

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19	ES	1	NUMERO	451125	10	A1
22	FECHA DE PRESENTACION					

(Case F-3640/JB)

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
609.867		2 Septiembre 1975		U.S.A.	

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
		H01M			

54	TITULO DE LA INVENCION
"PERFECCIONAMIENTOS EN PILAS DE COMBUSTIBLE"	

71	SOLICITANTE (S)
United Technologies Corp.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1, Financial Plaza Hartford, CT 06101 (U.S.A)

72	INVENTOR (ES)
Richard David Breault	

73	TITULAR (ES)
United Technologies Corp.	

74	REPRESENTANTE
JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial	

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a pilas de combustible y mas particularmente a una matriz para retener el electrolito en una pila de combustible de ácido fosfórico.

5. Un tipo de pila de combustible que es bien conocido en el arte es una pila de combustible que utiliza ácido fosfórico líquido en calidad de electrolito retenido en una matriz dispuesta entre un par de electrodos de difusión de gas. Típicamente se utiliza un gas que contiene hidrógeno como el combustible y un gas que contiene oxígeno, como el aire, se utiliza como el oxidante. Los electrodos pueden comprender, por ejemplo, una capa catalítica de negro de platino mezclado con politetrafluoroetileno, disponiéndose la capa catalítica sobre un soporte de papel de carbón impregnado con un polímero hidrofóbico impermeable tal como politetrafluoroetileno.
- 10.
- 15.

- Para que la matriz retentora del electrolito funcione satisfactoriamente en este tipo de pila debe tener las propiedades siguientes: 1) debe ser porosa y tener una buena permeabilidad a los líquidos; 2) debe ser humectable por el electrolito y proporcionar buena conductividad iónica; 3) debe ser un aislante electrónico; 4) debe ser químicamente estable en el electrolito de ácido fosfórico a las temperaturas de funcionamiento de la pila y a potenciales de circuito abierto de electrodo de modo que aún después de 40 000 horas de funcionamiento no se produzca una generación significativa de materiales que dañen el catalizador; 5) debe proporcionar una presión de burbujeo suficiente para evitar el paso del gas reactivo; y 6) debe ser tan delgada como sea
- 20.
- 25.

posible al tiempo que proporcione todas las propiedades antes citadas.

- Una matriz que se ha utilizado anteriormente es una resina fenólica, tal como la descrita en la patente estadounidense 3.694.310 de Emanuelson y col. concesionarios comunes del presente invento. La dificultad de un tipo de matriz de resina fenólica (y matrices constituidas por otros tipos de fibras orgánicas o polvos) consiste en que se produce durante un largo período de tiempo una reacción entre el ácido fosfórico y el material orgánico a temperaturas superiores a unos 121°C. La reacción produce una molécula que se absorbe por el catalizador de electrodo y daña el catalizador, de lo que resulta una degradación de su función. Debido a que es deseable que los componentes básicos de una pila de combustible en una planta de energía de pila de combustible comercial funcionen satisfactoriamente durante 40.000 horas o mas sin que precisen su sustitución, puede ser muy dañina aún una reacción muy suave entre el ácido y la matriz.
5. Una matriz que se ha utilizado anteriormente es una resina fenólica, tal como la descrita en la patente estadounidense 3.694.310 de Emanuelson y col. concesionarios comunes del presente invento. La dificultad de un tipo de matriz de resina fenólica (y matrices constituidas por otros tipos de fibras orgánicas o polvos) consiste en que se produce durante un largo período de tiempo una reacción entre el ácido fosfórico y el material orgánico a temperaturas superiores a unos 121°C. La reacción produce una molécula que se absorbe por el catalizador de electrodo y daña el catalizador, de lo que resulta una degradación de su función. Debido a que es deseable que los componentes básicos de una pila de combustible en una planta de energía de pila de combustible comercial funcionen satisfactoriamente durante 40.000 horas o mas sin que precisen su sustitución, puede ser muy dañina aún una reacción muy suave entre el ácido y la matriz.
10. Se han sugerido muchos otros materiales, tanto orgánicos como inorgánicos, para utilizarse como una matriz de pila de combustible ácida, pero todos han sido deficientes en uno o mas aspectos, tales como corrosión, entrar en solución con el ácido fosfórico, no proporcionar el necesario aislamiento electrónico, o ser deficientes en puntos tales como humectabilidad, porosidad o presión de burbujeo.
15. En la patente estadounidense 3.575.718 Adlhart y col, describe las diversas propiedades requeridas para un miembro de electrolito de pila de combustible de ácido fos-
- 20.
- 25.

En la patente estadounidense 3.575.718 Adlhart y col, describe las diversas propiedades requeridas para un miembro de electrolito de pila de combustible de ácido fos-

- fórico. Adhart y col. encuentran necesario construir un miembro de retención de electrolito de mas de una capa, comprendiendo cada capa materiales distintos para que las deficiencias de una capa puedan ser anuladas o proporcionadas por las propiedades de la otra capa. Este tipo de construcción de matriz es costoso y tiene sus limitaciones.
- 5.

- Actualmente ningún material de matriz de electrolito de ácido fosfórico satisface todas las propiedades precedentes, resulta económico y tiene la larga vida necesaria para las plantas de energía de pilas de combustible comerciales.
- 10.

- Por consiguiente, un objeto principal del presente invento consiste en proporcionar una pila de combustible de ácido fosfórico que incluya una matriz mejorada de retención de electrolito.
- 15.

- De conformidad con el presente invento una matriz retentora de electrolito está constituida esencialmente por carburo de silicio. En una modalidad preferida la matriz está constituida, por lo menos, por el 90% de carburo de silicio, estando constituido el equilibrio por ligante de polímero fluorocarbúrico, tal como polietetrafluoroetileno.
- 20.

- La peticionaria ha descubierto que el SiC proporciona todas las propiedades requeridas por una matriz para retener el electrolito de ácido fosfórico. Es virtualmente inerte frente a H_3PO_4 a las temperaturas de funcionamiento de la pila de combustible de hasta, por lo menos, $232^{\circ}C$, no es conductor de electricidad a estas temperaturas, por lo menos, en la medida necesaria para el satisfactorio funcionamiento de la pila; se humecta facilmente y puede adoptar
- 25.

forma de matriz que, cuando se llena con electrolito, tiene una excelente conductividad iónica. El hecho de que sea estable en el electrolito a elevadas temperaturas permite el funcionamiento de la pila a temperaturas superiores de las que hasta ahora eran posibles, que pueden traducirse en un mayor rendimiento de energía o como alternativa en menores cargas de catalizador sobre los electrodos para un rendimiento de energía dado.

10. De la literatura que se encuentra normalmente y que trata sobre el carburo de silicio y sus propiedades no es posible determinar, sin las pruebas actuales, si el carburo de silicio resulta o no apropiado como matriz para la retención de ácido fosfórico en una pila de combustible. La peticionaria no ha encontrado, por ejemplo, en la literatura nada que indique de forma concreta que el carburo de silicio no reacciona con el ácido fosfórico a las temperaturas de funcionamiento de pila de combustible de, por lo menos, 121°C.
15. Si bien algunas fuentes tales como Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber, 48th Edition (1967-1968) en la página B-219, indica que el carburo de silicio es resistente a determinados ácidos, otras fuentes indican, de forma concreta, que el carburo de silicio se "descompone por completo a 232°C por el ácido fosfórico" (véase Abrasive Grain Product Data Bulletin publicado por Norton Co., Refractory División, Worcester, Mass, artículo titulado "Norton Crystolon-Silicon Carbide Grain", pág. 3, artículo D.I.C., 6 enero de 1964).
20. Asimismo, la Encyclopedía of Chemical Technology, Interscience Publishers (1963), Vol. 4, págs. 121-124, indica que el carburo de silicio es un semi-conductor y un conductor elec-
- 25.

trónico.

En el arte anterior, la sola mención del carburo de silicio como un material de matriz de pila de combustible se refiere a su uso en pilas de combustible que utilizan electrolitos alcalinos. Esto se encuentra en la patente estadounidense 3.265.536 de Miller y col. en la 2ª columna, línea 61. Este nunca se ha reconocido como una matriz superior de electrolito de ácido fosfórico.

Los objetos, características y ventajas del presente invento y otros resultarán evidentes a la luz de la descripción detallada que sigue de sus modalidades preferidas, tal como se ilustra en el dibujo que se acompaña.

La figura única es una sección transversal de una pila de combustible, a escala notablemente mayor para mostrar los detalles.

Esta figura muestra una pila de combustible en sección transversal designada de forma general con el número 10. La pila 10 comprende una matriz 12 saturada con electrolito de ácido fosfórico y confinada entre un par de electrodos de difusión de gas espaciados 14, 16, presentando cada uno un revestimiento catalítico 18, 20, respectivamente, dispuesto sobre la superficie enfrentada del electrolito de un substrato 22, 24 respectivamente. El conjunto electrodo/matriz se representa a su vez confinado entre un par de placas separadoras de gas 26, 28. La placa 26 define una cámara reactiva de gas de combustible 30 sobre el lateral enfrentado no electrolítico del electrodo 14; y la placa 28 define una cámara de gas reactivo oxidante 32 sobre el lateral enfrentado no electrolítico del electrodo 16. A la entrada 36

- de la cámara 30 se suministra, a través de un conductor 38 combustible, tal como hidrógeno, procedente de un suministro de combustible 34. A la entrada 42 de la cámara 32 se suministra, a través de un conducto 44, un oxidante, tal como
5. aire, a partir de un suministro de oxidante 40. Los electrodos se representan conectados a través de una carga 46. En esta modalidad los substratos 22, 24 son papel de carbón impregnado con un agente impermeable tal como politetrafluoroetileno. Cada capa de catalizador 18, 20 es una mezcla de un
10. catalizador y un polímero hidrofóbico. Esta capa se aplica al substrato de papel de carbón siguiendo cualquiera de las técnicas conocidas, como mediante pulverizado o, por ejemplo, la técnica de filtración-transferencia. No se considera necesario describir los electrodos y su fabricación con mayor
15. detalle puesto que no se consideran una nueva característica del invento de la peticionaria. Los electrodos de difusión de gas para su empleo en pilas de combustible de electrolito de ácido fosfórico son bien conocidos en el arte y el presente invento no se limita a ninguna composición o construcción
20. particular de éstos.

La característica del presente invento que mejora el estado del arte es la composición de la matriz 12. El ingrediente clave de la matriz 12, es el carburo de silicio en forma de partículas o fibras. Sin embargo, se han encontrado que para obtener una porosidad apropiada de, por lo menos, el 50% y una presión de burbujeo suficiente para impedir el paso del gas durante las condiciones normales de funcionamiento de la pila, el tamaño de las partículas del carburo de silicio no debe ser superior a 25 μ m y de preferencia

25.

inferior a $10 \mu m$.

- El propio carburo de silicio puede proporcionar todas las funciones necesarias de una matriz de pila de combustible de ácido fosfórico sin necesidad de ningún revestimiento especial o capas de barrera. Su resistividad eléctrica bajo condiciones típicas de funcionamiento se ha encontrado que es tan elevada que resulta inconsecuente. Por ejemplo, una capa de $102 \mu m$ que opere a $135^{\circ}C$ tiene una resistividad de 5×10^8 ohm-cm.
- 5.
10. Se han construido y hecho funcionar pilas de combustible utilizando una matriz de carburo de silicio al 100%. Sin embargo, el carburo de silicio tiende a desplazarse en el interior de la pila de modo que resulta difícil mantener una capa uniforme, causando por tanto una reducción del funcionamiento de la pila. Se considera que podrían diseñarse y construirse pilas especiales para evitar este desplazamiento, pero entretanto es necesario mezclar el carburo de silicio con un ligante. Puede utilizarse cualquier ligante compatible con el ácido fosfórico, tal como politetrafluoroetileno (PTFE) o etileno-propileno fluorado (FEP). Debe utilizarse la cantidad mínima de ligante necesaria para obtener una buena unión de las partículas de carburo de silicio, puesto que cantidades adicionales no hacen más que reducir el rendimiento. Por ejemplo, tanto el PTFE como el FEP son hidrofóbicos y cantidades en exceso reducen la hidrofobicidad de la matriz, lo que es indeseable. Se ha determinado que la matriz debe comprender, por lo menos, el 90% de carburo de silicio y, por consiguiente una cantidad no superior al 10% de ligante. De preferencia la matriz debe comprender del 95 al 98%
- 15.
- 20.
- 25.

do carburo de silicio.

- Es posible que la matriz adopte forma de lámina y disponer la lámina entre los dos electrodos; sin embargo es deseable que la matriz sea tan delgada como resulte posible, de preferencia inferior a $127 \mu\text{m}$. Con este espesor es probable que la resistencia y manejabilidad de la lámina resulten insatisfactorias y, por consiguiente, se prefiere aplicar la matriz a la superficie del electrodo tal como mediante pulverización, pintado, impresión con pantalla u otras técnicas apropiadas. En el dibujo la matriz 12 se representa formando dos capas distintas 12a, 12b, aplicándose una capa a cada uno de los dos electrodos; sin embargo la matriz puede ser una capa única aplicada a la superficie de un electrodo pero en contacto con ambos electrodos cuando se lleva a cabo el montaje en la pila.

EJEMPLO I.

- Se forma una suspensión acuosa con 10 partes en peso de carburo de silicio (Green 1000 Grit^R de Carborundum Company) y una parte en peso de TFE-30 (denominación de Dupont para el politetrafluoroetileno) y se pulveriza sobre la superficie del lado catalítico de un electrodo de negro de platino/PTFE. La carga de catalizador sobre el electrodo es de 4 mg/cm^2 . El carburo de silicio utilizado tiene un tamaño de partícula de aproximadamente $5 \mu\text{m}$. Luego se seca esta capa para separar el agua, se somete a una presión de $14,1 \text{ kg/cm}^2$ y se sinteriza a 310°C durante cinco minutos. La matriz resultante contiene 5 mg/cm^2 de carburo de silicio y tiene $101 \mu\text{m}$ de espesor. Esta capa resulta un aislante electrónico con una resistividad de $5 \times 10^8 \text{ ohm-cm}$. La capa

- de matriz se humecta totalmente con H_3PO_4 al 96% a $136^\circ C$ durante una hora. La presión de burbujeo de una combinación simple de electrodo-matriz es de $0,035 \text{ kg/cm}^2$ pero cuando se disponen conjuntamente dos electrodos la presión de burbujeo total es de $0,112 \text{ kg/cm}^2$. La pérdida ohmica o iR de la pila es solo de $21 \text{ mV}/107 \text{ mA/cm}^2$. La Tabla que sigue expone el resultado en voltios de una pila de ácido fosfórico conteniendo dos de los electrodos precedentes.

TABLA I

10.		TENSION DE LA PILA (Voltios)			
		Circuito abierto	107 mA/cm ²	214 mA/cm ²	321 mA/cm ²
Reac-	H ₂ ; O ₂	1,008	0,813	0,755	0,707
tivos	H ₂ ; Aire	0,993	0,732	0,651	0,593

15. Las pérdidas del rendimiento inicial y de iR son comparables con las pilas que utilizan matrices convencionales; sin embargo se obtiene una mejora notable en la estabilidad del funcionamiento con el transcurso del tiempo. Las pilas de este tipo han funcionado durante 15.000 horas sin deterioro importante de la matriz o corrupción del catalizador. Se prevé que este tipo de estructura de matriz tenga una vida mínima de 40.000 horas.

25. Se aplica mediante impresión de pantalla una capa de matriz de $51 \mu m$ de espesor a la superficie de cada dos electrodos que tienen una carga de catalizador de $0,5 \text{ mg/cm}^2$ de platino. La composición de la matriz es del 97% de SiC y 3% de politetrafluoroetileno (TFE de Dupont 3170). El SiC tiene un tamaño de partícula de aproximadamente $5 \mu m$. Los electrodos con la matriz aplicada se sinterizan a $310^\circ C$ durante 15 minutos.

Las pilas que utilizan estos electrodos se evaluan utilizando 102% en peso de H_3PO_4 en calidad de electrolito y H_2 y O_2 en calidad de reactivos, así como RM-1 (gas natural regenerado con la composición siguiente: 80% de H_2 , 1,7% de CO y 18,3% de CO_2) y aire en calidad de reactivos. El iR de la pila es de 20 mV/107 mA/cm² y el rendimiento se expone en la tabla siguiente:

TENSION DE LA PILA (voltios)

	Circuito abierto	214 mA/cm ²
10. Reactivos H_2 , O_2	0,900	0,747
RM-1, Aire	-	0,620

Si bien el invento se ha descrito y representado con respecto a una modalidad preferida, debe entenderse que los expertos en el arte podrán llevar a cabo diversos cambios y omisiones en su forma y detalle sin por ello apartarse del espíritu y alcance del invento.

REIVINDICACIONES

20. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud U.S.A. nº 609.867 de fecha 2 de Septiembre de 1975.

25. 1.- Perfeccionamientos en pilas de combustible del tipo que comprenden un par de electrodos de difusión de gas espaciados; una matriz porosa retentora de electrolito dispuesta entre dichos electrodos y electrolito de ácido fosfórico dispuesto en dicha matriz caracterizados porque la matriz está constituida por, a lo menos, el 90% de carburo de

silicio y hasta el 10% de ligante.

2.- Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizados porque dicho ligante es un polímero fluorocarbúrico.

5. 3.- Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizados porque dicho ligante es politetrafluoroetileno.

10. 4.- Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizados porque dicho ligante es etileno-propileno fluorado.

5.- Perfeccionamientos, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque dicha matriz comprende del 95% al 98% de carburo de silicio y del 2 al 5% de ligante.

15. 6.- Perfeccionamientos, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados porque el carburo de silicio se encuentra en forma de partículas.

20. 7.- Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 6, caracterizados porque dichas partículas tienen un tamaño inferior a 25 μ m.

8.- Perfeccionamientos, de conformidad con la reivindicación 7, caracterizados porque el tamaño de dichas partículas es inferior a 10 μ m.

25. 9.- Perfeccionamientos en pilas de combustible. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 12 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras y acompañadas de los dibujos reglamentarios.

Madrid, a 31 Agosto 1976
P.E.

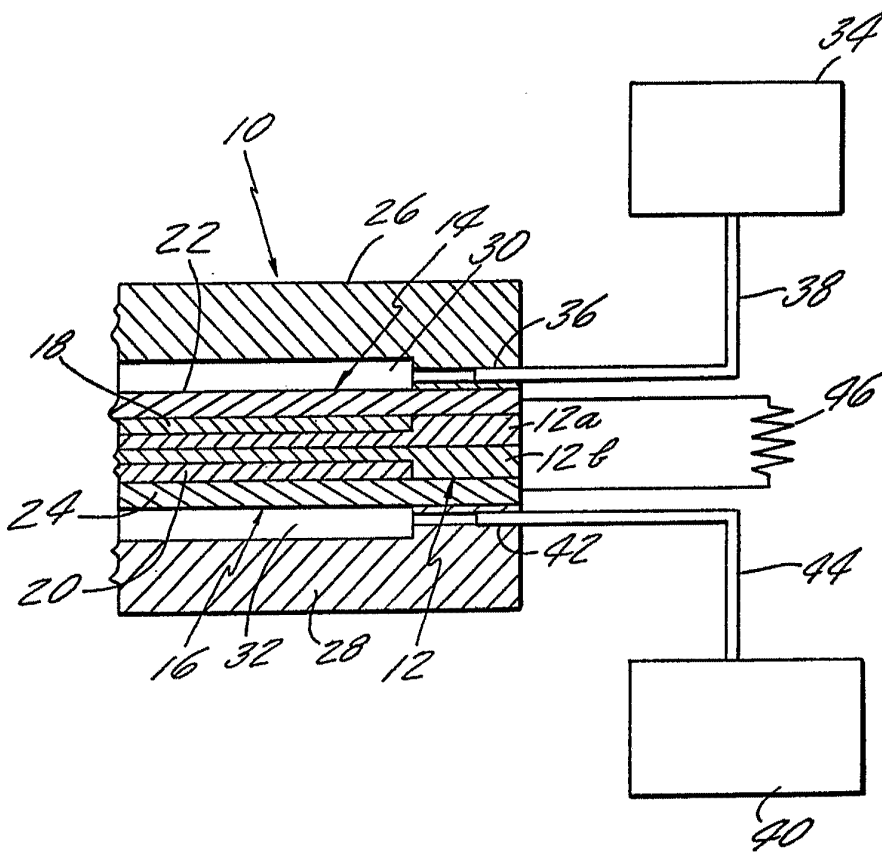
J. JAIME ISERN

P. E.

Pr. Mec.: JOSE L. MORA



COS F-3640/JB



Madrid, a 3, 1 AGO, 1976

JAI ME ISE RN

p. a. p. p.

Firmado: JOSE L. MORA