

297641

PATENTE DE INVENCION
=====

Case ESB 94.

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento para el tratamiento de la su
perficie de un metal en masa".

=====

Solicitante:

THE ELECTRIC STORAGE BATTERY COMPANY, entidad norteamerica-
cana, residente en No. 2. Penn Center Plaza, Filadelfia
2, Pensilvania, EE. UU. de AMERICA.

=====

Este invento se refiere al tratamiento
de superficies metálicas y, aunque no exclusivamente, se rela-
ciona en especial con el aumento de la extensión superficial
o porosidad de la superficie de un cuerpo metálico aglomerado
5 ó sinterizado tal como, por ejemplo, un electrodo para una

29704



bateria tal como una pila electroquímica.

De acuerdo con este invento, un método de tratamiento de la superficie de una masa metálica, incluye el oxidarla y el reducirla a continuación, a una temperatura comprendida entre 200° C y 500° C aproximadamente. Así, en una forma de este invento, un método para la obtención de un electrodo de batería de un cuerpo formado por sinterización o compresión, de partículas predominantemente metálicas incluye el aumentar la extensión superficial o la porosidad de su superficie por oxidación de la misma y, luego, reducir aquella a una temperatura comprendida entre 200° C y 500° C.

El cuerpo puede contener una proporción apreciable o incluso predominante, de níquel.

En una modalidad de este invento, la temperatura durante la reducción es de unos 300° C y la duración del proceso de reducción puede ser desde alrededor de media hora hasta unas 5 horas. La oxidación puede realizarse a una temperatura comprendida entre unos 500° C y 800° C.

Este invento comprende también un electrodo para batería, preparado por el método que se describe.

En la técnica de pilas y acumuladores, que incluye pilas electroquímicas, es bien sabido que la actividad electroquímica de los electrodos puede aumentarse, incrementando la extensión superficial o porosidad de las placas metálicas que las constituyen, mejorando así el contacto entre el electrodo y el electrolito. El grado de porosidad se limita desde luego por la exigencia de que ha de tener una cierta proporción de resistencia estructural. Se han empleado distintos métodos para aumentar la porosidad de los electrodos de la batería, por ejemplo a menudo se mezclan materiales adicionales con los polvos metálicos utilizados para formar los electrodos, y se lixivian o



tratan térmicamente después de comprimirse los polvos y/o sintetizarse para formar la placa metálica. Incluso cuando se emplean estos métodos para aumentar su porosidad, las placas metálicas, especialmente las que contienen un proporción apreciable de níquel, a menudo carecen de actividad electroquímica suficiente para hacerlas útiles como electrodos de batería.

Otras características y detalles de este invento, resultarán evidentes de la descripción siguiente de ciertos tipos específicos, facilitada por vía de ejemplo.

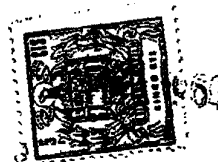
Se ha descubierto que la extensión superficial o porosidad de una placa metálica, especialmente de las que contienen cantidades apreciables de níquel, puede aumentarse sometiéndola a un tratamiento de oxidación seguido por reducción.

La oxidación puede realizarse calentando la placa metálica en una atmósfera de aire u oxígeno. La temperatura a que se realiza la oxidación, no es taxativa, aunque para una placa metálica que contenga predominantemente níquel, puede usarse una temperatura comprendida entre unos 500° C y 800° C aproximadamente. La duración de la oxidación térmica variará según el tipo de material tratado y la temperatura empleada. Generalmente la duración de la oxidación estará comprendida entre 30 minutos y 5 horas aproximadamente, aunque no es taxativa. La característica importante del tratamiento de oxidación es que se oxide tanto material como sea posible sin causar la aglomeración indebida. Si la placa metálica contiene un material adicional, tal como un aglomerante plástico, puede ser necesario elevar la placa metálica a la temperatura de oxidación gradualmente, con objeto de impedir la formación de ampollas o vesículas, a que dá lugar el material adicional.



La reducción subsiguiente puede realizarse en una atmósfera reductora, tal como hidrógeno y generalmente a una temperatura inferior a la de oxidación. Es esencial que la temperatura durante el proceso de reducción no sea tan elevado que dé lugar a la aglomeración de las partículas metálicas que constituyen la placa, ya que esto da por resultado una extensión superficial disminuída, más que a la extensión superficial aumentada que se desea. Si la placa metálica es predominantemente de níquel, la temperatura de reducción puede variar desde unos 200° C a 500° C aproximadamente, prefiriéndose las temperaturas próximas a 300° C. La duración del tratamiento de reducción, variará según la cantidad de óxido a reducir, y la temperatura de reducción, aunque en general bastarán de 30 minutos a unas 5 horas para reducir prácticamente todo el óxido formado durante la oxidación.

Como previamente se indicó, el tratamiento de oxidación-reducción de acuerdo con este invento, resulta especialmente útil para tratar electrodos de batería que sean predominantemente de níquel. Se comprobó que las placas fabricadas partiendo de polvo de níquel y de un aglomerante plástico, que se calentaron en una atmósfera reductora, para quemar el aglomerante plástico, sin tratamiento de oxidación, tenían actividad electroquímica insuficiente para utilizarse como electrodos de pilas electroquímicas. Pero cuando estas mismas placas se sometieron a continuación a un tratamiento de oxidación-reducción de acuerdo con este invento, se descubrió que su actividad electroquímica había aumentado apreciablemente en grado tal que ya eran útiles como electrodos para pilas electroquímicas. En un esfuerzo para explicar este aumento en la actividad electroquímica, se determinó que la extensión superficial de las placas de níquel



2974

vamente baja por cuyo medio una cantidad apreciable del óxido se reduce sin aglomeración indebida.

Los Ejemplos siguientes aclaran los procedimientos y ventajas de este invento.

5 EJEMPLO 1.- Se prepararon dos electrodos de hidrógeno para usar se en una pila electroquímica de la siguiente composición

	<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>
	Polietileno	65
10	Polímero de óxido de etileno	60
	Níquel	1.100
	Oxido de paladio	20
	Oxido de plata	23

15 Se preparó un electrodo (A) sinterizando una mezcla pulverizada precisamente conformada de la composición anterior a 600° C en hidrógeno durante una hora. El electrodo A tenía una extensión superficial de 0,23 m²/g. Otro electrodo (B) se preparó del mismo modo y se trató a continuación de acuerdo con este invento. Así, el electrodo B se oxidó en aire a 600° C

20 durante una hora y luego se redujo en hidrógeno a 300° C durante dos horas. El electrodo B tenía una extensión superficial de 2,7 m²/g. indicándo un aumento de 10 veces aproximadamente en la extensión superficial.

25 Los electrodos A y B se ensayaron como electrodos de hidrógeno en un electrolito alcalino (una solución de KOH al 27 %) a 40° C. Se obtuvieron del ensayo los resultados siguientes



20

Densidad de corriente (ma/cm ²)	Potencial media celula con respect to a electrodo de hidrógeno	
	A	B
50	+ 0.120	+ 0.020
100	+ 0.320	+ 0.050
5 200	---	+ 0.130

10 Dado que se desea un electrodo de hidrógeno que tenga un potencial reducido con respecto a H₂, es evidente que el electrodo B, que se trató de acuerdo con este invento, es muy superior al electrodo A.

EJEMPLO 2.- Se prepararon dos electrodos de oxígeno para usarse en una pila electroquímica, con la composición siguiente:

<u>Componentes</u>	<u>Partes en peso</u>
15 Polietileno	65
Polímero de oxido de etileno	60
Níquel	1.100
Oxido de plata	23

20 Se preparó un electrodo (A) sinterizándo una mezcla pulverizada y preconformada de la composición anterior, a 675° C, en hidrógeno, durante 1 hora. El otro electrodo (B) se preparó análogamente y luego se trató de acuerdo con este invento por oxidación en aire a 600° C durante una hora
25 seguida por reducción en hidrógeno a 300° C, durante 2 horas.

Los electrodos A y B se ensayaron como electrodos de oxígeno en un electrolito alcalino (27 % KOH) a 40° C. Se obtuvieron los resultados siguientes del ensayo



29

Densidad de corriente (ma/cm ²)	Potencial media celula con res- pecto a electrodo de hidrógeno	
	A	B
50	+ 0.90	+ 0.93
100	+ 0.82	+ 0.88
5 200	+ 0.66	+ 0.82

Dado que se prefiere que el electrodo de oxígeno tenga un potencial elevado con respecto a H₂, el electrodo B preparado de acuerdo con este invento, dió mejor resultado, especialmente a una densidad elevada de corriente.

En los dos Ejemplos anteriores, el polímero de óxido de polietileno es con preferencia el que se vende en forma pulverizada con el nombre comercial "Polyox" tipo WSR-35 fabricado por la Unión Carbide & Chemical Co.

EJEMPLO 3.- Se prepararon dos electrodos de plata cada uno de ellos con un molde a base de níquel, utilizando un procedimiento de oxidación-reducción. En este Ejemplo, el material activo de plata se mezcló en el molde o base de polvo de níquel, antes del tratamiento de oxidación-reducción. Ambos electrodos se oxidaron en aire a 600° C durante una hora. Uno de ellos se redujo en hidrógeno a 600° C, mientras que el otro se redujo en hidrógeno a 300° C. El electrodo reducido a 600° C, tenía una porosidad de 0,1475 cc/g, mientras que el reducido a 300° C tenía una porosidad de 0,2375 cc/g. Esto demuestra la importancia de aplicar la reducción a temperaturas relativamente bajas.

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

2974



son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. Tambien se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en EE.UU. de América con fecha 14 de marzo de 1963 bajo n^o 5 265.045, acogiendose por lo tanto, a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: " Procedimiento para el tratamiento de la superficie de un metal en masa". 10

1^a.- Procedimiento para el tratamiento de la superficie de un metal en masa, caracterizado porque incluye el oxidar este y luego el reducirlo a una temperatura comprendida entre unos 200^o C y 500^o C aproximadamente.

15 2^a.- Procedimiento para el tratamiento de la superficie de un metal en masa, especialmente para aumentar la extensión superficial o porosidad de la superficie de una masa formada sinterizando o comprimiendo películas predominantemente metálicas, caracterizado porque incluye el oxidar ésta y el reducirla luego a una temperatura comprendida entre unos 20 200^o C a 500^o C aproximadamente.

25 3^a.- Procedimiento para el tratamiento de la superficie de un metal en masa, especialmente aplicado a la confección de un electrodo de batería, partiendo de un cuerpo formado sinterizándolo o comprimiendo partículas predominantemente metálicas, caracterizado porque incluye el aumentar la extensión superficial o porosidad de su superficie, oxidándolo y luego reduciéndolo a una temperatura comprendida entre unos 200^o C y 500^o C aproximadamente.

30 4^a.- Procedimiento según cualquiera de

29704



las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el cuerpo contiene una proporción apreciable de níquel.

5^a.- Procedimiento según reivindicación 4, caracterizado porque predomina el níquel.

5 6^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura durante la reducción es de unos 300° C.

10 7^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la duración del proceso de reducción está comprendida entre unos 30 minutos y 5 horas aproximadamente.

15 8^a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la oxidación se realiza a una temperatura comprendida entre unos 500° C y 800° C aproximadamente.

9^a.- Procedimiento para el tratamiento de la superficie de un metal en masa; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20 Esta MEMORIA consta de DIEZ hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

THE ELECTRIC STORAGE BATTERY COMPANY

J. GOMEZ ACEBO Y C^{IA}

17 MAR 1904