

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 540**

51 Int. Cl.:

H01M 8/0284	(2006.01)
H01M 8/0273	(2006.01)
H01M 4/92	(2006.01)
H01M 4/90	(2006.01)
H01M 4/88	(2006.01)
H01M 4/86	(2006.01)
H01M 12/08	(2006.01)
H01M 12/06	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.10.2013 PCT/IL2013/000076**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014 WO14057483**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2013 E 13844613 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2907184**

54 Título: **Montaje del electrodo y método para su preparación**

30 Prioridad:

09.10.2012 US 201261711234 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.09.2018

73 Titular/es:

**OXYENERGY LTD. (100.0%)
2 Yodfat St.
71291 Lod, IL**

72 Inventor/es:

**LANG, JOEL;
KOBRIK, IRINA;
FEINGOLD, OMRI y
TZIDON, ORI**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 681 540 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

Montaje del electrodo y método para su preparación

La invención se refiere a un montaje de electrodos que es adecuado para su uso, entre otros, como cátodo de aire en baterías de metal/aire y en celdas de combustible que contienen un electrolito alcalino.

5 En su forma más general, el funcionamiento de una celda electroquímica de metal/aire se basa en la reducción del oxígeno atmosférico, que tiene lugar en el cátodo, y la oxidación del ánodo metálico. El electrolito acuoso presente en la celda es una solución altamente alcalina, por ejemplo, una solución de hidróxido de potasio altamente concentrada. En la Figura 1 se muestra esquemáticamente una estructura típica de una batería de metal/aire, en la que se muestran el cátodo de aire, el ánodo metálico consumible y el electrolito.

10 Un cátodo de aire usado comúnmente consiste en (i) una rejilla electrónicamente conductora, una lámina expandida o una espuma metálica que sirve como un colector de corriente, (ii) partículas de electrodo activas proporcionas dentro del colector de corriente (incluyendo un catalizador para promover la reducción de oxígeno) y (iii) película porosa hidrófoba (PTFE, Teflon®) soportada en una cara de dicha rejilla o lámina. Las dos caras opuestas del cátodo de aire están expuestas a la atmósfera y al electrolito alcalino, respectivamente. El cátodo de aire es permeable al aire, mientras que su cara externa es hidrófoba e impermeable al electrolito acuoso.

15

El ánodo sumergido en el electrolito está hecho de metales tales como aluminio, zinc, magnesio, hierro y aleaciones de los mismos. Cuando se usa el ánodo de aluminio, entonces la celda es una celda primaria. En el caso del ánodo de zinc, se conocen celdas primarias y secundarias.

La reacción de descarga para la celda de aire/aluminio es la siguiente:

20
$$4\text{Al} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Al}(\text{OH})_3$$

La recarga de la celda se efectúa reemplazando el ánodo de aluminio gastado después de que se ha consumido sustancialmente en la reacción de la celda con un ánodo nuevo.

25 La producción de cátodos de aire se basa habitualmente en procesar un material del electrodo adecuado (por ejemplo, platino o plata, soportado sobre carbono, porfirina de cobalto, dióxido de manganeso mezclado con un soporte de carbono) en un rodillo de polvo para producir una lámina fina que luego se empaqueta en un soporte metálico (por ejemplo, en forma de una rejilla o una red tejida), usando otro par de rodillos, para aumentar la resistencia mecánica y la captación de corriente, como se describe en el documento US 7.226.885. Un electrodo rectangular o cuadrado que se formará siguiendo este método de producción se caracteriza porque el material del electrodo llega inevitablemente a los bordes del soporte metálico en dos lados paralelos. Por lo tanto, dicho electrodo puede soldarse electrónicamente a otro metal conductor, con el fin de una mejor captación de corriente, solo por los dos lados, aquellos que están desprovistos del material activo del electrodo.

30

El documento US 4.756.980 describe la producción de un electrodo de negro de humo a través de la siguiente secuencia de etapas. Primero, se prepara una capa de carbono que contiene un aglutinante y un catalizador de cobalto. Las mallas de níquel plateadas se colocan luego en ambas caras de dicha capa. La capa de doble rejilla se aplana y luego se sinteriza a 300°C. Un bastidor de cobre plateado que tiene bordes horizontales y verticales se proporciona en la periferia del electrodo de carbono.

35

El documento US 8.142.938 describe la preparación de un electrodo de aire. El material activo, que consiste en una mezcla de partículas de óxido de plata/circonio y un aglutinante, se cargó en una rejilla de acero inoxidable tejida que se usó como un colector de corriente y un elemento de soporte del electrodo. A continuación, se unió una membrana de difusión de gas de PTFE a una cara del electrodo. Después de la compactación en el colorante de un molde de presión, el montaje del electrodo se sinterizó en aire a 340°C. El documento US 2007/0215461 ilustra un montaje del electrodo de membrana que consiste en una membrana conductora de iones con catalizadores depositados sobre las dos caras opuestas de la membrana y capas de difusión de gas aplicadas sobre cada una de las capas del catalizador con un "diseño semicoextensivo". El documento JP 2002 289266 describe un electrodo de aire construido uniendo la capa del catalizador a un colector de corriente, fijándolo en la periferia con una resina epóxica, y se integra con PTFE. La preparación de electrodos por medio de técnicas de impresión, como parte de la producción de un condensador bipolar, se describe en los documentos WO 03/71563 y WO 07/13077.

40

La presente invención se refiere a un proceso para la fabricación de un montaje de cátodo que exhibe una captación de corriente mejorada. Sin embargo, debe observarse que el montaje de cátodo de la invención, tal como se establece a continuación, no está limitado a ninguna configuración de celda específica y puede usarse como cátodo tanto en celdas de metal/aire primarias como secundarias y en otros dispositivos electroquímicos. La invención está definida por las reivindicaciones. El proceso de la invención implica la producción de montajes de electrodos discretos que se obtienen directamente en la forma y el tamaño deseados. La región central de cada colector de corriente individual, esencialmente plana, (provista, por ejemplo, en forma de una malla metálica rectangular o cuadrada) se carga con partículas de electrodos activos, mientras que una parte sustancial de la región periférica del colector de corriente, o preferiblemente toda la región periférica, se deja libre de material activo. Por lo tanto, se

50

55

pueden aplicar barras metálicas electrónicamente conductoras sobre la región periférica, permitiendo así la reducción de la resistencia total y la extracción de corrientes más altas del electrodo, con una menor caída de tensión. El procedimiento de la invención también permite una aplicación efectiva de la película o capa porosa hidrófoba (por ejemplo, la película de PTFE) sobre la superficie del electrodo. Debe observarse que la frase "aplicación de una película o capa porosa hidrófoba sobre la superficie del electrodo" pretende incluir todas las formas de acoplar una película o capa acuosa impermeable a electrolitos con el electrodo, por ejemplo, mediante la fijación de una película hidrófoba comercialmente disponible sobre la superficie del electrodo o mediante una formación *in situ* de una capa hidrófoba delgada sobre la superficie del electrodo.

En consecuencia, la invención se refiere a un proceso para preparar un montaje del electrodo, que comprende proporcionar un colector de corriente que tiene un elemento perforado plano y un bastidor metálico conductor que rodea dicho elemento, introduciendo una composición catalítica en los poros de dicho elemento perforado, aplicando una película o capa acuosa impermeable a electrolitos sobre una cara de dicho colector de corriente antes, después o simultáneamente con la introducción de dicho catalizador, y sinterización del montaje del electrodo resultante.

El colector de corriente usado en el proceso comprende un elemento perforado, esencialmente plano, que es preferiblemente rectangular o de forma cuadrada. El elemento perforado se proporciona preferiblemente mediante una malla electrónicamente conductora o una lámina expandida hecha de un metal seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobre niquelado, acero inoxidable, estaño, bismuto, plata y aleaciones de los mismos, siendo especialmente preferido el níquel. El tamaño de malla es de 25 μm a 2 mm (malla de 10 a 500) y su espesor es de 20 μm a 500 μm . Los elementos perforados adecuados están disponibles en el mercado, por ejemplo, a través de Gerard Daniel Worldwide, tales como rejillas de níquel con un diámetro de alambre de 70-75 μm y una abertura de malla de 200 μm , o una lámina expandida de Dexmet Corporation (5Ni5-050P). Cuando el montaje de electrodos está destinado para usarse como cátodo de aire en celdas electroquímicas de metal y aire que funcionan con un electrolito alcalino, entonces el área de la región central porosa del colector de corriente (que, después de la carga del catalizador, se convierte en una región electroquímicamente activa, como se establece a continuación) está en el intervalo de 10 - 2500 cm^2 .

Se debe observar que el elemento perforado, que sirve como un colector de corriente, puede estar en forma de una malla, una lámina expandida, una espuma o una lámina perforada. La lámina expandida resulta de un proceso en el que las perforaciones se forman en una lámina metálica, después de lo cual dichas perforaciones se expanden mecánicamente. La espuma es una estructura tridimensional y porosa de un cierto tipo de metal. Independientemente de su forma específica, el elemento perforado se denomina aquí, por simplicidad, como una "malla" o "rejilla".

La periferia del colector de corriente está provista por un bastidor metálico altamente conductor, cuya área abierta corresponde esencialmente en forma y tamaño a la malla descrita anteriormente. Las dimensiones exteriores del bastidor son aproximadamente (3 a 40 cm) x (3 a 40 cm) y las dimensiones internas del bastidor son ligeramente más pequeñas, por ejemplo, la dimensión interna es aproximadamente 0,5 - 2 cm más corta que la dimensión externa. El bastidor está hecho preferiblemente de cobre, níquel o cobre niquelado, y su espesor está entre 25 μm y 3 mm.

La malla, por ejemplo, la malla de níquel, se coloca en el área abierta del bastidor y los dos elementos se unen entre sí por medio de técnicas adecuadas, tales como un material adhesivo conductor (por ejemplo, un epóxico conductor) o soldadura (por ejemplo, soldadura de puntos, soldadura láser, soldadura ultrasónica o soldadura de aleación) para formar el colector de corriente. Se aplican técnicas adecuadas para asegurar una baja resistencia eléctrica y múltiples trayectorias de flujo para la corriente eléctrica; por ejemplo, cuando se aplica soldadura de puntos, la soldadura debe realizarse en un número suficiente de puntos (por ejemplo, entre 2 - 50 puntos en cada lado de la estructura cuadrada que tiene las dimensiones a modo de ejemplo establecidas anteriormente).

La Figura 2 ilustra el método de preparación expuesto anteriormente y el colector de corriente formado por este método. Los números 21 y 22 indican la malla y el bastidor de metal, respectivamente. El área de la región central porosa del colector de corriente (concretamente, la malla 21) es de aproximadamente el 75-97% del área total del colector 23 de corriente. La pestaña 24 de conducción eléctrica se proporciona en un lado del colector de corriente. La pestaña 24 es una parte integral del colector de corriente, unida o soldada al colector de corriente o fijada mecánicamente al colector de corriente. Preferiblemente, la malla 21 está hecha de níquel y el bastidor 22 metálico conductor es de cobre niquelado, siendo el espesor del niquelado proporcionado en el bastidor de cobre de 1 a 50 μm .

En la siguiente etapa, que se ilustra en la Figura 3, la región 21 central porosa del colector de corriente se convierte en una región electroquímicamente reactiva mediante la introducción de partículas activas en el mismo. Cuando el electrodo está destinado a usarse como cátodo de aire, entonces las partículas activas comprenden un catalizador capaz de promover la reducción de oxígeno. Con este fin, el catalizador se proporciona en forma de una composición imprimible que se aplica sobre el colector de corriente mediante una técnica de impresión.

Una composición imprimible adecuada para usar de acuerdo con la invención se prepara mezclando muy bien las partículas de catalizador junto con uno o más aglutinantes, en un vehículo acuoso u orgánico (por ejemplo, en un

alcohol miscible en agua), o en una mezcla de los mismos. Como se usa en el presente documento, el término "composición imprimible" se refiere a una mezcla que exhibe las propiedades físicas necesarias, por ejemplo, fluidez y tixotropicidad para la aplicación en técnicas de impresión, tales como serigrafía, impresión por estarcido, impresión por chorro de tinta y recubrimiento por rodillo.

5 La concentración del catalizador en la composición imprimible de la invención es preferiblemente no inferior a 1%, por ejemplo, de 5% a 80% (p/p). Los catalizadores operables en el proceso de la invención incluyen (pero no se limitan a) partículas de plata, tales como el polvo de plata asociado con óxido de circonio divulgado en el documento US 8.142.938. Las propiedades de este tipo particular de partículas de plata son las siguientes: el tamaño de partícula primaria promedio es de 40 a 60 nm; el tamaño promedio del aglomerado es de 1 a 25 μm ; la porosidad media del aglomerado es de aproximadamente 38 a 45%, el contenido de óxido de circonio es de 0,2 a 4% (p/p) y el área superficial específica es de 4 a 10 m^2/g . Las partículas son muy puras, es decir, el contenido de plata y ZrO_2 no es inferior al 99,9%.

10 Otros catalizadores adecuados para promover la reducción de oxígeno incluyen platino, carburo de tungsteno, cobalto, dióxido de manganeso, compuestos de tipo espinela, compuestos de tipo perovskita (es decir, óxidos de metales mixtos que tienen la fórmula ABO_3 en la que A y B son cationes de dos metales diferentes y en la que el catión A está coordinado a doce átomos de oxígeno mientras que el catión B ocupa sitios octaédricos y está coordinado a seis átomos de oxígeno), partículas basadas en carbono como el negro de humo combinadas con platino, paladio y plata. También se pueden usar mezclas de los diversos catalizadores expuestos anteriormente.

15 La concentración del aglutinante en la composición imprimible de la invención es preferiblemente no menor al 1%, por ejemplo, de 1% a 30% (p/p). El aglutinante que se combina con las partículas de catalizador para formar la composición imprimible puede ser hidrófobo, y puede servir para varios propósitos útiles. El aglutinante permite la formación de una composición uniforme que tiene una consistencia pastosa. El aglutinante puede ser hidrófobo, de manera que contribuye a la unión de la lámina hidrófoba que forma parte del montaje de electrodos de la invención. El aglutinante también puede contribuir a la característica hidrófoba de la zona electroquímicamente reactiva, que consiste en el catalizador sólido (por ejemplo, partículas de plata), el electrolito alcalino y el aire. Los aglutinantes adecuados incluyen polímeros y copolímeros fluorados, por ejemplo, copolímero de etileno propileno fluorado (abreviado en el presente documento como "FEP"), que es un copolímero de hexafluoropropileno y tetrafluoroetileno y, por lo tanto, es compatible con el separador de PTFE aplicado. Otros aglutinantes adecuados incluyen PVDF (difluoruro de polivinilo), PFA (perfluoroalcoxi), THV (un copolímero de tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno), polietileno tal como Coatileno o clorotrifluoroetileno.

20 La composición imprimible también comprende un vehículo líquido que preferiblemente consiste en un alcohol acuoso, por ejemplo, una mezcla de agua y etanol, o agua e isopropanol. Preferiblemente, el agua y el alcohol se usan en volúmenes aproximadamente iguales.

25 La composición imprimible se prepara combinando conjuntamente el catalizador, el aglutinante y el vehículo líquido. Para este fin, el aglutinante se aplica convenientemente en forma de una dispersión acuosa que se mezcla primero con el catalizador, seguido de la adición de agua y alcohol y la agitación vigorosa de la composición resultante hasta que se forma una pasta. La mezcla puede interrumpirse intermitentemente, permitiendo que la composición repose durante no más de 60 minutos después de cada interrupción.

30 Debe observarse que uno o más ingredientes adicionales pueden estar presentes en la composición imprimible, tal como un polvo electrónicamente conductor, por ejemplo, carbono, grafito, níquel, carbono revestido de níquel, carburo de tungsteno, o óxido o nitruro de titanio. En general, la concentración en peso de dichos aditivos en la composición imprimible es de 0% a 80%.

35 La introducción de la composición imprimible en la región central porosa del colector de corriente y la unión de la película hidrófoba delgada (por ejemplo, la película de PTFE) a la misma se puede realizar de forma sucesiva o concurrente. La introducción de la composición imprimible en los poros del colector de corriente implica la aplicación de una técnica de impresión. La cantidad de la composición imprimible por unidad de área del colector de corriente es preferiblemente de 10 mg/cm^2 a 150 mg/cm^2 .

40 De acuerdo con una variante de la invención, las operaciones expuestas anteriormente, a saber, introducción del catalizador y compactación y acoplamiento de película hidrófoba, se llevan a cabo a través de una pluralidad de etapas sucesivas. Con este fin, se usa una "bandeja" temporal y extraíble en la fabricación del electrodo empleando una técnica de serigrafía o de estarcido.

45 En la primera etapa, la bandeja, en forma de una lámina de soporte hidrófoba relativamente gruesa (por ejemplo, polipropileno, polietileno, silicio o una lámina de PTFE gruesa), el colector de corriente y una plantilla de acero inoxidable cuyo espesor es de aproximadamente 50 micras a 1 mm se colocan una encima de la otra en la superficie de trabajo de una máquina de impresión. La composición imprimible se aplica a continuación sobre la superficie de la plantilla de acero inoxidable, después de lo cual se retira la plantilla y se coloca una cubierta adecuada (por ejemplo, una pluralidad de papeles) encima del colector de corriente. La compactación del catalizador se lleva a cabo en una prensa. Para este propósito, la estructura, que consiste en la bandeja mecánica, el colector de corriente

cargado con las partículas de electrodo y la cubierta, se transfiere a una prensa en la que se aplica una presión de 0,5-35 toneladas, convirtiendo las partículas del electrodo en una masa comprimida incrustada dentro de la región central porosa del colector de corriente. La cubierta se desprende del colector de corriente cargado con catalizador, que a su vez se separa de la bandeja mecánica (por ejemplo, de la lámina de polipropileno). El elemento resultante, que consiste en el colector de corriente con partículas de catalizador fijadas dentro de su región central, se denomina aquí un "electrodo".

Se debe observar que la etapa expuesta anteriormente consta de varias etapas (por ejemplo, ensamblaje de la bandeja mecánica y el colector de corriente, seguido de la impresión de la formulación del catalizador), y el orden de estas etapas puede invertirse. Por ejemplo, en la realización ilustrada en la Figura 3, la composición (26) del catalizador se imprime directamente sobre la superficie de la bandeja mecánica (por ejemplo, sobre una lámina (25) de polipropileno). El colector (23) de corriente se coloca entonces en la región impresa, que tiene la forma de un cuadrado o un rectángulo, de manera que los lados del bastidor 22 metálico conductor están alineados con los lados de dicha región impresa. El colector de corriente entonces se presiona contra la región impresa del catalizador por lo que el catalizador penetra en los poros del colector de corriente. La bandeja de la lámina de polietileno temporal se separa luego del electrodo y se elimina el exceso de electrolito.

En la siguiente etapa, que se ilustra en la Figura 4, el electrodo (30) y la película (31) hidrófoba porosa se unen entre sí mediante la aplicación de presión en una prensa. Para este fin, una película (31) hidrófoba porosa sobre un recubrimiento (por ejemplo, película de PTFE con un espesor que varía de 10 a 400 micrómetros, disponible comercialmente a través de Saint Gobain o Gore), que corresponde en forma al electrodo (30), opcionalmente con dimensiones ligeramente más grandes, se coloca encima del electrodo y se aplica una presión de no menos de 1-2 toneladas para formar un buen contacto entre la película de PTFE y el electrodo. El montaje del electrodo resultante se indica con el número 33, en el que la cara superior que se muestra es la cara que consiste en la película (31) hidrófoba; la cara inferior del montaje 33 de electrodo (no mostrado) consiste en la cara catalíticamente activa.

De acuerdo con otra variante de la invención, las operaciones indicadas anteriormente, a saber, la introducción del catalizador y la compactación y el acoplamiento de la película hidrófoba se llevan a cabo esencialmente de manera simultánea, de manera que no hay necesidad de usar una bandeja extraíble temporalmente. En esta variante de la invención, la película de PTFE hidrófoba se soporta sobre un sustrato adecuado, por ejemplo, sustrato recubierto de silicio al que la película de PTFE está débilmente unida. La composición imprimible se aplica sobre la cara superior de la película de PTFE. El colector de corriente se coloca entonces sobre la película de PTFE (debe observarse que la aplicación de la composición imprimible y la colocación del colector de corriente se puede llevar a cabo en orden inverso) y el cátodo resultante de rejilla simple resultante se presiona en las condiciones expuestas más arriba.

Después de la compactación en la prensa, el montaje del electrodo se sinteriza al horno a la temperatura máxima tolerable, que es de aproximadamente 230-360°C, preferiblemente de 230-300°C, más preferiblemente de aproximadamente 250-280°C, durante un período de aproximadamente 5 a 30 minutos. Debe observarse que la película de PTFE hidrófoba no resiste fácilmente las condiciones encontradas en la etapa de sinterización, y tiende a separarse del colector de corriente. La fijación de la película de PTFE sobre la cara del colector de corriente puede facilitarse mecánicamente, por ejemplo, utilizando medios de fijación liberables, por ejemplo, pinzas simples que sujetan la película de PTFE al perímetro del montaje del electrodo o químicamente, aumentando la cantidad de aglutinante presente en la composición imprimible usada para formar el electrodo. En particular, el uso de FEP como aglutinante en la composición imprimible permite una temperatura de sinterización relativamente baja que se puede trabajar.

En una realización preferida de la invención, en la etapa de impresión, la composición imprimible no se aplica sobre toda la región central del colector de corriente. Dicho de otra manera, la región central activa del montaje del electrodo, que está cargada con las partículas de catalizador, no es contigua al bastidor que sirve para la captación de corriente mejorada. En la etapa de impresión, se deja un espacio estrecho de aproximadamente 1-7 mm entre el límite interior del bastidor y el límite de la región llena con el material activo. Antes o después de la etapa de sinterización, el espacio provisto alrededor del perímetro de la región activa, que lo separa del bastidor, se llena, al menos parcialmente, con un sellante que se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en epóxico, silicona, poliuretano, acrilatos, compuestos de caucho o similares al caucho tales como butadieno. Sin embargo, en otra variante de la invención, no se proporciona un espacio de recepción del sellante en la etapa de impresión, como se expuso anteriormente, de manera que la región central activa del montaje del electrodo es contigua al bastidor, como se muestra en las realizaciones específicas de la invención ilustradas en las Figuras. En tales casos, el sellante se puede aplicar sobre la superficie del electrodo, y también sobre la cara opuesta que tiene la película porosa hidrófoba provista sobre la misma. El sellante se cura finalmente, por ejemplo, colocando el montaje del electrodo en un horno.

De acuerdo con las variantes de las invenciones expuestas anteriormente, se unió una película hidrófoba comercialmente disponible al electrodo para formar el montaje del electrodo. Sin embargo, en algunos casos puede ser ventajoso aplicar un recubrimiento hidrófobo formado *in situ* sobre el electrodo, en lugar de usar una película, por ejemplo, cuando se encuentra que la película disponible comercialmente muestra una alta tasa de contracción o cuando se mejora el contacto entre la capa de catalizador y se desea la capa hidrófoba.

La formación *in situ* de un recubrimiento hidrófobo se puede llevar a cabo mediante la aplicación de una composición de recubrimiento curable en forma de un vehículo líquido que comprende partículas hidrófobas sobre la región catalítica del electrodo, eliminando el vehículo líquido y curando el recubrimiento.

5 Se puede preparar una composición de recubrimiento adecuada mezclando partículas hidrófobas, tales como FEP (por ejemplo, Ultraflon FP-15 producido por Laurel) o PTFE (por ejemplo, Zonyl 1100 producido por Dupont) con etanol en una relación en peso de 1:3 a 1:20 hasta que se forme una mezcla homogénea. La mezcla se aplica luego convenientemente sobre la superficie del electrodo, por ejemplo, mediante atomización.

10 Después de secar a temperatura ambiente por lo que se retira el vehículo líquido, el electrodo se sinteriza por lo que el recubrimiento se cura a una temperatura elevada que está preferiblemente aproximadamente 5-10 grados por encima del punto de fusión del polímero del cual están compuestas las partículas hidrófobas. Por ejemplo, FEP se funde a una temperatura de 265°C y el PTFE se funde a una temperatura de 325°C. El curado del recubrimiento generalmente dura alrededor de 2-25 minutos. El espesor del recubrimiento está típicamente entre 100 y 500 micras. La cantidad de recubrimiento generalmente es de 10-50 mg por centímetro cuadrado.

15 A menudo es ventajoso repetir el procedimiento de recubrimiento expuesto anteriormente, con el fin de recubrir los defectos que podrían haber ocurrido durante la primera operación de recubrimiento, asegurando así la uniformidad del recubrimiento hidrófobo aplicado sobre la región catalítica. El espesor del segundo recubrimiento es aproximadamente de 5 a 500 micras. El peso del segundo recubrimiento generalmente es de 2-50 mg por centímetro cuadrado. La etapa de curado/sinterización se repite en las condiciones establecidas anteriormente. Por supuesto, los ciclos de recubrimiento/sinterización pueden repetirse varias veces.

20 En otro aspecto, la invención proporciona un montaje de electrodos que comprende un bastidor metálico electrónicamente conductor que rodea todo el perímetro de un elemento perforado, esencialmente plano, que tiene un material del electrodo aplicado dentro de los poros del mismo, proporcionando así una región electroquímicamente activa central, comprendiendo dicho montaje además una película hidrófoba unida a una de sus caras.

25 El armazón consiste preferiblemente en un borde plano no plegado que está en el mismo plano con el elemento perforado y está soldado a dicho elemento perforado. De acuerdo con una realización de la invención, la región central electroquímicamente activa es contigua al bastidor metálico eléctricamente conductor. De acuerdo con otra realización de la invención, un espacio, que opcionalmente contiene un sellante, separa al bastidor metálico y dicha región central electroquímicamente activa, de modo que dicha región electroquímicamente activa no está en contacto con dicho bastidor. El sellante puede extenderse sobre la superficie de la región electroquímicamente activa y/o sobre la superficie del bastidor. De acuerdo con otra realización más de la invención, la región del electrodo se extiende sobre la superficie del bastidor metálico.

30 El electrodo comprende un catalizador para promover la reducción del oxígeno, y dicho catalizador consiste preferiblemente en plata asociada con óxido de circonio, como se expuso anteriormente, y un aglutinante, que es preferiblemente FEP, en donde la relación en peso entre el catalizador y el aglutinante es preferiblemente no menor a 6:1. Por ejemplo, la composición catalíticamente activa contiene un aglutinante en una cantidad entre 4 y 15%, más preferiblemente 5 y 14% e incluso más preferiblemente 5 y 13% (p/p).

35 Como se indicó anteriormente, el montaje del electrodo de la invención es adecuado para usar como cátodo de aire, entre otros, en baterías de aluminio/aire que tienen configuraciones bien conocidas en la técnica. La batería típicamente comprende una pluralidad de celdas en una disposición de pila. Los electrodos están sumergidos en un electrolito contenido dentro de un tanque adecuado provisto de medios de circulación y desfogue para exponer el cátodo a la atmósfera de oxígeno. Tales baterías pueden servir como fuente de energía para vehículos eléctricos.

40 Otro aspecto de la invención se refiere a un proceso para preparar un montaje del electrodo curvado, que comprende proporcionar un colector de corriente esencialmente plano que consiste en un elemento perforado que tiene la forma de un paralelogramo, por ejemplo, un rectángulo o un cuadrado, y un bastidor de metal conductor que rodea los tres lados de dicho elemento, introduciendo una composición de catalizador en los poros de dicho elemento perforado, aplicando una película o capa acuosa impermeable al electrolito sobre una cara de dicho colector de corriente antes, después o simultáneamente con la introducción de dicho catalizador, sinterización el montaje del electrodo resultante, y convertir el montaje del electrodo esencialmente plano en un cuerpo espacial curvo, por ejemplo, un cilindro, siendo la superficie curva lateral externa de dicho cuerpo una película o capa acuosa impermeable al electrolito.

45 La fabricación del montaje del electrodo plano se lleva a cabo de acuerdo con la descripción expuesta anteriormente. La etapa final de convertir el montaje del electrodo plano en un cuerpo espacial, por ejemplo, tubular, se lleva a cabo enrollando el montaje del electrodo plano a lo largo de su lado abierto (el lado que está desprovisto del bastidor). El lado abierto es preferiblemente el lado más corto del rectángulo.

50 La invención también proporciona un montaje del electrodo cilíndrico definido por una superficie lateral y dos bases abiertas, en el que la cara externa de dicha superficie lateral está provista de una película o capa acuosa impermeable al electrolito, y la cara interna de dicha superficie lateral es proporcionada por un elemento metálico

perforado que tiene un material del electrodo aplicado dentro de los poros del mismo, comprendiendo además dicho montaje del electrodo bastidores metálicos electrónicamente conductores que rodean las dos bases abiertas de dicho cilindro y un segmento metálico electrónicamente conductor que se extiende a lo largo de dicha superficie lateral en paralelo al eje de dicho cilindro.

- 5 Las composiciones del material del electrodo y la película o capa acuosa impermeable al electrolito para la estructura tubular son como se expuso anteriormente con respecto a la configuración plana del montaje del electrodo.

Otro aspecto de la invención se refiere a la prevención, o al menos a la minimización, de la fuga de electrolito que se produce en las celdas de metal/aire. Como se mencionó anteriormente, en su configuración más usual, un cátodo de aire comprende una película hidrófoba que es permeable al aire, pero no al agua y una capa catalíticamente activa; la estructura está soportada por un elemento metálico perforado esencialmente plano, por ejemplo, un colector de corriente de rejilla metálica. La película hidrófoba (PTFE) da frente al exterior de la celda electroquímica, mientras que la capa catalíticamente activa da frente al electrolito acuoso.

10 Típicamente, la película hidrófoba, la capa catalíticamente activa y la rejilla metálica se corresponden en forma y tamaño geométricos. Por ejemplo, el documento US 3.553.024 describe la preparación de un material catalíticamente activo en forma de una pasta que consiste en negro de platino y un aglutinante (PTFE coloidal) que se extiende sobre una cara de una película de PTFE. A continuación, se coloca una pieza de gasa de platino del mismo tamaño que la película de PTFE sobre la superficie recubierta de la película de PTFE y se presiona dentro de la película. La estructura resultante se seca y se sinteriza.

15 El electrolito acuoso no puede fluir a través de, y filtrarse a través de, la película de PTFE debido a la naturaleza altamente hidrófoba de la película. Sin embargo, aún se produce filtración de electrolito porque el electrolito fluye hacia abajo sobre la superficie interna de la película de PTFE y se filtra a través de la interfaz entre la película y una junta mecánica aplicada sobre o cerca de sus bordes.

20 La fuga de electrolito y la pérdida de electrolito afectan negativamente al rendimiento del cátodo de aire y a una celda de metal/aire donde se utiliza el cátodo. La fuga de electrolito puede minimizarse si la capa catalíticamente activa proporcionada en una cara de la película está rodeada al menos parcialmente con una capa estrecha de un sellador, especialmente un sellador capaz de penetrar en la película de PTFE hidrófoba porosa. El sellante forma una capa límite continua aplicada sobre la zona marginal de la película (es decir, en un espacio estrecho entre los bordes de la película y el límite de la capa catalíticamente activa). Como se muestra a continuación, la presencia de una capa límite de sellante en contacto directo con la zona marginal de la película hidrófoba mejora el rendimiento del electrodo. El electrodo demuestra un rendimiento estable durante largos períodos de prueba. Parece que la penetración del sellante en la película de PTFE, de manera que la porosidad de la película se llena parcialmente, por ejemplo, hasta una ligera profundidad, permite la formación de una buena barrera mecánica para la filtración del electrolito.

25 Por consiguiente, un aspecto de la invención es un montaje del electrodo adecuado para uso como un electrodo de aire, que comprende una capa catalíticamente activa aplicada sobre una cara de una película porosa hidrófoba y un colector de corriente conductor presiona sobre dicha cara catalíticamente activa, en la que al menos una porción de la zona marginal de dicha cara está libre de catalizador, y en la que se proporciona un sellante alrededor de al menos parte del perímetro de dicha capa catalíticamente activa, formando dicho sellante un recubrimiento sobre la zona marginal libre de catalizador de dicha cara de dicha película hidrófoba. El recubrimiento sellante es preferiblemente cohesivo; es decir, es un recubrimiento continuo que se adhiere a la película. Por ejemplo, el sellante es un sellador epóxico que está presente preferiblemente en al menos algunos de los poros de la zona marginal de la película porosa hidrófoba.

30 El montaje de electrodos se puede fabricar de diferentes maneras, empleando más convenientemente las técnicas de impresión expuestas anteriormente para laminar la película hidrófoba y la capa catalíticamente activa junto con el colector de corriente. Por ejemplo, como se muestra en la Figura 5, se usa una rejilla (21) metálica rectangular o cuadrada con una pieza (22) metálica sólida unida a un lado de la rejilla (23) como un colector de corriente. La pieza (22) de metal macizo corresponde en longitud a la dimensión de la rejilla y también está provista de una pestaña (24). En la realización específica mostrada en la Figura 5, solo se modifica un lado de la rejilla con la pieza (22) para mejorar la captación de corriente, pero se debe entender que los lados adicionales pueden modificarse de manera similar. El número (25) indica una "bandeja" utilizada en la etapa de impresión, como se describe más arriba. El colector (23) de corriente se extiende sobre la "bandeja" y se aplica una composición imprimible que comprende un catalizador utilizable en la reacción de reducción de oxígeno y un aglutinante, como se expone en detalle anteriormente, sobre la región central del colector de corriente de rejilla metálica para formar la capa (26) catalíticamente activa. La zona (27) marginal del colector de corriente de rejilla metálica está libre del material catalíticamente activo. La zona (27) libre de catalizador marginal que rodea la zona (26) electroquímicamente activa central, es decir, el espacio entre los bordes del colector de corriente y la zona central llena con el material activo, es de entre 1 y 14 mm de ancho. Más, preferiblemente, el ancho de la zona (27) marginal está entre 1 y 10 mm, por ejemplo, alrededor de 3 a 8 mm.

La zona marginal libre de catalizador de la rejilla metálica se recubre con un aglutinante (por ejemplo, FEP), seguido de una película (31) de PTFE hidrófoba porosa, que es preferiblemente un poco más grande que la rejilla (21) metálica, está unida a la rejilla metálica y se aplica presión sobre la estructura para lograr un buen contacto entre la película (31) hidrófoba y la capa (26) catalítica activa. Debe observarse que puede emplearse un orden diferente de etapas (no mostradas), por ejemplo, una capa de la composición (26) del catalizador puede imprimirse primero en la película (31) de PTFE y luego el colector (23) de corriente de rejilla metálica se presiona en la película de PTFE recubierta. Independientemente del orden de las etapas, la estructura resultante que consiste en la película de PTFE, la capa catalíticamente activa y el colector de corriente se trata luego térmicamente, es decir, se sinteriza al horno a aproximadamente 240 a 320°C durante aproximadamente 1 a 60 minutos.

El montaje de electrodos se deja enfriar a temperatura ambiente, después de lo cual se aplica un sellante (50) sobre la zona (27) marginal, por ejemplo, mediante la técnica de impresión descrita en detalle anteriormente, y el electrodo es tratado nuevamente térmicamente a una temperatura en el intervalo de 50 a 100°C por lo que el sellante se solidifica y cura. El sellante se aplica en una cantidad de aproximadamente 20 a 600 mg por centímetro cuadrado, y el espesor de la capa de sellante formada en la zona marginal de la superficie de la película de PTFE es de 10 a 800 µm. El sellante se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en epóxico, silicona, poliuretano, acrilatos, compuestos de caucho o similares al caucho tales como butadieno.

Por lo tanto, otro aspecto de la invención es un proceso para preparar un montaje de electrodos, que comprende:

ensamblar una película hidrófoba y una capa catalíticamente activa junto con un colector de corriente, donde dicha capa catalíticamente activa y el colector de corriente se colocan en una cara de dicha película hidrófoba y donde al menos parte de la zona marginal de la cara catalíticamente activa de dicha película hidrófoba está libre de catalizador;

tratar térmicamente la estructura así formada; y

aplicar un sellador sobre la zona marginal libre de catalizador de la cara catalíticamente activa de dicha estructura para formar un recubrimiento sellante en la zona marginal de la película hidrófoba.

Por ejemplo, el proceso se puede llevar a cabo introduciendo una composición de catalizador en los poros de la zona central de un colector de corriente de rejilla metálica, de modo que al menos parte de la zona marginal de dicha rejilla metálica esté libre de dicha composición de catalizador, acoplar una película hidrófoba acuosa impermeable a electrolitos a una cara de dicho colector de corriente, tratar térmicamente la estructura resultante y aplicar un sellante sobre dicha zona marginal. Según otra variante, el proceso se lleva a cabo aplicando una composición de catalizador (por ejemplo, mediante impresión o laminación) sobre una cara de la película hidrófoba, para formar una cara catalíticamente activa con una zona marginal que está libre de dicho catalizador, presionando un colector de corriente en dicha cara catalíticamente activa, tratando térmicamente la estructura así formada y aplicando el sellante sobre dicha zona marginal.

El método a base de impresión (por ejemplo, impresión por estarcido) descrito anteriormente permite una laminación eficaz de la película hidrófoba, la capa catalíticamente activa y el colector de corriente, y la formación de una capa de sellante cohesivo que se adhiere sobre la zona marginal de la película hidrófoba, que rodea el perímetro de la capa catalíticamente activa. De forma alternativa a la técnica de impresión, la composición catalítica que consiste en partículas catalíticamente activas y un aglutinante puede formularse en una pasta que puede extenderse directamente sobre la zona central de la película hidrófoba mediante cualquier técnica conveniente, o el catalizador y el aglutinante pueden aplicarse en forma de una dispersión que puede esparcirse sobre la película, después de lo cual el colector de corriente de rejilla metálica se presiona sobre la película recubierta. La estructura se trata luego con calor, seguido por la aplicación del sellador a la zona marginal libre de catalizador y un curado posterior como se expuso anteriormente.

Un sellante particularmente adecuado es un sellador epóxico aplicado como un sistema de dos componentes que consiste en una base epóxica y un endurecedor. La base epóxica, el endurecedor o ambos, preferiblemente comprenden uno o más disolventes orgánicos. Los sistemas epóxicos de dos componentes adecuados están disponibles comercialmente, por ejemplo, a través de 3M o Coates Screen Inks GmbH. Por ejemplo, el componente de base epóxica puede contener una resina epóxica que es el producto de reacción de bisfenol A con epíclorohidrina, con un peso molecular medio numérico de menos de 700. El componente de base epóxica puede incluir además uno o más disolventes/diluyentes adicionales tales como ésteres (acetato de 2-butoxietilo, acetato de 2-metoxi-1-metiletilo), cetonas (por ejemplo, ciclohexanona), nafta e hidrocarburo aromático (xileno). El componente endurecedor se puede seleccionar del grupo que consiste en aminas, ácidos, anhídridos de ácido, fenoles, alcoholes y tioles.

Puede ser útil combinar un diluyente orgánico con el sistema epóxico de dos componentes. Por ejemplo, la base epóxica, el endurecedor y un diluyente orgánico se mezclan muy bien antes de la aplicación. De esta forma, se reduce la viscosidad del precursor líquido sellante mientras se mejoran la fluidez y la humectabilidad del sellante en la superficie de la película hidrófoba. Se cree que el sellante diluido es capaz de penetrar en los poros de la película hidrófoba, de modo que después del curado, se forma una capa sellante adherente y cohesiva en la zona marginal

de la película. Los diluyentes adecuados pueden seleccionarse del grupo de éteres de glicol, que incluyen la subclase de disolventes de éster, por ejemplo, acetato de etilenglicol mono alquil éter, tal como, por ejemplo, acetato de 2-butoxietilo. La relación en peso entre el diluyente añadido y la cantidad total de base epóxica y endurecedor es de 4:100 a 10:100. El diluyente exhibe suficiente volatilidad, de manera que se evapora bajo las condiciones del tratamiento térmico final.

En particular, pueden mezclarse resina epóxica de bisfenol A (epiclorohidrina) suministrada en un vehículo orgánico (comercializado por Coates Screen Inks GmbH como colorante de serigrafía con el nombre de producto Z-65), un endurecedor que comprende diisocianato de M-tolilideno y acetato de n-butilo (comercializado por Coates Screen Inks GmbH con el nombre de producto Z/H) y un diluyente que es acetato de 2-butoxietilo (comercializado por Coates Screen Inks GmbH con el nombre de producto VD 60) en una proporción en peso de 70-80:20-30:4-10, respectivamente, para formar una mezcla de baja viscosidad, fácilmente imprimible.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) puede usarse para estudiar las características del costado lateral del electrodo, evaluando la idoneidad de un sellante particular, es decir, determinando si un sellante es capaz de penetrar en la porosidad de la película de PTFE para permitir la formación de una buena barrera contra la fuga del electrolito. El análisis de rayos X de energía dispersiva (EDX; EDAX) para determinar la composición elemental también puede usarse para revelar la variación en la concentración de flúor en el costado lateral del electrodo (una concentración alta de flúor es indicativa de una película de PTFE "natural"; las zonas con concentración reducida de flúor corresponden a segmentos de PTFE que contienen sellante "mixto").

Otro aspecto de la invención es un método para minimizar una filtración de electrolito en celdas de metal/aire, que comprende utilizar en dichas celdas un cátodo de aire que comprende una capa catalíticamente activa aplicada en una zona central de la cara interna de la película hidrófoba permeable al aire, de modo que la zona marginal de dicha cara interna esté libre de catalizador, con un colector de corriente (por ejemplo, en forma de una rejilla metálica) que se presiona sobre dicha cara interna catalíticamente activa, caracterizado porque se aplica un recubrimiento sellante sobre la zona marginal libre el catalizador de dicha cara interna de dicha película.

En los dibujos:

La Figura 1 ilustra una celda de metal/aire.

La Figura 2 ilustra la preparación de un colector de corriente.

La Figura 3 ilustra la impresión de una composición de catalizador.

La Figura 4 ilustra el acoplamiento de una película porosa hidrófoba.

La Figura 5 ilustra la preparación de un montaje del electrodo de la invención, con un recubrimiento sellante aplicado sobre la zona marginal libre de catalizador de la película hidrófoba.

La Figura 6 es una imagen de SEM del costado lateral de un montaje del electrodo producido por el proceso mostrado en la Figura 5.

La Figura 7 es una gráfica de voltaje frente a tiempo que demuestra el rendimiento del montaje del electrodo producido por el proceso que se muestra en la Figura 5.

Ejemplos

Preparación 1

Formulación del catalizador imprimible

Se mezcla catalizador de plata (70 gramos, preparado como se describe en el documento US 8.142.938) con 10 gramos de FEP (disponible a través de Dupont en forma de dispersión acuosa, TE-9568). La mezcla se coloca en un agitador rotativo durante 1 hora. Luego se agregan agua (20 gramos) e isopropanol (20 gramos) a la mezcla y se permite que el agitador actúe durante un período adicional de 25 minutos. La composición resultante se deja reposar durante 1 hora y luego se mezcla nuevamente durante 25 minutos. La composición resultante exhibe buena fluidez y tixotropicidad y es adecuada para uso como material imprimible.

Preparación 2

Formulación del catalizador imprimible

Se mezclan catalizador de plata (70 gramos, preparado como se describe en el documento US 8.142.938) y 70 gramos de partículas de carbono recubiertas de níquel (60% p/p, tales como E-2701 o E-2702 disponibles comercialmente a través de Sulzer) con 14 gramos de FEP (disponible a través de Dupont en forma de dispersión acuosa, TE-9568). La mezcla se coloca en un agitador rotativo durante 1 hora. Luego se agregan agua (40 gramos) y etanol (40 gramos) a la mezcla y se permite que el agitador actúe durante 25 minutos adicionales. La composición

resultante se deja reposar durante 1 hora y luego se mezcla nuevamente durante 25 minutos. La composición así formada exhibe buena fluidez y tixotropicidad y es adecuada para uso como material imprimible.

Ejemplo 1

Montaje del electrodo de aire

5 Preparación del colector de corriente: Se corta malla de níquel (disponible comercialmente a través de Gerard Daniel Worldwide (alambre de níquel de 0,007 de espesor, malla 200 de tejido liso) con una cuchilla de guillotina para formar una forma cuadrada con dimensiones de 16,5 cm x 16,5 cm. La malla resultante se limpia muy bien con etanol y las partículas metálicas se expulsan de la malla usando presión de aire.

10 Se corta una lámina de cobre de 500 μm de espesor utilizando un cuño para eliminar su zona central, produciendo un bastidor cuadrado con un área abierta que es ligeramente más pequeño que el área de la malla de níquel. Las dimensiones externa e interna del bastidor son (16,5 cm x 16,5 cm) y (14,5 cm x 14,5 cm), respectivamente. Una pestaña conductora eléctrica de forma rectangular (5 x 3 cm^2) se proporciona en un lado del bastidor. El bastidor de cobre se niquela por medio de un niquelado no electrolítico, formando así un recubrimiento de níquel que tiene un espesor de aproximadamente 20 micras.

15 La malla de níquel se suelda luego al bastidor de cobre revestido de níquel por medio de soldadura de puntos.

20 Preparación del electrodo: La formulación de catalizador de la Preparación 1 se aplica sobre el colector de corriente de la siguiente manera. Se colocan una lámina de polipropileno de 200-300 μm de espesor, el colector de corriente y una plantilla de acero inoxidable de ~ 500 μm en una máquina de impresión (Ami Presco modelo MSP-9155) una encima de la otra, de modo que la lámina de polipropileno y la plantilla de acero inoxidable constituyen las capas más baja y más alta, respectivamente. La formulación del catalizador de la Preparación 1 se aplica entonces usando una cuchilla o rasqueta que pasa por encima de la plantilla de forma que la formulación del catalizador de plata penetre a través de la plantilla en los poros de la malla del colector de corriente. La plantilla de acero inoxidable se retira y se colocan 10 láminas de papel A4 estándar encima del colector de corriente y la pila se transfiere a una prensa en la que se aplica una presión de 10 toneladas. Los papeles se despegan cuidadosamente del electrodo y luego el electrodo se separa suavemente de la lámina de polipropileno.

25 Montaje de electrodos: el electrodo y la película hidrófoba se combinan de la siguiente manera. Una película de PTFE hidrófoba porosa (fabricada por Saint Gobain o Gore) que es ligeramente más grande que el electrodo se coloca encima del electrodo y se aplica una presión de 10 toneladas usando una prensa. El montaje de electrodos se sinteriza en horno a aproximadamente 280°C durante un período de aproximadamente 20 minutos.

30 Ejemplo 2

Montaje del electrodo de aire con una capa sellante en la zona marginal de la película hidrófoba

35 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1. Sin embargo, en la etapa de impresión del electrodo, la formulación que contenía el catalizador se aplicó al colector de corriente para formar un electrodo colocado centralmente, con un espacio estrecho de aproximadamente 1-7 mm entre el límite interior del bastidor y el perímetro de dicho electrodo impreso centralmente. El siguiente ejemplo ilustra la aplicación de un sellante en dicho espacio estrecho.

40 El montaje del electrodo así formado se coloca sobre una mesa de impresión serigráfica, con el lado que tiene la película de PTFE dispuesta sobre la mesa de impresión y el lado opuesto, es decir, el lado del electrodo, orientado hacia arriba. Una rejilla de poliéster de malla 10-30, que tiene un área abierta adecuada que esencialmente coincide en forma y tamaño con el espacio ubicado entre la región catalítica y el bastidor metálico conductor (el área abierta de la rejilla puede superponerse con la región catalítica por 1- 3 mm y también puede superponerse con el bastidor metálico conductor) para transferir el sellador al espacio.

45 Se aplica una cantidad adecuada de un epóxico tal como DP270 producido por 3M sobre la rejilla de poliéster. La rejilla se baja de tal manera que se encuentra por encima del electrodo a una distancia de 200-400 micras. Se pasa una rasqueta de durómetro 50 sobre la rejilla a una velocidad de 3-5 cm/seg. La rejilla se levanta y el montaje del electrodo que contiene epóxico se elimina de debajo de la rejilla. El epóxico se deja gelificar a temperatura ambiente durante media hora a una hora, y luego el montaje del electrodo se coloca suavemente en el horno a una temperatura de 60°C durante un período de 1 hora, curando así el epóxico.

Ejemplo 3

Montaje del electrodo de aire

50 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1. Sin embargo, la etapa final de ensamblaje del electrodo se realizó a través de la formación *in situ* de un recubrimiento hidrófobo sobre la capa de catalizador (en lugar de unir una película hidrófoba comercialmente disponible sobre el catalizador).

Se añaden partículas de FEP (Ultraflon FP-15 producidas por Laurel) a etanol en una relación en peso de 1:10. La

mezcla se agita vigorosamente hasta que se forma una mezcla homogénea. La mezcla luego se carga en una pistola de atomización. La abertura de la pistola se mantiene a unos 20 centímetros por encima de la superficie de la capa de catalizador del electrodo, y la composición de recubrimiento se esparce uniformemente sobre la región catalítica.

- 5 El montaje del electrodo se deja secar a temperatura ambiente durante 30 minutos para la eliminación del disolvente, seguido de sinterización en horno para curar el recubrimiento a 275°C durante 20 minutos.

Ejemplo 4

Montaje del electrodo de aire tubular

- 10 Se produce un electrodo rectangular plano de acuerdo con los procedimientos expuestos en ejemplos previos, con dimensiones de 7 centímetros por 12 centímetros. Un bastidor está unido a los tres lados de la malla a través de la soldadura de puntos, pero uno de los lados cortos de la malla rectangular está sin un bastidor lateral. El espesor del bastidor de cobre recubierto de níquel es de 0,35 mm y su ancho es de 4 mm.

- 15 El electrodo obtenido después de la etapa de sinterización se lamina para formar un cilindro, de modo que la superficie lateral externa del cilindro es la película hidrófoba. La altura y el diámetro de la estructura tubular así formada son 7 centímetros y aproximadamente 4 centímetros, respectivamente. Los dos lados cortos del electrodo rectangular original, que tras la laminación se extienden en paralelo al eje del cilindro, están conectados entre sí (un lado está provisto de un bastidor de cobre recubierto de níquel mientras que el otro lado no). Los dos lados están soldados, por ejemplo, mediante soldadura de puntos, de manera que se sueldan un mínimo de cuatro puntos entre el metal de la malla y el bastidor de cobre recubierto de níquel.

- 20 Ejemplo 5

Batería de aluminio-aire

Un ejemplo de una celda de aluminio-aire que utiliza el montaje del electrodo de aire de la invención como cátodo, cuya celda es adecuada para su uso en un vehículo eléctrico, se fabrica de la siguiente manera:

- 25 Un bloque cuadrado plano del ánodo de aluminio que tiene un área de aproximadamente 160 x 160 mm y un espesor de 10-15 mm, está situado simétricamente en el espacio entre un par de cátodos de aire de la invención que están colocados paralelos entre sí a una distancia de aproximadamente 20 mm de uno otro, de forma que el lado del catalizador de cada cátodo de aire esté orientado hacia el ánodo de aluminio. La disposición de los electrodos está montada dentro de una carcasa de plástico, de modo que los lados de los cátodos de aire que tienen la película porosa de PTFE colocada en la misma están orientados hacia el aire.

- 30 El electrolito usado es una solución acuosa de hidróxido de potasio (350-500 g/L), que puede comprender adicionalmente aditivos que mejoran la eficacia, tales como sales de estannato, glucosa, ácido poliacrílico o poliacrilatos, etc. El electrolito se almacena en un tanque adecuado. El volumen de electrolito típico se determina por el recurso de trabajo deseado del sistema, por ejemplo, aproximadamente 1 L para 500-600 Ah. El electrolito se ve obligado a fluir en el espacio entre los cátodos de aire y el ánodo de aluminio a una velocidad de flujo de 0,05-0,1 L/min bajo la presión generada por una bomba de diafragma.

- 35 La temperatura de trabajo típica se encuentra en el intervalo de 40 a 80°C. La corriente extraída de la celda está en el intervalo de 100-200 mA/cm², a un voltaje de 1,0-1,2 V.

Ejemplo 6

Montaje de electrodos de aire con una capa sellante en la zona marginal de la película hidrófoba

- 40 Preparación del colector de corriente: Se corta malla de níquel (comercialmente disponible a través de Haver & Bocker (níquel 99.2 alambre de níquel, malla 34, espesor de alambre 250 μm, calandrado hasta 0,23 mm de espesor) con una cuchilla de guillotina para conformar una forma cuadrada con dimensiones de 16,5 cm x 16,5 cm. La malla resultante se limpia muy bien con etanol y las partículas metálicas se expulsan de la malla utilizando presión de aire.

- 45 Se corta una lámina de cobre de 500 μm de espesor para formar una pieza rectangular (16,5 cm x 0,5 cm). Una pestaña de conducción eléctrica (2,5 cm x 3 cm) está unida a un lado de la pieza de cobre. La pieza de cobre se niquela mediante un niquelado no electrolítico, formando así un recubrimiento de níquel que tiene aproximadamente 20 micras de espesor.

- 50 La pieza de cobre rectangular recubierta de níquel se suelda después al borde de la malla de níquel por medio de soldadura de puntos.

Preparación del electrodo: la formulación del catalizador de la Preparación 1 se aplica sobre el colector de corriente de la siguiente manera. Se colocan una lámina de polipropileno de 200-300 μm de espesor, el colector de corriente y

una plantilla de acero inoxidable de ~ 500 µm con una cavidad de 15 cm x 15 cm en una máquina de impresión (Ami Presco modelo MSP-9155) uno encima del otro, de modo que la lámina de polipropileno y la plantilla de acero inoxidable constituyen las capas más inferior y superior, respectivamente. La formulación del catalizador de la Preparación 1 se aplica luego usando una cuchilla o rasqueta que se pasa por encima de la plantilla de forma que la formulación de catalizador de plata penetre a través de la plantilla en los poros de la malla del colector de corriente. La plantilla de acero inoxidable se retira luego y se colocan 10 láminas de papel A4 estándar encima del colector de corriente y la pila se transfiere a una prensa en la que se aplica una presión de 10 toneladas. Los papeles se despegan cuidadosamente del electrodo y el electrodo se separa de la lámina de polipropileno.

Montaje de electrodos: el electrodo y la película hidrófoba se combinan de la siguiente manera. El perímetro exterior de la malla Haber & Bocker está recubierto con una forma acuosa de FEP tal como TE9568 o FEPD121 producida por DuPont mediante un pincel fino y la emulsión se deja secar durante 10 minutos. Se coloca una película de PTFE hidrófoba porosa (fabricada por Saint Gobain o Gore) que es ligeramente más grande que el electrodo encima del electrodo y se aplica una presión de 10 toneladas usando una prensa. El montaje de electrodos se sinteriza luego en horno a aproximadamente 280°C durante un período de aproximadamente 20 minutos. Para evitar que la membrana se contraiga o se separe de la malla, se coloca un bastidor metálico externo pesado que coincide con el área externa del colector de corriente sobre la malla y la membrana, reduciendo así el desprendimiento de la membrana durante el proceso de sinterización a 280°C.

El electrodo se deja enfriar a temperatura ambiente antes de la impresión de un sellador epóxico. Una mezcla de epóxico preparada a partir de 100 gramos de epóxico base Z-65 y 25 gramos de endurecedor HM-Z/H, que se diluye adicionalmente con 6 g de diluyente VD 60 (los productos están disponibles a través de Coates Screen Ink GmbH) se somete a serigrafía a través de un poliéster de malla 10 con un borde de forma cuadrada de 14,5 cm y 0,7 cm de ancho. El epóxico se imprime con una rasqueta de poliuretano de 45 shore sobre el catalizador y el borde superpuesto de la malla de níquel y la película de PTFE hidrófoba subyacente. El epóxico se deja gelificar durante una hora y luego se sinteriza a 70°C durante un período de una hora.

Las imágenes de SEM se obtuvieron mediante el instrumento SEM FEI Inspect (EE.UU.) equipado con un espectroscopio de rayos X de energía dispersiva (EDX). La Figura 6 presenta una imagen de SEM del costado lateral del electrodo. Como se muestra en la imagen de SEM obtenida, el costado lateral de la zona marginal del electrodo consiste en tres capas distintas. La capa más baja, la capa cohesiva altamente uniforme es la película de PTFE natural. La capa cohesiva más superior es el recubrimiento sellante; las pequeñas cavidades se deben presumiblemente a la evaporación del diluyente. La capa intermedia interpuesta entre la película de PTFE y el recubrimiento de epóxico presenta un carácter "híbrido" indicativo de la penetración del sellante en la película de PTFE porosa. El análisis EDX muestra que el contenido más alto de flúor (indicativo de la película de PTFE) se encuentra en la sección más baja de la película.

Ejemplo 7

Prueba del rendimiento del electrodo

El cátodo de aire del Ejemplo 6 se utilizó en una configuración de 3 electrodos de media celda que se describe a continuación.

El cátodo de aire y el electrodo de níquel están espaciados a 2 cm de distancia y conectados a los polos positivo y negativo de una fuente de alimentación con una carga interna adecuada. Los dos electrodos son aproximadamente de la misma forma y tamaño geométricos. El electrodo de níquel tiene una pureza del 99,5% y un espesor de 400 µm. El electrodo de referencia consiste en un capilar de Luggin con un alambre de zinc. Se mantiene una solución acuosa de hidróxido de potasio (30% de concentración en peso) en un tanque de almacenamiento a 60°C.

Las condiciones experimentales fueron las siguientes. La densidad de corriente aplicada fue de 175 mA/cm² y el electrolito se hizo circular a través de la celda. El electrolito gastado se reemplazó todos los días con un electrolito nuevo.

Se usó una curva de descarga para evaluar el rendimiento del electrodo de la invención, como se muestra en la Figura 7, donde la curva se grafica como voltaje frente al tiempo, lo que demuestra un rendimiento electroquímico estable durante un largo período de servicio.

REIVINDICACIONES

1. Un montaje del electrodo adecuado para usar como un electrodo de aire, que comprende una capa (26) catalíticamente activa aplicada sobre una cara de una película (31) de PTFE hidrófoba porosa y un colector (23) de corriente conductora presionado sobre dicha cara catalíticamente activa, donde se proporciona un sellador (50) alrededor de al menos parte del perímetro de dicha capa catalíticamente activa, caracterizado porque al menos una parte de la zona (27) marginal de dicha cara está libre de catalizador, formando dicho sellante un recubrimiento (50) sobre la zona (27) marginal libre de catalizador de dicha película hidrófoba, penetrando dicho sellador en la película de PTFE hidrófoba porosa, de manera que la porosidad de la película se llena parcialmente, donde dicho sellante forma una capa límite continua que rodea la capa catalíticamente activa.
2. Un montaje del electrodo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sellante comprende un sellante epóxico.
3. Un montaje del electrodo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el sellador está presente en al menos algunos de los poros de la película porosa hidrófoba, según se determina por microscopía electrónica de barrido y análisis de rayos X de energía dispersiva del costado lateral del electrodo, revelando una variación en la concentración de flúor a través de dicho costado lateral.
4. Un proceso para preparar un montaje del electrodo adecuado para uso como un electrodo de aire de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:
- ensamblar una película (31) hidrófoba y una capa (26) catalíticamente activa junto con un colector (23) de corriente, donde dicha capa catalíticamente activa y dicho colector de corriente se colocan en una cara de dicha película hidrófoba y en donde al menos parte de la zona (27) marginal de dicha cara está libre de catalizador;
- tratar térmicamente la estructura así formada; y
- aplicar un sellador sobre la zona marginal libre de catalizador de la cara catalíticamente activa de dicha estructura para formar un recubrimiento (50) sellante sobre la zona marginal de la película hidrófoba.
5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el sellante es un sellador epóxico, en el que el sellante epóxico es un sistema de dos componentes que comprende una base epóxica y un endurecedor, en el que la base epóxica, el endurecedor o ambos, comprenden uno o más disolventes orgánicos.
6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende la etapa de añadir un diluyente orgánico al sellante epóxico antes de su aplicación.
7. Un método para minimizar la filtración de electrolito en celdas metálicas/aéreas, que comprende utilizar en dichas celdas un montaje de cátodo de aire que comprende una capa (26) catalíticamente activa aplicada sobre una zona central de la cara interna de la película (31) de PTFE hidrófoba permeable al aire, de modo que la zona marginal de (27) dicha cara interna está libre de catalizador, presionando la rejilla (23) metálica del colector de corriente sobre dicha cara interna catalíticamente activa, caracterizada porque se aplica un recubrimiento (50) sellante sobre la zona marginal libre de catalizador de dicha cara interna de dicha película, formando dicho sellante una capa límite continua que rodea la capa catalíticamente activa, en el que el sellante es un sellador epóxico, en el que el sellador epóxico es un sistema de dos componentes que comprende una base epóxica y un endurecedor, en el que la base epóxica, el endurecedor o ambos, comprenden uno o más disolventes orgánicos, y en el que se añade opcionalmente un diluyente orgánico al sellante epóxico antes de su aplicación.

FIGURA 1

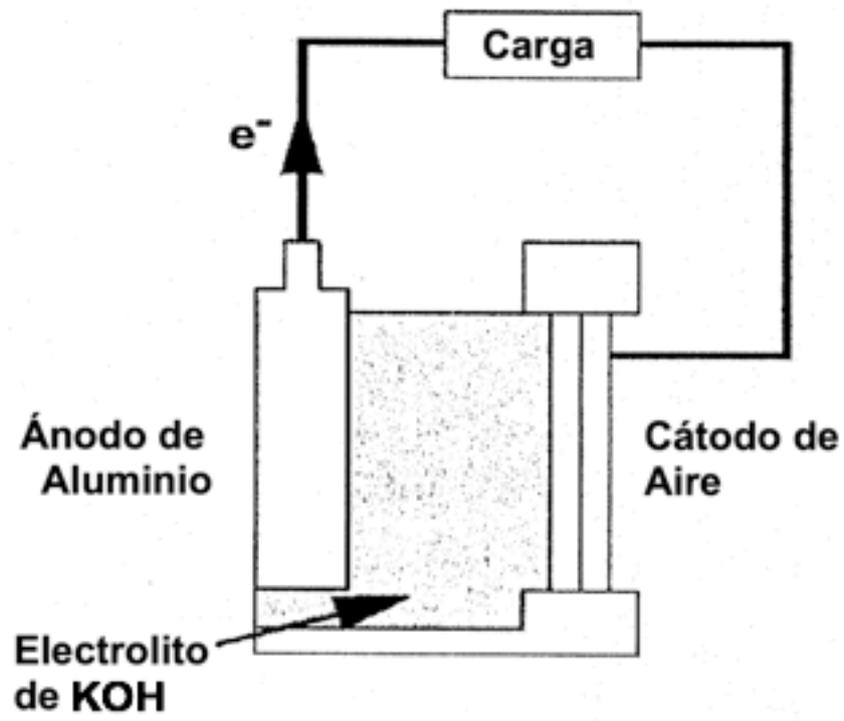


FIGURA 2

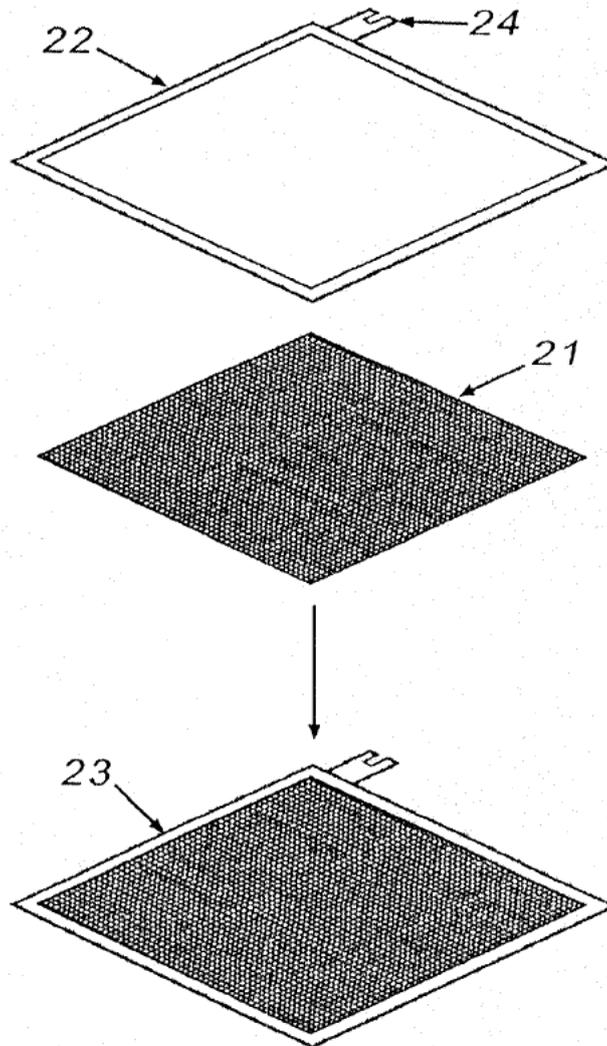


FIGURA 3

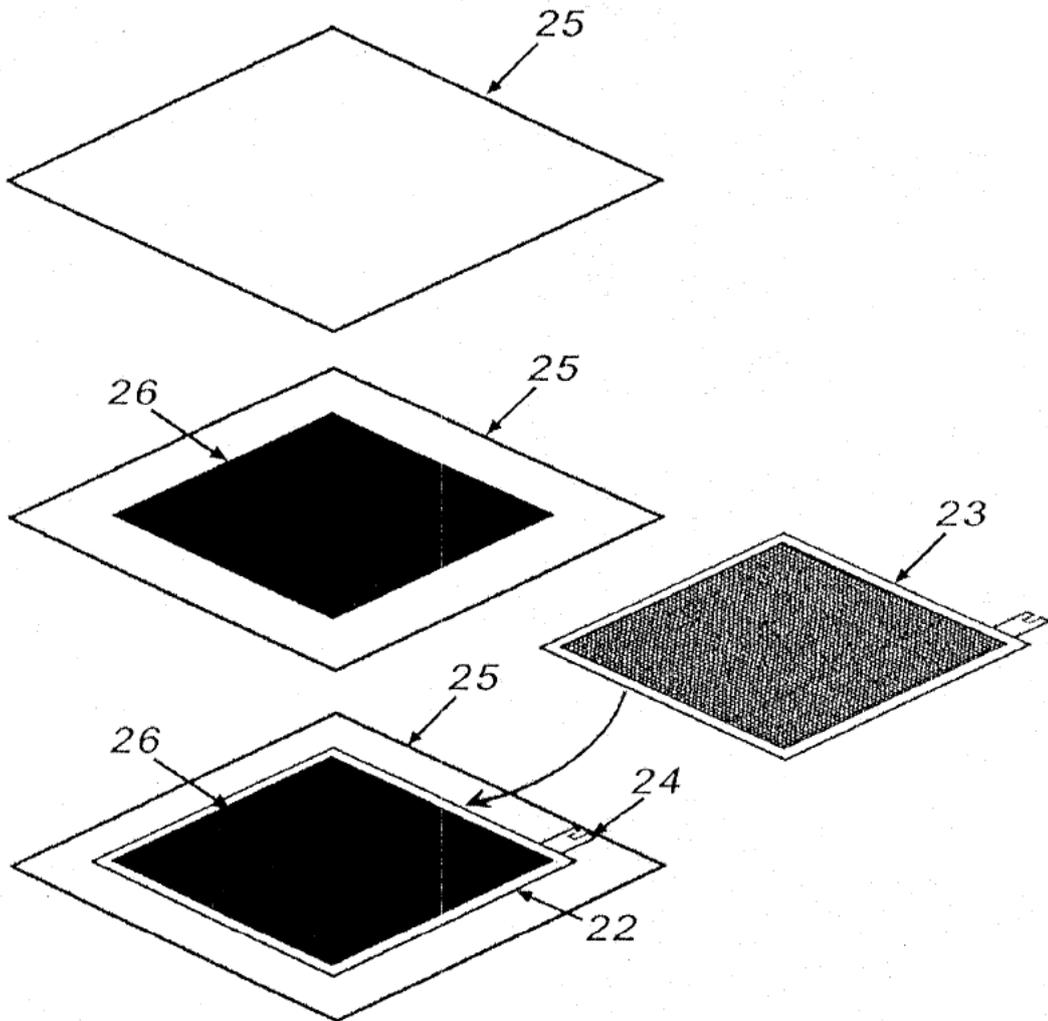


FIGURA 4

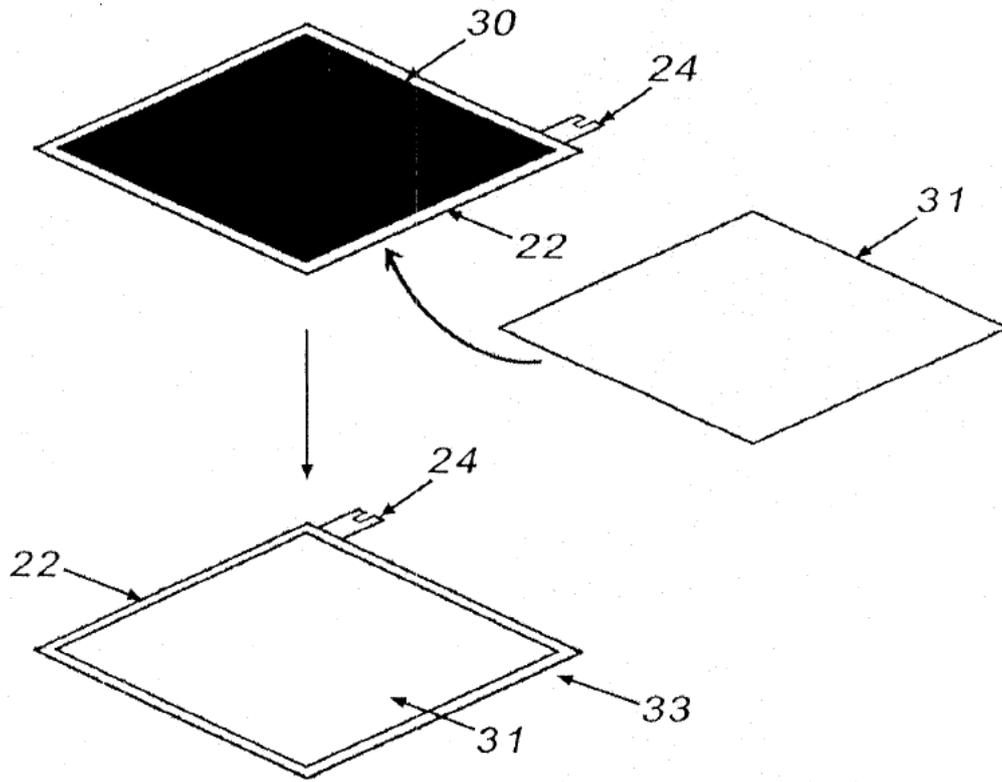
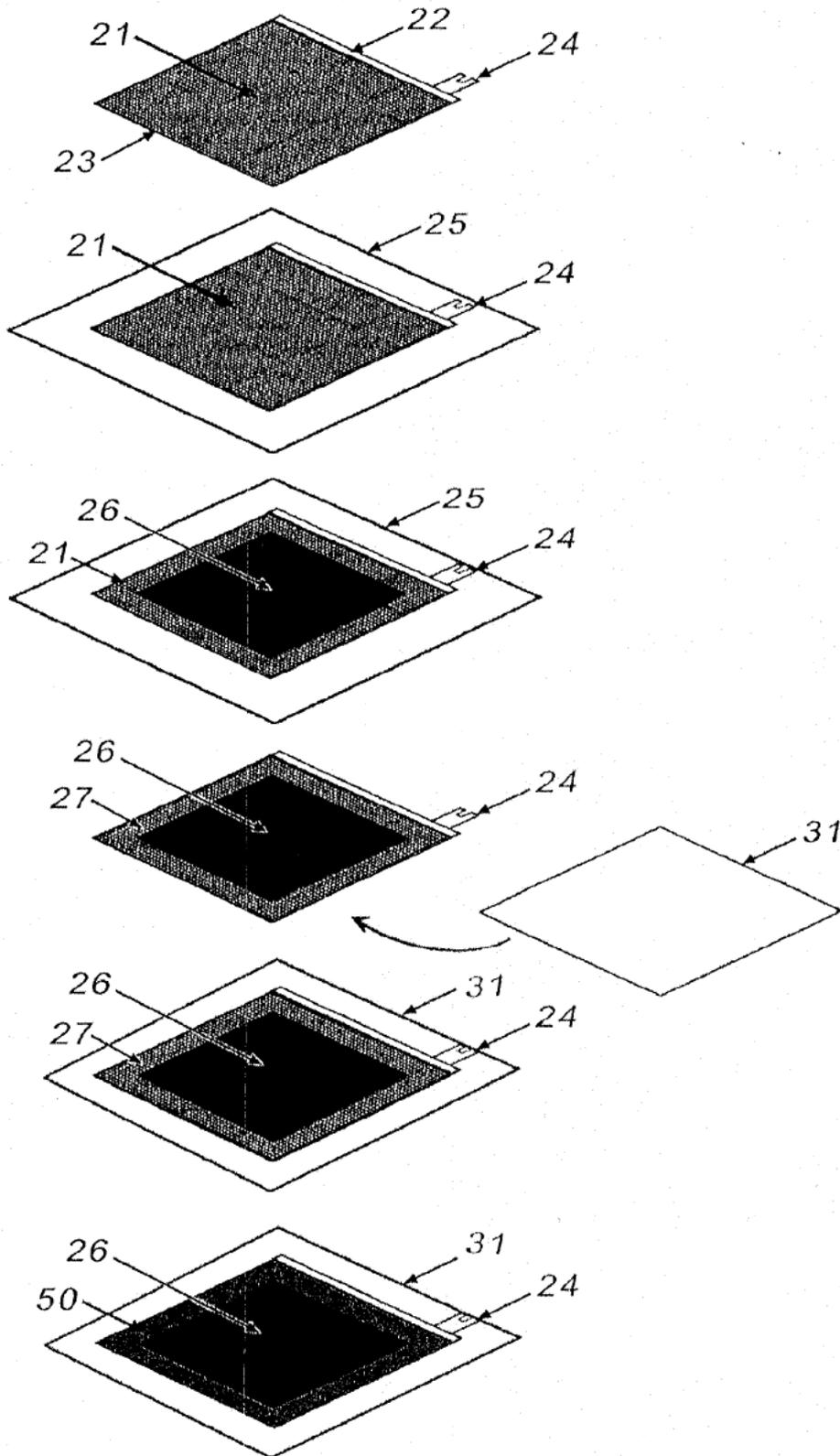


FIGURA 5



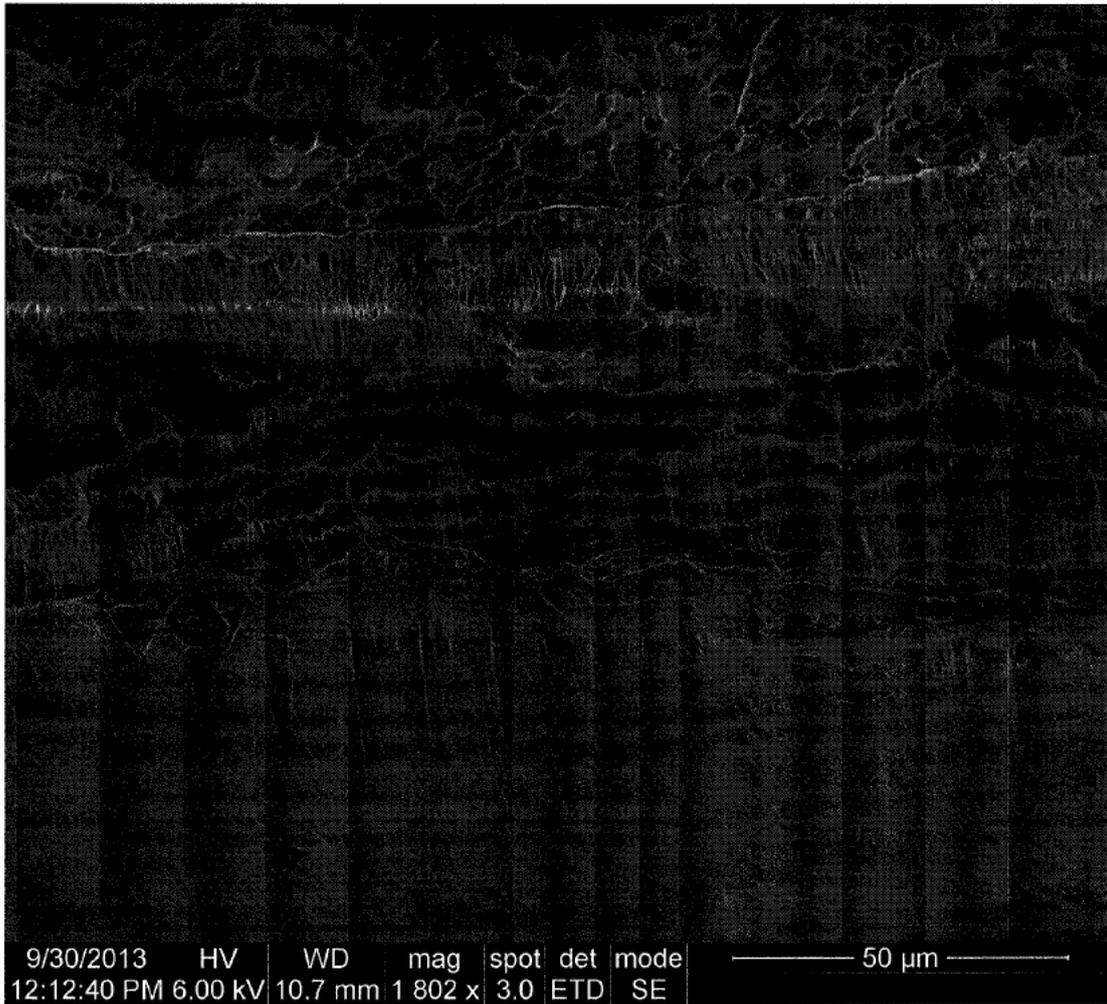


FIGURA 6

FIGURA 7

