

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

Se ha inscrito en el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11

NUMERO

48 77 45

A1

21

FECHA DE PRESENTACION

16-1-80



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

<p>50 PRIORIDADES:</p> <p>51 NUMERO</p> <p>750.922</p>	<p>52 FECHA</p> <p>15-12-76</p>	<p>53 PAIS</p> <p>EE.UU.</p>
--	---------------------------------	------------------------------

<p>54 FECHA DE PUBLICIDAD</p>	<p>51 CLASIFICACION INTERNACIONAL</p> <p>H01M 6/18</p>	<p>52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA</p> <p>Nº 465.653</p>
-------------------------------	--	---

54 TITULO DE LA INVENCION

"PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UNA PILA ELECTROQUIMICA"

71 SOLICITANTE (ES)

UOP INC. (Case: 1775 Div.)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Ten UOP Plaza, Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América.

72 INVENTOR (ES)

Anthony Vincent Fraioli

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 73.920)

POOR QUALITY

1

FUNDAMENTO DEL INVENTO

5

10

Este invento se refiere a pilas electroquímicas tales como perceptores de oxígeno y pilas de combustible, pero particularmente a pilas perceptoras de oxígeno que incorporan un electrolito sólido conductor de ion oxígeno -- tal como óxido de zirconio estabilizado con óxido de ytrio. Dichas pilas son buenos conductores iónicos y se emplean para generar una señal de tensión de acuerdo con la conocida ecuación de Nernst en respuesta a diferencias en las -- presiones parciales de oxígeno en un lado de referencia -- (generalmente aire) y un lado perceptor.

15

20

25

30

Como se ha analizado ampliamente en la Patente de EE.UU. 3.935.089, una pila perceptorora de oxígeno convencional que tiene electrodos de Pt depositados en cada lado de un electrolito sólido conductor de ion oxígeno estabilizado experimentará un cambio bastante suave de FEM a medida que varía la relación aire-combustible (A/C) en el motor alrededor de la relación estequiométrica (E) en lugar de un cambio escalonado brusco predicho por la ecuación de Nernst. La transición suave se supone que es originada por el hecho de que las reacciones de oxidación en un motor no alcanzan el equilibrio, de modo que la concentración de oxígeno en el gas de escape es siempre mayor que el valor teórico (el valor predicho por la ecuación de -- Nernst) cuando se emplea una relación A/C menor que E (mezcla rica). El electrodo de Pt en el gas de escape actúa como un catalizador para las reacciones del oxígeno del -- gas de escape con hidrocarburos y monóxido de carbono no quemados, pero el efecto catalítico es insuficiente para permitir que las reacciones alcancen el equilibrio. La pa-

1 tente antes mencionada propone que puede hacerse una tran-
sición de FEM mucho más brusca cuando la relación A/C pasa
por E. Esto se consigue aumentando la superficie del elec-
trodo aplicándole un revestimiento de Al_2O_3 , que se impreg-
5 na un catalizador.

Aunque la patente antes mencionada enseña un mo-
do de aumentar la zona superficial del electrodo para al-
canzar mejor el equilibrio de los gases, la pila de la pa-
tente tendría todavía necesariamente una impedancia inter-
10 na relativamente elevada debido a la zona superficial re-
lativamente pequeña del electrolito sólido, incluso des-
pués de limpieza con chorro de arena. Esto es debido a
que los iones de oxígeno solamente son conducidos a través
del material electrolito de óxido de zirconio. Cuando se
15 emplean pilas de electrolito sólido para detectar el con-
tenido de oxígeno de un gas de escape de motor de automó-
vil, necesariamente deben ser bastante compactas de modo
que puedan insertarse en forma de una bujía de encendido
en el lado de un tubo de escape. Típicamente, el electro-
20 lito sólido está en forma de una pastilla o un casquillo
de óxido de zirconio estabilizado que debe tener un espe-
sor suficiente para proporcionar la resistencia necesaria
para soportar el deterioro en el medio de escape adverso.
Desafortunadamente, el tamaño relativamente pequeño de la
25 pila y su espesor relativamente grande se combinan para --
proporcionar a la pila una impedancia interna sustancial.
Para hacer máxima la corriente de salida, dichas celdas se
hacen trabajar generalmente a temperaturas relativamente
elevadas, aproximadamente $540^{\circ}C$, aun cuando dichas tempe-
30 raturas elevadas aumentan la degradación del electrodo ca-

1 talizador. Evidentemente, sería deseable poder disminuir
la impedancia interna de dichas pilas para aumentar su sa-
lida de tensión y/o permitir el funcionamiento a tempera-
turas más bajas proporcionando una vida creciente.

5

RESUMEN

Entre los objetos del presente invento está pro-
porcionar una pila electroquímica mejorada y un método pa-
ra preparar pilas que tienen un impedancia interna signifi-
cativamente menor que las pilas del mismo espesor de la --
técnica anterior. Otro objeto del invento es proporcionar
10 una pila electroquímica que pueda trabajar a temperaturas
inferiores a las de las pilas del mismo espesor de la téc-
nica anterior.

De acuerdo con el presente invento, se calcina
15 un retículo poroso de óxido de zirconio estabilizado en la
superficie de un sustrato de óxido de zirconio estabiliza-
do denso, tal como una pastilla o disco o un casquillo y
se aplica luego un revestimiento de electrodo poroso. A
diferencia del revestimiento de alúmina no conductora de
iones propuesto por la Patente de EE.UU. 3.935.089, el re-
20 vestimiento poroso de óxido de ytrio-óxido de zirconio es
una parte integral de la matriz del electrolito sólido y
como tal proporciona una zona superficial muy grande para
la conducción iónica en las superficies de contacto gas-só-
25 lido, en comparación con la superficie del sustrato denso
de óxido de ytrio-óxido de zirconio. La mayor zona super-
ficial, que es al menos 50-1000 veces la superficie del --
sustrato subyacente, sirve para reducir o eliminar polari-
zaciones que pueden desarrollarse en la superficie percep-
30 tora, puesto que proporciona muchos más lugares de 3 fases

1 (platino, óxido de zirconio y fase gaseosa) por donde pueden pasar iones oxígeno a través de la superficie y reaccionar con CO para formar CO₂. Puesto que los procedimientos de difusión limitan la separación de los productos de
5 reacción, el CO₂ tiende a formar una película inmovilizada sobre la superficie lo que restringe el acceso del CO a los iones oxígeno en los lugares de 3 fases. Es evidente que cuantos más lugares haya para que reaccionen los iones oxígeno con el CO, mayor será la extensión de la reacción.
10 Evidentemente, mayor zona superficial para la "transducción" del ion (transferencia iónica a y desde la fase gaseosa justo a través de la superficie de contacto gas-sólido) significa una menor impedancia y la posibilidad de un flujo de corriente creciente, en comparación con una pila que no tenga una superficie conductora de iones ampliada.
15 La menor impedancia permite un funcionamiento a temperatura más baja cuando se compara con pilas de la técnica anterior para una señal de tensión dada. Por tanto, la pila mejorada puede comenzar a producir señales más pronto después de la puesta en marcha del motor o, alternativamente,
20 podría colocarse más aguas abajo del distribuidor de escape que los dispositivos presentes, donde podría esperarse que proporcionara una vida mayor debido a la naturaleza menos adversa del medio.

25 Preferiblemente, se proporciona una extensión de óxido de ytrio-óxido de zirconio poroso de la matriz de -- electrolito sólido y denso en el lado de referencia del -- gas, del detector de oxígeno además de lo antes descrito. Esto hace además mínimo el desarrollo de un potencial de
30 polarización en el electrolito sólido proporcionando más

1 lugares para la entrada de oxígeno a la matriz de electro-
lito sólido acomodando el mayor flujo total de iones $O=$ se
gún sea demandado por el circuito externo del dispositivo
de baja impedancia nuevo y mejorado de este invento.

5 La realización preferida del invento tiene la
ventaja de que una sección más delgada del electrolito den-
so tendrá intencionadamente una impedancia intrínseca más
baja. En esta realización, se forman depresiones en la zo-
na central de ambos lados de un electrolito en forma de
10 disco o pastilla. La resistencia circunferencial del ma-
terial que rodea las depresiones hace mínimo el debilita-
miento de la estructura producido por las depresiones. Uti-
lizando el revestimiento de óxido de zirconio de superfi-
cie extendida, la zona superficial eficaz para la transduc-
15 ción puede ser incluso mucho mayor que no solamente las zo-
nas superficiales salientes de las depresiones, sino mayor
que la zona superficial completa de un disco que no tiene
depresiones o un revestimiento de óxido de zirconio.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

20 La Figura 1 es un corte transversal fragmentario
por la línea 1-1 de la Figura 2, que muestra una realiza-
ción de un perceptor de oxígeno que incorpora el invento;

La Figura 2 es una vista de frente del perceptor
de la Figura 1;

25 La Figura 3 es un corte transversal fragmentario
de un perceptor de oxígeno que incorpora una realización
preferida del invento;

La Figura 4 es un corte transversal de un elec-
trolito sólido de superficie deprimida que tiene una matriz
30 de macroporo artificial;

1 La Figura 5 es una fotomicrografía de una capa de 125 μ de espesor de óxido de zirconio poroso sobre un sustrato de óxido de zirconio;

5 La Figura 6 es una gráfica que representa la tensión de salida en milivoltios (eje de ordenadas) de una pila de este invento en función de la relación A/C (eje de abscisas) y las temperaturas de trabajo crecientes;

10 La Figura 7 es una gráfica que representa en el eje de ordenadas la resistencia interna de la pila en ohmios frente a la relación A/C en el eje de abscisas, para pilas que tienen o no revestimientos de óxido de zirconio poroso bajo diferentes temperaturas y condiciones de flujo; y

15 La Figura 8 es un corte transversal de una pila de combustible que tiene macroporos artificiales muy grandes para bombear combustible o gas a la pila.

Nota.- En los dibujos reglamentarios la relación A/C aparece con los símbolos A/F (air/fuel).

DESCRIPCION DETALLADA DEL INVENTO

20 Con referencia a la Figura 1, se muestra una parte fragmentaria de una pila perceptora de oxígeno 10 con las dimensiones exageradas para mayor claridad. Una pastilla o disco 12 de óxido de zirconio estabilizado con óxido de ytrio denso está cerrado herméticamente por una fritada de vidrio 13 en una depresión 14 en el extremo de un tubo de aislamiento cerámico no conductor de iones 16 hecho de un material tal como forsterita. El tubo 16 podría ser de una longitud corta como se ha descrito en la solicitud de patente de EE.UU. Nº de Serie 655.662, presentada el 5 de febrero de 1976 y cedida al cesionario común, incorpo-

25
30

1 rándose dicha solicitud como anterioridad en la presente memoria, o podría ser mayor de la longitud más convencional, diseñada para extenderse bien en la corriente de gas de escape.

5 Una capa o revestimiento 18 de óxido de zirconio estabilizado poroso de la misma composición química que el sustrato de óxido de zirconio denso 12 está sobre el sustrato y define una superficie conductora de iones extendida para el sustrato de al menos 50-1000 veces el área del sustrato. Un anillo colector de platino 20 rodea la capa extendida 18 y tiras 22 de platino están depositadas en la parte superior de la capa 18 y unidas al anillo 20. Un conductor 24 de platino une también el anillo 20 con una parte saliente 24' y desciende a la superficie exterior -- del tubo 15 que está disponible para conexión en un circuito eléctrico (no mostrado).

15 Aunque no se deriva tanta mejora de proporcionar una capa 28 extendida de óxido de zirconio estabilizado y poroso, conductor de iones en el lado de referencia del -- perceptor o pila 10 como en el lado perceptor, se proporciona una mejora significativa que hace deseable dicha capa 28. Un conductor de platino 32 está conectado a la capa 28 por un anillo colector de corriente 34 de forma similar al conductor 24. Una solución de ácido cloroplatínico depositada sobre las capas 18, 28 y los colectores de corriente 20, 22 y 34 proporciona una red de partículas 38 de platino poroso (Fig. 2) que se extiende a través de los poros similares a esponjas en las capas porosas y proporciona una miríada de lugares de reacción del catalizador de 3 fases. Las partículas 38 proporcionan una conductivi-

1 dad mejorada a través de la superficie del electrolito sólido a los miembros colectores de corriente.

5 La pila 10' mostrada en la Figura 3 representa una realización preferida del invento que es generalmente idéntica a la pila 10 de la Figura 1, pero difiere en que el sustrato 12' está hundido en su centro en 42, 44 de modo que las capas porosas 18', 28' puedan estar enrasadas con la parte del borde exterior 46. Como se ha indicado anteriormente, el hundimiento o depresión del sustrato disminuye su impedancia.

10 La Figura 5 es una microfotografía tomada con 2000 aumentos con un microscopio electrónico explorador de una capa de óxido de zirconio poroso de 125 μ de espesor (tal como la capa 18 de la Figura 1) sobre un sustrato de 15 óxido de zirconio. Es claramente evidente que están distribuidos dos gamas de porosidad en el revestimiento de óxido de zirconio poroso sinterizado (zonas blancas): una estructura de macroporo grande (zonas negras) de aproximadamente 1-10 μ de diámetro y un retículo microporoso de 20 aproximadamente 0,01 a 0,1 μ de diámetro de poro que es continuo entre las partículas finas del retículo de sinterización. Los retículos macroporosos y microporosos se desarrollan naturalmente en el procedimiento de sinterización de polvos finos flojamente compactados.

25 Las distribuciones de macroporo y super-macroporo artificiales, variando estas últimas de 10 μ a 1000 μ en diámetro, (Fig. 4) pueden diseñarse en matrices 48 de óxido de zirconio de partículas finas, incorporando pequeños elementos 50 similares a varillas de fibras orgánicas, 30 tales como las que se preparan con resinas acrílicas o ny-

1 lon, cargándolas en el cuerpo de pasta cerámica hasta un
grado que asegure suficiente contacto tangencial entre las
fibras, secando para curar la matriz, y quemando luego las
fibras que dejan intacta la estructura de macroporo arti-
5 ficial. Esto permite una graduación en los tamaños de po-
ro de las regiones de difusión que han de ser incorporadas
en la matriz de electrolito sólido extendida, de modo que
las capas más profundas dentro de la matriz están más pró-
ximas al equilibrio de difusión con el gas en equilibrio
10 reaccionante. Una extensión final (Figura 8) de construc-
ción de macroporo artificial se aplica a pilas de combus-
tibles, y permitiría la construcción de una disposición de
tuberías lineales continuas 54 en el lecho 56 de poros,
situándolas paralelas a, y en ambos lados de la superficie
15 58 del electrolito denso. Las tuberías o tubos pueden te-
ner un diámetro de 1,016-12,700 milímetros con una rela-
ción de longitud a diámetro de diez o más. Con un extre-
mo de la disposición de tuberías obturado como se muestra
en 60, el combustible o gas oxidante entrantes puede ser
20 bombeado a cada lado del lecho-superficie 56 del reactor
sólido, permitiendo que se construyan reactores de pilas
de combustible para temperatura elevada con mayor capaci-
dad de corriente que la que podría obtenerse bajo la res-
tricción limitativa de un procedimiento de difusión de gas.
25 El electrolito sólido 58 conductor de ion oxígeno en la --
realización de la pila de combustible mostrada puede ser
óxido de zirconio estabilizado o uno de otros diversos ma-
teriales adecuados tal como óxido de cerio.

30 Con el fin de que el presente invento pueda ser
comprendido más completamente, se dan los siguientes ejem-

1 plos para describir el método de fabricar una pila de ba-
ja impedancia y demostrar la doble función de la superfi-
cie extendida de esta construcción: la pila funciona pri-
meramente como un soporte de catalizador de elevada zona
5 superficial, que cuando se activa, sirve del modo descrito
en la Patente de EE.UU. 3.935.089 para llevar los gases de
muestra que han reaccionado incompletamente a un equili-
brio termodinámico ofreciendo lugares de superficie ener-
géticos que promueven reacciones de equilibrio; en segundo
10 lugar, como una extensión "en abanico" de la matriz de ---
electrolito sólido conductor de $O^=$, hace mínima las pola-
rizaciones de la pila originadas por el aumento de produc-
tos de reacción gaseosos generados por el funcionamiento
de la pila. En este último modo de limitar la polariza-
15 ción, se mostrará que las películas de gas ocluido genera-
do en el funcionamiento son de difusión limitada en su se-
paración, y que el comportamiento mejorado de la pila, en
forma de menor impedancia y mayor capacidad de transporte
de $O^=$, puede obtenerse con el sistema de electrolito sólido
20 de superficie extendida a mayores velocidades del trans-
porte de gas de muestra a través de la cara del perceptor.

EJEMPLO I

Un disco 12 de 8,5% en moles de $Y_2O_3-ZrO_2$, denso
y de superficie plana que se muestra incorporado en el alo-
25 jamiento perceptor de la Figura 1 se revistió en ambos la-
dos con dibujos circulares de polvo fino de 8,5% en moles
de $Y_2O_3-ZrO_2$ en suspensión como un pigmento en una tinta
de película gruesa. El dibujo 18 de tinta seco tenía apro-
ximadamente 6,35 mm de diámetro x 0,127 mm de espesor. Des-
30 pués de secar al aire, calcinar a 1500°C durante 1 hora se

1 sinterizó el polvo en continuidad iónica con el disco den-
so, manteniendo todavía la porosidad mostrada en la foto
micrografía del microscopio electrónico de exploración de
la Figura 5. Se colocó un anillo 20 colector de corriente
5 de tinta de platino (Figura 2) alrededor de la periferia
del revestimiento 18 de película de 6,35 mm de diámetro,
y las tuberías finas 22 cruzaban la almohadilla de combus-
tión en una configuración de radios y ruedas. La calcina-
ción del colector de corriente se efectuó a 950°C en una
10 estufa de aire.

El disco se encerró luego en vidrio por una fri-
ta de vidrio 13 en el extremo hundido de un tubo cerámico
de forsterita 16 para proporcionar aislamiento de las ca-
ras del electrodo receptor y de referencia. Las interco-
15 nexiones saliente platino-pasta 32', 24' se calcinaron so-
bre el anillo 20 de cierre para conectar los colectores de
corriente 20, 22 en las superficies del disco para prepa-
rar tiras 32, 24 conductoras de platino situadas axialmen-
te en las superficies interior y exterior del tubo de fors-
20 terita. Las caras receptoras se activaron luego catalíticamente aplicando 5 mg de Pt en forma de una solución de ácido cloroplatínico a cada película sinterizada de óxido de ytrio-óxido de zirconio porosa, e hidrógeno, calcinando durante 30 minutos a 225°C. A continuación el tubo se mon-
25 tó en un alojamiento metálico para inserción en un aparato de ensayo en banco que hacía pasar mezclas precalentadas de CO y aire para generar relaciones de A/C equivalentes.

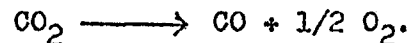
Resultados

30 La Figura 6 muestra la corriente de salida del

1 perceptor fabricado como en el Ejemplo I en función de la
relación A/C. No solamente es abrupta la transición de --
Nernst en la estequiometría (E) como se recoge en la Patente
te de EE.UU. 3.935.089, en la que:

$$5 \quad E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{(PO_2)_{\text{Ref}}}{(PO_2)_{\text{Gas}}}$$

y en la que R es la constante de los gases, T es la tempe-
ratura absoluta, F es la constante de Faraday, PO_2 es la
presión parcial de oxígeno en las atmósferas de referencia
10 y del gas respectivamente, sino que la corriente de salida
de la pila a bajas relaciones A/C muestra la inversión de
la dependencia de la temperatura no predicha por la rela-
ción de Nernst anterior. Eddy (IEE Transactions on Vehi-
cular Technology, Vol. VI-23, nº 4, Nov. 1974) ha demostrado
15 do que esta relación de inversión con la temperatura es de
bida a la disociación creciente de CO_2 a mayores tempera-
turas, dando



El exceso de O_2 liberado produce una señal más
20 poble (menor corriente salida) que la que podría obtenerse
de otra manera. Eddy describe esta relación de inversión
con la temperatura como debida a la actividad catalítica
ideal al llevar el gas de escape al equilibrio termodiná-
mico en el electrodo perceptor. Este resultado se ha al-
25 canzado sin el empleo de alúmina en el sistema de catalizado
dor-soporte como se prescribió en la Patente de EE. UU. --
3.935.089 y muestra la doble función del revestimiento su-
perficial extendido, en el que la muestra de gas medida --
puede llevarse a equilibrio catalizado, dando no solamente
30 la función escalonada brusca de Nernst en la estequiome-

1 tría, sino proporcionando también la característica res-
puesta térmica de inversión apropiada a bajas relaciones
A/C.

EJEMPLO II

5 Se preparó una segunda pila como en el Ejemplo I
excepto que se depositaron 6,25 mg de Pt en cada electrodo
en la etapa de activación catalítica. La pila se montó en
el aparato de ensayo antes descrito y la corriente de sali-
da de la pila se midió a diversas temperaturas y velocida-
des de transporte de la muestra del gas, en una función de
10 la carga resistiva a través de la pila. La impedancia de
la pila se midió indirectamente como igual a la carga re-
sistiva ajustada que hizo descender la tensión terminal de
la pila hasta la mitad del potencial en circuito abierto.

Resultados

15 Los datos de la Figura 7 detallan los resultados
de ensayo de las dos pilas. Las pilas comprenden una pila
de $Y_2O_3-ZrO_2$ de superficie extendida como se muestra en la
Fig. 1 y una pila del tipo de la técnica anterior de Y_2O_3-
20 $-ZrO_2$ plana fabricada como se muestra en la Figura 1 pero
sin la superficie extendida de $Y_2O_3-ZrO_2$ sinterizada. En
dicha figura 7 la primera columna se refiere a la denomi-
nación de la curva; la segunda columna al tipo de percep-
tor. T.A = técnica anterior; la tercera columna se refiere
25 a la temperatura en $^{\circ}C$, y la cuarta columna al caudal li-
neal de gas en pulgadas/segundo (1 pulgada = 2,54 cm). De
los datos pueden sacarse las conclusiones siguientes:

30 1) Al comparar las curvas A y C, la pila de óxi-
do de zirconio de superficie extendida tiene una impedan-
cia menor que la pila de superficie plana (aproximadamente

1 10.000 Ω frente a aproximadamente 60.000 Ω) cuando se trabaja a 540°C.

5 2) A 650°C (compárense las curvas E y F) la pila de superficie extendida tiene una impedancia en el intervalo de $750 \pm 150 \Omega$ mientras que la pila de óxido de zirconio de superficie plana tiene una impedancia en el intervalo de $70 \pm 20 \text{ k}\Omega$.

10 3) Aumentando el caudal del gas (compárense A frente a B, C frente a D) sobre el mismo perceptor mostró una disminución en R_I de aproximadamente 50% para el perceptor de ZrO_2 plano y una disminución de aproximadamente $2/3$ en R_I para el perceptor de ZrO_2 de superficie extendida. Esto indica que a estos caudales la naturaleza de la polarización desarrolló en la descarga durante la medida de la pila una acumulación de subproducto oxidado en la superficie de contacto perceptora y posiblemente redujo el subproducto (aire enriquecido con nitrógeno) en la superficie de contacto de referencia, y que mayores velocidades de gas ayudaron en la eliminación de estas impurezas recogidas. También es evidente que cuando se comparan los dos tipos de perceptores, la pila con superficies de contacto de ZrO_2 de superficie extendida permitirá recoger más de este subproducto en sus superficies grandes antes de desarrollar polarizaciones superficiales que añaden a R_I , su resistencia interna.

15

20

25

30 En una conclusión global, se ha demostrado que un electrolito sólido de óxido de zirconio estabilizado de superficie mejorada puede realizar la doble función de: (1) un soporte de catalizador, que cuando se activa con platino, promueve el alcance del equilibrio termodinámico en --

1 mezclas gaseosas que han reaccionado parcialmente, en las
regiones más exteriores de la matriz en partículas desde
el cuerpo del electrolito denso, y (2) una superficie aumen-
5 tada que proporciona un mayor número de lugares de trans-
ducción de ion $O^=$ a través de las superficies de contacto
entre el gas y el sólido. En la superficie del electrodo
perceptor, considerando la resistencia de las trayectorias
de conducción iónicas mayores dentro de la matriz en par-
tículas extendida, parecería que esta última función sirve
10 en las regiones más interiores de la matriz en partículas
adyacente al cuerpo del electrolito denso, para interac-
cionar el oxígeno transducido con el gas percibido, termo-
dinámicamente equilibrado, difundiéndolo hacia abajo.

15

20

25

30

25018

1

- 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

1ª.- Perfeccionamientos introducidos en una pila electroquímica que comprende un miembro de electrolito conductor de ion oxígeno, sólido, auto-soportante, no poroso y denso, una capa porosa de electrolito conductor de ion oxígeno, sólido y menos denso en contacto íntimo con al menos una superficie de dicho miembro, y un electrodo catalítico poroso en al menos partes de dicha capa porosa, teniendo dicha capa porosa una zona superficial del miembro de electrolito denso que está sobre ella en un factor de al menos 50.

20

2ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1ª, según los cuales dicha capa porosa tiene una zona superficial expuesta a dicho electrodo que excede de la zona superficial del miembro de electrolito denso que está sobre ella en un factor de al menos 100.

25

3ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1ª, según los cuales dicho miembro de electrolito no poroso comprende óxido de zirconio estabilizado.

30

4ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1ª, según los cuales dicho miembro de elec

1 - trolito no poroso comprende óxido de cerio.

5 5ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1ª, según los cuales dicho miembro de electrolito denso incluye una parte central de espesor reducido, estando dicha capa porosa de electrolito menos denso encima de dicha parte central.

10 6ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1ª, según los cuales un colector de corriente metálico está encima de partes espaciadas entre sí de la capa porosa y dicho electrodo catalítico poroso está encima y en contacto eléctrico con dicho colector de corriente.

15 7ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 6ª, según los cuales dicho miembro de electrolito denso está en forma de una pastilla.

8ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 7ª, según los cuales dicho colector de corriente está encima de la capa porosa en un dibujo similar a una rueda radiada.

20 9ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 8ª, según los cuales dicho electrodo catalítico poroso comprende platino.

25 10ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 3ª, según los cuales dicho óxido de zirconio está estabilizado con óxido de ytrio.

30 11ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1ª, según los cuales dicha capa porosa de electrolito tiene una estructura porosa en la que al menos algunos de los poros tienen un diámetro en el intervalo de 1-10 μ .

1
5
12^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1^a, según los cuales dicha capa porosa de electrolito tiene una estructura porosa en la que al menos algunos de los poros tienen un diámetro en el intervalo de 0,01-1 μ .

10
13^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1^a, según los cuales dicha capa porosa de electrolito tiene una estructura porosa en la que al menos algunos de los poros tienen un diámetro en el intervalo de 0,01-10 μ .

15
14^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1^a, según los cuales dicha capa porosa de electrolito tiene una estructura porosa en la que al menos algunos de los poros tienen un diámetro en el intervalo de 10-1000 μ .

20
15^a.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1^a, según los cuales dicha capa porosa de electrolito tiene pasos tubulares formados en su interior que tienen al menos un extremo abierto externamente de dicha pila para permitir que el gas sea bombeado a dicha capa porosa, teniendo dichos poros tubulares un diámetro en el intervalo de 1,016 - 12,700 milímetros.

25
16^a.- "PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UNA PILA ELECTROQUIMICA".

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

30

14010

1

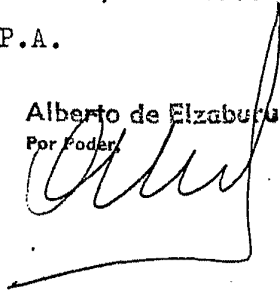
Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 16. ENE. 1966

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder



10

15

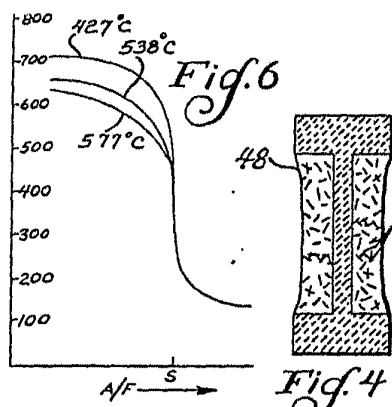
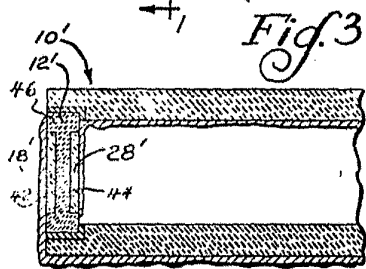
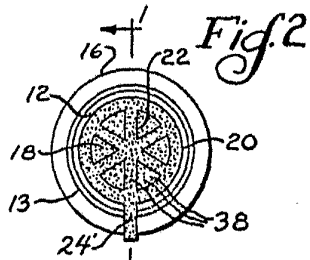
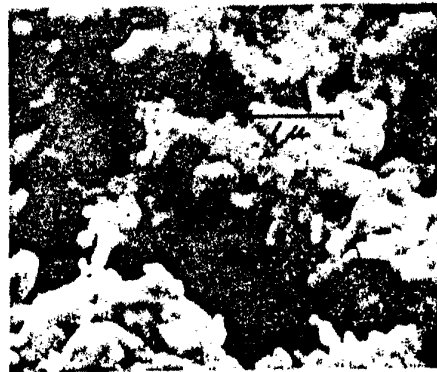
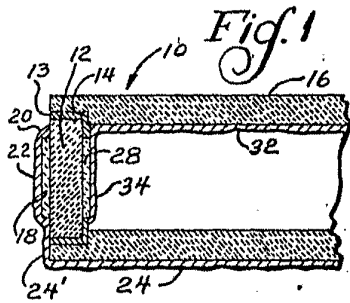
20

25

30

14010

JL/



		°C	
A	T.A.	540	0.23
B	T.A.	540	2.08
C	Fig. 1	540	0.23
D	Fig. 1	540	2.08
E	T.A.	650	0.23
F	Fig. 1	650	0.23

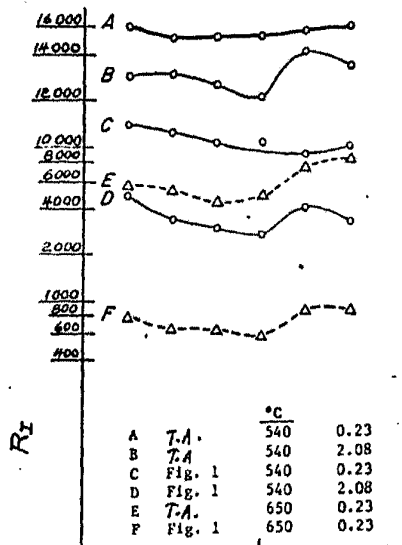
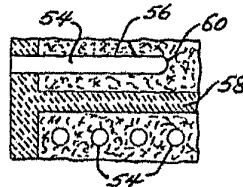


Fig. 7

Fig. 8



Alberto de Elzaburo