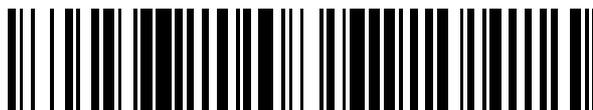


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 678**

51 Int. Cl.:

**B01J 21/12** (2006.01)

**H01M 4/90** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2007 E 13184560 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.06.2016 EP 2684602**

54 Título: **Aglomeraciones porosas de polvo de plata promovidas por óxido de zirconio para usar como un catalizador en electrodos de difusión de gas, y usos de estos**

30 Prioridad:

**22.09.2006 US 846346 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**26.10.2016**

73 Titular/es:

**BAR ILAN UNIVERSITY (100.0%)  
P.O.Box 1530  
52115 Ramat Gan, IL**

72 Inventor/es:

**KHASIN, ERNST y  
ZABAN, ARIE**

74 Agente/Representante:

**LAZCANO GAINZA, Jesús**

**ES 2 587 678 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

Aglomeraciones porosas de polvo de plata promovidas por óxido de zirconio para usar como un catalizador en electrodos de difusión de gas, y usos de estos

Campo y antecedentes de la invención

- 5 La presente invención se relaciona con catalizadores en base a plata que contienen aglomeraciones porosas de plata en polvo promovidos por óxido de zirconio y a un método para fabricar los catalizadores en base a plata, a mezclas de catalizadores que incluyen tales catalizadores en base a plata y a un polímero repelente al agua y a un método para fabricar mezclas de catalizadores, y particularmente, a un electrodo de difusión de gas que contiene tales catalizadores y mezclas, y a un método para fabricar tales electrodos.
- 10 La presente invención además se relaciona con la aplicación de los catalizadores en base a plata inventivos en varias celdas electroquímicas de electrolito alcalino, tales como celdas de combustible alcalino, celdas de combustible alcalino de ánodo de hidruro metálico, baterías recargables de metal-aire, baterías no recargables de metal-aire, sensores de oxígeno, y celdas de electrólisis, tales como pero sin limitarse a celdas cloro-alcalinas.
- 15 La presente invención además se relaciona con la aplicación de mezclas de catalizadores inventivos y con los electrodos de difusión de gas inventivos en tales celdas electroquímicas de electrolito alcalino.
- Hay muchos usos para los catalizadores de plata, incluyendo la industria química (p.ej., en la reacción de oxidación de etileno), baterías (ambas primaria y recargable) y celdas de combustible con electrolito alcalino, sensores de oxígeno, y celdas de electrólisis. El polvo de metal de plata de tamaño sub-micrométrico y nano y los catalizadores de aleaciones basadas en plata voluminosa se pueden producir por diferentes métodos, incluyendo el método de Raney para fabricar un catalizador "esqueleto" de aleaciones de Ag-Ca, Ag-Mg, Ag-Al y otras, por precipitación química, por lixiviación de Al de aleaciones de Al-Ag en tiras tratadas con calentamiento (véase, a modo de ejemplo, la Patente de Estados Unidos No. 5,476,535, que se incorpora por referencia para todos los propósitos como si se expusiera en el presente documento), y otras.
- 20
- Los métodos anteriores resultan en un aglomerado de plata en polvo o aglomeración de partículas en el intervalo de tamaño desde decenas de micras hasta unos pocos milímetros, que consisten en partículas primarias que tienen un tamaño medio desde sub-micrométricas hasta unos pocos cientos de micras.
- 25
- Mientras que todos los métodos descritos anteriormente pueden producir catalizadores de plata en polvo que tienen partículas primarias con tamaños sub-micrométricos o nano, se ha encontrado que estas técnicas tienen un inconveniente si el producto final se usa como un catalizador para aire u oxígeno en baterías y celdas de combustible con electrolito alcalino. Este inconveniente se relaciona con el fenómeno de la solución del catalizador de plata en electrolito alcalino.
- 30
- La plata, de por sí, tiene una velocidad de solución muy baja en soluciones alcalinas. Por otra parte, los óxidos de plata tienen una velocidad de solución mucho más alta. En una oxidación anódica de plata en solución alcalina, la primera fase de transición a un potencial de +0.24V (aquí y a lo largo de esta aplicación los potenciales son vs. un electrodo de referencia Hg/HgO) corresponde a  $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$ . La siguiente fase de transición corresponde a  $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{AgO}$  a un potencial de unos +0.5V.
- 35
- Estos valores de potenciales se determinaron en varios estudios clásicos para lámina lisa de plata (véase M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in soluciones acuosas, (1966), p. 393). Para polvo fino de plata y para cualquier tipo de catalizador de plata de dimensiones nano, la formación de óxidos de plata comienza a potenciales catódicos mucho mayores. Y. Golin, y otros (Electrochimia, Vol. 18, p.1223) describen que el  $\text{Ag}_2\text{O}$  aparece sobre la superficie del catalizador de plata ultra-fino a un potencial de unos +0.1 V. Este intervalo de potenciales corresponde a un voltaje de circuito abierto (OCV) de electrodos de oxígeno/aire en electrolito alcalino. Si un cátodo catalizado por plata funciona como un electrodo bi-funcional, los potenciales en la operación en el modo carga podría alcanzar +0.4-0.5V y aún mayores, hasta que ocurra el proceso de evolución de oxígeno. Esto significa que sustancialmente todos los problemas de la solución del catalizador de plata resultan de la formación de diferentes tipos de óxidos de plata al OCV y de la polarización anódica, y de la subsiguiente descomposición y precipitación.
- 40
- 45
- Mientras que ha habido alguna discusión en la literatura técnica sobre la naturaleza de la solución del óxido de plata, generalmente se concuerda en que la plata está presente en el electrolito alcalino en forma de aniones, como el  $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$  o  $\text{AgO}^-$  (H. Fleischer, (ed.), Zinc-Silver Oxide Batteries, J.Wiley (1971)), y tiene una tendencia, durante la descomposición, a formar lentamente un depósito negro finamente dividido de plata metálica. La velocidad de la descomposición aumenta con un incremento de la concentración del óxido de plata disuelto, la temperatura y la presencia de varios tipos de impurezas.
- 50

La plata negra precipitada tiene una tremenda capacidad de difusión, que resulta en un incremento de la aspereza de la estructura porosa ultra-fina primaria, en una menor área superficial del catalizador, y correspondientemente, en un menor rendimiento del electrodo.

5 Mientras que la solución de la plata puede ser inhibida o disminuida deliberadamente, la polarización mantenida continuamente de las fuentes de energía electroquímica que tienen cátodos de aire u oxígeno catalizados por aleaciones de plata voluminosa, es altamente desventajosa, y en muchos casos, prácticamente imposible de implementar.

Hay, por lo tanto, una necesidad reconocida de, y sería altamente ventajoso tenerlo, un material de plata, modificado químicamente, que sea inherentemente estable y resistente a la solución.

10 Resumen de la invención

De acuerdo con las enseñanzas de la presente solicitud, se proporciona un catalizador que incluye: una pluralidad de aglomeraciones porosas de partículas de plata, cada aglomeración de las aglomeraciones incluye: (a) una pluralidad de partículas primarias de plata, y (b) partículas cristalinas de óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ), en donde al menos una porción de las partículas cristalinas de  $ZrO_2$  se localiza en los poros formados por una superficie de la pluralidad de partículas primarias.

15 De acuerdo con características adicionales en las realizaciones preferidas descritas, las partículas cristalinas de  $ZrO_2$  tienen un tamaño medio de partícula de menos que aproximadamente 50 nanómetros.

De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, las partículas cristalinas de  $ZrO_2$  tienen un tamaño medio de partícula de menos que aproximadamente 20 nanómetros.

20 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, las partículas cristalinas de  $ZrO_2$  tienen un tamaño medio de partícula de menos que aproximadamente 10 nanómetros.

De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, las partículas cristalinas de  $ZrO_2$  tienen un tamaño medio de partícula de menos que aproximadamente 6 nanómetros.

25 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, las partículas cristalinas de  $ZrO_2$  tienen un tamaño medio de partícula de aproximadamente 2 a 5 nanómetros.

De acuerdo con todavía otras características adicionales en las realizaciones preferidas descritas, las aglomeraciones de partículas de plata tienen un tamaño medio en el intervalo de 1 a 50 micras.

De acuerdo con todavía otras características adicionales en las realizaciones preferidas descritas, las aglomeraciones de partículas de plata tienen un tamaño medio en el intervalo de 3 a 25 micras.

30 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, las partículas primarias de plata tienen un tamaño medio de partícula de hasta 100 nanómetros.

De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, las partículas primarias de plata tienen un tamaño medio de partícula de hasta 60 nanómetros.

35 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, las partículas primarias de plata tienen un tamaño medio de partícula de 20 a 100 nanómetros.

De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, las partículas primarias de plata tienen un tamaño medio de partícula de 40 a 60 nanómetros.

De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, los poros en las aglomeraciones porosas tienen un diámetro medio característico de 15 a 250 nanómetros.

40 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, los poros en las aglomeraciones porosas tienen un diámetro medio característico de 50 a 80 nanómetros.

De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, el área de superficie específica B.E.T. del catalizador está en un intervalo de 3 a 16 metros cuadrados por gramo.

45 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, el área de superficie específica B.E.T. del catalizador está en un intervalo de 6 a 10 metros cuadrados por gramo.

- De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la concentración de las partículas cristalinas de óxido de zirconio en el catalizador está entre 1% y 6%, en peso.
- De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la concentración de las partículas cristalinas de óxido de zirconio en el catalizador está en el intervalo de 2% a 4%, en peso.
- 5 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la porosidad B.E.T. media del aglomerado del catalizador está en el intervalo de 30% a 50%.
- De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la porosidad B.E.T. media del aglomerado está en el intervalo de 35% a 45%.
- 10 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la densidad aparente del catalizador como se describe en la presente descripción está en el intervalo de 1 a 3 g/cc.
- De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la densidad aparente del catalizador como se describe en la presente descripción está en el intervalo de 1.5 a 2.5 g/cc.
- De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la concentración de plata y de las partículas cristalinas de óxido de zirconio en el catalizador excede 99% en peso.
- 15 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la concentración de plata y de las partículas cristalinas de óxido de zirconio en el catalizador excede 99.6% en peso.
- De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la concentración de plata y de las partículas cristalinas de óxido de zirconio en el catalizador está en el intervalo de 99.6% a 99.95%, en peso.
- 20 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una mezcla de catalizador activo, la mezcla incluye el catalizador sustancialmente como se describe en la presente y un polímero repelente al agua.
- De acuerdo con otras características en las realizaciones preferidas descritas, el polímero repelente al agua está presente en una concentración en un intervalo de 5% a 20%, en peso.
- De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, el polímero repelente al agua está presente en una concentración en un intervalo de 12% a 18%, en peso.
- 25 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, el polímero repelente al agua se selecciona del grupo de polímeros repelentes al agua que consiste en parafinas y polímeros hidrófobos.
- De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, los polímeros hidrófobos incluyen polímeros fluorados.
- 30 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, los polímeros fluorados incluyen politetrafluoretileno, etileno-propileno fluorado, una resina polimérica de perfluoroalcóxido, clorotrifluoretileno, y un fluoruro de polivinilideno.
- De acuerdo con otro aspecto de la presente solicitud se proporciona un electrodo de aire que incluye: (a) una mezcla activa de catalizador de plata, que incluye: un catalizador que tiene una pluralidad de aglomeraciones porosas de partículas de plata, cada aglomeración de las aglomeraciones incluye: (i) una pluralidad de partículas primarias de plata, y (ii) partículas cristalinas de óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ), en donde al menos una porción de las partículas cristalinas de  $ZrO_2$  se localiza en los poros formados por una superficie de la pluralidad de partículas primarias; (b) un colector de corriente eléctricamente conductor que tiene una resistencia eléctrica específica por debajo  $1 \times 10^{-5}$  óhmios, y (c) una película hidrófoba porosa, en donde la mezcla activa y el colector de corriente se localizan juntos en una cara amplia única de la película hidrófoba porosa, la mezcla activa y el colector de corriente se unen a la película hidrófoba.
- 35 De acuerdo con otras características en las realizaciones preferidas descritas, el colector de corriente se selecciona del grupo que consiste de tamiz de metal, malla de alambre de metal, esterilla de fibra de metal no tejida, chapa perforada de metal, y lámina de metal estirado (expandido).
- 40 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, el colector de corriente incluye un material seleccionado del grupo que consiste de níquel, aleaciones de níquel, acero, aceros inoxidables, plata, níquel recubierto con plata, aleaciones de níquel recubierto con plata, acero recubierto con plata, acero inoxidable recubierto con plata.
- 45

De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, el colector de corriente se recubre con plata.

5 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la película hidrófoba porosa se selecciona del grupo de películas hidrófobas porosas que consiste en politetrafluoretileno, etileno propileno fluorado, resina polimérica perfluoroalcóxida, clorotrifluoroetilenos, y fluoruros de polivinilideno.

De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, el electrodo de aire consiste prácticamente de: (a) la mezcla activa de catalizador de plata; (b) el colector de corriente, y (c) la película hidrófoba porosa.

10 De acuerdo con aún otro aspecto de la presente solicitud se proporciona un electrodo de aire que incluye: (a) un catalizador que tiene una pluralidad de aglomeraciones porosas de partículas de plata, cada aglomeración de las aglomeraciones incluye: (i) una pluralidad de partículas primarias de plata, y (ii) partículas cristalinas de óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ), en donde al menos una porción de las partículas cristalinas de  $ZrO_2$  se localiza en los poros formados por una superficie de la pluralidad de partículas primarias; (b) un colector de corriente, y (c) una película hidrófoba porosa, en donde el catalizador y el colector de corriente se localizan juntos en una cara amplia única de la película hidrófoba porosa, la mezcla activa y el colector de corriente se unen a la película hidrófoba.

15 De acuerdo con aún otro aspecto de la presente solicitud se proporciona un electrodo de aire que incluye: (a) una mezcla activa de catalizador de plata, que incluye: un catalizador que tiene una pluralidad de aglomeraciones porosas de partículas de plata, cada aglomeración de las aglomeraciones incluyen: (i) una pluralidad de partículas primarias de plata, y (ii) partículas cristalinas de óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ), en donde al menos una porción de las partículas cristalinas de  $ZrO_2$  se localiza en los poros formados por una superficie de la pluralidad de partículas primarias, y (b) una película hidrófoba porosa, en donde la mezcla activa de catalizador de plata se localizan en una cara ancha única de la película hidrófoba porosa, la mezcla activa se une a la película hidrófoba.

20 De acuerdo con aún otro aspecto de la presente solicitud se proporciona un electrodo de aire que incluye: (a) un catalizador que tiene una pluralidad de aglomeraciones porosas de partículas de plata, cada aglomeración de las aglomeraciones que incluye: (i) una pluralidad de partículas primarias de plata, y (ii) partículas cristalinas de óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ), en donde al menos una porción de las partículas cristalinas de  $ZrO_2$  se localiza en los poros formados por una superficie de la pluralidad de partículas primarias, y (b) una película hidrófoba porosa, en donde el catalizador se dispone en, y se une a, una cara ancha única de la película hidrófoba porosa.

25 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, el colector de corriente es eléctricamente conductor y se selecciona del grupo que consiste de tamiz de metal, malla de alambre de metal, esterilla de fibra de metal no tejida, chapa perforada, y lámina de metal estirado (expandido).

30 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, el colector de corriente incluye un metal seleccionado del grupo que consiste de níquel, aleaciones de níquel, acero, aceros inoxidable, plata, níquel recubierto con plata, aleaciones de níquel recubierto con plata, acero recubierto con plata, y acero inoxidable recubierto con plata.

35 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, el colector de corriente se recubre con plata.

40 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la película hidrófoba porosa se selecciona de pero sin limitarse a politetrafluoretileno, etileno propileno fluorado, resina polimérica perfluoroalcóxida, clorotrifluoroetilenos, y fluoruros de polivinilideno.

De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, el electrodo incluye un polvo de carbono.

De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, el electrodo incluye una mezcla que incluye la mezcla activa y polvo de carbono.

45 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, el electrodo de aire que incluye una mezcla que incluye el catalizador como se describe en la presente descripción y carbono.

De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la película hidrófoba porosa incluye un polvo de polímero que tiene un tamaño medio de menos que 5 micras.

50 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la película hidrófoba porosa incluye un polvo politetrafluoretileno que tiene un tamaño medio de menos que aproximadamente 5 micras.

De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, el polvo de politetrafluoretileno tiene un tamaño medio de menos que aproximadamente 3 micras.

De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la carga de la mezcla del catalizador activo está en el intervalo de 5 a 100 mg/cm<sup>2</sup>.

- 5 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la carga es menor que 80 mg/cm<sup>2</sup>.

De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la carga es menor que 60 mg/cm<sup>2</sup>.

- 10 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la carga es menor que 40 mg/cm<sup>2</sup>.

De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, el electrodo se produce por un método que incluye compactación y sinterización.

De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, el grosor de la capa hidrófoba está en el intervalo de 25 a 300 micras.

- 15 De acuerdo con aún otro aspecto de la presente invención se proporciona una celda electroquímica que incluye: (a) un ánodo; (b) un electrodo de aire como se describió anteriormente, el electrodo de aire se adapta para funcionar como un cátodo, y (c) un electrolito.

De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, el electrolito es un electrolito alcalino, y la celda es una celda electroquímica de electrolito alcalino.

- 20 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la celda electroquímica se selecciona del grupo que consiste de celdas de combustible alcalino, celdas de combustible alcalino de ánodo de hidruro metálico, baterías recargables de metal-aire, baterías no recargables de metal-aire, sensores de oxígeno, y celdas de electrólisis.

- 25 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, las celdas de electrólisis incluyen celdas cloro-alcalinas.

De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la celda de combustible alcalino se adapta para consumir un combustible anódico seleccionado del grupo de combustibles anódicos que consiste en hidrógeno, etanol, metanol, soluciones acuosas de etanol, y soluciones acuosas de metanol.

- 30 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, las celdas de combustible alcalino se adaptan para usar como el combustible para el cátodo un combustible seleccionado del grupo que consiste de aire, aire filtrado para eliminar dióxido de carbono, y oxígeno.

De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la celda electroquímica es una batería recargable de metal-aire, y el ánodo se selecciona del grupo que consiste de zinc, magnesio, litio, aluminio, aleaciones de estos metales, y mezclas de estos.

- 35 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la celda electroquímica es una batería no recargable de metal-aire, y el ánodo se selecciona del grupo que consiste de zinc, magnesio, litio, aluminio, aleaciones de estos metales, y mezclas de estos.

De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la celda es una celda cloro-alcalina despolarizada de aire u oxígeno.

- 40 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la celda electroquímica de electrolito alcalino incluye (a) un ánodo; (b) un cátodo, y (c) un electrolito alcalino, en donde el cátodo incluye el catalizador como se describió anteriormente.

- 45 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la celda electroquímica de electrolito alcalino incluye: (a) un ánodo; (b) un cátodo, y (c) un electrolito alcalino, en donde el cátodo incluye la mezcla activa de catalizador como se describió aquí anteriormente.

De acuerdo con aún otro aspecto de la presente solicitud se provee un método para producir catalizador de plata de dimensiones nano promovido por óxido de zirconio, el método incluye: (a) provee plata en polvo que contiene una aglomeración porosa de partículas de plata, teniendo las partículas un tamaño medio de partículas primarias de

- 5 hasta 150 nanómetros; (b) impregnando la aglomeración de partículas de plata mediante el contacto con una solución acuosa que contiene un compuesto de zirconio (IV) seleccionado del grupo que consiste de dinitrato de óxido de zirconio (IV) hidratado y dicloruro de óxido de zirconio (IV) hidratado, para así formar una suspensión; (c) poniendo en contacto la suspensión con una solución alcalina para producir hidróxido de zirconio, que precipita en los poros de la aglomeración porosa; (d) lavando y secando los aglomerados con el hidróxido de zirconio precipitado en los poros para producir un material residual secado, y (e) calentando el material residual secado, preferiblemente a 250 - 300°C por 30 - 60 minutos para provocar la deshidratación, y subsiguientemente, calentando a 400 - 550°C por 10 - 30 minutos para producir cristales de óxido de zirconio, para de ese modo formar el catalizador de plata de dimensiones nano promocionado por el óxido de zirconio.
- 10 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, el tamaño medio de partícula primaria de las partículas de plata es hasta 100 nanómetros.
- De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, el lavado se lleva a cabo con el fin de llevar la solución a un pH en un intervalo de 6 a 8.
- 15 De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, la solución alcalina incluye un hidróxido metálico seleccionado del grupo que consiste de hidróxido de potasio e hidróxido de sodio.
- De acuerdo todavía con otras características en las realizaciones preferidas descritas, el electrodo de aire, para usar en las celdas electroquímicas alcalinas, incluye: (a) la mezcla activa del catalizador de plata sustancialmente como se describe en la presente descripción en donde el catalizador de plata está presente a aproximadamente 84% en peso, y el politetrafluoretileno está presente a aproximadamente 16%, el tamaño de la aglomeración porosa de las partículas de plata promovido por óxido de zirconio (IV) está en el intervalo de 3 a 25 micras. Las partículas cristalizadas de ZrO<sub>2</sub> (IV) se localizan en los poros del aglomerado de plata en la superficie de las partículas primarias y su tamaño es menor que 20 nanómetros y con la máxima preferencia es aproximadamente 3 - 5 nanómetros; la porosidad media del aglomerado está en el intervalo de 35% a 45%; la distribución media del tamaño de poro está preferentemente entre 50 nanómetros y 80 nanómetros; el área de superficie específica B.E.T. de la aglomeración porosa está preferentemente entre 6 y 10 metros cuadrados por gramo; la densidad aparente en unidades de gramos por centímetro cúbico está en el intervalo de preferentemente entre 1.5 y 2.5 g/cc; la pureza de la plata en el catalizador está preferentemente en el intervalo de 99.6% a 99.95%; el contenido de óxido de zirconio en la aglomeración porosa catalizadora está preferentemente entre 2% a 4%; y la pureza mínima del catalizador promovido, es decir, óxido de zirconio y plata junto, es al menos 99.7% en peso; (b) un colector de corriente metálico en formato de lámina expandida perforada, malla, o tamiz en donde tal metal es níquel, acero inoxidable, o esos metales recubiertos con plata, y (c) una película de politetrafluoretileno porosa.
- 20
- 25
- 30

#### Breve descripción de los dibujos

- La invención es descrita en la presente, solo en forma de ejemplo, con referencia a los dibujos acompañantes. Con la referencia específica ahora a los dibujos en detalle, se acentúa que los particulares mostrados son en forma de ejemplo y solamente con el propósito de una discusión ilustrativa de las realizaciones preferidas de la presente invención, y se presentan en la causa para proveer lo que se cree sea la descripción más útil y fácilmente entendible de los principios y aspectos conceptuales de la invención. Con respecto a esto, no se intenta mostrar detalles estructurales de la invención en un detalle mayor que el necesario para el entendimiento fundamental de la invención, la descripción dada en los dibujos hace aparente para los expertos en la técnica de cómo las diversas formas de la invención se pueden expresar en la práctica. A lo largo de los dibujos, los caracteres tipo referencia se usan para designar los elementos tipos.
- 35
- 40

En los dibujos:

- La FIG. 1 es una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución (HRSEM) de aglomeración porosa de partículas de plata;
- 45 La FIG. 2 es un dibujo esquemático de una realización de la estructura del cátodo de aire inventivo;
- La FIG. 3A es una ilustración esquemática de una aglomeración porosa de partículas de plata;
- La FIG. 3B es una ilustración esquemática de la aglomeración porosa de partículas de plata de la FIG. 3A, donde una gran pluralidad de cristales nanométricos de óxido de zirconio se depositan sobre la superficie hecha de partículas primarias de plata, y dentro de los poros formados por las superficies de partículas primarias de plata, y
- 50 La FIG. 4 es una vista seccional transversal esquemática de una celda electroquímica en conformidad con la presente invención, en la que se dispone un cátodo de aire inventivo.

Descripción de las realizaciones preferidas

Un aspecto de la presente solicitud se relaciona con catalizadores en base a plata que contienen aglomeraciones porosas de polvo de plata promovido por óxido de zirconio y un método para fabricar los catalizadores en base a plata.

5 Los principios y operación de los catalizadores inventivos, mezcla de catalizadores, electrodos, y método de producción de estos pueden entenderse mejor con referencia a los dibujos y la descripción que se acompaña.

10 Antes de explicar al menos una de las realizaciones de la invención en detalle, debe entenderse que la invención no es limitativa en su aplicación a los detalles de construcción y a los arreglos establecidos en la siguiente descripción o ilustrados en los dibujos. La invención es capaz de incluir otras realizaciones o de realizarse o llevarse a la práctica de varias formas. Además, se debe entender que la fraseología y terminología empleadas en la presente es con el propósito de descripción y no se debe considerar limitante.

Como se usa en la presente en la especificación y en la sección de reivindicaciones, los términos "cátodo de aire" y cátodo de oxígeno" se usan intercambiamente para referirse a un electrodo de difusión de gas usado en el sitio de reacción del oxígeno en una celda electroquímica.

15 En referencia ahora a los dibujos, la Figura 1 es una imagen de Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución (HRSEM) de aglomeración porosa de partículas de plata, y

La Figura 2 es un dibujo esquemático de una realización de la estructura del cátodo de aire inventivo, en donde una mezcla activa de catalizador C se distribuye en rededor y en contacto directo con al menos un colector de corriente B. La mezcla activa de catalizador C y el colector de corriente B se localizan juntos en una cara amplia de una capa hidrófoba A.

20 En una realización de esta invención tales electrodos pueden fabricarse con un soporte de carbono en polvo del catalizador inventivo o para la mezcla de catalizador inventivo.

En una realización preferida de esta invención puede fabricarse el cátodo aire/oxígeno en electrolito alcalino sin un soporte de carbono en polvo para el catalizador inventivo o para la mezcla de catalizador inventivo.

25 En realidad, la composición y estructura del catalizador inventivo permite la producción de cátodos de aire sin carbono. Estos electrodos inventivos en sus varias realizaciones pueden usarse en in varias aplicaciones, que incluyen, pero sin limitarse a celda electroquímica de electrolito alcalinos tales como pero sin limitarse a celdas de combustible alcalino, celdas de combustible alcalino de ánodo de hidruro metálico, baterías recargables de metal-aire, baterías no recargables de metal-aire, sensores de oxígeno, y celdas de electrólisis, tales como pero sin limitarse a celdas cloro-alcalinas.

30 Tales electrodos fabricados con el catalizador de plata y la mezcla de catalizador de plata inventivos tienen ventajas sobre el estado del arte de los electrodos catalizados por plata que incluyen un mayor tiempo de vida, una estructura más robusta y una estabilidad mucho mayor de la estructura porosa y el mantenimiento del área superficial al voltaje de corriente abierta (OCV) así como una capacidad muy mejorada para operar en un modo bi-funcional en electrolitos alcalinos. Por modo bi-funcional queremos significar la capacidad para realizar los modos ambos oxidativo y reductivo. En la terminología de las baterías, la capacidad del modo bi-funcional se manifiesta en ambas  
35 carga y recarga de la batería.

40 En las aplicaciones del cátodo inventivo referidas en la presente, las celdas de combustible alcalino son de un tipo que incluye aquellas que usan combustibles anódicos de un grupo que incluye, pero no se limita al hidrógeno, etanol, metanol, soluciones acuosas de etanol, y soluciones acuosas de metanol. La fuente de hidrógeno puede ser directamente del gas hidrógeno o hidrógeno reformado del metanol, u otras de tales fuentes pero no limitadas al etanol.

45 Estas celdas de combustible alcalino pueden ser o bien de un tipo que usa filtros para separar por filtración el dióxido de carbono del aire usado como combustible catódico o de un tipo que no usa filtros para separar por filtración el dióxido de carbono del aire usado como combustible catódico. En otras palabras, el cátodo de aire inventivo puede trabajar directamente con aire que contiene dióxido de carbono.

Los ánodos metálicos para el uso, en conjunto con el cátodo inventivo, en baterías metal-aire recargables y baterías metal-aire no recargables, pueden contener zinc, magnesio, litio, aluminio, aleaciones de estos metales, y mezclas de estos.

50 Los electrodos fabricados con el catalizador de plata inventivo tienen ventajas sobre el estado del arte de los electrodos catalizados con plata que incluyen un mayor tiempo de vida, una estructura más robusta y una estructura porosa mucho más estable que permite mantener el área superficial por debajo de ambos el voltaje de circuito abierto y las condiciones de circuito cerrado, así como una capacidad muy mejorada para operar en un modo bi-funcional en electrolitos alcalinos.

El electrolito alcalino escogido para las aplicaciones de la celda electroquímica de esta invención incluyen un hidróxido metálico que se escoge de grupo que incluye, pero no se limita a, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, hidróxido de litio, hidróxido de níquel, y mezclas de estos. La concentración del electrolito puede estar en el intervalo de sub-molar a saturación.

5 En una realización de esta solicitud la celda de electrólisis es una celda cloro-alcalina que usa cátodos de oxígeno despolarizados.

La energía limpia y sostenible es de preocupación global. Los cátodos de aire están hoy día en el mismo corazón de las más avanzadas fuentes de energía, específicamente las baterías metal-aire de alta energía y las celdas de combustible alcalino. Estas fuentes de energía se usan como energía de retransmisión, usos portátiles y de emergencia, vehículos eléctricos, dispositivos biomédicos como los medios auditivos e implantes cocleares, dispositivos de telecomunicación para uso militar y civil, dispositivos electrónicos portátiles y en el programa espacial, para solo nombrar algunas de sus aplicaciones. Las celdas de combustible alcalino son uno de los tipos más desarrollados de celdas de combustible. Han sido usadas desde mediados de los años 1960 por la NASA en los programas Apolo y lanzadera espacial y en misiones rusas. La función de los cátodos de aire en estas fuentes de energía es la de convertir el oxígeno en electricidad como la porción catódica de reacción electroquímica acoplada. Pero a pesar de su papel crítico siguen siendo uno de los componentes más costosos, aproximadamente la cuarta parte del coste de la celda en algunos casos, debido al uso de platino u otro catalizador de metal precioso, y además a un mayor factor limitante en el desempeño de la celda. Así, es importante mejorar la calidad de los cátodos de aire y bajar su coste.

20 Los cátodos de aire de la presente invención pueden permitir que las celdas electroquímicas, tales como baterías y celdas de combustible, duren más y recorten sus costos. Los cátodos de aire comerciales se fabrican con carbono en polvo que actúa como soporte para el catalizador. Pero dado que el carbono se puede deteriorar durante su uso normal la vida de la celda normalmente se acorta. El catalizador de plata inventivo permite la producción de cátodos de aire sin carbono para que de ese modo hacen el cátodo mucho más robusto para una vida extendida, una manufactura más fácil, y una mejor durabilidad. El catalizador inventivo además provee una energía mucho mayor que los catalizadores de metales no preciosos como aquellos basados en manganeso, cobalto, níquel, o combinaciones de estos, pero a un coste mucho más bajo que el platino. El electrodo de catalizador en base a plata sin carbono puede usarse como un reemplazo directo de "caída dentro" para cátodos de aire convencionales en celdas de combustible alcalino y baterías de metal-aire para reducir el coste y mejorar el desempeño. Uno de los factores que limita la comercialización de baterías de metal-aire recargables es la presencia de carbono en el cátodo, que tiende a oxidarse y degradarse durante la carga. Así, el cátodo sin carbono además permite el desarrollo de celdas metal-aire que de cualquier otra forma no serían viables.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para producir aglomeraciones porosas de partículas de plata promovidos por  $ZrO_2$  - óxido de zirconio (IV), el método incluye:

35 1. proporcionar un polvo de plata que tiene una estructura de aglomerado poroso y un tamaño de partícula primaria en el intervalo de hasta 100 - 150 nanómetros, y con mayor preferencia, hasta 100 nanómetros;

2. impregnación del aglomerado de plata por una solución acuosa que incluye dinitrato de óxido de zirconio (IV) hidratado -  $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  o dicloruro de óxido de zirconio (IV) hidratado -  $ZrOCl_2 \cdot xH_2O$ ; este tratamiento tiene una duración de al menos 30 minutos;

40 3. tratamiento de esta suspensión con una solución acuosa alcalina, preferentemente bajo agitación intensa, para precipitar el hidróxido de zirconio en los poros del aglomerado;

4. enjuagar la suspensión a aproximadamente pH neutro de entre 6 - 8 para eliminar la solución acuosa alcalina de los poros y después secar para producir un material residual;

45 5. tratamiento térmico de la suspensión seca, preferentemente a 250 - 300°C por 30-60 minutos para deshidratar el hidróxido de zirconio y después a 400 - 550°C por 10 - 30 minutos adicionales para producir cristales de óxido de zirconio;

6. separar el material grueso que tiene un tamaño de partícula por encima de 40 a por encima de 250 micras, típicamente por tamizado.

50 La solución alcalina acuosa es preferentemente hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, o mezclas de estos, a una concentración en peso de entre 5 a 40 %, en peso.

Mecanismo de acción y estructura del producto

La impregnación del aglomerado de plata poroso por una solución acuosa que contiene dinitrato de óxido de zirconio (IV) hidratado o dicloruro de óxido de zirconio (IV) hidratado -  $ZrOCl_2 \cdot xH_2O$ , seguido de un tratamiento con solución

- alcalina, preferiblemente bajo agitación intensa, resulta en la precipitación de hidróxido de zirconio dentro de los poros del aglomerado. Después de lavar la suspensión, secar, y calentar, preferiblemente a 250 - 300°C, se depositan partículas cristalizadas deshidratadas ultra-finas de ZrO<sub>2</sub> dentro de los poros de aglomerados de plata sobre la superficie de partículas primarias. A 400 - 550°C, ocurre la formación final de cristales monoclinicos de ZrO<sub>2</sub>. Estos cristales tienen total estabilidad ante la corrosión en solución fuertemente alcalina dentro de todo el intervalo de los potenciales de trabajo de los electrodos de aire, incluyendo el modo bi-funcional de operación. El tamaño de los cristales de óxido de zirconio de la presente invención es menor de 50 nanómetros, preferiblemente menor que 20 nanómetros y con la máxima preferencia de 3 - 5 nanómetros. Los cristales de óxido de zirconio previenen la difusión superficial intensiva y el incremento de la aspereza de la estructura porosa del aglomerado de plata, lo que no pueden hacer las aleaciones voluminosas de plata.
- El catalizador de esta solicitud incluye una aglomeración porosa de partículas primarias de plata promovido por el óxido de zirconio. Las partículas cristalinas de ZrO<sub>2</sub> se localizan en los poros del aglomerado de plata sobre la superficie de las partículas primarias.
- La FIG. 3A es una ilustración esquemática (no a escala) de una aglomeración porosa 100 de una pluralidad de partículas de plata nanométricas 120, antes de ser expuestas al método de tratamiento de la presente invención. La agregación de partículas de plata 120 es tal que una pluralidad de poros o cavidades porosas, tales como un poro o cavidad porosa 140 se forma de las superficies del colectivo de partículas de plata nanométricas 120.
- La FIG. 3B es una ilustración esquemática (no a escala) de la aglomeración porosa de partículas de plata nanométricas 120 de la FIG. 3A, en donde una gran pluralidad de cristales nanométricos de óxido de zirconio 150 se depositan sobre una superficie 160 de partículas de plata nanométricas 120. Los cristales de óxido de zirconio 150 se depositan dentro de poros o cavidades de poros, tales como el poro o cavidad porosa 140, que están hechas de una pluralidad de superficies 160 de partículas de plata nanométricas 120. La estructura resultante es un óxido de zirconio cubierto, aglomeración porosa de partículas de plata 200.
- Los cristales nanométricos de óxido de zirconio 150 pueden depositarse de una manera tal que produzcan una nanocapa continua o semicontinua 180 sobre la superficie 160 y sobre la superficie de poros o cavidades porosas tal como el poro o cavidad porosa 140.
- El tamaño de las partículas primarias de plata está en el intervalo de 20 a 100 nanómetros, y preferiblemente entre 40 y 60 nanómetros. Esta característica se mide de acuerdo con las imágenes del microscopio electrónico de barrido (Fig. 1) y además por el análisis de tamaño de partículas por difracción láser mediante el analizador de tamaño de partícula Counter® modelo SA3100 (Beckman Coulter, Inc.).
- El tamaño medio de la aglomeración (aglomerado) está en el intervalo de 1 a 50 micras y preferiblemente entre 3 - 25 micras. Esta característica se mide de conformidad con las imágenes del espectroscopio electrónico de barrido (Fig. 1) y además por el análisis de tamaño de partícula por difracción láser mediante el analizador de tamaño de partícula Coulter Counter®. Coulter Counter es una marca registrada de Beckman Coulter, Inc.
- La porosidad media del aglomerado está en el intervalo de 30% a 50%, y preferiblemente entre 35% y 45% como se determina por el método B.E.T. conocido en la técnica.
- La distribución media del tamaño de poro está entre 15 nanómetros y 250 nanómetros y preferiblemente entre 50 nanómetros y 80 nanómetros. En la realización preferida el tamaño medio de poro es de aproximadamente 65 nanómetros.
- El área de superficie específica B.E.T. de la aglomeración porosa está entre 3 y 16 metros cuadrados por gramo, y preferiblemente entre 6 y 10 metros cuadrados por gramo.
- La densidad aparente en unidades de gramos por centímetro cúbico está en el intervalo de 1 a 3 g/cc y preferentemente entre 1.5 y 2.5 g/cc.
- La pureza de la plata en el catalizador está por encima de 99% en peso, y preferentemente en el intervalo de 99.6% a 99.95%.
- En esta invención el contenido de óxido de zirconio en la aglomeración porosa catalizadora puede estar en el intervalo entre 1% a 6% en peso, y preferentemente entre 2% a 4%.
- La pureza mínima del catalizador promocionado, es que la plata y el óxido de zirconio juntos, deben ser al menos del 99.7% en peso.
- A continuación hay un ejemplo de un método para producir un catalizador de dimensiones nano de plata promovido por el óxido de zirconio de acuerdo con la presente solicitud:

- Se tomaron como material precursor 100 g de polvo de plata producidos por el calentamiento de tiras de una aleación de 25Ag-75Al (por ciento en peso) y con un tamaño de partícula primaria de aproximadamente 40 - 50 nanómetros. El área de superficie específica (SSA) de este polvo medido por el método B.E.T. fue de 6.7 m<sup>2</sup>/g. 10 g de dinitrato de óxido de zirconio (IV) hidratado se disolvieron en 200 ml de agua. El polvo de plata se sumergió en esta solución y se remojó por 1 hora. Después, se vertieron 30 ml de NaOH al 25% sobre la suspensión bajo agitación intensa, lo que duró varios minutos hasta que concluyó la reacción (precipitación de escamas blancas). Entonces se enjuagó la mezcla hasta pH neutro aproximadamente 7 para retirar la solución de NaOH, se decantó y llevó a sequedad. El tratamiento con calor se llevó a cabo de acuerdo con el modo siguiente:
- 5 250°C por 60 minutos para la deshidratación, y después
- 10 450°C por 15 minutos para producir cristales de óxido de zirconio.
- El contenido de ZrO<sub>2</sub> final en el catalizador es 3.8% en peso, y el SSA del catalizador es 7.5 m<sup>2</sup>/g. Generalmente, el contenido de óxido de zirconio en el catalizador de la presente invención puede estar en el intervalo entre 1% a 6% en peso, y preferentemente entre 2% a 4%. La pureza mínima del catalizador promovido, que es óxido de zirconio y plata, debe ser al menos 99.7% en peso o mayor.
- 15 Aplicación del catalizador inventivo a electrodos de aire/oxígeno
- a. Fabricación del electrodo
- El electrodo de aire, que consiste en una mezcla activa del catalizador de plata inventivo, un colector de corriente y una película porosa hidrófoba (tal como politetrafluoretileno (PTFE)) enlazado a él, puede producirse por compactación y sinterización.
- 20 El cátodo, descrito aquí anteriormente en relación con la Figura 2, incluye la mezcla activa de catalizador inventivo C, al menos un colector de corriente B, y una capa hidrófoba A. Una cara amplia de la capa hidrófoba A cubre ambos la mezcla activa de catalizador C y el colector de corriente B. Es más aun evidente de la Figura 2 que la mezcla de catalizador C y el colector de corriente B se disponen en un solo lado de la cara amplia de la capa hidrófoba A.
- 25 En la práctica, la mezcla de catalizador incluye las aglomeraciones porosas de partículas de plata inventivos y el material repelente de agua en polvo o en forma fibrosa. Particularmente, los polímeros repelentes de agua incluyen pero sin limitarse a parafina, y polímeros hidrófobos. Tales polímeros hidrófobos incluyen polímeros fluorados. Tales polímeros fluorados incluyen pero sin limitarse a politetrafluoretileno, etileno-propileno fluorado, resina polimérica de perfluoroalcóxido, clorotrifluoretilenos, y fluoruros de polivinilideno.
- 30 En peso, el por ciento de polvo repelente de agua en la mezcla de catalizador debe estar entre 5 - 20%, con mayor preferencia entre 12 - 18%, y en la realización preferida en 16%.
- En la práctica, el cátodo de aire inventivo puede usarse en una variedad de materiales para el colector de corriente conductiva electrónicamente. Estos incluyen, pero sin limitarse a tamiz de metal, malla de alambre de metal, esterilla de fibra de metal no tejida, chapa perforada, y láminas de metal estiradas (expandidas). Estos metales que pueden escogerse para estas formas de colector de corriente incluyen níquel, aleaciones de níquel, acero, varios tipos de acero inoxidable, plata, níquel recubierto con plata, aleaciones de níquel recubiertas de plata, acero recubierto con plata, acero inoxidable recubierto con plata, y otros que son adecuados para el contacto con plata en electrolitos alcalinos.
- 35 El material para la capa hidrófoba incluye, pero no se limita a, polímeros fluorados. Tales polímeros fluorados incluyen pero sin limitarse a politetrafluoretileno, etileno-propileno fluorado, resina polimérica de perfluoroalcóxido, clorotrifluoretilenos, y fluoruros de polivinilideno. La porosidad y el grosor de la capa hidrófoba se seleccionan tales que optimicen el desempeño del cátodo inventivo en su celda electroquímica. Los parámetros a considerar para la optimización incluyen la capacidad de velocidad de destino (corriente de salida), el tiempo de vida en operación, y otros aspectos con los que una persona con experiencia en la técnica se encuentra familiarizado. Por ejemplo, una
- 40 capa hidrófoba delgada de baja porosidad permite corrientes elevadas (esto es, una alta velocidad de difusión del gas oxígeno a través de la capa) pero puede permitir el movimiento de líquido desde el electrolito al lado gaseoso del cátodo secando así fuera de la celda e inundando los poros y de ese modo acortando el tiempo de vida efectivo. En otra versión, las capas hidrófobas delgadas pueden tener baja porosidad, y las capas hidrófobas gruesas pueden tener una alta porosidad. El efecto combinado de grosor y porosidad puede medirse y cuantificarse con el número de
- 45 Gurley. Un número de Gurley es el tiempo en segundos que se toman 100 cc de aire para atravesar una membrana de una pulgada cuadrada cuando se aplica una presión constante de 4.88 pulgadas de agua.
- 50 La mezcla activa para el electrodo de aire se produce por un doble tamizado del catalizador descrito anteriormente a través de un tamiz de 75 micras y mezclándolo manualmente con PTFE en polvo de grado Zonyl MP 1200 producido

por la DuPont®. Este PTFE en polvo tiene un tamaño medio de partícula de 3 micras. La relación (en peso) del catalizador respecto al PTFE el polvo fue de 84:16.

5 La carga de mezcla activa en el electrodo experimental fue de 85 mg/cm<sup>2</sup>. Un tamiz de acero inoxidable tejido de 20 mesh de tamaño, con un diámetro de alambre de 0.19 mm y recubierto por 5-7 micras de plata fue usado como colector de corriente y como elemento soporte del electrodo. Alternativamente, se fabricó un colector de corriente de metal expandido hecho de níquel tal que se puede usar el 3 Ni 5-077 obtenido de Dexmet®. Antes de compactar, el tamiz fue sometido a un acuñado (achatación) a una presión de 250 kg/cm<sup>2</sup>. La membrana de difusión de gas PTFE del tipo D, producida por W. L. Gore & Associates, Inc. fue usada como capa hidrófoba.

10 Todos estos componentes se colocaron dentro del troquel de un molde de prensa y se compactaron a 110 kg/cm<sup>2</sup>. La sinterización del electrodo se llevó a cabo al aire a 340°C por 20 minutos.

La carga de la mezcla activa de catalizador en el cátodo de aire puede estar en el intervalo desde 10 miligramos por centímetro cuadrado de área geométrica hasta 250 miligramos por centímetro cuadrado de área geométrica del electrodo, y preferentemente en el intervalo desde 20 miligramos por centímetro cuadrado de área geométrica hasta 120 miligramos por centímetro cuadrado.

15 b. Prueba electroquímica del electrodo

La polarización se refiere al cambio en voltaje del cátodo de aire con respecto al electrodo de referencia mercurio / óxido de mercurio desde su valor de descanso (circuito abierto) hasta el valor alcanzado cuando la densidad de corriente indicada es soportada por el electrodo. Una baja polarización (cambio en voltaje) es deseada para el mejor desempeño y mientras menor sea el valor mejor será la capacidad de velocidad del electrodo.

20 La Figura 4 es una vista seccional transversal esquemática de una celda electroquímica 10 en conformidad con la presente invención, en la que se dispone de un cátodo de aire inventivo 4, un ánodo 2, un electrolito 3, todos los cuales están contenidos en un revestimiento de celda 1.

25 La celda electroquímica 10 puede tener opcionalmente un primer pasaje 5 para el suministro de aire u oxígeno hacia el cátodo de aire 4, y/o un segundo pasaje 6 para el suministro de hidrógeno u otros combustibles anódicos hacia el ánodo 2.

#### EJEMPLOS

Ahora se hace referencia a los ejemplos siguientes, los que junto con las descripciones anteriores, ilustran la invención de un modo no limitante.

Ejemplo 1:

30 El desempeño electroquímico primario de los electrodos se midió en una semicelda con un contra-electrodo de níquel en KOH al 25% a 24 - 26°C. Los datos de la polarización (con corrección de gota IR, esto es, la eliminación del artefacto de resistencia entre el electrodo de referencia y el cátodo) para el electrodo experimental son como sigue.

Polarización vs. densidad de corriente

|   |     |     |      |
|---|-----|-----|------|
| Densidad de corriente, mA/cm <sup>2</sup> | 25  | 50  | 100  |
| Polarización, mV                          | -21 | -64 | -110 |

35

Ejemplo 2:

La prueba electroquímica del electrodo en un modo de operación cíclico (bifuncional) se llevó a cabo a una densidad de corriente constante de 21.5 mA/cm<sup>2</sup> en la misma semicelda y bajo las mismas condiciones usadas para el desempeño electroquímico primario.

40 El tiempo de cada ciclo: anódico (carga) y catódico (descarga) fue de 35 minutos.

La polarización del electrodo, mV al final de cada ciclo es como sigue:

|             |                          |                         |
|-------------|--------------------------|-------------------------|
| # de ciclos | Final del ciclo catódico | Final del ciclo anódico |
| 1           | -20                      | + 590                   |

| # de ciclos | Final del ciclo catódico | Final del ciclo anódico |
|-------------|--------------------------|-------------------------|
| 2           | -21                      | + 598                   |
| 3           | - 20                     | +584                    |

Después del 3<sup>er</sup> ciclo la polarización del electrodo se mantuvo sin cambios para todo el intervalo de densidades de corriente aplicadas. Tomando en consideración el contenido total de plata del electrodo, los potenciales al final del ciclo anódico corresponden al fin del proceso de oxidación de la conversión de plata metálica en AgO<sub>2</sub>.

- 5 Así, hay una buena indicación de los datos del desempeño electroquímico de los electrodos de aire, catalizados por el catalizador de plata promovido como establece esta invención es estable a temperaturas elevadas, bajo condiciones OCV y en un modo de operación bi-funcional durante cientos o hasta miles de horas y ciclos.

Ejemplo 3:

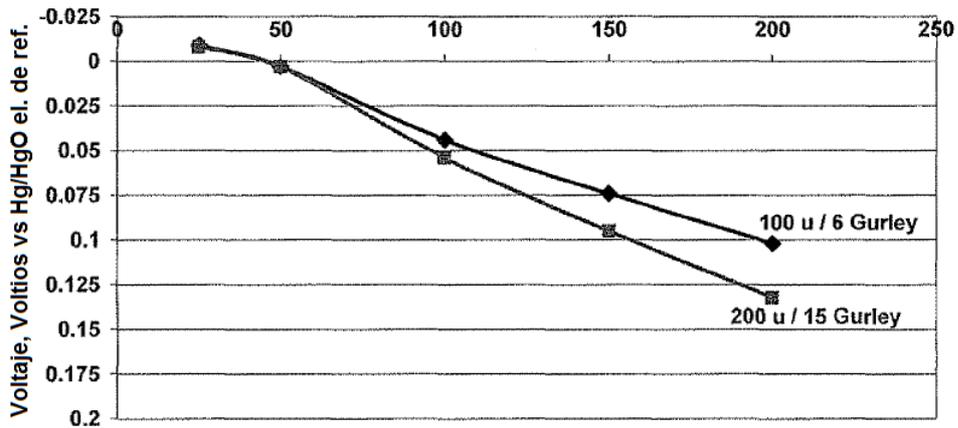
- 10 El electrodo puede ser fabricado con membranas de PTFE con diferentes números de Gurley y diferentes grosores de las capas hidrófobas con el fin de optimizar el desempeño. Un número de Gurley es el tiempo en segundos que requieren 100 cc de aire para atravesar una pulgada cuadrada de membrana cuando se aplican 4.88 pulgadas de agua.

Comportamiento del cátodo de aire sin carbono con diferentes membranas

KOH al 25% en Aire / 25 C

(IR corregido)

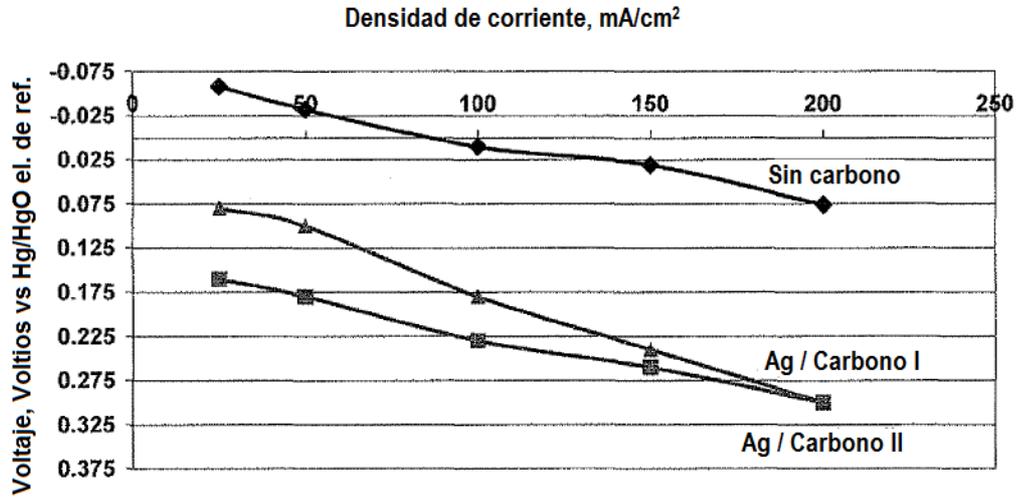
Densidad de corriente, mA/cm<sup>2</sup>



Ejemplo 4:

- 15 Es evidente de los gráficos de voltaje vs. densidad de corriente ofrecidos más abajo, que el electrodo inventivo se desempeña significativamente mejor que un electrodo de aire convencional con catalizador de plata soportado sobre carbono en polvo.

Cátodos de aire de catalizador de plata : sin carbono vs. carbono comercial  
 Producto en KOH al 25% en aire a temperatura de 60 C  
 (iR corregido)

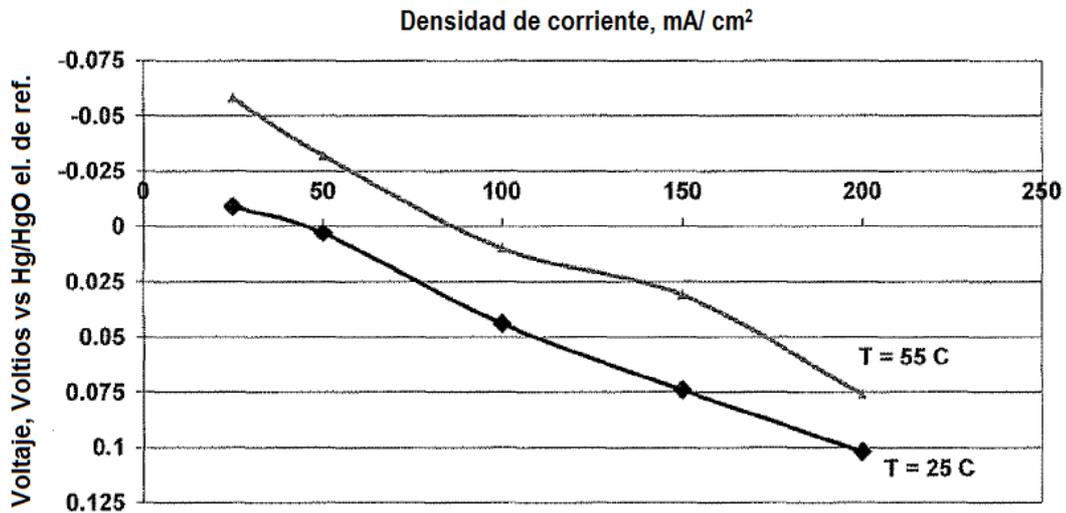


Ejemplo 5:

El electrodo inventivo tiene un amplio intervalo de temperatura de operación, operando bien desde bajas temperaturas cercanas al punto de congelación del electrolito alcalino hasta el punto de ebullición del electrolito alcalino. El siguiente gráfico muestra el desempeño a temperatura ambiente y a temperatura elevada.

5

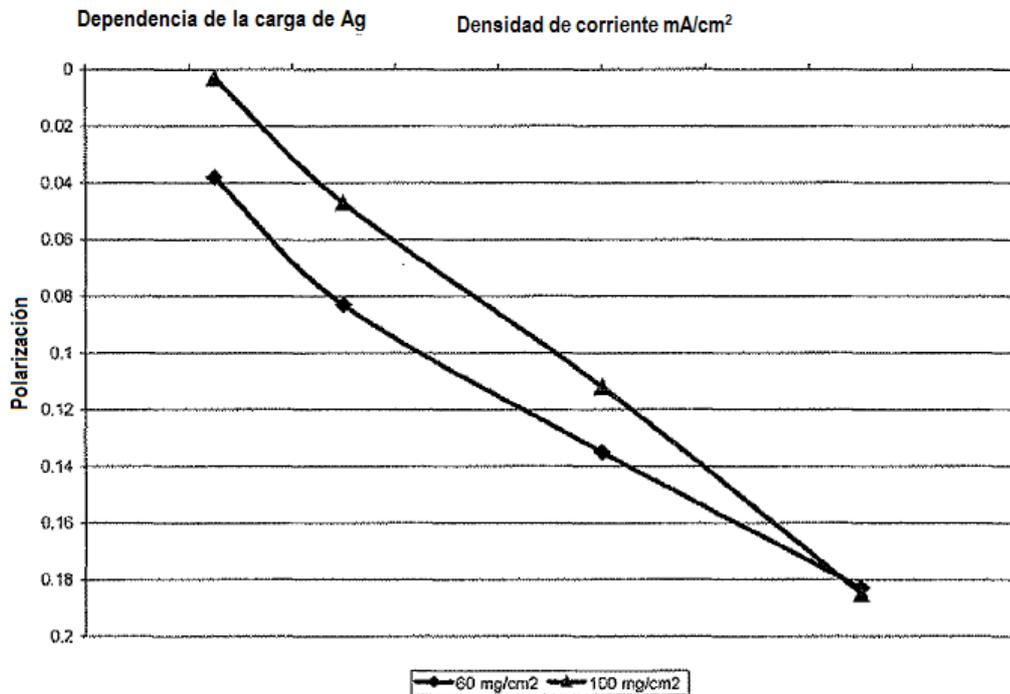
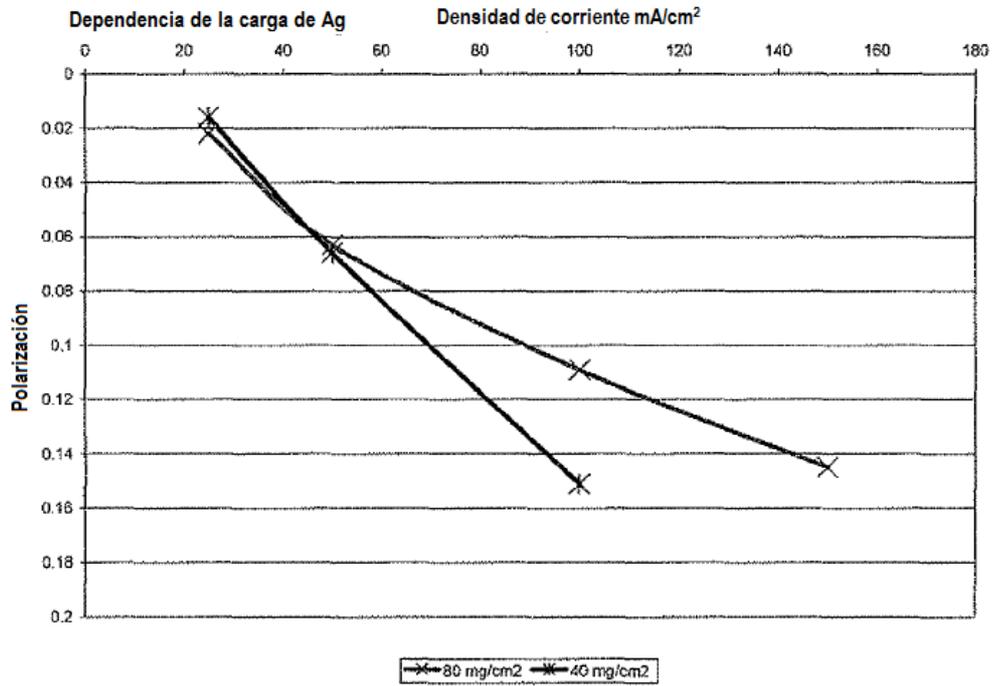
Polarización de Cátodo de Aire Catalizado con Plata sin Carbono en KOH al 25%  
 En aire  
 (iR corregido)



Ejemplo 6:

El electrodo inventivo puede trabajar en un amplio intervalo de cargas de mezcla activa de catalizador, con cargas preferentes desde 5 mg/cm<sup>2</sup> del área geométrica del electrodo hasta 500 mg/cm<sup>2</sup>.

10 Los gráficos siguientes muestran el desempeño para electrodos con un intervalo de cargas de mezcla activa de catalizador.



5 Aunque la invención se ha descrito en conjunto con realizaciones específicas de ella, es evidente que muchas alternativas, modificaciones y variaciones resultarán evidentes para los expertos en la técnica. En consecuencia, se intenta abarcar todas tales alternativas, modificaciones y variaciones que caen dentro del alcance de las reivindicaciones anexas.

Adicionalmente, la mención o identificación de cualquier referencia en esta solicitud no debe ser interpretada como una admisión de que tal referencia está disponible como técnica anterior a la presente invención.

Aspectos de la solicitud incluyen:

1. Un catalizador que comprende:

una pluralidad de aglomeraciones porosas de partículas de plata, incluyendo cada aglomeración de dichas aglomeraciones:

5 (a) una pluralidad de partículas primarias de plata, y

(b) partículas cristalinas de óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ),

en donde al menos una porción de dichas partículas cristalinas de  $ZrO_2$  se encuentra en los poros formados por una superficie de dicha pluralidad de partículas primarias.

10 2. El catalizador del aspecto 1, en donde dichas partículas cristalinas de  $ZrO_2$  tienen un tamaño promedio de partícula de menos de aproximadamente 50 nanómetros.

3. El catalizador del aspecto 1, en donde dichas partículas cristalinas de  $ZrO_2$  tienen un tamaño promedio de partícula de menos de aproximadamente 20 nanómetros.

4. El catalizador del aspecto 1, en donde dichas partículas cristalinas de  $ZrO_2$  tienen un tamaño promedio de partícula de menos de aproximadamente 10 nanómetros.

15 5. El catalizador del aspecto 1, en donde dichas partículas cristalinas de  $ZrO_2$  tienen un tamaño promedio de partícula de menos de aproximadamente 6 nanómetros.

6. El catalizador del aspecto 1, en donde dichas partículas cristalinas de  $ZrO_2$  tienen un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 2 a 5 nanómetros.

20 7. El catalizador del aspecto 1, en donde dichas aglomeraciones de partículas de plata tienen un tamaño promedio en el intervalo de 1 a 50 micras.

8. El catalizador del aspecto 1 en donde dichas aglomeraciones de partículas de plata tienen un tamaño promedio en el intervalo de 3 a 25 micras.

9. El catalizador del aspecto 1, en donde dichas partículas primarias de plata tienen un tamaño promedio de partícula de hasta 100 nanómetros.

25 10. El catalizador del aspecto 1, en donde dichas partículas primarias de plata tienen un tamaño promedio de partícula de hasta 60 nanómetros.

11. El catalizador del aspecto 9, en donde dichas partículas primarias de plata tienen un tamaño promedio de partícula de más de 20 nanómetros.

30 12. El catalizador del aspecto 9, en donde dichas partículas primarias de plata tienen un tamaño promedio de partícula de más de 40 nanómetros.

13. El catalizador del aspecto 1, en donde los poros en dichas aglomeraciones de poros tienen un diámetro promedio característico de 15 a 250 nanómetros.

14. El catalizador del aspecto 1, en donde los poros en dichas aglomeraciones de poros tienen un diámetro promedio característico de 50 a 80 nanómetros.

35 15. El catalizador del aspecto 1, en donde un área de superficie específica B.E.T. del catalizador está en el intervalo de 3 a 16 metros cuadrados por gramo.

16. El catalizador del aspecto 1, en donde un área de superficie específica B.E.T. del catalizador está en el intervalo de 6 a 10 metros cuadrados por gramo.

40 17. El catalizador del aspecto 1, en donde una concentración de dichas partículas cristalinas de óxido de zirconio en el catalizador está entre 1% y 6%, en peso.

18. El catalizador del aspecto 1, en donde una concentración de dichas partículas cristalinas de óxido de zirconio en el catalizador está en un intervalo de 2% a 4%, en peso.

19. El catalizador del aspecto 1, en donde una porosidad B.E.T. promedio del aglomerado del catalizador está en el intervalo de 30% a 50%.

20. El catalizador del aspecto 19, en donde dicha porosidad B.E.T. promedio del aglomerado está en el intervalo de 35% a 45%.
21. El catalizador del aspecto 1, en donde una densidad aparente del catalizador del aspecto 1 está en el intervalo de 1 a 3 g/cc.
- 5 22. El catalizador del aspecto 1, en donde una densidad aparente del catalizador del aspecto 1 está en el intervalo de 1.5 a 2.5 g/cc.
23. El catalizador del aspecto 1, en donde una concentración de dicha plata y dichas partículas cristalinas de óxido de zirconio en el catalizador exceden 99% en peso.
- 10 24. El catalizador del aspecto 1, en donde una concentración de dicha plata y dichas partículas cristalinas de óxido de zirconio en el catalizador exceden 99.6% en peso.
25. El catalizador del aspecto 1, en donde una concentración de dicha plata y dichas partículas cristalinas de óxido de zirconio en el catalizador está en el intervalo de 99.6% a 99.95%, en peso.
26. Una mezcla de catalizador activo, incluyendo dicha mezcla el catalizador del aspecto 1 y un polímero repelente al agua.
- 15 27. La mezcla del catalizador activo del aspecto 26, en donde dicho polímero repelente al agua está presente en una concentración en un intervalo de 5% a 20%, en peso.
28. La mezcla del catalizador activo del aspecto 26, en donde dicho polímero repelente al agua está presente en una concentración en un intervalo de 12% a 18%, en peso.
- 20 29. La mezcla del catalizador activo del aspecto 26, en donde dicho polímero repelente al agua se selecciona del grupo de polímeros repelentes al agua consistentes de parafinas y polímeros hidrófobos.
30. La mezcla del catalizador activo del aspecto 29, en donde dichos polímeros hidrófobos incluyen polímeros fluorados.
- 25 31. La mezcla del catalizador activo del aspecto 30, en donde dichos polímeros fluorados incluyen politetrafluoroetileno, etileno-propileno fluorado, una resina polimérica de perfluoroalcoxido, clorotrifluoroetileno, y un fluoruro de polivinilideno.
32. Un electrodo de aire, que comprende:
- (a) una mezcla activa de catalizador de plata, que incluye:
- un catalizador que tiene una pluralidad de aglomeraciones porosas de partículas de plata, incluyendo cada aglomeración de dichos grupos:
- 30 (i) una pluralidad de partículas primarias de plata, y
- (ii) partículas cristalinas de óxido de circonio ( $ZrO_2$ ),
- en donde al menos una porción de dichas partículas cristalinas de  $ZrO_2$  se encuentra en los poros formados por una superficie de dicha pluralidad de partículas primarias;
- 35 (b) un colector de corriente eléctricamente conductor que tiene una resistividad eléctrica específica por debajo de  $1 \times 10^{-5}$  ohmímetros, y
- (c) una película hidrófoba porosa,
- en donde la mezcla activo y dicho colector de corriente se encuentran juntos en una cara ancha única de dicha película porosa hidrófoba, estando dicha mezcla activa y dicho colector de corriente unidos a dicha película hidrófoba.
- 40 33. El electrodo de aire del aspecto 32, en donde dicho colector de corriente se selecciona del grupo que consiste de tamiz de metal, malla de alambre de metal, esterilla de fibra de metal no tejida, chapa perforada de metal, y lámina de metal estirado (expandido).
- 45 34. El electrodo de aire del aspecto 32, en donde dicho colector de corriente incluye un material seleccionado del grupo que consiste de níquel, aleaciones de níquel, acero, aceros inoxidables, plata, níquel recubierto con plata, aleaciones de níquel recubierto con plata, acero recubierto con plata, acero inoxidable recubierto con plata.

35. El electrodo de aire del aspecto 33, en donde dicho colector de corriente está recubierto con plata.
36. El electrodo de aire del aspecto 32, en donde dicha película hidrófoba porosa se selecciona del grupo de películas hidrófobas porosas consistentes de politetrafluoroetileno, etileno-propileno fluorado, resina de polímero de perfluoroalcoxi, clorotrifluoroetileno y fluoruro de polivinilideno.
- 5 37. El electrodo de aire como un aspecto 32, que consiste esencialmente de:
- (a) dicha mezcla activa de catalizador de plata;
  - (b) dicho colector de corriente, y
  - (c) dicha película hidrófoba porosa.
38. Un electrodo de aire que comprende:
- 10 (a) un catalizador que tiene una pluralidad de aglomeraciones porosas de partículas de plata, incluyendo cada aglomeración de dichas aglomeraciones:
- (i) una pluralidad de partículas primarias de plata, y
  - (ii) partículas cristalinas de óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ),
- 15 en donde al menos una porción de dichas partículas cristalinas de  $ZrO_2$  se encuentra en los poros formados por una superficie de dicha pluralidad de partículas primarias;
- (b) un colector de corriente, y
  - (c) una película hidrófoba porosa,
- 20 en donde dicho catalizador y dicho colector de corriente se encuentran juntos en una cara ancha única de dicha película porosa hidrófoba, estando dicha mezcla activa y dicho colector de corriente unidos a dicha película hidrófoba.
39. Un electrodo de aire que comprende:
- (a) una mezcla activa de catalizador de plata, que incluye:  
un catalizador que tiene una pluralidad de aglomeraciones porosas de partículas de plata, incluyendo cada aglomeración de dichas aglomeraciones:
- 25 (i) una pluralidad de partículas primarias de plata, y
- (ii) partículas cristalinas de óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ),
- en donde al menos una porción de dichas partículas cristalinas de  $ZrO_2$  se encuentra en los poros formados por una superficie de dicha pluralidad de partículas primarias, and
- (b) una película hidrófoba porosa,
- 30 en donde dicha mezcla activa de catalizador de plata se encuentra en una cara ancha única de dicha película hidrófoba porosa, estando dicha mezcla activa unida a dicha película hidrófoba.
40. Un electrodo de aire que comprende:
- (a) un catalizador que tiene una pluralidad de aglomeraciones porosas de partículas de plata, incluyendo cada aglomeración de dichas aglomeraciones:
- 35 (i) una pluralidad de partículas primarias de plata, y
- (ii) partículas cristalinas de óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ),
- en donde al menos una porción de dichas partículas cristalinas de  $ZrO_2$ , se encuentra en los poros formados por una superficie de dicha pluralidad de partículas primarias, and
- (b) una película hidrófoba porosa,

- en donde dicho catalizador está dispuesto sobre, y unido a, una cara ancha única de dicha película hidrófoba porosa.
- 5 41. El electrodo de aire de los aspectos 37 y 38, en donde dicho colector de corriente es eléctricamente conductor y se selecciona del grupo que consiste de tamiz de metal, malla de alambre de metal, esterilla de fibra de metal no tejida, chapa perforada de metal, y lámina de metal estirado (expandido).
42. El electrodo de aire de los aspectos 37 y 38, en donde dicho colector de corriente incluye un metal seleccionado del grupo que consiste de níquel, aleaciones de níquel, acero, aceros inoxidables, plata, níquel recubierto con plata, aleaciones de níquel recubierto con plata, acero recubierto con plata, y acero inoxidable recubierto con plata.
43. El electrodo de aire del aspecto 41, en donde dicho colector de corriente está recubierto con plata
- 10 44. El electrodo de aire del aspecto 40, en donde dicha película hidrófoba porosa se selecciona de, pero no se limita a politetrafluoroetileno, etileno-propileno fluorado, resina polimérica de perfluoroalcoxido, clorotrifluoroetileno y fluoruros de polivinilideno.
45. El electrodo de aire del aspecto 40, en donde dicho electrodo incluye un polvo de carbono.
- 15 46. El electrodo de aire del aspecto 32, en donde dicho electrodo incluye una mezcla que incluye dicha mezcla activa y polvo de carbono
47. Un electrodo de aire que incluye una mezcla que incluye el catalizador del aspecto 1 y carbono.
48. El electrodo de aire del aspecto 32, en donde dicha película hidrófoba porosa incluye un polvo de polímero que tiene un tamaño promedio de menos de 5 micras
- 20 49. El electrodo de aire del aspecto 32, en donde dicha película hidrófoba porosa incluye un polvo de politetrafluoroetileno con un tamaño promedio de menos de aproximadamente 5 micras.
50. El electrodo de aire del aspecto 32, en donde dicho polvo de politetrafluoroetileno tiene un tamaño promedio de menos de aproximadamente 3 micras
51. El electrodo de aire del aspecto 32, en donde una carga de dicha mezcla de catalizador activo se encuentra en un intervalo de 5 a 100 mg/cm<sup>2</sup>.
- 25 52. El electrodo de aire del aspecto 51, en donde dicha carga es de menos de 80 mg/cm<sup>2</sup>.
53. El electrodo de aire del aspecto 51, en donde dicha carga es de menos de 60 mg/cm<sup>2</sup>.
54. El electrodo de aire del aspecto 51, en donde dicha carga es de menos de 40 mg/cm<sup>2</sup>.
55. El electrodo de aire del aspecto 32, en donde dicho electrodo es producido por un método que incluye compactación y sinterización.
- 30 56. El electrodo de aire del aspecto 32, en donde un espesor de dicha capa hidrófoba está en un intervalo de 25 a 300 micras.
57. Una celda electroquímica que comprende:
- (a) un ánodo
- 35 (b) el electrodo de aire de cada uno de los aspectos 32, 40, 45, 46, y 47, el electrodo de aire adaptado para funcionar como un cátodo, y
- (c) un electrolito.
58. La celda electroquímica del aspecto 57, en donde dicho electrolito es un electrolito alcalino, y la celda es una celda electroquímica de electrolito alcalino.
- 40 59. La celda electroquímica del aspecto 57, en donde la celda electroquímica se selecciona del grupo que consiste de celdas de combustible alcalino, celdas de combustible alcalino de ánodo de hidruro metálico, baterías recargables de metal-aire, baterías no recargables de metal-aire, sensores de oxígeno, y celdas de electrólisis
60. La celda electroquímica del aspecto 57, en donde dichas celdas de electrólisis incluyen celdas cloro-alcálinas.

61. La celda electroquímica del aspecto 59, en donde una celda de combustible alcalino de dichas celdas de combustible alcalino se adaptan para consumir un combustible anódico seleccionado del grupo de combustibles anódicos que consisten de hidrógeno, etanol, metanol, soluciones acuosas de etanol, y soluciones acuosas de metanol.
- 5 62. La celda electroquímica del aspecto 59, en donde dichas celdas de combustible alcalino se adaptan para su uso como el combustible para el cátodo un combustible seleccionado del grupo que consiste de aire, aire filtrado para eliminar el dióxido de carbono y oxígeno.
63. La celda electroquímica del aspecto 57, en donde la celda electroquímica es una batería recargable de metal-aire, y en donde dicho ánodo se selecciona del grupo que consiste de zinc, magnesio, litio, aluminio, aleaciones de estos metales, y mezclas de los mismos.
- 10 64. La celda electroquímica del aspecto 57, en donde la celda electroquímica es una batería no recargable de metal-aire, y en donde dicho ánodo se selecciona del grupo que consiste de zinc, magnesio, litio, aluminio, aleaciones de estos metales, y mezclas de los mismos.
65. La celda electroquímica del aspecto 57, en donde la celda es una celda de cloro-alcalina despolarizada de aire u oxígeno
- 15 66. Una celda electroquímica de electrolito alcalino que comprende:
- (a) un ánodo;
- (b) un cátodo, y
- (c) un electrolito alcalino,
- 20 en donde dicho cátodo incluye el catalizador del aspecto 1.
67. Una celda electroquímica de electrolito alcalino que comprende:
- (a) un ánodo;
- b) un cátodo, y
- (c) un electrolito alcalino,
- 25 en donde dicho cátodo incluye dicho catalizador de la mezcla del aspecto 26.
68. Un método de producción de un catalizador de plata de tamaño nano promovido por óxido de zirconio, comprendiendo el procedimiento:
- (a) proporcionar un polvo de plata que contiene una aglomeración porosa de partículas de plata, teniendo dichas partículas un tamaño de partícula primaria promedio de hasta 150 nanómetros;
- 30 (b) impregnar dicha aglomeración de partículas de plata poniendo en contacto dichas partículas con una solución acuosa que contiene un compuesto de zirconio (IV) seleccionado del grupo que consiste de dinitrato de óxido de zirconio (IV) hidratado y dicloruro de óxido de zirconio (IV) hidratado, a fin de formar una suspensión;
- (c) poner en contacto dicha suspensión con una solución alcalina acuosa para producir hidróxido de zirconio, que se precipita en los poros de dicha aglomeración porosa;
- 35 (d) enjuagar y secar los aglomerados con dicho hidróxido de zirconio precipitado en dichos poros para producir un material residual secado y
- (e) calentar dicho material residual secado a 250-300°C durante 30 a 60 minutos para efectuar la deshidratación, y consecuentemente, calentar a 400-550°C durante 10 a 30 minutos para producir cristales de óxido de zirconio, formando de esta manera el catalizador de plata de tamaño nano promovido por óxido de zirconio.
- 40 69. El método del aspecto 68, en donde dicho tamaño promedio de partícula primaria es de hasta 100 nanómetros.
70. El método del aspecto 68, en donde dicho lavado se realiza con el fin de llevar dicha solución a un pH en un intervalo de 6 a 8.
71. El método del aspecto 68, en donde dicha solución alcalina incluye un hidróxido de metal seleccionado del grupo que consiste de hidróxido de potasio e hidróxido de sodio.
- 45

Reivindicaciones

1. Un electrodo de aire que comprende:  
un catalizador que comprende:  
5 una pluralidad de aglomeraciones porosas de partículas de plata, incluyendo cada aglomeración de dichas aglomeraciones que incluyen una pluralidad de partículas primarias de plata y partículas cristalinas de óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ), en donde al menos una porción de dichas partículas cristalinas de  $ZrO_2$  se encuentra en los poros formados por una superficie de dicha pluralidad de partículas primarias, y en donde la concentración de la plata y las partículas de  $ZrO_2$  en el catalizador exceden 99% en peso;  
un polímero repelente al agua;
- 10 un colector de corriente recubierto con plata; y  
una película hidrófoba porosa,  
en donde dicho catalizador, dicho polímero repelente al agua y dicho colector de corriente se encuentran en una cara ancha única de dicha película porosa hidrófoba
- 15 2. El electrodo de aire de la reivindicación 1, en donde dicho colector de corriente se selecciona del grupo que consiste de tamiz de metal, malla de alambre de metal, esterilla de fibra de metal no tejida, chapa perforada de metal, y lámina de metal expandido.
- 20 3. El electrodo de aire de la reivindicación 1 o 2, en donde dicho colector de corriente incluye un material seleccionado del grupo que consiste de níquel, aleaciones de níquel, acero, aceros inoxidables, plata, níquel recubierto con plata, aleaciones de níquel recubierto con plata, acero recubierto con plata, y acero inoxidable recubierto con plata.
4. El electrodo de aire de la reivindicación 1, en donde dicho polímero repelente al agua se selecciona del grupo que consiste de parafinas y polímeros hidrófobos.
5. El electrodo de aire de la reivindicación 1, en donde dicho polímero repelente al agua es en polvo o en forma fibrosa.
- 25 6. El electrodo de aire de la reivindicación 5, en donde el porcentaje de dicho polvo repelente al agua en el catalizador está entre 2% a 40% en peso.
7. El electrodo de aire de la reivindicación 1, en donde dicho electrodo comprende además un polvo conductor seleccionado de polvo de carbono, polvo de níquel, polvo de plata, polvo de cobalto y polvo de vanadio.
8. Una celda electroquímica que comprende:  
30 un ánodo;  
un cátodo que comprende el electrodo de aire de la reivindicación 1; y  
un electrolito.
9. La celda electroquímica de la reivindicación 8, en donde la celda electroquímica se selecciona del grupo que consiste de celdas de combustible alcalino, celdas de combustible alcalino de ánodo de hidruro metálico, baterías recargables de metal-aire, baterías no recargables de metal-aire, sensores de oxígeno, y celdas de electrólisis
- 35 10. La celda electroquímica de la reivindicación 8, en donde dicha celda electroquímica es una batería recargable de metal aire, y en donde dicho ánodo se selecciona del grupo que consiste de zinc, magnesio, litio, aluminio, aleaciones de estos metales, y mezclas de los mismos.
- 40 11. La celda electroquímica de la reivindicación 8, en donde la celda electroquímica es una batería no recargable de metal-aire, y en donde dicho ánodo se selecciona del grupo que consiste de zinc, magnesio, litio, aluminio, aleaciones de estos metales, y mezclas de los mismos.
12. La celda electroquímica de la reivindicación 8, en donde la celda es una celda de cloro-alcalina despolarizada de aire u oxígeno.

FIGURA 1

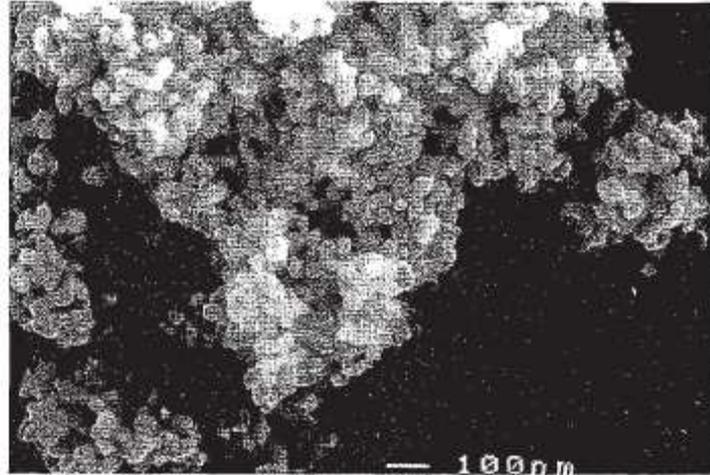


FIGURA 2

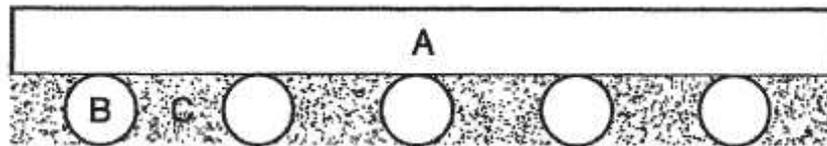


FIGURA 3A

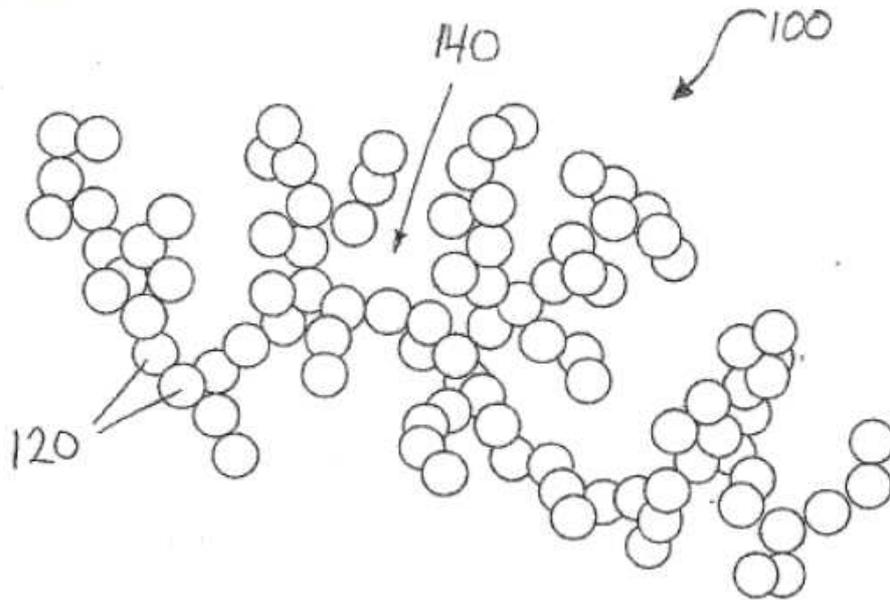


FIGURA 3B

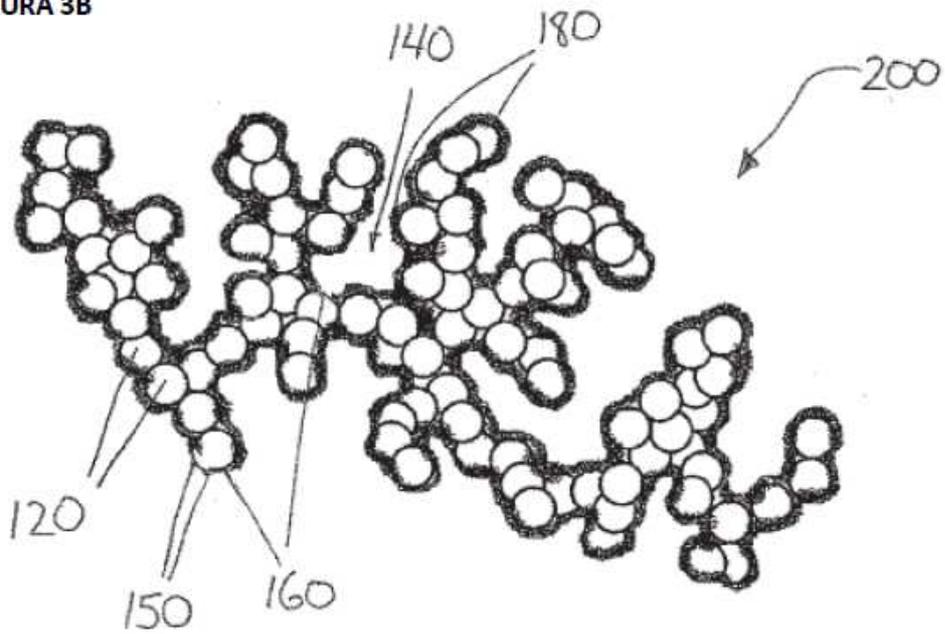


FIGURA 4

