

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 183**

51 Int. Cl.:  
**C25B 11/03** (2006.01)  
**H01M 4/86** (2006.01)  
**H01M 4/88** (2006.01)  
**H01M 8/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06009485 .1**  
96 Fecha de presentación: **09.05.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1728896**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.12.2006**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de electrodos de difusión de gas**

30 Prioridad:  
**21.05.2005 DE 102005023615**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**23.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**23.04.2012**

73 Titular/es:  
**Bayer MaterialScience AG**  
**51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:  
**Bulan, Andreas**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 379 183 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para la preparación de electrodos de difusión de gas

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de electrodos de difusión de gas a partir de un material de soporte eléctricamente conductor y una mezcla en polvo que contiene por lo menos un catalizador y un aglutinante. Los electrodos de difusión de gas son adecuados, por ejemplo, para la electrolisis de cloruro sódico o para celdas de combustible alcalinas.

10 Por los documentos WO 03044245, DE 3 710 168 A y EP 297 377 A se sabe fabricar electrodos de difusión de gas laminando inicialmente una mezcla en polvo seca de un catalizador y un aglutinante, así como dado el caso otros constituyentes, en una estructura textil plana y a continuación aplicando la estructura textil plana sobre un soporte eléctricamente conductor mediante laminado. El soporte también tiene la función, además de la función de soporte mecánico, de aporte y evacuación de corriente hacia o del electrodo de difusión de gas. El soporte mecánico puede ser, por ejemplo, una red, material no tejido o tejido metálico. La aplicación de la estructura textil plana sobre el soporte puede realizarse, por ejemplo, mediante compresión o laminado.

15 Una desventaja de estos procedimientos es que se necesitan dos etapas de trabajo. En una primera etapa de trabajo, la mezcla en polvo que contiene un catalizador, un aglutinante, así como dado el caso otros constituyentes, se comprime dando una estructura textil plana, en una segunda etapa de trabajo, la estructura textil plana se comprime con el soporte. Otra desventaja es que durante la compresión de la estructura textil plana con el soporte, la estructura textil plana catalíticamente activa se expone de nuevo a un gran esfuerzo mecánico. Esto influye desventajosamente en el sistema de poros de la capa catalíticamente activa del electrodo de difusión de gas, lo que va acompañado de un empeoramiento de la actividad electroquímica del electrodo de difusión de gas.

20 Por el documento DE 101 30 441 A se conoce el modo de evitar la destrucción del sistema de poros en la compresión cargando la mezcla en polvo con un líquido.

25 Según el documento DE 101 48 599 A, las fuerzas de compresión en la compresión de la estructura textil plana con el soporte deben ajustarse exactamente para evitar un daño de la estructura textil plana. De esta manera sólo difícilmente puede fabricarse una estructura de poros óptima.

30 Es necesario elegir la fuerza de compresión en la compresión de la mezcla en polvo lo suficientemente grande para que se fabrique una estructura textil plana de suficiente estabilidad mecánica. En la compresión de la estructura textil plana con el soporte, la fuerza de compresión también se elige lo suficientemente grande para que se realice una unión (enganche) suficientemente fuerte de la estructura textil plana con el soporte. A fuerza de compresión demasiado baja, la estructura textil plana puede desprenderse ligeramente del soporte durante el uso del electrodo de difusión de gas, por ejemplo, en una celda de electrolisis. Además, a fuerza de compresión demasiado baja no puede fabricarse ningún contacto eléctrico suficiente entre la estructura textil plana y el soporte. Por consiguiente, se produce una resistencia adicional, por lo que aumenta el voltaje de la electrolisis.

35 Otra desventaja de los procedimientos conocidos por el estado de la técnica es que sólo pueden fabricarse electrodos de difusión de gas de una sola capa. Por un electrodo de difusión de gas de una sola capa se entiende un electrodo de difusión de gas que presenta una capa catalíticamente activa. Sin embargo, los electrodos de difusión de gas también pueden ser multicapa, es decir, estar constituidos por varias capas. A este respecto, las capas pueden presentar diferentes propiedades, por ejemplo, diferentes propiedades hidrófobas, hidrófilas, eléctricas. Los electrodos de difusión de gas multicapa no pueden fabricarse según los procedimientos conocidos por el estado de la técnica, ya que mediante compresión no pueden unirse de forma suficientemente estable varias capas entre sí y con el soporte eléctricamente conductor.

40 Por tanto, es objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la fabricación de un electrodo de difusión de gas que sea lo más sencillo posible y que proporcione un electrodo de difusión de gas con excelentes propiedades electroquímicas. Con el procedimiento podrán fabricarse electrodos de difusión de gas tanto de una sola capa como también de varias capas.

45 Correspondientemente, es objeto de la invención un procedimiento para la fabricación de un electrodo de difusión de gas que comprende las siguientes etapas:

- (a) fabricar una mezcla en polvo que contenga por lo menos un catalizador y un aglutinante,
- (b) aplicar la mezcla en polvo sobre un elemento de soporte eléctricamente conductor,
- 50 (c) comprimir la mezcla en polvo con el elemento de soporte eléctricamente conductor,

caracterizado porque la compresión según la etapa (c) se realiza mediante laminado y con una fuerza de 0,01 a 7

kN/cm y porque el catalizador contiene por lo menos óxido de plata (I).

A diferencia de los procedimientos conocidos por el estado de la técnica, en el procedimiento según la invención la mezcla en polvo que contiene el catalizador y el aglutinante, así como dado el caso otros componentes, se aplica directamente sobre el elemento de soporte eléctricamente conductor y a continuación se comprime con el elemento de soporte. Esto ahorra una etapa de trabajo, ya que la mezcla en polvo no se comprime primero en una estructura textil plana antes de que la estructura textil plana se comprima con el elemento de soporte.

La mezcla en polvo está constituida por lo menos por un catalizador y un aglutinante. Como catalizador sirve un metal, un compuesto metálico, un compuesto no metálico o una mezcla de metales, compuestos metálicos o compuestos no metálicos. Preferiblemente, en el caso del catalizador se trata de plata, óxido de plata I, óxido de plata II o sus mezclas. En el caso del aglutinante se trata preferiblemente de un polímero, con especial preferencia de politetrafluoroetileno (PTFE). Se usan con especial preferencia mezclas en polvo que están constituidas por hasta el 70 al 95 % en peso de óxido de plata I, el 0 al 15 % en peso de polvo de metal de plata y el 3 al 15 % en peso de PTFE. Como mezcla en polvo también puede usarse una mezcla como se conoce, por ejemplo, por el documento DE 101 30 441 A. A este respecto, el catalizador, por ejemplo, plata, está precipitado sobre un sustrato de PTFE.

La mezcla en polvo puede contener otros componentes adicionales, por ejemplo, cargas que contienen polvo de metal de níquel, de níquel Raney, de plata Raney o sus mezclas.

La mezcla en polvo que contiene un catalizador y un aglutinante forma una capa electroquímicamente activa del electrodo de difusión de gas después de la aplicación sobre el elemento de soporte y la compresión con el elemento de soporte.

La preparación de la mezcla en polvo según la etapa (a) se realiza mediante mezcla del polvo del catalizador y del aglutinante, así como dado el caso otros componentes. La mezcla se produce preferiblemente en un dispositivo de mezcla que presenta elementos de mezcla de rápida rotación como, por ejemplo, cuchillas percutoras. Para mezclar los componentes de la mezcla en polvo, los elementos de mezcla giran preferiblemente con una velocidad de 10 a 30 m/s o con un número de revoluciones de 4000 a 8000 rpm. Si el catalizador, por ejemplo, óxido de plata I, se mezcla con PTFE como aglutinante en un dispositivo de mezcla de este tipo, el PTFE se extiende dando una estructura similar a aguja y de esta manera surte efecto como aglutinante para el catalizador. Después de la mezcla, la mezcla en polvo se tamiza preferiblemente. El tamizado se realiza preferiblemente con un dispositivo de tamizado que está provisto de redes o similares cuya abertura de malla asciende a 0,1 a 1,5 mm, con especial preferencia a 0,2 a 1,2 mm.

En otra forma de realización del procedimiento, después de la mezcla del catalizador y del aglutinante en el dispositivo de mezcla, la mezcla en polvo se compacta, por ejemplo, mediante compresión mediante laminado. A continuación, las darts formadas a este respecto se procesan de nuevo en un polvo en un dispositivo de mezcla con elementos de mezcla giratorios. De esta manera, el residuo de tamizado se reduce y se mejora la fluidez. Este modo de proceder, que comprende la mezcla de los constituyentes de la mezcla en polvo en un dispositivo de mezcla, la compactación de la mezcla en polvo y la posterior mezcla de nuevo en un dispositivo de mezcla puede repetirse varias veces.

Mediante la mezcla en el dispositivo de mezcla con elementos de mezcla giratorios, la energía se aporta a la mezcla en polvo, por lo que la mezcla en polvo se calienta fuertemente. Se encontró que la mezcla en polvo no debe calentarse demasiado fuerte en la mezcla ya que si no empeora la actividad electroquímica del electrodo de difusión de gas, es decir, aumenta el voltaje durante la operación de electrolisis. Por tanto, la mezcla se realiza preferiblemente a una temperatura de 35 a 80 °C, con especial preferencia de 40 a 55 °C. Esto puede realizarse mediante enfriamiento durante la mezcla, por ejemplo, mediante la adición de un refrigerante, por ejemplo, nitrógeno líquido u otras sustancias inertes que absorben calor. Otra posibilidad del control de la temperatura puede realizarse interrumpiendo la mezcla para dejar enfriar la mezcla en polvo.

Según otra forma de realización preferida del procedimiento en la que se usa óxido de plata (I) como catalizador, es ventajoso para la actividad electroquímica del electrodo de difusión de gas que en la preparación de la mezcla en polvo, es decir, en la mezcla, el tamizado y dado el caso la compactación, la temperatura ambiente ascienda preferiblemente a 14 a 23 °C, con especial preferencia a 16 a 20 °C, y la humedad relativa del aire preferiblemente del 30 al 60 %, con especial preferencia del 35 al 55 %.. A mayor temperatura y humedad relativa del aire se observa un empeoramiento de la actividad electroquímica del electrodo de difusión de gas durante la operación de electrolisis.

Después de la preparación la mezcla en polvo según la etapa (a), en la siguiente etapa de procedimiento (b) la mezcla en polvo se aplica sobre un elemento de soporte eléctricamente conductor. El elemento de soporte eléctricamente conductor puede ser una red, material no tejido, espuma, tejido, trenza, metal desplegado o similares. El elemento de soporte está constituido preferiblemente por metal, con especial preferencia por níquel, plata o níquel

plateado. El elemento de soporte puede ser de una sola capa o multicapa. Un elemento de soporte multicapa puede estar construido por dos o varias redes, materiales no tejidos, espumas, tejidos, trenzas, metales desplegados o similares dispuestos los unos sobre los otros. Las redes, materiales no tejidos, espumas, tejidos, trenzas, metales desplegados o similares pueden ser a este respecto distintos. Pueden ser, por ejemplo, de distinto grosor o de distinta porosidad o presentar una abertura de malla diferente. Dos o varias redes, materiales no tejidos, espumas, tejidos, trenzas, metales desplegados o similares pueden unirse entre sí, por ejemplo, por sinterización o soldadura. Preferiblemente se usa una red de níquel con un diámetro de alambre de 0,05 a 0,4 mm, con especial preferencia de 0,1 a 0,30 mm, y una abertura de malla de 0,2 a 1,2 mm.

La aplicación de la mezcla en polvo sobre el elemento de soporte eléctricamente conductor según la etapa (b) se realiza especialmente mediante dispersión. La dispersión de la mezcla en polvo sobre el elemento de soporte puede producirse, por ejemplo, mediante un tamiz. Con especial ventaja, una plantilla con forma de marco se dispone sobre el elemento de soporte, eligiéndose la plantilla preferiblemente de forma que comprenda precisamente el elemento de soporte. Alternativamente, la plantilla también puede elegirse más pequeña que la superficie del elemento de soporte. En este caso, después de la dispersión de la mezcla en polvo y la compresión con el elemento de soporte, queda un borde sin recubrir del elemento de soporte libre de recubrimiento electroquímicamente activo. El espesor de la plantilla puede elegirse correspondientemente a la cantidad de mezcla en polvo que va a aplicarse sobre el elemento de soporte. La plantilla se carga con la mezcla en polvo. El polvo en exceso puede eliminarse mediante un rascador. Después se quita la plantilla.

En la siguiente la etapa (c), la mezcla en polvo se comprime con el elemento de soporte. La compresión puede realizarse especialmente mediante laminado. Preferiblemente se usa un par de rodillos. Sin embargo, también puede usarse un rodillo sobre una base esencialmente plana, moviéndose o bien los rodillos o bien la base. Además, la compresión puede realizarse mediante un troquel de extrusión. Las fuerzas en la compresión ascienden preferiblemente a 0,01 a 7 kN/cm.

A diferencia de los procedimientos que se conocen por el estado de la técnica, por ejemplo, el documento DE 101 48 599 A, la compresión según el procedimiento según la invención es independiente del material, de la rugosidad superficial de los rodillos y del diámetro de los rodillos usados para la compresión.

Otra ventaja del procedimiento según la invención consiste en que no sólo pueden fabricarse electrodos de difusión de gas de una sola capa, sino también multicapa. Para fabricar los electrodos de difusión de gas multicapa, mezclas en polvo con diferentes composiciones y diferentes propiedades se aplican en capas sobre el elemento de soporte eléctricamente conductor. A este respecto, las capas de diferentes mezclas en polvo no se comprimen individualmente con el elemento de soporte, sino que inicialmente se aplican sucesivamente y a continuación se comprimen en una etapa conjuntamente con el elemento de soporte. Por ejemplo, puede aplicarse una capa de una mezcla en polvo que presenta un mayor contenido de aglutinante, especialmente un mayor contenido de PTFE, que la capa electroquímicamente activa. Una capa de este tipo con alto contenido de PTFE del 10 al 50 % puede actuar de capa de difusión del gas. Como capa de difusión del gas también puede aplicarse una capa de PTFE. Una capa con alto contenido de PTFE puede aplicarse directamente sobre el elemento de soporte, por ejemplo, como la capa inferior. Para la fabricación del electrodo de difusión de gas pueden aplicarse otras capas con diferente composición. En los electrodos de difusión de gas multicapa, las propiedades físicas y/o químicas deseadas pueden ajustarse específicamente. A éstas pertenecen, entre otras, la hidrofobia o hidrofilia de la capa, la conductividad eléctrica, las permeabilidad al gas. Así, por ejemplo, puede construirse un gradiente de una propiedad aumentando o disminuyendo el grado de la propiedad de capa a capa.

El espesor de las capas individuales del electrodo de difusión de gas puede ajustarse mediante la cantidad de mezcla en polvo que se aplica sobre el elemento de soporte, así como por medio de la fuerza de compresión en la compresión. La cantidad de mezcla en polvo aplicada puede ajustarse, por ejemplo, mediante el espesor de la plantilla que se dispone sobre el elemento de soporte para dispersar la mezcla en polvo sobre el elemento de soporte. A diferencia de los procedimientos conocidos por el estado de la técnica, por ejemplo, el documento DE 101 48 599 A, el procedimiento según la invención tiene la ventaja de que el espesor del recubrimiento electroquímicamente activo sobre el elemento de soporte puede ajustarse independientemente de los parámetros de los rodillos como diámetro de los rodillos, distancia entre rodillos, presión de cierre y velocidad periférica.

Para mantener lo más baja posible la fuerza de compresión en la compresión de la mezcla en polvo con el elemento de soporte en el intervalo de 0,01 a 7 kN/cm, a la mezcla en polvo puede añadirse plata en forma de un polvo o en forma de copos, escamas o similares. Para esto se usa de forma especialmente ventajosa plata en forma de polvo con un diámetro de partícula inferior a 50  $\mu\text{m}$ . El contenido de copos de plata en la mezcla en polvo asciende preferiblemente a como máximo el 15 % en peso. Además, también pueden añadirse mezclas de distintos polvos de plata, por lo que puede aumentarse la actividad electroquímica. Esto se observa en un menor voltaje de la electrolisis. Se usa de forma especialmente ventajosa un tipo de polvo de plata que no influye negativamente ni la propiedad de la mezcla en polvo, por ejemplo, con respecto a la fluidez ni las propiedades mecánicas de los

electrodos, pero que mejora las propiedades electroquímicas de los electrodos, por ejemplo, la conductividad o la actividad electroquímica.

5 Los electrodos de difusión de gas fabricados según el procedimiento según la invención son especialmente adecuados para la electrolisis de una solución de cloruro sódico, usándose el electrodo de difusión de gas como cátodo. Un procedimiento de este tipo para la electrolisis de una solución de cloruro sódico usando un electrodo de difusión de gas como cátodo se conoce, por ejemplo, por el documento DE 44 44 114 A.

### Ejemplo

10 3,5 kg una mezcla en polvo constituida por el 7 % en peso de polvo de PTFE, el 88 % en peso de óxido de plata I y el 5 % en peso de polvo de plata del tipo 331 de la empresa Ferro se mezclaron en una mezcladora de la empresa Eichrich, tipo R02, equipada con un ciclón en estrella como elemento de mezcla, a un número de revoluciones de 6000 rpm, de forma que la temperatura de la mezcla en polvo no superara 55 °C. Esto se consiguió interrumpiendo el proceso de mezcla y enfriando la mezcla en polvo. En total, la mezcla se realizó tres veces. Después de la mezcla, la mezcla en polvo se compactó mediante una prensa de rodillos con una fuerza de 0,6 kN/cm. Las darts obtenidas se mezclaron de nuevo en tres procesos de mezclado con ayuda de una mezcladora de la empresa Eichrich, no superándose la temperatura de mezcla de 55 °C. Después de la mezcla, la mezcla en polvo se tamizó con un tamiz con una abertura de malla de 1,0 mm. La mezcla en polvo tamizada se aplicó a continuación sobre un elemento de soporte eléctricamente conductor. El elemento de soporte era una red de níquel con un espesor de alambre de 0,14 mm y una abertura de malla de 0,5 mm. La aplicación se realizó con ayuda de una plantilla de 2 mm de espesor, aplicándose el polvo con un tamiz con una abertura de malla de 1,0 mm. El polvo en exceso que sobresalió por el espesor de la plantilla se eliminó mediante un rascador. Después de quitarse la plantilla, el soporte con la mezcla en polvo aplicada se comprimió mediante una prensa de rodillos con una fuerza de compresión de 0,5 kN/cm. De la prensa de rodillos se extrajo el electrodo de difusión de gas.

25 El electrodo de difusión de gas así fabricado se usó en la electrolisis de una solución de cloruro sódico. El voltaje de la celda ascendió a 2,10 V a una densidad de corriente de 4 kA/m<sup>2</sup>, una temperatura del electrolito de 90 °C y una concentración de cloruro sódico del 32 % en peso.

**REIVINDICACIONES**

1.- Procedimiento para la fabricación de un electrodo de difusión de gas que comprende las siguientes etapas:

(a) fabricar una mezcla en polvo que contiene por lo menos un catalizador y un aglutinante,

(b) aplicar la mezcla en polvo sobre un elemento de soporte eléctricamente conductor,

5 (c) comprimir la mezcla en polvo con el elemento de soporte eléctricamente conductor,

caracterizado porque la compresión según la etapa (c) se realiza mediante laminado y con una fuerza de 0,01 a 7 kN/cm y porque el catalizador contiene por lo menos óxido de plata I.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la aplicación de la mezcla en polvo según la etapa (b) se realiza por dispersión.

10 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-2, caracterizado porque la preparación de la mezcla en polvo según la etapa (a) se realiza mediante mezcla del catalizador y del aglutinante, así como dado el caso otros componentes, en una herramienta de mezcla, girándose los elementos de mezcla de la herramienta de mezcla con una velocidad de 4000 a 8000 rpm o de 10 a 30 m/s.

15 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la mezcla se realiza a una temperatura de 35 a 80 °C.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque el aglutinante contiene por lo menos politetrafluoroetileno.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque la mezcla en polvo contiene adicionalmente plata, preferiblemente en forma de polvo con un diámetro de partícula de menos de 50 µm.

20 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque el elemento de soporte eléctricamente conductor es una red, material no tejido, espuma, tejido, trenza o metal desplegado, preferiblemente de níquel, plata o níquel plateado.