

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en el presente cuenta descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

| | | |
|----|-----------------------|------------|
| 11 | NUMERO | 476.370 |
| 22 | FECHA DE PRESENTACION | 27-12-1978 |

10 A1



ESPAÑA

5 MAR. 1979

PATENTE DE INVENCION

| | | | | | |
|----|--------------|----|------------|----|---------|
| 30 | PRIORIDADES: | 32 | FECHA | 33 | PAIS |
| 31 | NUMERO | | | | |
| | 77/14464 | | 28-12-1977 | | Holanda |

| | | | | | |
|----|---------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------------|
| 43 | FECHA DE PUBLICIDAD | 51 | CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 | PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | | | H 0 1 M | | |

| | |
|----|------------------------|
| 54 | TITULO DE LA INVENCION |
| | "UN ELECTRODO POROSO" |

| | |
|----|--|
| 71 | SOLICITANTE (S) |
| | ELECTROCHEMISCHE ENERGIECONVERSIE N.V. (2958 ES) |

| | |
|--|--|
| | DOMICILIO DEL SOLICITANTE |
| | p/a S.C.K. (Eurochemic B 11), Mol, Bélgica |

| | |
|----|---|
| 72 | INVENTOR (ES) |
| | Alain Paul Octave BLANCHART, Gilbert Jozef Leontine VAN BOGAERT, Constantine Wincelaes Maria Virgilius Abel DE BRANDT y Gustaaf Jozef Frans SPAEPEN |

| | |
|----|--------------|
| 73 | TITULAR (ES) |
| | |

| | |
|----|--|
| 74 | REPRESENTANTE |
| | DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-70.698) |

jga

El invento se refiere a un electrodo poroso que comprende al menos una capa catalítica porosa que contiene un metal noble catalíticamente activo del tipo descrito más adelante, carbono y un aglutinante polímero y un colector metálico poroso está situado en el lado electrolito de esta capa. Un electrodo de esta clase es conocido por la solicitud de patente holandesa 7214900 abierta a inspección pública.

Los electrodos de esta clase son particularmente adecuados en pilas de combustible. Durante las operaciones el combustible empleado penetra en los poros de la capa catalítica, en la que se quema galvánicamente. La generación de la corriente eléctrica tiene lugar a través de la capa catalítica y la corriente generada se recoge por un sistema colector y se transmite. El electrodo está en contacto con un electrolito adecuado que cierra el circuito dentro de la pila de combustible y por el que pueden también descargarse los productos de las reacciones que se producen en el cátodo y en el ánodo.

Un inconveniente del electrodo conocido es la cantidad comparativamente grande de metal noble que se requiere para su fabricación. Por ejemplo, el electrodo conocido contiene $0,4 \text{ mg/cm}^2$ de platino y paladio, que excluye la aplicación a gran escala del electrodo en vista del escaso suministro actual de metales nobles. Los problemas acerca de la pila de combustible que contiene metales nobles han sido analizados, por ejemplo, en el informe "Elektrochemische Aspecten van de Energievoorziening" por el Stichting Nederlands Instituut voor Elektrowarmte en Elektrochemie NIVVE, 1975, pg. 62 y 63. De acuerdo con este artículo debe

tenerse en consideración la reducción de la cantidad de metal noble en el electrodo, pero esto conducirá a una menor eficacia y a una menor densidad de energía, mientras que también es considerado como un problema el aumento en el coste de producción.

El invento satisface la necesidad de un electrodo con un contenido de metal noble mucho menor, aunque manteniendo las excelentes características respecto a la eficacia, a la densidad de energía y a la simplicidad de fabricación.

De acuerdo con el invento el electrodo poroso comprende al menos una capa catalítica porosa que contiene un metal noble catalíticamente activo, carbono y un aglutinante polímero y un colector metálico poroso, que está situado en el lado del electrolito de la capa catalítica porosa, estando caracterizado porque la capa catalítica tiene un espesor menor que $80 \mu\text{m}$ y porque las partículas de metal noble en la capa están situadas sobre la superficie y/o en los poros de parte de las partículas de carbono, mientras que el resto de las partículas de carbono no contienen partículas de metal noble.

El invento se basa en el descubrimiento de que, en electrodos de este tipo, las capas catalíticas muy delgadas de $40 \mu\text{m}$ o incluso de $30 \mu\text{m}$ y menores, que por otra parte contienen concentraciones considerablemente menores de metales nobles, pueden dar eficacias tan altas o incluso mejoradas y densidades de energías como las capas más concentradas y más gruesas de $80 \mu\text{m}$ o mayores empleadas en los electrodos conocidos, siempre que las partículas de metal noble estén distribuidas sobre las partículas de carbono de un modo espe

cífico. La cantidad requerida de metal noble puede así reducirse en un factor 10 o mayor, con el mismo comportamiento del electrodo. Una ventaja adicional del electrodo de acuerdo con el invento, es la conducción considerablemente mejorada de los iones durante la operación.

5

Se observa que son conocidos los electrodos en los que parte de las partículas de carbono presentes contienen partículas de metal noble y el resto de las partículas de carbono no. Las partículas de carbono distintas de las partículas de metal noble sobre carbono empleadas como catalizadores son entonces aplicadas como un medio para mejorar la conductividad electrónica (véase la patente de EE.UU. 3.306.779 y la patente francesa 2.344.969). Sin embargo, nunca se había descubierto que aplicando esta medida en electrodos como se ha descrito al principio de esta memoria, pudieran emplearse capas catalíticas mucho más delgadas, manteniendo el comportamiento y, además, una concentración de metal noble incluso más pequeña, y una conductividad iónica sustancialmente mejorada durante la operación.

10

15

20

La expresión "metal noble" se toma en su sentido más amplio y comprende elementos tales como platino, paladio, iridio, rodio, plata y oro y mezclas de dos o más de dichos elementos. Los metales nobles que han de emplearse en particular en el electrodo poroso de acuerdo con el invento son platino y paladio o sus mezclas.

25

La capa catalíticamente activa en el electrodo de acuerdo con el invento puede hacerse particularmente delgada en un ánodo, en particular en un electrodo de hidrógeno para una pila de combustible que quema hidrógeno. Preferentemente, la capa catalíticamente activa tiene entonces un

30

espesor de como máximo 60 μm .

El metal catalíticamente activo está presente en forma de partículas sobre y/o encima de una parte de las partículas de carbono. Es esencial en el invento que no todas las partículas de carbono contengan partículas metálicas. Preferentemente, del 10 al 90% en peso de las partículas de carbono contienen metal catalíticamente activo. Sin embargo, es bastante posible, para las partículas metálicas que se distribuyan desigualmente sobre las partículas de carbono que contienen metal. Por ejemplo, parte de las partículas de carbono pueden contener una concentración relativamente alta de metal catalíticamente activo y otra parte una concentración más baja. El tipo de carbono en las partículas de carbono con metal catalíticamente activo puede diferenciarse del tipo de carbono en las otras partículas de carbono.

El aglutinante polímero puede ser cualquier resina adecuada, particularmente una resina sintética apolar. Son muy conocidas diversas resinas para este fin, por ejemplo polietileno, polipropileno, poli-(cloruro de vinilo) y particularmente politetrafluoroetileno. Esta última es la preferida.

La porosidad de la capa catalítica puede ser la misma sobre todo el espesor de la capa porosa, pero también puede aumentar o disminuir, bien gradualmente o en etapas, sobre el espesor.

El electrodo comprende un colector metálico poroso que, en la práctica, consiste en, por ejemplo, una tela metálica con un espesor de alambre de aproximadamente 150 μm y una anchura de malla de aproximadamente 700 μm , o una

placa metálica perforada correspondiente. Puede también emplearse metal expandido. La tela metálica del colector puede estar formada de cualquier material adecuado, por ejemplo níquel o acero. El material colector puede estar rodeado por un revestimiento colector contiguo de una resina eléctricamente conductora o una mezcla de resina y un material conductor, por ejemplo, carbono, con el fin de oponerse a la corrosión del colector.

Para la operación correcta del electrodo es importante que el colector esté situado en el lado del electrolito de la capa catalítica. Esto tiene ventajas también en la construcción del electrodo.

Los electrodos de acuerdo con el invento pueden formarse de cualquier modo adecuado. Por ejemplo, se mezcla carbono en polvo con un polvo de metal catalíticamente activo sobre carbono y politetrafluoroetileno en polvo y, si se desea, un formador de poro, y a continuación se comprime el agregado a la forma de un electrodo a temperatura elevada, por ejemplo en un molde adecuado, después de lo cual puede lixiviarse el formador de poro, por ejemplo, con agua caliente. Los formadores de poro adecuados son sales solubles, tales como sulfato de sodio, carbonato de sodio, carbonato de amonio y similares.

Es ventajoso preparar primero la capa catalítica y el colector separadamente y a continuación comprimir el colector sobre el lado electrolito al menos parcialmente en la composición de capa obtenida. Se obtiene así un electrodo muy firme con buenas propiedades de porosidad. La capa catalítica puede también formarse in situ por deposición sobre el colector.

En los electrodos de acuerdo con el invento la capa que contiene el catalizador y que es suficientemente porosa para dejar pasar el gas y el líquido está al lado preferiblemente a una capa que es impermeable al líquido, pero permeable al gas. Durante la operación la capa que es permeable al gas y al líquido se pone luego en contacto con el electrolito, por ejemplo una solución de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio o una solución de ácido fosfórico, y la capa que es permeable al gas solamente se pone en contacto con el gas. En el ánodo el gas consiste en combustible gaseoso, por ejemplo hidrógeno. En el cátodo el gas consiste en oxígeno o un gas que contiene oxígeno molecular, por ejemplo aire.

Ejemplo y experimentos comparativos

Este ejemplo ilustra el empleo del invento en un electrodo de difusión de gas. Se hace referencia a las figuras esquemáticas 1 y 2 que se acompañan.

La figura 1 es una vista en planta de parte del electrodo.

La figura 2 muestra una sección perpendicular a la superficie del electrodo. Los mismos números se refieren a las mismas partes.

Los alambres de níquel o acero 1, 2, 3 y 4 forman parte de la tela metálica colectora. En lugar de tela metálica de alambre, puede emplearse una placa de níquel o acero perforadas, llamadas metal expandido. El espesor de los alambres es aproximadamente 150 μ m, la porosidad de la tela metálica colectora alrededor de 50%.

El término porosidad como se emplea en la presente memoria y más adelante significa la relación entre el

volumen ocupado por los poros, o el volumen no ocupado por el material particular, y el volumen de la capa a que se refiere.

Los alambres colectores están rodeados por un revestimiento 5 de protección colectora, que consiste en un barniz de núcleo Elastolux pálido V2037 de la firma Tollens (una resina epoxídica), que contiene 50% en peso (de la resina + grafito) de partículas de grafito. El espesor de la capa mide 15 μm .

Los alambres colectores revestidos están empotrados en una capa porosa formada por las capas constituyentes 6, 7 y 8. Cuando el electrodo está trabajando, la fase de electrolito está en 9. Naturalmente, algo del electrolito ha penetrado entonces en los poros del electrodo. Además, cuando el electrodo está trabajando, la fase gaseosa está en 10. En este ejemplo se emplea una mezcla gaseosa que contiene oxígeno molecular, principalmente aire. La capa 6 consiste en una mezcla de 90% en peso de carbono y 10% en peso del politetrafluoroetileno. Sin embargo el contenido de politetrafluoroetileno puede variar, pero debe estar preferiblemente entre 8 y 15% en peso. La capa 6 es de aproximadamente 40 μm de espesor, pero menor naturalmente en la proximidad de los alambres colectores 1 y 3. La porosidad de la capa 6 es del 30%, aparte de los microporos que están presentes en las partículas de carbono y que no son importantes para el trabajo del electrodo. Preferentemente, también estará entre 25 y 35%. La anchura del poro es de 1 a 10 μm . Esta porosidad depende del tamaño de partícula del carbono en polvo y del politetrafluoroetileno en polvo empleado para formar la capa y de la presión empleada para fabricar el

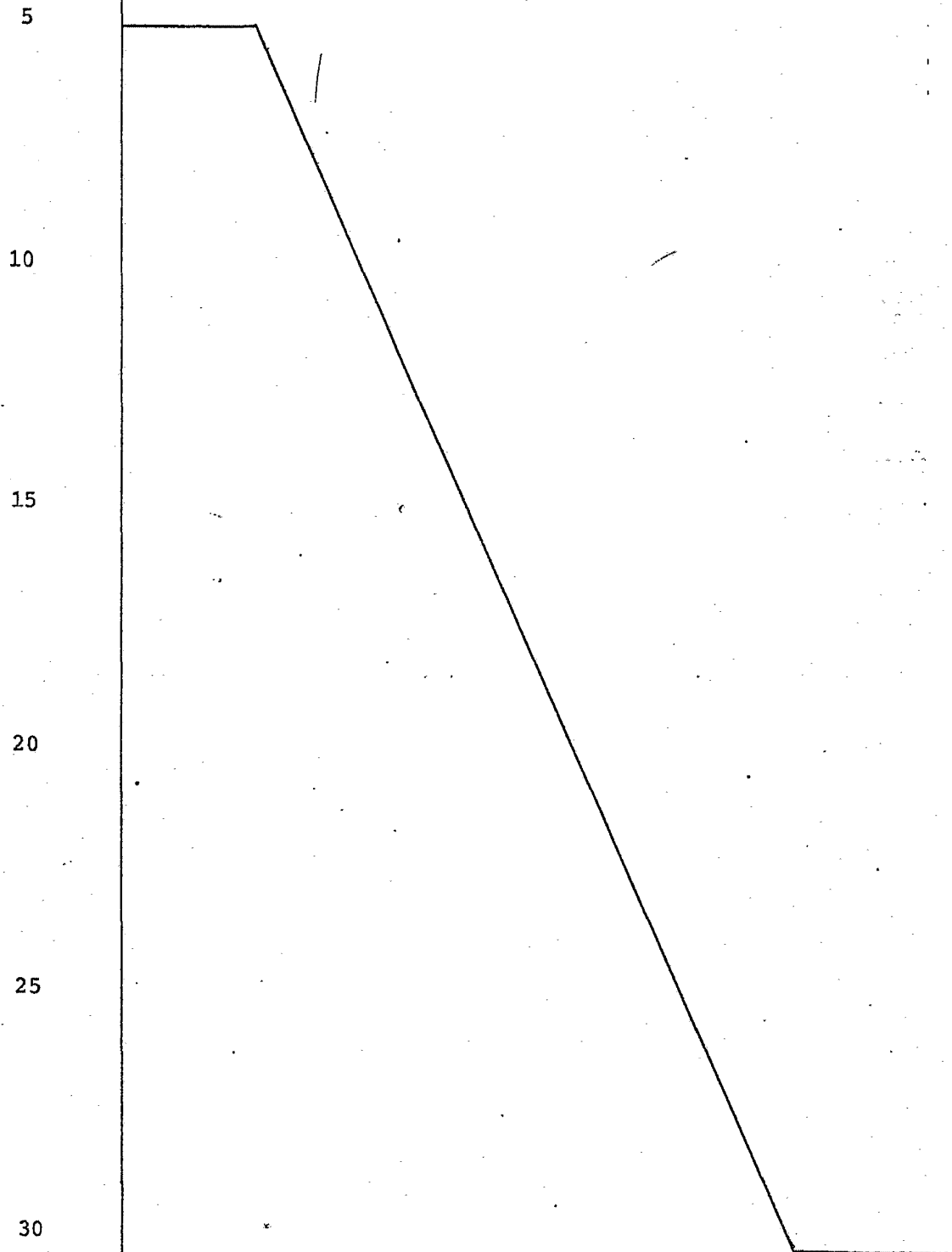
electrodo. Lo mismo se aplica a las porosidades en las capas 7 y 8 todavía por discutirse.

La capa 7 es la capa catalítica y tiene un espesor de 40 μm . Consiste en una mezcla de partículas de carbono sin platino, partículas de carbono que contienen 5% en peso de platino, y politetrafluoroetileno. El contenido de politetrafluoroetileno varía preferiblemente entre 15 y 30% en peso y es 21% en peso en este ejemplo. La porosidad es 20% y preferiblemente varía siempre entre 20 y 25%. Las partículas de carbono sin platino constituyen del 7 al 75% en peso de la capa 7, en este ejemplo el 63% en peso. El contenido de platino asciende a 27 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

La capa 8 tiene un espesor medio de 180 μm y consiste totalmente de politetrafluoroetileno. La porosidad media es del 50% y la anchura de poros está entre 1 y 10 μm , exactamente como en las capas 6 y 7.

Se emplearon dos electrodos de este tipo como electrodo de hidrógeno y como electrodo de aire, respectivamente, en una pila de combustible de hidrógeno-aire. El electrolito empleado era una solución acuosa de hidróxido de potasio 6,6N. La pila de combustible trabajaba a una presión de una atmósfera y a 65°C. La curva de corriente-tensión se muestra en la Figura 3, gráfica A. Como se muestra en la Figura 3, la eficacia y la densidad de energía fueron incluso mejores que las de una pila de combustible con electrodos similares con un espesor de capa 7 de 120 μm con platino metálico distribuido uniformemente en una cantidad de 400 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (gráfica B). Una pila de combustible con electrodos por lo demás similares con un espesor de la capa 7 de 40 μm y con platino metálico distribuido uniformemente en

una cantidad de $27 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ dió la curva de corriente-tensión mostrada en la Figura 3 en el gráfico C. Esta curva implica un comportamiento considerablemente peor de la pila de combustible.



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1^a.- Un electrodo poroso que comprende al menos una capa catalítica porosa que contiene un metal noble catalíticamente activo, carbono y un aglutinante polímero, y un colector metálico poroso, que está situado en el lado electrolito de la capa catalítica porosa, caracterizado porque la capa catalítica tiene un espesor menor que 80 μ m y porque las partículas de metal noble en la capa están situadas sobre la superficie y/o en los poros de parte de las partículas de carbono mientras que el resto de las partículas de carbono no contiene partículas de metal noble.

15 2^a.- Electrodo de acuerdo con la reivindicación 1^a, caracterizado porque el metal catalíticamente activo es platino, paladio o una de sus mezclas.

20 3^a.- Electrodo de acuerdo con la reivindicación 1^a o 2^a, caracterizado porque del 10 al 90% en peso de las partículas de carbono contienen metal catalíticamente activo.

25 4^a.- Electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1^a-3^a, caracterizado porque el electrodo es un ánodo.

30 5^a.- Electrodo de acuerdo con la reivindicación 4^a, caracterizado porque el electrodo es un electrodo de

hidrógeno para una pila de combustible que quemara hidrógeno.

6^a.- Electrodo de acuerdo con la reivindicación 4^a o 5^a, caracterizado porque la capa catalítica tiene un espesor de como máximo 40 μ m.

5 7^a.- Electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1^a-6^a, caracterizado porque el aglutinante polímero es una resina sintética apolar.

10 8^a.- Electrodo de acuerdo con la reivindicación 7^a, caracterizado porque el aglutinante polímero es politetrafluoroetileno.

9^a.- UN ELECTRODO POROSO.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 05.ENE.1979

P.A.

20 **Fernando de Izquierdo**
Por Poder



25

30

02019

LMN.-

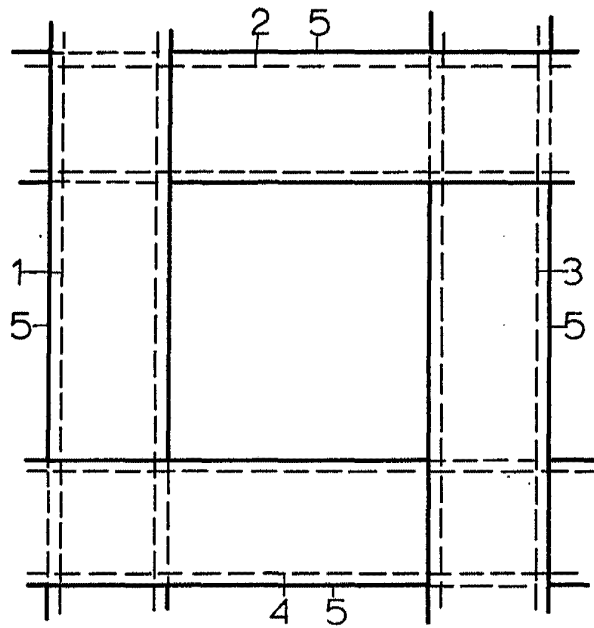


FIG. 1

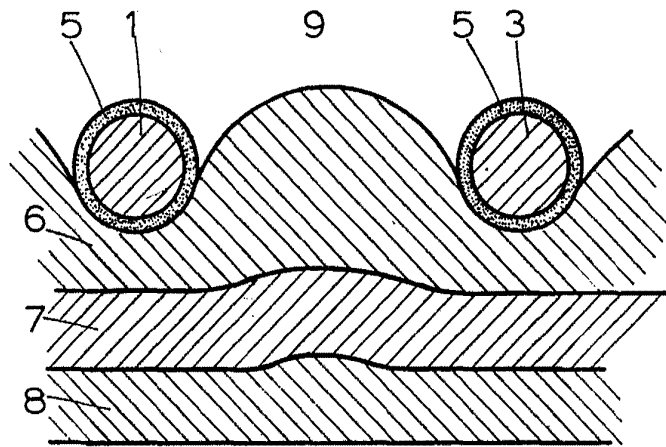


FIG. 2

Fernand de B...
Por P...

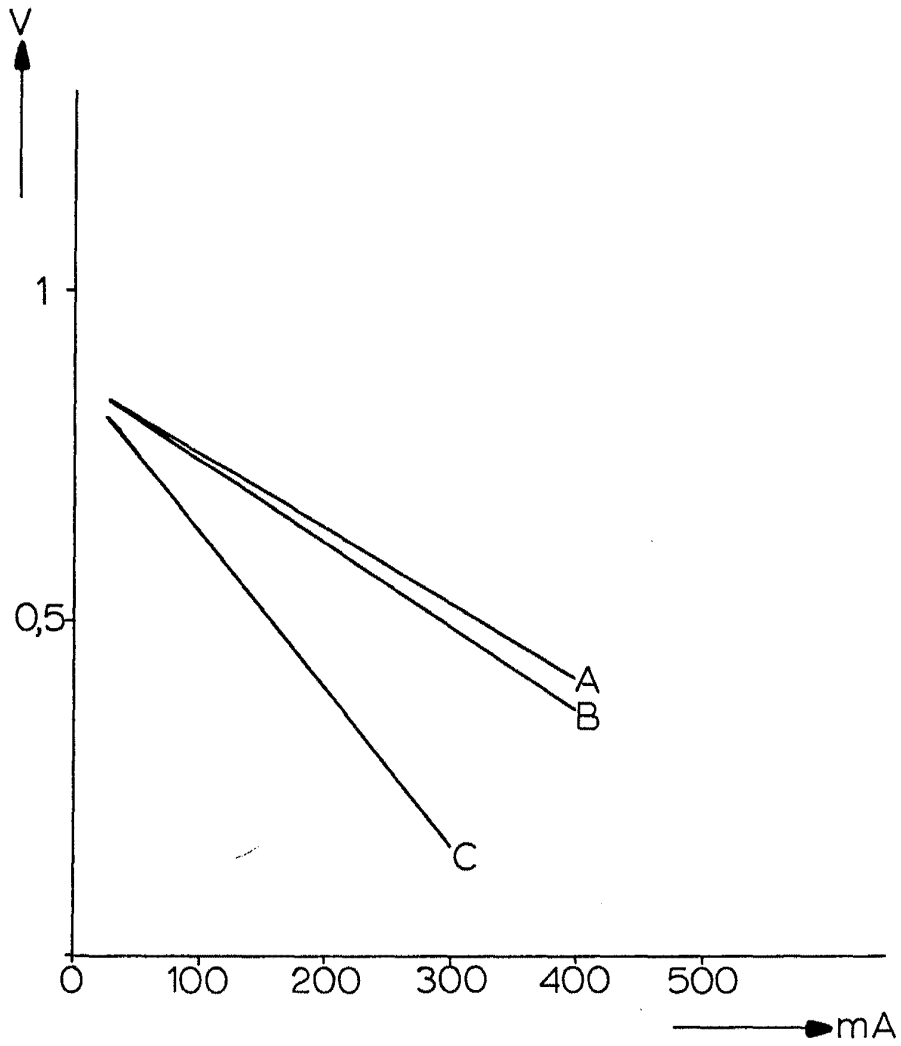


FIG.3

Fernando de Lizaso
Por Poder