



355216

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a favor de ORLANDI & C. S.a.s. dell'Ing. Giancarlo Mantegazzini & C.

de nacionalidad italiana

residente en Via Centotrecento nº 18 - Bologna (Italia)

por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ELECTRODOS DE ESTRUCTURA PORICULAR TRIDIMENSIONAL PARA PROCESOS ELECTROQUIMICOS", reivindicándose la prioridad de la patente italiana nº 17.390 A/67 del 19 junio 1967.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un electrodo con especial estructura reticular tridimensional para procesos electroquímicos.

5. Es ya sabido que en muchos procesos electroquímicos se emplean electrodos porosos completamente bañados por la solución electrolítica. Ejemplos de tales empleos son los acumuladores ácidos y alcalinos, las pilas primarias, algunos tipos de pilas que trabajan con combustible y las celdas de electrólisis con producción de gas.



La estructura porosa de los electrodos actualmente conocidos se debe a la presencia en la masa, más o menos compacta, de pequeños canales de sección casi circular con diámetro variable desde pocos micrones a algunas décimas de milímetro.

5. Tales electrodos están constituidos por grafito poroso (obtenido con técnicas especiales) o por metales porosos (conseguidos por sinterización de los respectivos polvos).

- Una estructura porosa de este tipo tiene la ventaja de una alta producción superficial por unidad de masa, pero presenta
10. el inconveniente de estar sujeta a una notable polarización de concentración a causa de la limitada velocidad de difusión de los reactivos y de los productos a través de los poros de pequeño diámetro en los que el cambio de la solución es insuficiente. Además, los poros de pequeño diámetro pueden obstruirse fácilmente
15. por los eventuales productos sólidos de la reacción (caso de las pilas primarias y de los acumuladores), reduciéndose así el ya débil cambio de la solución. Estos fenómenos limitan en la práctica la densidad de corriente máxima a obtener por un electrodo, es decir la intensidad de corriente por unidad de superficie aparente del propio electrodo.
- 20.

- El procedimiento para la fabricación del electrodo de estructura reticular tridimensional a que se refiere la demanda comprende las fases de preparación de un soporte carbonoso que se deriva de la pirólisis y sucesiva combustión controlada de
25. materias plásticas celulares (que conservan en la pirólisis una estructura celular), así como la deposición de metal sobre dicho soporte, según técnicas ya conocidas y ventajosamente de tipo galvánico, y los sucesivos tratamientos previstos, de conformidad con las técnicas usuales, por el tipo de empleo del electrodo en el
30. proceso electroquímico.



Para conseguir una estructura satisfactoria reticular tridimensional, se ha comprobado que la masa carbonosa que se deriva de la pirólisis debe mantener una estructura celular a fin de que en la sucesiva combustión controlada puedan quemarse solamente las delgadas paredes y permanecer casi inalteradas las aristas de las celdillas de dicha masa carbonosa.

5.

Las materias plásticas celulares, particularmente adecuadas como materias de partida en el procedimiento, según la presente invención, son las resinas expandidas resistentes a la llama, tanto del tipo termoendurente como de la clase termoplástica con punto de reblandecimiento próximo al punto de inicio de la pirólisis.

10.

La pirólisis de las materias plásticas celulares de partida (espumas) se realiza a elevada temperatura en un horno durante un tiempo que depende de las dimensiones de la espuma.

15.

Las temperaturas del horno para la pirólisis están comprendidas entre 500 y 800° C, preferiblemente entre 600 y 700° C. La pirólisis se efectúa introduciendo la materia plástica, en forma de un bloque único o de una pluralidad de pequeños bloques o fragmentos recortados de un bloque único, en el horno ya preparado a la temperatura conveniente.

20.

El material permanece en el horno hasta que cesa la salida de los humos, a fin de obtener una masa carbonosa de estructura celular, extremadamente desmenuzable.

25.

Esta masa carbonosa obtenida se prepara, para la sucesiva fase de combustión, mediante remoción de la capa superficial y eventual subdivisión en piezas de las dimensiones deseadas.

La combustión controlada de la masa carbonosa que se deriva de la pirólisis del material celular de partida tiene lugar en un horno con atmósfera ligeramente oxidante y a una tempera-

30.



tura comprendida entre 700 y 1000° C, preferentemente 800 a 900° C, durante un tiempo que depende de la temperatura, del poder oxidante de la atmósfera y de las dimensiones de la masa carbonosa, hasta conseguir un retículo tridimensional.

5. La deposición del metal sobre el retículo carbonoso se realiza por medio de baño galvánico, con cuidados especiales en consideración a la débil consistencia mecánica de dicho retículo carbonoso. Este, que está constituido o por una única pieza o por diversas piezas, se coloca entre las armaduras de un bastidor, sobre las que va fijado un tejido de malla ancha, preferentemente 10. de 2-5mm y después se sumerge en el baño. El contacto eléctrico se obtiene con una lámina o un hilo metálico o bien con un fragmento de retículo ya metalizado.

15. Entre los metales a depositar sobre el retículo carbonoso resultan especialmente adecuados, entre otros, el níquel, el cobre, el cadmio, el plomo, el platino, la plata y el cinc.

20. El soporte carbonoso metalizado puede utilizarse directamente sin necesidad de ulteriores tratamientos, por ejemplo como electrodo al níquel para electrólisis o como electrodo al cinc en una batería primaria.

25. Tal soporte carbonoso metalizado puede, además, someterse según las técnicas tradicionales, a tratamientos complementarios necesarios para conseguir el electrodo apto para los procesos especiales electroquímicos, tales como el depósito de un catalizador para constituir un electrodo para pila que trabaje con combustible o para electrólisis, la impregnación con sales metálicas y sucesivos procesos de formación para constituir la masa positiva o negativa de un acumulador o de una batería primaria.

30. A título sólo ilustrativo y no limitativo de la presente invención, a continuación se exponen algunos ejemplos del procedi-



miento para la fabricación de electrodos para diferentes empleos en los procesos electroquímicos.

Ejemplo 1.-

5. Se desea preparar un electrodo al níquel para celda de electrólisis.

Se parte de espumas de poliuretano rígidas del tipo clasificado resistente a la llama según la norma USA ASTM 1692-84, que presenta las siguientes dimensiones: 5 x 5 x 10 cm. con densidad de 30 Kg/m³.

10. La espuma se somete a pirólisis en un horno a elevada temperatura, del orden de 550/700° C durante 3-6 minutos. La masa carbonosa resultante se somete sucesivamente a combustión controlada, en el propio horno (o en otro horno) con atmósfera ligeramente oxidante. El tiempo de combustión es de 5-10' con temperatura de 750-900° C.

15. Se obtiene un retículo carbonoso tridimensional con densidad media aparente de $2,5 \times 10^{-3}$ gr./cm³, en el que los hilos del retículo presentan sección triangular casi equilátera, con un lado del triángulo de alrededor de 5-10 micrones, presentando las aristas una longitud de 0,2-0,5 mm.

20. El retículo carbonoso, en una única pieza o en piezas diversas, se coloca entre las armaduras de un bastidor, sobre las que se han fijado un tejido de malla ancha (2-5 mm) y después se sumerge en un baño de níquelado (baño de Watt). El retículo carbonoso así metalizado constituye el electrodo al níquel apto para el empleo en celdas de electrólisis.

Ejemplo 2.-

25. Se desea preparar un electrodo positivo para acumulador alcalino.

30. Se procede como en el ejemplo 1 y se impregna el retí-



culo carbonoso metalizado, según las técnicas convencionales, con sales de níquel, sometiéndolo luego a los procesos usuales de formación, para así obtener la masa positiva de un acumulador alcalino.

5. Serán independientes del objeto de la invención todos los detalles de orden secundario que no afecten a su esencialidad.

N O T A

R E I V I N D I C A C I O N E S

Se reivindica como objeto de la presente Patente de

10. Invención:

15. 1ª.-Procedimiento para la fabricación de electrodos de estructura reticular tridimensional para procesos electroquímicos, que se caracteriza por el hecho de comprender la fase de preparación de un soporte carbonoso que se deriva de la pirólisis y sucesiva combustión controlada de materias plásticas celulares, así como la fase de deposición sobre dicho soporte de un metal, según técnicas ya conocidas y de preferencia de tipo galvánico,

20. 2ª.-Procedimiento para la fabricación de electrodos de estructura reticular tridimensional para procesos electroquímicos, según la reivindicación anterior, que se caracteriza por el hecho de comprender la fase de preparación de un soporte carbonoso que se deriva de la pirólisis y sucesiva combustión controlada de materias plásticas celulares, así como la fase de deposición sobre dicho soporte de un metal, según técnicas ya conocidas y de preferencia de tipo galvánico, realizándose después los sucesivos tratamientos requeridos, de acuerdo con los sistemas usuales, por el tipo de empleo del electrodo en el proceso electroquímico correspondiente.

25. 3ª.-Procedimiento para la fabricación de electrodos de estructura reticular tridimensional para procesos electroquí-

30.



micos, según la reivindicación 1, que se caracteriza por el hecho de que las materias plásticas celulares son de la debida naturaleza para conservar una estructura celular en la masa carbonosa obtenida por pirólisis.

5. 4ª.-Procedimiento para la fabricación de electrodos de estructura reticular tridimensional para procesos electroquímicos, según las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza por el hecho de que las materias plásticas celulares están constituidas por resinas expandidas resistentes a la llama, ya sea del tipo termoendurente como del termoplástico con punto de reblandecimiento próximo al punto de inicio de la pirólisis.
- 10.

- 5ª.-Procedimiento para la fabricación de electrodos de estructura reticular tridimensional para procesos electroquímicos, según la reivindicación 4, que se caracteriza por el hecho de que las materias plásticas celulares están constituidas por resinas de poliuretano expandidas rígidas.
- 15.

- 6ª.-Procedimiento para la fabricación de electrodos de estructura reticular tridimensional para procesos electroquímicos, según la reivindicación 1, que se caracteriza por el hecho de que la pirólisis de las materias plásticas celulares se realiza en un horno a elevada temperatura, comprendida entre 500-800º C, de preferencia entre 600 y 700º C.
- 20.

- 7ª.-Procedimiento para la fabricación de electrodos de estructura reticular tridimensional para procesos electroquímicos, según la reivindicación 1, que se caracteriza por el hecho de que la combustión controlada de la masa carbonosa, que se deriva de la pirólisis del material celular de partida, se realiza en un horno, en atmósfera ligeramente oxidante, a una temperatura comprendida entre 700 y 1000º C, de preferencia entre 800 y 900º C.
- 25.
- 30.



8ª.-Procedimiento para la fabricación de electrodos de estructura reticular tridimensional para procesos electroquímicos, según la reivindicación 1, que se caracteriza por el hecho de que la deposición galvánica del metal sobre el retículo carbonoso se obtiene sumergiendo en el baño galvánico

5. dicho retículo carbonoso, en una sola pieza o en diversos fragmentos, retenido entre las armaduras de un bastidor.

9ª.-PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ELECTRODOS DE ESTRUCTURA RETICULAR TRIDIMENSIONAL PARA PROCESOS ELECTROQUIMICOS.

Sean cuales fueren las circunstancias que concurren con la esencialidad propia de la misma.

Consta la presente Memoria descriptiva de ocho páginas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Barcelona, 11 de junio 1968

P. A.
E. ESCRIB