lámina, que todavía contiene las partículas de sales metálicas para la formación de poros, ya está lista para ser

389947

27 MAR 1952



aplicada a la composición catalizadora del electrodo de aire.

- La operación crítica en la preparación del electrodo de aire es la aplicación del material laminar de polímero de fluocarbono a la composición catalizadora. La composición catalizadora puede comprimirse contra la rejilla metálica antes de aplicar la lámina de polímero de fluocarbono. Alternativamente, la composición catalizadora y la lámina de polímero de fluocarbono pueden comprimirse sobre la rejilla en una primera operación, aplicando una capa de catalizador sobre la lámina de polímero de fluocarbono, colocando después una rejilla sobre la capa de catalizador y, finalmente, comprimiendo en caliente estos componentes para formar una estructura unitaria. Al realizar esta operación se presentaron varios problemas. Si el material laminar de polímero de fluocarbono ya es microporoso, solamente se le puede aplicar una presión muy ligera al fijarlo al electrodo de aire, lo cual motiva una es casa adherencia entre la lámina y el electrodo. Además, aún las presiones ligeras motivan la destrucción de una parte de los microporos. Otro procedimiento ensayado consiste en pulve rizar una emulsión de polímero de fluocarbono sobre una super ficie del electrodo de aire, pero también ésto dió como resul tado una escasa adherencia y una porosidad irregular. Un ter cer procedimiento que resultó más satisfactorio consistía en comprimir la lámina de material polímero de fluocarbono micro poroso contra el electrodo de aire, colocando después una ma lla de material plástico (VEXAR) sobre la lámina de polímero de fluocarbono. Se aplicaba presión sobre la malla de plásti co, la cual adhería al electrodo el polímero de fluocarbono si
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

389947



- tuado debajo de los hilos de la malla, pero que impedía que la lámina de polímero de fluocarbono microporoso situada en las aberturas de la malla perdiese su porosidad. Si bien dicho procedimiento representaba una mejora, tenía varias desventajas. Una parte del material laminar de fluocarbono microporoso perdía su porosidad y por consiguiente anulaba una porción del electrodo de aire. Otro problema que se presentaba era que el material de la malla de plástico que penetraba dentro de la lámina de material laminar de polímero de fluocarbono producía fugas del electrolito en el electrodo de aire.
5. Además, este método no da suficiente adherencia entre el material laminar de polímero de fluocarbono y la composición catalizadora, como requieren las pilas aire-metal que funcionan durante muchos ciclos de carga y descarga. - - - - -
- 10.
15. Según el procedimiento de esta invención estos problemas se han superado aplicando el material laminar de polímero de fluocarbono a la composición catalizadora cuando aún retiene el agente formador de poros. Según este método, el material laminar de polímero de fluocarbono que contiene el formador de poros se comprime en caliente contra la composición catalizadora a una temperatura comprendida entre unos 200°F (aprox. 93°C) y unos 400°F (aprox. 204°C) y a una presión de entre unas 5.000 psi (aprox. 350 kg/cm²) y unas 30.000 psi (aprox. 2.100 kg/cm²). Esta temperatura y esta presión se mantienen durante unos 2 minutos. Las temperaturas de compresión inferiores a 200°F (aprox. 93°C) dan una adherencia muy escasa de la lámina de polímero de fluocarbono a la composición catalizadora. Esta operación de compresión en caliente adhie-
- 20.
- 25.

389947²⁷



re firmemente el material laminar de polímero de fluocarbono a la composición catalizadora y a continuación el electrodo que contiene el material laminar de polímero de fluocarbono se sumerge en agua u otro disolvente adecuado para lixiviar el formador de poros separándolo del polímero de fluocarbono.

5. Según la solubilidad del formador de poros y el espesor del material laminar de polímero de fluocarbono, la separación del formador de poros puede requerir la inmersión en el disolvente lixiviante durante una 1/2 hora a unas 24 horas, aproximadamente. Es preferible renovar periódicamente el disolvente lixivador para asegurar una separación substancialmente completa del formador de poros. - - - - -

10.

Los electrodos de aire preparados mediante este método han dado un excelente funcionamiento y han demostrado ser substancialmente resistentes a las fugas. Estos electrodos son particularmente útiles en pilas de aire despolarizado, en las cuales el lado del electrodo de aire recubierto con el polímero de fluocarbono microporoso pueden servir de pared lateral de la pila. Es especialmente preferible emplear dos de estos electrodos de aspiración de aire por pila, en cuyo caso cada electrodo de aire sirve como pared lateral de la pila. De esta manera el aire atmosférico tiene acceso al electrodo de aire a través del material laminar de polímero de fluocarbono microporoso, el cual es también capaz de retener el electrolito acuoso dentro de la pila. Aunque estos electrodos de aspiración de aire sean especialmente útiles en pilas de aire despolarizado, también pueden utilizarse en otras aplicaciones tales como las pilas de combustible. - - - - -

15.

20.

25.

27 MAR.

389947



Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de un electrodo de aspiración de aire según esta invención. - -

EJEMPLO I

- Se secó formiato de calcio $Ca(CHO_2)_2$ a $248^{\circ}F$ (aprox. $121^{\circ}C$) y se tamizó a través de un tamiz de malla 325. Se preparó una mezcla de proporciones 5/1 con 250 g de polvo de $Ca(CHO_2)_2$ y 83,3 g de una emulsión de politetrafluoetileno (Teflon 30) conteniendo 50g de polímero politetrafluoetileno. La emulsión se diluyó con 50 cc de agua, se removió rápidamente y a continuación se añadió lentamente el polvo de $Ca(CHO_2)_2$. Después de mezclar completamente esta composición durante 10 minutos, se secó completamente a $275^{\circ}F$ (aprox. $125^{\circ}C$) y se redujo a micropartículas en un mezclador de gran velocidad. A esta composición se le mezclaron completamente 15 g de cera de parafina, antes de laminarla. - - - - -

- Para laminar la mezcla se utilizó un laminador de caucho. El rodillo posterior del laminador se calentó a $140^{\circ}F$ (aprox. $60^{\circ}C$) y el rodillo frontal a $160^{\circ}F$ (aprox. $71^{\circ}C$). El espaciado de entre rodillos se ajustó para obtener una lámina de 20 milésimas de pulgada (aprox. 0,51 mm) de espesor. La mezcla en polvo se vertió lentamente sobre el laminador, y una vez laminado se arrancó del laminador, se dobló y volvió a laminar. Este proceso de laminar, doblar y relaminar se repitió varias veces para asegurar el correcto espesor y uniformidad, después de lo cual el material se separó de los rodillos, en forma de láminas. Las láminas se dejaron enfriar y

389947 MAR



se volvieron rígidas pero estables y fácilmente manejables. -

Las láminas se colocaron después en un extractor Soxhlet que contenía acetona caliente (justamente por debajo del punto de ebullición) para separar la cera de parafina. Es

5. te proceso de extracción requirió una 1/2 hora. El exceso de acetona que quedó en las láminas se secó y las láminas se colocaron dentro de un horno frío de sinterizar. El horno se ca

10. lentó lentamente hasta 650°F (aprox. 344°C) y el politetrafluoetileno se sinterizó a 650°F (aprox. 344°C) alrededor de 1/2 hora y a continuación se le dejó enfriar a la temperatura ambiente. - - - - -

Se preparó una composición catalizadora formando una pasta acuosa de 5% de catalizador de platino depositado so

15. bre un soporte de carbono, que puede obtenerse en el comercio (Engelhard). Esta pasta se removió rápidamente y se le añadió lentamente una solución de emulsión de politetrafluoetileno (Teflon 30) en cantidad suficiente para alcanzar un 20% de pe

20. so de politetrafluoetileno por peso de la composición seca to tal. Después de mezclar el politetrafluoetileno con la composición catalizadora hasta formar una mezcla homogénea, la com

25. posición se lavó completamente en agua, luego en acetona y de nuevo en agua y se secó. Se comprimieron 3 g de esta composición catalizadora resistente a la humedad contra una rejilla de níquel, limpia, de 75 mallas, a 14.000 psi (aprox. 980 kg/cm²) y a la temperatura ambiente, obteniéndose un electrodo de aire con un área a cada lado de 2,5 pulgadas (1 pulgada = 25,4 mm) por 2,5 pulgadas. - - - - -

389947



5. Sobre un lado del electrodo de aire, se comprimió a 14.000 psi (aprox. 980 kg/cm²) y 400°F (aprox. 204°C) un trozo de material laminado de polímero de fluocarbono, conteniendo todavía el formiato de calcio formador de poros, durante 2 minutos. Después de la compresión en caliente la lámina de politetrafluoetileno contra el electrodo de aire, el electrodo que contenía la lámina se sumergió en agua caliente (192°F, aprox. 89°C) para separar el formiato cálcico formador de poros. Para asegurar la completa eliminación del formador de poros, el electrodo se dejó en agua caliente unas 16 horas (una noche) después de lo cual se quitó del agua y se dejó secar.

Este electrodo se ensayó como una semipila en un electrolito de hidróxido de potasio al 27% y dió las siguientes tensiones bajo diversas cargas: - - - - -

15.

	<u>Voltios respecto H₂</u>			
<u>Circuito abierto</u>	<u>20 ma/cm²</u>	<u>50 ma/cm²</u>	<u>100 ma/cm²</u>	<u>150 ma/cm²</u>
0,980	0,850	0,770	0,645	0,455

EJEMPLO II

20. Se prepararon electrodos de aire según el método expuesto en el Ejemplo I con la excepción de que la temperatura a la cual el politetrafluoetileno se comprimió en caliente contra la composición catalizadora fue diferente. Se seleccionaron las temperaturas de 200°F (aprox. 93°C), 300°F (aprox. 149°C), 400°F (aprox. 204°C) y 500°F (aprox. 260°C) y se deter



389947

minó el funcionamiento de estos electrodos de aire en semipi-
las empleando un electrolito de hidróxido de potasio al 27%.
Los resultados fueron los siguientes: - - - - -

<u>Temperatura de compresión</u>	<u>Circuito abierto</u>	<u>Voltios respecto H₂</u>			
		<u>20 ma/cm²</u>	<u>50 ma/cm²</u>	<u>100 ma/cm²</u>	<u>150 ma/cm²</u>
200°F (aprox. 93°C)	0,985	0,850	0,730	0,255	-----
	1,005	0,835	0,760	0,665	0,535
300°F (aprox. 149°C)	0,990	0,850	0,770	0,645	0,570
	1,000	0,870	0,805	0,710	0,600
400°F (aprox. 204°C)	1,005	0,840	0,755	0,640	0,570
500°F (aprox. 260°C)	----	----	----	----	----

Los electrodos comprimidos en caliente a 500°F

5. (aprox. 260°C) no pudieron ser probados ya que durante la compresión en caliente la composición catalizadora se encendió con lo que el politetrafluoetileno se deformó y la composición catalizadora quemada se separó de la rejilla de níquel y de la lámina de politetrafluoetileno. Se llegó a la conclusión de que las temperaturas de compresión en caliente mayor de 200°F (aprox. 93°C) y menores de 500°F (aprox. 260°C) son satisfactorias para el método de esta invención, cuando se emplea politetrafluoetileno. Naturalmente, sería posible variar la temperatura de compresión en caliente si se emplearan otros materiales polímero de fluocarbono u otras composi-
- 10.
- 15.

389947

27 MAR



ciones catalizadoras. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

5.

R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Método para preparar un electrodo aspirador de aire, caracterizado porque consiste en aplicar una composición catalizadora a un órgano en forma de rejilla metálica para formar un electrodo, comprimir en caliente un material laminar de polímero de fluocarbono, material que contiene un agente formador de poros, sobre un lado de la mencionada composición catalizadora, y poner entonces en contacto el electrodo con un disolvente lixiviante del agente formador de poros para eliminar a éste del material laminar de polímero de fluocarbono y hacerlo con ello microporoso. - - - - -

10.

15.

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente formador de poros tiene un tamaño de partícula menor de unas 73 micras. - - - - -

20.

3.- Método según la reivindicación 2, caracterizado porque el polímero de fluocarbono es politetrafluoetileno y la operación de compresión en caliente se realiza a una temperatura mayor de unos 200°F (aprox. 93°C) y menor de unos 500°F (aprox. 260°C). - - - - -

4.- Método según la reivindicación 2, caracteriza-

ME

3899 47



do porque la composición catalizadora comprende un catalizador electroquímicamente activo, depositado sobre un material de soporte en partículas, eléctricamente conductor, y un agente hidrófugo repelente de la humedad. - - - - -

5. 5.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque el polímero de fluocarbono es politetrafluoetileno y el agente formador de poros tiene un tamaño de partícula menor de unas 40 micras. - - - - -

10. 6.- Método para preparar un electrodo aspirador de aire, caracterizado porque consiste en aplicar una capa delgada de una composición catalizadora a un material laminar de polímero de fluocarbono el cual contiene un agente formador de poros, colocar una rejilla metálica sobre la capa de composición catalizadora, comprimiendo en caliente el conjunto
15. rejilla/composición catalizadora/material laminar de polímero de fluocarbono para formar un electrodo en una estructura unitaria y poner entonces en contacto la estructura del electrodo con un disolvente lixivante del agente formador de poros para eliminar a éste del material laminar de polímero de
20. fluocarbono y hacerlo con ello microporoso. - - - - -

7.- Método según la reivindicación 6, caracterizado porque la operación de comprimido en caliente se efectúa a una temperatura de entre unos 200°F (aprox. 93°C) y unos 500°F (aprox. 260°C). - - - - -

25. 8.- Método según la reivindicación 6, caracterizado porque el agente formador de poros tiene un tamaño de partí-

ME

389947



cula inferior a unas 73 micras. - - - - -

5. 9.- Método según la reivindicación 6, caracterizado porque la composición catalizadora comprende un catalizador electroquímicamente activo depositado sobre un material de soporte en partículas, eléctricamente conductor. - - - - -

10.- Método según la reivindicación 7, caracterizado porque el polímero de fluocarbono es politetrafluoetileno.-

11.- "METODO PARA PREPARAR UN ELECTRODO ASPIRADOR DE AIRE". - - - - -

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

BARCELONA, 27 MAR. 1971

P. A. M. CURELL SUÑOL

ME