

16 NO.
262501



PATENTE DE INVENCION
=====

F. 1529.
=====

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de fabricación de electrodos porosos permeables a los gases e impermeable a los líquidos".

=====

Solicitante: SOCIETE DES ACCUMULATEURS FIXES ET DE TRACTION,
entidad francesa, residente en:
156, Avenue de Metz, ROMAINVILLE (Seine), Francia.

=====

La presente invención se refiere a electrodos porosos a los gases e impermeable a los líquidos susceptibles de utilizarse en las pilas de despolarización por aire, en las pilas de combustión, como electrodos de acción catalítica o no, y en ciertos tipos

5.

26 25 01



de acumuladores herméticos en forma de electrodos auxiliares o hasta principales.

5. Un electrodo poroso de esta clase está constituido por un aglomerado de partículas conductoras de carbón, de metal tal como níquel, plata, cadmio, etc... o de mezcla de carbón y de metal: se le pueden añadir eventualmente partículas de un catalizador, tal como paladio. El aglomerado se realiza por medio de un aglutinante cuyo papel, además del comportamiento mecánico del electrodo, es limitar en el tiempo, la cantidad máxima de líquido electrolito absorbible por el aglomerado, para mantener la porosidad a los gases y garantizar así durante una larga duración el funcionamiento normal del electrodo.
10. Ya es conocido utilizar como aglutinantes de impermeabilización a los líquidos, la parafina, el aceite de vaselina, los silicatos, la brea etc... aisladamente o en mezcla. Se ha comprobado con frecuencia, que los electrodos obtenidos con estos aglutinantes no permiten conseguir, de modo regular y seguro un funcionamiento correcto y duradero de las pilas de utilización ya sea debido a un defecto de fabricación o ya sea después de una descarga excesiva o por una temperatura demasiado reducida.
15. El objeto de la presente invención es eliminar todos estos inconvenientes, proponiendo un nuevo aglutinante así como los medios de incorporación de dicho aglutinante en los aglomerados para conseguir una fabricación regular de electrodos de elevada duración.
20. La invención tiene por objeto un electrodo
- 25.
- 30.

26 25 01



- poroso permeable a los gases e impermeable a los líquidos de la especie definida anteriormente que se caracteriza porque el referido aglutinante es una materia plástica sistética permeable a los gases en capa delgada y porosa, tal como el poliestireno.
- 5.
- La Sociedad solicitante ha comprobado que existe un valor óptimo de la cantidad de aglutinante en el electrodo seco, valor por el cual la cohesión, la conductibilidad y la porosidad del electrodo son los más favorables. En las pilas de despolarización por aire de electrolito alcalino y con el poliestireno por aglutinante, éste debe representar alrededor del 11 % en peso del aglomerado seco.
- 10.
- De un modo general, para realizar capas delgadas y porosas en el aglomerado con un aglutinante, es necesario utilizar éste en disolución y la materia plástica elegida debe así satisfacer las condiciones siguientes:
- 15.
- difundir los gases cuando esté en capas delgadas;
- 20.
- no absorber prácticamente el agua, para que sus capas delgadas porosas sean impermeables a los líquidos que contengan agua;
 - en vista de la dosificación exacta de la cantidad de materia plástica, el disolvente utilizado debe ser poco o nada volátil a las temperaturas usuales y ser por el contrario, completamente eliminable por evaporación, a una temperatura no excesiva (no excediendo de 100° C.).
- 25.
- 30.
- La Sociedad solicitante ha comprobado que el



26 25 01

poliestireno utilizado con el tricloretileno como disolvente dá satisfacción cumplida a estas condiciones. El tricloretileno presenta particularmente un punto de ebullición igual a 87° C.

5. La utilización del poliestireno como aglutinante se demostrará en la exposición que sigue en el caso de la fabricación y del montaje de una pila alcalina de despolarización por aire, y con dicho objeto habrá de hacerse referencia al dibujo adjunto cuya figura es
10. una vista en corte y en alzado de un ejemplo de ejecución de una pila alcalina de despolarización por aire con electrodo positivo al que se ha aplicado el invento.

- Según se ha representado en el dibujo, A es la tina de materia moldeada, C es el electrodo negativo compuesto de dos partes C₁ y C₂ y M es el aglomerado que forma el electrodo positivo.
- 15.

- El electrodo negativo es un electrodo soluble, por ejemplo, de cinc; durante el funcionamiento de la pila, este electrodo sobre el que se descargan los ionos-
20. oxhidrilos se transforma en óxido e hidrato de cinc, los cuales pasan al electrolito alcalino en forma de cincato. Para evitar la inactividad del electrodo de cinc, que sustrae este electrodo a la acción de los iones lo cual dá lugar al fenómeno de inversión de los electro-
25. dos cuando la pila es un elemento de una batería, se ha recurrido a soluciones diversas, siendo la principal de las cuales la siguiente: el electrodo no está en su totalidad en el mismo estado de polarización y las partes menos polarizadas despolarizan las siguientes. Muchas
30. veces se ha recurrido a un electrodo auxiliar, siendo



262501

algunas veces el electrodo de tal forma que las trayectorias de compensaciones ionicas entre el positivo y el negativo sean muy variables. Es esta última solución la que vá representada en la figura del adjunto dibujo.

5.

El electrodo principal cilíndrico C cuyo espesor disminuye hacia abajo vá unido a una espiral C¹ que descansa en el fondo de la tina.

10.

El electrolito T puede ser una solución de sosa a 21° o 24° Bé; para las temperaturas bajas, se utilizará una solución de potasa a 28° Bé. El electrolito se espesa con un poco de "arrow-root".

15.

El aglomerado positivo M vá rodeado de un separador N; la Sociedad solicitante propone la utilización de un tejido no tramado de fibras a base de un copolimero acrilonitrilo-cloruro de vinilo conocido bajo la denominación "dynel". El aglomerado N emerge en alrededor 1/3 de su altura por encima del nivel del electrolito y el separador mantenido sobre el aglomerado por

20.

unas abrazaderas aislantes L de caucho aflora un poco por encima del nivel del electrolito.

25.

En la parte inferior, el aglomerado vá revestido por una impregnación O sobre la que se aplica una arandela de sujeción I de acero niquelado; esta arandela soporte el vástago fileteado axial F también de acero niquelado por medio de una tuerca E² de la misma materia. El vástago fileteado F² atraviesa el aglomerado de arriba abajo y emerge en varios centímetros para servir de borna positiva.

30.

El vástago F² vá centrado en el aglomerado y

262501



solidarizado eléctricamente con él por medio de una capa Q' de parafina que se hace conductora.

La arandela o contra-placa I vá cubierta de una capa de brea de petróleo Q a su vez revestida con una película de parafina S,

5. B es la tapa de la pila de material moldeado y H es el collarete de sujeción del electrodo positivo de acero niquelado; el collarete, que vá provisto de perforaciones, se hace solidario mecánicamente de la

10. tapa, con interposición de una abrazadera R de protección, de caucho, por medio de una pieza G en forma de arco. Una película de impregnación en forma de arandela P vá intercalada entre la superficie del aglomerado y la luz del collarete. Apretando la tuerca de orejetas D sobre las dos tuercas de seis caras entre los que

15. se encuentra encajado el arco G sobre el vástago F₁, el collarete del electrodo se coloca estrechamente sobre la tapa y se forma un conjunto mecánicamente resistente.

20. K indica unas fundas de protección de resina vinílica.

F es el vástago fileteado que forma borna del electrodo negativo; vá provista igualmente de una tuerca de seis caras y de una tuerca de orejas.

25. La tapa vá apretada por medio de tuercas y vá encerada y cerrada por una capa de brea Q.

La fabricación de un aglomerado despolarizante tal como M puede efectuarse en las condiciones siguientes:

30. Se prepara una mezcla de 1 kg. de carbón, ca-

262501



- lidad Elorit Standard, con 200 g. de hollín pasando esta mezcla durante una media hora al malaxador. Se añaden a esta mezcla 1360 cm^3 de una solución obtenida disolviendo 100 gr. de poliestireno en un litro de tricloroetileno y el conjunto se mezcla durante un cuarto de hora, después se tamiza la pasta obtenida en un tamiz de mallas de 2 mm. para que quede bien regular.
5. 750 gr. de esta mezcla se pesan para construir un electrodo y se introducen en un molde cilíndrico cuyo fondo móvil tiene una aguja de 12 mm de diámetro por ejemplo, que vá hasta la parte superior del molde. La pasta no sube completamente hasta arriba. Se comprime con ayuda de un piston hasta la altura definitiva del electrodo, después se expulsa por el fondo móvil.
10. Se seca el aglomerado a $95 - 100^\circ$ en estufa durante 20 horas. La evaporación del tricloroetileno da a la masa una porosidad regular. El aglomerado seco tiene entonces un diámetro de 68 mm y una altura de 165mm.
15. Después de secado, se aplica a la parte inferior del aglomerado la impregnación O y la contra-placa I que lleva el vástago fileteado F de 6 mm. que le es perpendicular, de tal modo que el vástago fileteado constituye el eje del electrodo. Debe, ² ~~pues,~~ estar bien centrado en el centro de la parte hueca de este electrodo que se ha obtenido por la presencia de la aguja en el molde de compresión.
20. Se vierte entonces en el espacio anular formado alrededor de la espiga o vástago fileteado F una mezcla de parafina y de grafito 50 - 50 mantenida ² entre 110° y 120° para que sea suficientemente líquida. La parafina
- 30.



262501

no se difunde por el electrolito, más que en un reducido espesor.

Una vez que se ha enfriado la mezcla de parafina conductora, se adapta a la parte superior del electrodo poroso el collarete H de acero niquelado. El vástago fileteado F atraviesa este collarete que se sujeta mediante una tuerca sobre la altura del aglomerado.

Se recubre entonces la contra-placa niquelada I situada por debajo del aglomerado con brea de petróleo Q, por templado.

Se retira la capa exterior del aglomerado con tela de esmeril, después se pone este aglomerado a templar de preferencia en una solución de potasa a 24° Bé durante 40 horas alrededor. Se obtiene un aumento del peso comprendido entre 8 y 12 gr. El comportamiento mejorado de los electrodos perfeccionados según la presente invención se revela durante esta operación de templado. Si se prolongara este templado aún durante 2-3 semanas, no se aumentaría la cantidad del electrolito absorbido que queda limitada a 12 gr., es decir, que no se alcanza el valor peligroso que corre el riesgo de anegar completamente el electrodo por el electrolito. Hay pues una absorción prácticamente constante de electrolito independiente del tiempo de inmersión, lo cual es muy importante para realizar zonas múltiples en las que coexisten tres fases (fase gaseosa constituida por el oxígeno, fase líquida constituida por el electrolito y fase sólida constituida por el carbón, por ejemplo).

Esta mejora se manifiesta cuando se examinan los electrodos porosos utilizados hasta el presente; estos e-

16



262501

- lectrodos absorbían ya por término medio 15 gr. de electrolito después de 17 horas de templado. Si se prolongaba esta duración de templado, la cantidad de electrolito absorbida aumentaba aún y en tales valores que llegaría a perturbar el buen funcionamiento del electrodo positivo. Esta prolongación de la absorción se producía, aunque a menor velocidad, en las pilas terminadas, donde el electrodo positivo se encuentra en presencia de una solución alcalina más viscosa y finalmente, al cabo de un tiempo suficientemente largo de almacenado o de utilización, el electrodo positivo podía cesar de funcionar porque estaba completamente cubierto por el electrolito.
- 5.
- 10.

- Después de la operación de impregnación parcial, el aglomerado M según el invento vá rodeado por el separador N y se tiene cuidado de dejar alrededor de 2cm entre la parte alta del separador y el borde inferior del collarete. Se evita así que el electrolito de la pila absorbido por el tejido de copolimero del separador suba por capilaridad hasta la parte superior del aglomerado que correría entonces el riesgo de invadir. Es absolutamente esencial no tener líquido en la parte superior del electrodo.
- 15.
- 20.

- Se colocan las cuatro abrazaderas de caucho I para mantener el separador alrededor del aglomerado y el electrodo positivo está entonces dispuesto para ser montado en la pila.
- 25.

- Este montaje se efectúa del modo siguiente: la tina provista de su electrodo negativo de cinc recibe el electrolito que puede ser por ejemplo una solución
- 30.

26 25 01



alcalina de sosa conteniendo un poco de cloruro de sodio y de arrow-root que sirve de espesante.

El espesante se añade a la solución, electro-lítica tibia que se vierte en este estado y que espesará al efectuarse el enfriamiento.

5.

Se monta aparte el positivo sobre la tapa de la pila y la tapa provista del positivo se sujeta sobre la tina por cualesquiera medios conocidos y del modo descrito anteriormente. He aquí algunas cifras características de una pila equipada con el electrodo positivo según el invento:

10.

F.e.m. en circuito abierto 1,46 v
Tensión sobre resistencia de 5 ohms 1,40 v
Intensidad de corto-circuito de 8 a 10 A.

15.

Las características perfeccionadas, obtenidas con los electrodos porosos según la presente invención, pueden explicarse como sigue: estos electrodos deben garantizar esencialmente la atomización, y después la ionización de un gas, principalmente del oxígeno, pero

20.

también del hidrógeno, en ciertos casos. Estos electrodos compuestos de partículas conductoras en estado muy dividido, están dotados de este poder de ionización cuando se templan a la vez en la atmósfera gaseosa y en el electrolito; esta triple frontera entre gas, líquido y

25.

sólido desempeña un papel esencial y es importante estudiar su expansión.

30.

Este comportamiento que se ha expuesto anteriormente en el caso de pilas alcalinas con despolarización por aire, está confirmado en otras utilizaciones posibles de estos electrodos porosos, tales como:



- generadores electroquímicos diversos (pilas de despolarización por aire con electrolito salino, por ejemplo, con clorhidrato de amonio) acumuladores abiertos ó herméticos;

5.

- catalizadores, principalmente en la catalisis en medio heterogéneo.

Pero resulta particularmente conveniente utilizar estos electrodos en las pilas de combustión; esto en razón a la gran extensión de la triple frontera entre gas, líquido y sólido que suministra un elevado poder de ionización, factor esencial para el buen funcionamiento de estas pilas de combustión.

10.

Ya se ha indicado anteriormente, que el porcentaje ponderal de aglutinante más favorable, en el caso de una pila alcalina de despolarización por aire, era de alrededor de 11% del peso del aglomerado seco; pero de un modo general para todas las aplicaciones ideadas anteriormente, este valor no es exclusivo y puede evolucionar entre 7 y 15%.

15.

20.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a la Solicitud de Patente presentada en Francia con fecha 17 de noviembre de 1959, nº 810.421, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referi-

25.

30.



262501

do invento y por lo que se solicita Patente de Inven-
ción por 20 años en España: "Procedimiento de fabrica-
ción de electrodos porosos permeables a los gases e
impermeables a los líquidos"; caracterizándose por lo
5. siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento de fabricación de electro-
dos porosos permeables a los gases e impermeables a los
líquidos, constituidos por un aglomerante de partículas
conductoras de carbón, de metal, tal como níquel, pla-
ta, cadmio o de mezcla de carbón y de metal, con partí-
culas de un catalizador, ^{tal} como paladio, efectuándose el
aglomerado por medio de un aglutinante, caracterizándo-
se porque el aglutinante es una materia plástica sínte-
tica, permeable a los gases en capa delgada y porosa,
15. tal como el poliestireno.

2ª.- Procedimiento, según lo especificado en
la reivindicación 1ª, caracterizado porque se procede
al moldeado de los electrodos en la forma deseada de un
bloque macizo hueco.

20. 3ª.- Procedimiento, según lo especificado en
la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cantidad
de poliestireno incorporado como aglutinante represen-
ta del 7 al 15 % del peso del aglomerado seco, y de pre-
ferencia alrededor del 11%.

25. 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en
la reivindicación 1ª, ^{3ª} caracterizado porque el aglutinan-
te se incorpora en el aglomerado por medio de una pro-
porción relativamente elevada de un disolvente cuyo pun-
to de ebullición permanece inferior a 100º, tal como el
30. tricloretileno, de preferencia y después se elimina el

16 NOV.



262501

disolvente mediante un secado lento y prolongado.

5. 5ª.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el electrodo poroso se utiliza juntamente con un separador de fibras sintéticas, tales como las fibras de un copolímero acrilonitrilo-cloruro de vinilo.

10. 6ª.- Procedimiento de fabricación de electrodos porosos permeables a los gases e impermeables a los líquidos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara, e ilustrado en el dibujo.

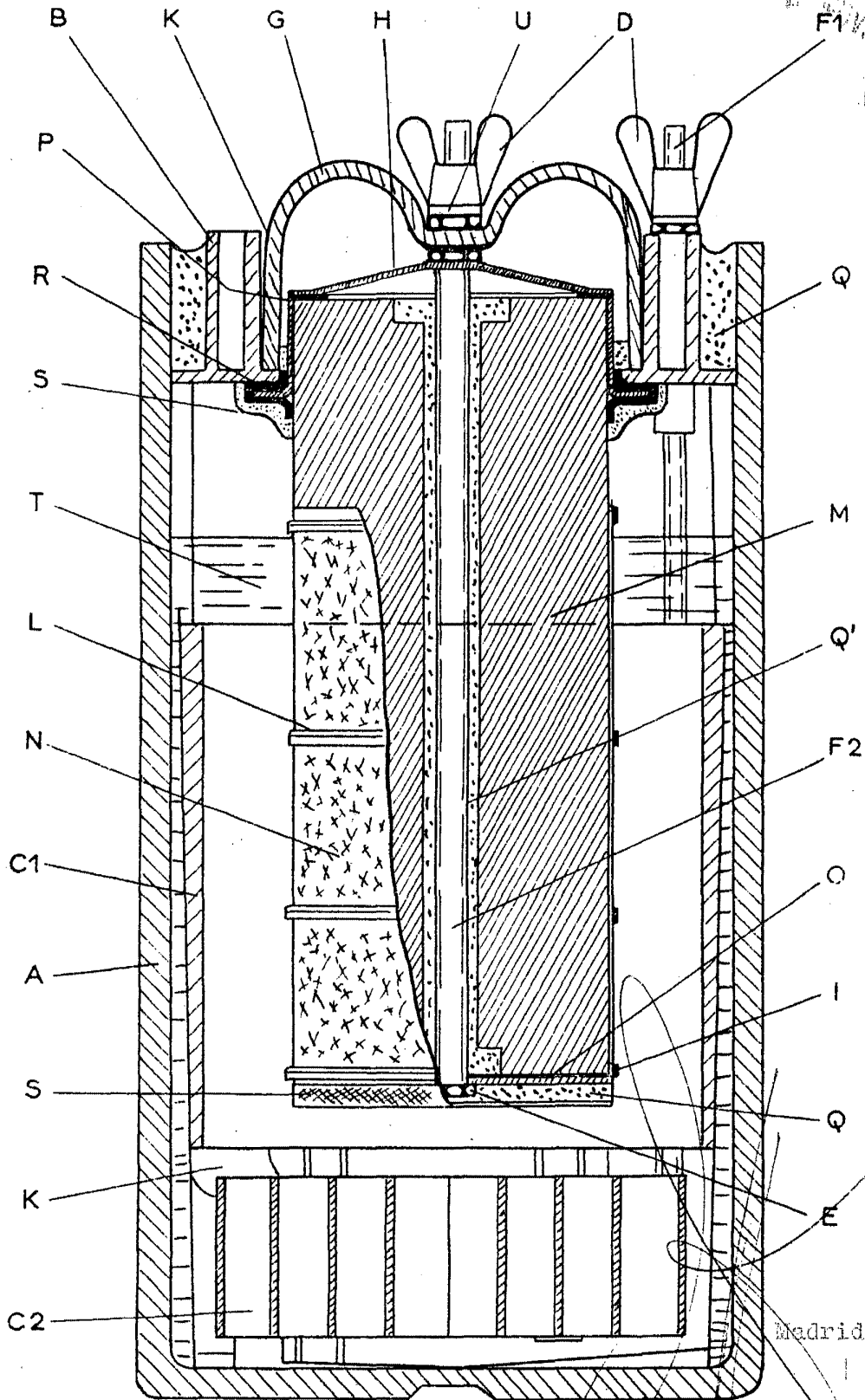
Madrid, 16 NOV. 1960

SOCIETE DES ACCUMULATEURS FIXES
ET DE TRACTION.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEST
s. a.

262501

ESCALA VARIABLE



Madrid,

NOV. 1960

GUMIZ, S.A. S. 1900.