

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



Т3

1 Número de publicación: **2 564 413**

51 Int. Cl.:	
C25D 1/08	(2006.01)
C25D 3/38	(2006.01)
C25D 7/00	(2006.01)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 09.07.2014 E 14176382 (1) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 02.12.2015 EP 2824219

54 Título: Procedimiento de síntesis de una espuma metálica, espuma metálica, sus usos y dispositivo que comprende una espuma metálica de este tipo

③ Prioridad:	73 Titular/es:
12.07.2013 FR 1356875	COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
 (45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 22.03.2016 	Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc 75015 Paris, FR (72) Inventor/es:
	BOTREL, RONAN
	(74) Agente/Representante:
	LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

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

Procedimiento de síntesis de una espuma metálica, espuma metálica, sus usos y dispositivo que comprende una espuma metálica de este tipo

Campo técnico

La invención se refiere a un procedimiento de síntesis de una espuma metálica de baja densidad, a una espuma de este tipo que presenta una estructura tridimensional micrométrica porosa. Se precisa que se entiende por "estructura micrométrica", una estructura cuyos elementos constitutivos, concretamente los filamentos, tienen una dimensión, o 10 longitud, comprendida entre 0.1 μm y 100 μm, incluso comprendida entre 0.01 μm y 100 μm.

La invención también se refiere a una espuma metálica porosa y cuyos filamentos tienen una dimensión, o longitud, comprendida en estos mismos intervalos, pudiendo obtenerse esta espuma metálica mediante este procedimiento de síntesis.

15

5

30

35

40

45

La invención se refiere además al uso de una espuma metálica de este tipo, concretamente en el campo de la catálisis v la electrónica.

La invención se refiere finalmente a un dispositivo que comprende una espuma metálica de este tipo, pudiendo un 20 dispositivo de este tipo concretamente estar constituido por un microelectrodo o por un microsensor.

Estado de la técnica anterior

25 Actualmente se llevan a cabo numerosos trabajos para sintetizar espumas metálicas de baja densidad en vista de su uso en numerosos campos de aplicación, tales como la catálisis, los absorbentes y la electrónica y/o en dispositivos variados tales como los sensores, las baterías y los dispositivos de almacenamiento de gases como hidrógeno.

Por la expresión "espuma metálica de baja densidad", se entiende una espuma metálica cuya densidad aparente es inferior o igual al 10% de la densidad teórica del metal correspondiente.

Tales espumas metálicas están constituidas por materiales metálicos que presentan una estructura micrométrica, incluso nanométrica, tridimensional y porosa. Se precisa que se entiende por la expresión "estructura nanométrica" o incluso por el término "nanoestructura", una estructura cuvos elementos constitutivos, concretamente los filamentos. tienen una dimensión, o longitud, comprendida entre 1 nm y 100 nm.

Debido a su estructura micrométrica, estas espumas metálicas presentan una superficie específica importante, lo que les confiere numerosas ventajas, entre las que se encuentra la de ofrecer una capacidad de respuesta electroquímica muy rápida. Así puede preverse usar estas espumas metálicas para fabricar microsensores de gases así como microelectrodos, pudiendo tales microelectrodos concretamente estar destinados a la industria electrónica.

Entre los procedimientos conocidos que permiten la síntesis de espumas metálicas, pueden citarse el procedimiento que pone en práctica una electrólisis denominada "a alta densidad de corriente" en el transcurso de la cual se produce la reducción electrolítica del catión metálico presente en la disolución electrolítica. Según este procedimiento, esta reducción electrolítica del ion (1) metálico está acompañada de la reducción electrolítica concomitante del agua (2). Las reacciones de reducción electrolítica correspondientes, que se producen en la superficie del cátodo, son respectivamente las siguientes:

$$M^{n_{+}} + ne^{-} \to M \tag{1}$$

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_{2} \nearrow$$
⁽²⁾

50 representando M el metal y siendo n un número entero.

La reducción electrolítica del agua produce, en la superficie del cátodo, un desprendimiento gaseoso formado por una multitud de burbuias de hidrógeno molecular que va a servir de matriz para la formación de intersticios o poros de la espuma metálica. Por tanto, se observa en la superficie del cátodo, el depósito del metal M reducido en forma

- 55 de una espuma metálica. En efecto, este depósito presenta una estructura porosa, garantizándose la formación de los poros por las burbujas de hidrógeno molecular procedentes de la reducción del agua presente en el electrolito. No obstante, puede observarse que los poros de la espuma metálica, tal como se obtiene mediante este procedimiento de reducción electrolítica a alta densidad de corriente, no presentan un tamaño regular y homogéneo, aumentando este tamaño en particular con el grosor de la espuma metálica debido a un fenómeno de coalescencia
- 60 de las burbujas de hidrógeno molecular desprendidas. Además, el grosor de esta espuma metálica depositada sobre la superficie del cátodo se limita a algunas centenas de micrómetros, también debido a este fenómeno de coalescencia de las burbujas de hidrógeno molecular desprendidas. Por otra parte, se constata que esta espuma

metálica es muy frágil y que no puede manipularse y mucho menos conformarse.

Una publicación reciente de C. Zhou et al. ("Nanoporous platinum grown on nickel foam by facile plasma reduction with enhanced electro-catalytic performance", Electrochemistry Communications, 2012, 18, 33-36), referenciado como [1] al final de la presente descripción, describe otro procedimiento de síntesis de espuma metálica, comprendiendo este procedimiento una etapa de electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto.

La electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto (en inglés, "Contact Glow Discharge Electrolysis" y abreviado como "CGDE") es un procedimiento que ha adquirido desde hace algunos años un interés renovado en varios campos de investigación.

10

En la publicación de K. Azumi et al. ("Removal of oxide layer on SUS304 using high-voltage discharging polarization", Electrochimica Acta, 2007, 52, 4463-4470), referenciado como [2], los autores describen la puesta en práctica de este procedimiento CGDE para el tratamiento de superficies oxidadas.

15

5

También puede hacerse referencia a la publicación de 2010 de R. Wüthrich et al. ("Building micro and nanosystems with electrochemical discharges", Electrochimica Acta, 2010, 55, 8189-8196), referenciado como [3], que hace una evaluación de la situación de las aplicaciones de este procedimiento CGDE descritas en la bibliografía. Entre estas aplicaciones, pueden citarse concretamente el micromecanizado de materiales no conductores, el tratamiento de

- 20 aguas residuales, el tratamiento de superficie así como la síntesis de nanopartículas. En particular, esta publicación [3] notifica la síntesis de nanopartículas coloidales de níquel, de cobre, de platino o de oro, de nanopartículas coloidales mixtas de platino y de oro, así como de nanobolas coloidales de níquel, de titanio, de plata o de oro. Estas nanopartículas o nanobolas se denominan "coloidales" ya que se encuentra que están en suspensión en la disolución electrolítica. Se describe que determinadas de estas nanopartículas pueden lograr tamaños de partícula
- 25 que se sitúan en un intervalo que se extiende desde algunas decenas de nanómetros hasta algunos nanómetros. Concretamente se han sintetizado nanopartículas de níquel que presentan un tamaño de partícula comprendido entre algunos nanómetros y aproximadamente 50 nm, así como nanopartículas de cobre que presentan un tamaño de partícula comprendido entre 5 nm y aproximadamente 30 nm. No obstante, la publicación [3] no describe en modo alguno la síntesis de nanomateriales y mucho menos de espumas metálicas. En efecto, para controlar el
- 30 tamaño de las nanopartículas y evitar la formación de un depósito metálico en el cátodo, esta publicación [3] enseña el uso de un electrodo de disco rotatorio que permite garantizar la obtención de una disolución coloidal de nanopartículas. En el marco de la síntesis de las nanobolas, una observación de la superficie del cátodo por medio de un microscopio electrónico de barrido muestra la presencia de nanoesferas relativamente dispersadas y que presentan un tamaño de algunas centenas de nanómetros.
- 35

La publicación de 2011 de T.A. Kareem et al. ("Glow discharge plasma electrolysis for nanoparticles synthesis", lonics, 2012, 18, 315-327), referenciada como [4], también pasa revista a las diferentes vías descritas hasta la fecha para sintetizar nanopartículas coloidales y, concretamente, nanopartículas de cobre, de platino o de oro, así como nanopartículas mixtas de platino y de oro, oscilando los tamaños de estas nanopartículas entre 30 nm y 400 nm.

40

Al contrario que las publicaciones [3] y [4], la publicación [1] propone la puesta en práctica del procedimiento de electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto para la síntesis, no de nanopartículas metálicas coloidales, sino de nanomateriales metálicos porosos. Más precisamente, la publicación [1] describe la síntesis de un material compuesto que comprende el depósito de una espuma nanoporosa de platino, mediante un procedimiento CGDE de

- 45 este tipo llevado a cabo a temperatura ambiente, sobre un sustrato de espuma de níquel. Los ensayos llevados a cabo en la publicación [1] muestran que, cuanto más aumenta la concentración de cationes platino Pt⁴⁺ en la disolución electrolítica, más superficie de la espuma de níquel se recubre de espuma nanoporosa de platino y más disminuye el diámetro medio de los poros para alcanzar un valor de aproximadamente 100 nm. No obstante, las fotografías presentadas en esta publicación [1] no muestran realmente una espuma metálica de estructura
- tridimensional micrométrica porosa, siendo el término "micrométrica" tal como se definió anteriormente. Nada indica 50 tampoco en esta publicación [1] que la espuma nanoporosa de platino pueda aislarse de la espuma de níquel sobre la que se deposita para, por ejemplo, conformarse.
- El objetivo de la invención es, por consiguiente, paliar los inconvenientes de la técnica anterior y proponer un 55 procedimiento de síntesis de una espuma metálica de baja densidad, que presenta una estructura tridimensional micrométrica porosa, incluso nanométrica porosa, siendo además esta estructura regular y homogénea por todo su grosor, al contrario que la espuma obtenida con el procedimiento de electrólisis a alta densidad de corriente.
- Este procedimiento debe permitir además obtener una espuma metálica que presenta un determinado grosor, siendo 60 tal grosor ventajosamente de al menos 0,1 µm, siendo además una espuma metálica de este tipo suficientemente sólida como para permitir su manipulación, incluso una etapa de conformación complementaria, concretamente mediante mecanizado, para conferirle una forma que sea, por ejemplo, compatible con un uso potencial de una espuma metálica de este tipo.

65 Exposición de la invención

Los objetivos enunciados anteriormente así como otros se logran, en primer lugar, mediante un procedimiento de síntesis de una espuma metálica de al menos un metal M, presentando dicha espuma metálica una estructura tridimensional micrométrica porosa.

- 5 Según la invención, este procedimiento comprende una etapa de electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto, consistiendo esta electrólisis en una reducción mediante plasma electrolítico llevada a cabo en una disolución electrolítica en la que se sumergen un ánodo y un cátodo conectados a una alimentación eléctrica continua, comprendiendo la disolución electrolítica al menos un primer electrolito en un disolvente, siendo el primer electrolito dicho al menos un metal M en forma catiónica, comprendiendo además la disolución electrolítica gelatina.
- 10

El procedimiento de electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto (en inglés, "Contact Glow Discharge Electrolysis" y abreviado como "CGDE"), también denominado procedimiento de electrólisis "mediante plasma electrolítico", es un procedimiento electrolítico particular en el que un plasma denominado "plasma electrolítico" está localizado entre un electrodo polarizado y la disolución electrolítica en la que se sumergen los electrodos.

15

Este plasma electrolítico se forma a partir de una tensión eléctrica denominada "tensión eléctrica crítica", tras la ionización del gas que rodea el electrodo polarizado y que se forma a su vez previamente durante la reducción electrolítica, o la oxidación electrolítica, del disolvente y de determinados compuestos que se encuentran ionizados en la disolución electrolítica.

20

En el marco de la presente invención, el plasma electrolítico, que se presenta en forma de una envolvente gaseosa, se forma en la superficie del cátodo. La presencia de gelatina en la disolución electrolítica, combinada con la aplicación de una corriente continua, permite mantener y contener, alrededor del cátodo, esta envolvente gaseosa y, por consiguiente, el plasma electrolítico.

25

Al hacer esto, manteniendo el plasma electrolítico en la superficie del cátodo, la gelatina favorece el crecimiento de la espuma metálica a partir del metal M presente en forma catiónica, Mⁿ⁺, en la disolución electrolítica.

Más precisamente, la espuma metálica sintetizada mediante el procedimiento según la invención está constituida por filamentos, obteniéndose estos filamentos mediante siembra y después crecimiento de los iones metálicos reducidos. Estos filamentos corresponden, en efecto, a las huellas dejadas por los microarcos eléctricos formados durante la electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto. Estos microarcos eléctricos garantizan la reducción, mediante transferencia electrónica, del catión metálico Mⁿ⁺ al metal M en cuanto que estos microarcos eléctricos entran en contacto con la disolución electrolítica. La presencia de gelatina, manteniendo la envolvente

- 35 gaseosa alrededor del cátodo, permite mantener la formación de dichos microarcos eléctricos en el espacio formado mediante esta envolvente gaseosa, es decir en el volumen comprendido entre el cátodo y la disolución electrolítica. Estos microarcos eléctricos, que parten de la superficie del cátodo, se propagan en el extremo de cada filamento metálico progresivamente formado, conduciendo así a una expansión de la espuma metálica sintetizada que prosigue tanto tiempo como se mantiene la envolvente gaseosa. Esta propagación de los microarcos eléctricos en
- 40 los extremos de los filamentos metálicos formados permite garantizar una síntesis de espuma metálica de densidad particularmente homogénea y esto, por todo su grosor, impidiendo cualquier densificación en el núcleo de la espuma metálica.
- Gracias al procedimiento de síntesis según la invención, puede obtenerse una espuma metálica que se caracteriza
 por una densidad aparente muy baja, normalmente inferior o igual al 10%, incluso inferior o igual al 0,5%, y/o por una superficie específica, medida según el método BET, particularmente elevada, normalmente superior o igual a 250 m²/g.
- Se precisa que se entiende por la expresión "densidad aparente", el porcentaje representado por la densidad de la espuma metálica considerada con respecto a la densidad del metal M correspondiente. Una noción similar es la "densidad relativa" que expresa la razón entre la densidad de la espuma metálica y la densidad de este mismo metal M.
- Aunque de densidad aparente muy baja, la espuma metálica sintetizada mediante el procedimiento según la invención sigue siendo además perfectamente manipulable.

Además, y al contrario que el procedimiento de síntesis de espuma metálica descrito en la publicación [1], el procedimiento según la invención permite obtener un grosor de espuma metálica significativo, siendo este grosor al menos igual a 0,1 mm y, preferiblemente, superior o igual a 0,5 mm.

60

El procedimiento según la invención permite, en efecto, lograr grosores de espuma metálica que pueden ir hasta algunos centímetros.

Naturalmente, es perfectamente concebible realizar un depósito de espuma metálica que presente un grosor inferior
 a 0,1 mm, concretamente por motivos y/o necesidades directamente relacionados/relacionadas con el uso posterior de dicha espuma metálica.

Además, el procedimiento de síntesis según la invención permite formar una espuma metálica directamente en la superficie del cátodo, y no necesariamente sobre un sustrato de espuma de níquel como es el caso del procedimiento de síntesis descrito en la publicación [1]. Resulta así concebible obtener directamente una espuma metálica de al menos un metal M, sin que sea necesario recurrir a una etapa complementaria de separación con un sustrato de espuma metálica, por ejemplo un sustrato de espuma de níquel tal como el que enseña la publicación [1].

 No obstante, en el marco de la presente invención, nada prohíbe poner en práctica el procedimiento de síntesis con
 un cátodo que comprende, en su superficie, al menos un sustrato de espuma metálica ya formada, por ejemplo de un metal distinto del metal M.

También pueden preverse depósitos sucesivos de espumas metálicas, de manera que se forma un depósito multicapa de espumas metálicas, pudiendo estar formadas estas espumas metálicas por el mismo metal M o por al menos dos metales diferentes M₁ y M₂.

Se precisa que se entiende por "alimentación eléctrica continua", una alimentación eléctrica que suministra una corriente continua, es decir una corriente que circula en continuo y que por tanto no se interrumpe durante el procedimiento de electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto, en oposición a una corriente alterna o pulsada.

Además, el mantenimiento del plasma electrolítico también permite mantener condiciones de reducción electrolítica sensiblemente constantes que favorecen la obtención de una espuma metálica dotada de una estructura regular y homogénea por todo su grosor.

25

15

20

5

Puede indicarse que el uso de gelatina en una disolución electrolítica se ha mencionado de manera fortuita en la publicación [4], que se refiere a una publicación previa de O. Takai ("Solution plasma processing (SPP)", Pure Appl. Chem., 2008, 80(9), 2003-2011), referenciado como [5].

- 30 En esta publicación [5], se han sintetizado en efecto nanopartículas coloidales de oro de un tamaño de 10 nm mediante un procedimiento de plasma en disolución, puesto en práctica con una tensión eléctrica aplicada de 2500 V y con un ancho de pulso de 2 μs, a partir de una disolución electrolítica que comprende una disolución acuosa formada por HAuCl₄ como electrolito así como por KCl y por gelatina como aditivos. Ahora bien, el procedimiento de plasma en disolución descrito en esta publicación [5] no es comparable al procedimiento de electrólisis mediante
- 35 descarga luminiscente de contacto puesto en práctica en el procedimiento según la invención. En efecto, la aplicación de una alta tensión eléctrica de 2500 V combinada con un periodo de electrólisis de 2 μs no permite que se forme la envolvente gaseosa, y por tanto tampoco el plasma electrolítico, y sobre todo que se mantenga y esté contenido de manera localizada sólo alrededor del cátodo, al contrario que lo que se produce en el procedimiento de síntesis de la invención en el que se pone en práctica una corriente continua.
- 40

Además, la publicación [5] enseña que el uso de la gelatina permite impedir la agregación de las nanopartículas de oro sintetizadas, al contrario que el efecto que produce la gelatina sobre el plasma electrolítico, tal como ha puesto en evidencia el inventor. Esto demuestra, si aún fuese necesario, que el procedimiento de síntesis según la invención se distingue bien del procedimiento de plasma en disolución descrito por la publicación [5].

45

De manera general, el procedimiento según la invención puede ponerse en práctica a temperatura ambiente. Pero también puede preverse ponerlo en práctica a otras temperaturas, inferiores o superiores a esta temperatura ambiente.

- 50 En una variante ventajosa de la invención, el procedimiento de síntesis de una espuma metálica comprende las siguientes etapas sucesivas:
 - introducir el ánodo y el cátodo en la disolución electrolítica,
- 55 aplicar una tensión eléctrica, suministrada mediante la alimentación eléctrica continua, superior o igual a la tensión eléctrica crítica U_c, de manera que se forma al menos parcialmente el plasma electrolítico alrededor del cátodo,

- mantener dicha tensión eléctrica de manera que se forman microarcos eléctricos que reducen el metal M en forma catiónica presente en la disolución electrolítica, de manera que se forma la espuma metálica del metal M sobre la superficie del cátodo,

- retirar el cátodo de la disolución electrolítica, y
- recoger eventualmente la espuma metálica del metal M formada sobre la superficie del cátodo.

65

60

El procedimiento según la invención permite por tanto sintetizar, en una sola etapa y de manera relativamente fácil,

la espuma metálica formada por el metal M, a partir de los cationes del metal M presentes en la disolución electrolítica. Una segunda etapa de recogida complementaria permite aislar la espuma metálica así formada sobre la superficie del cátodo.

- 5 La determinación de la tensión eléctrica crítica, indicada como U_c, para una disolución electrolítica dada se realiza mediante el establecimiento de la curva de la intensidad, indicada como I (en A), medida en función de la tensión eléctrica aplicada, indicada como U (en V), tal como se detalla a continuación, en particular en los capítulos titulados "Puesta en evidencia del procedimiento de electrólisis mediante plasma electrolítico" y "Efectos de la gelatina sobre la curva de la intensidad en función de la tensión eléctrica aplicada", en relación con las figuras 2 y 13, 10
- respectivamente.

Según un modo particular de realización de la invención, la tensión eléctrica aplicada está situada en un intervalo de tensiones eléctricas en el que la intensidad es sensiblemente constante en función de esta tensión eléctrica.

- En este intervalo particular de tensiones eléctricas, en el que la corriente es estable, el plasma electrolítico se forma 15 íntegramente alrededor del cátodo. Así, la puesta en práctica del procedimiento según la invención en tal intervalo de tensiones eléctricas permite lograr una reproducibilidad muy buena de las estructuras micrométricas porosas de las espumas metálicas.
- 20 Según una variante particularmente ventajosa de la invención, se procede a la retirada del cátodo de la disolución electrolítica antes de cortar la tensión eléctrica.

En efecto, el hecho de extraer, de la disolución electrolítica, el cátodo mantenido con tensión eléctrica permite obtener una espuma metálica que no solamente está seca sino que, además, conserva perfectamente su integridad.

25

Según otra variante ventajosa, el procedimiento según la invención puede comprender además al menos una o varias etapas complementarias, tomadas solas o en combinación.

En particular, el procedimiento según la invención puede comprender al menos una de las siguientes etapas 30 complementarias:

- agitar la disolución electrolítica,

- poner en rotación el cátodo, al menos cuando el cátodo está dispuesto en la disolución electrolítica.

35

40

La agitación de la disolución electrolítica permite un mezclado homogéneo de las especies iónicas presentes en dicha disolución electrolítica, lo que permite así mantener la presencia de cationes metálicos Mⁿ⁺ en las inmediaciones de la envolvente gaseosa y, por tanto, la reducción de estos cationes en forma de filamentos. Esta agitación puede realizarse concretamente por medio de una barra imantada en rotación, garantizándose la rotación por ejemplo mediante un agitador magnético o una barra imantada.

La rotación del cátodo puede garantizarse concretamente fijando dicho cátodo a un motor rotativo.

La puesta en rotación del cátodo, durante la aplicación y después el mantenimiento de la tensión eléctrica, permite formar una espuma metálica de grosor perfectamente homogéneo y regular en la superficie de dicho cátodo, pero 45 también hacer variar la forma así como la densidad aparente, o densidad relativa, de la espuma metálica.

En efecto, la puesta en rotación del cátodo permite disminuir adicionalmente la densidad aparente de la espuma metálica hasta valores de densidad aparente que pueden ser del orden del 0,2%, siendo la espuma metálica, por 50 otra parte, todavía perfectamente manipulable. En particular, puede sintetizarse una espuma metálica que presenta simultáneamente una densidad aparente del orden del 0,2% y/o una superficie específica BET del orden de 500 m^2/q .

Esta disminución de la densidad aparente inherente a la puesta en rotación del cátodo en la disolución electrolítica 55 se efectúa no obstante, sin que se degrade la estructura en forma de filamentos, concretamente de filamentos que tienen una dimensión, o longitud, comprendida entre 0,1 µm y 100 µm, incluso comprendida entre 0,01 µm y 100 µm.

Es importante indicar que el cátodo puede ponerse en rotación hasta una velocidad angular de 5000 rev./min, sin riesgo de degradación de la espuma metálica sintetizada, encontrándose esta última protegida en cierta manera por 60 la envolvente gaseosa que la rodea.

Según un modo de realización de la invención, el valor de tensión eléctrica aplicada a los electrodos está comprendido entre 10 V y 100 V, ventajosamente entre 15 V y 50 V y, preferiblemente, entre 20 V y 30 V.

Se precisa que la expresión "comprendido/comprendida entre... y...", que acaba de citarse y que se utiliza en la 65 presente solicitud, debe estar comprendida definiendo no solamente los valores del intervalo, sino también los

valores de los límites de este intervalo.

Según otro modo de realización de la invención, el valor de tensión eléctrica aplicada a los electrodos se mantiene durante un periodo comprendido entre 5 s y 5 min, ventajosamente entre 10 s y 2 min y, preferiblemente, entre 20 s y 60 s.

Según otro modo de realización de la invención, el procedimiento de síntesis de espuma metálica comprende además una etapa de conformación de la espuma metálica recogida.

10 Esta etapa de conformación puede ser concretamente un mecanizado de la espuma metálica tal como recogida al final del procedimiento de síntesis según la invención.

También puede preverse que esta etapa de conformación consista en un electroconformado. Así, el crecimiento de la espuma metálica se realiza sobre un cátodo que presenta una forma correspondiente a la forma que se le desea dar a dicha espuma metálica.

Nada prohíbe prever que esta conformación mediante electroconformado esté seguida y se complete por una conformación mediante mecanizado.

20 Tal como se indicó anteriormente, la disolución electrolítica comprende gelatina.

Es importante indicar que el efecto conferido al plasma electrolítico y, de manera más general, a la espuma metálica sintetizada, por la presencia de gelatina se obtiene incluso a concentraciones muy bajas de gelatina en la disolución electrolítica.

25

40

15

5

Ventajosamente, esta concentración de gelatina en la disolución electrolítica es inferior o igual a 200 g/l, ventajosamente está comprendida entre 1 g/l y 100 g/l, preferiblemente está comprendida entre 5 g/l y 50 g/l y, aún más preferiblemente, está comprendida entre 10 g/l y 25 g/l.

- 30 Naturalmente, se entiende por concentración de gelatina en la disolución electrolítica, la concentración de la gelatina en disolución en la disolución electrolítica y esto, antes de la puesta en práctica de la electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto.
- Puede precisarse que resulta ventajoso introducir, en la disolución electrolítica, la gelatina en forma de polvo. Para garantizar la disolución completa de la gelatina en la disolución electrolítica, puede volverse necesario calentar esta disolución electrolítica.

Según otro modo de realización de la invención, el primer electrolito presente en la disolución electrolítica es una sal metálica en el que el metal M, en forma de catión, se combina con al menos un anión y, dado el caso, con uno o varios cationes para formar, por ejemplo, sales metálicas dobles o triples.

De manera ventajosa, esta sal metálica comprende al menos un elemento elegido de un sulfato $SO_4^{2^-}$, un nitrato NO_3^- , un halogenuro X⁻ (tal como Cl⁻, Br⁻ o incluso l⁻), un cianuro CN⁻ y un hidróxido OH⁻ del metal M.

45 Según un modo de realización de la invención, la concentración del primer electrolito, en la disolución electrolítica, es inferior o igual a la solubilidad de dicho primer electrolito en el disolvente.

Así, el primer electrolito se encuentra íntegramente en disolución en la disolución electrolítica.

- 50 Como antes para la concentración de gelatina, se entiende por concentración de primer electrolito en la disolución electrolítica, la concentración de este primer electrolito en disolución en la disolución electrolítica y esto, antes de la puesta en práctica de la electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto.
- Ventajosamente, esta concentración de primer electrolito está comprendida entre 0,1 mol/l y 2 mol/l y, 55 preferiblemente, está comprendida entre 0,2 mol/l y 1 mol/l.

Según otro modo de realización de la invención, el disolvente de la disolución electrolítica es agua y, preferiblemente, agua desmineralizada.

60 No obstante, también puede preverse usar otros disolventes, pudiendo estar los mismos exentos de agua.

Así puede preverse concretamente usar disolventes orgánicos, como alcoholes, éteres, hidrocarburos, concretamente hidrocarburos aromáticos tales como benceno o tolueno.

65 Incluso pueden usarse disolventes tales como de sales fundidas. En tal hipótesis, el procedimiento de síntesis no se llevará a cabo a temperatura ambiente, sino a temperaturas de disolución electrolítica que son compatibles con un

procedimiento de electrólisis en un medio de sales fundidas.

Según otro modo de realización de la invención, la disolución electrolítica comprende además al menos un segundo electrolito.

5

Este segundo electrolito de elige de modo que es adecuado para mejorar la conductividad eléctrica de la disolución electrolítica.

Según una variante de la invención, el segundo electrolito es un electrolito fuerte, que presenta la ventaja de disociarse o ionizarse totalmente o casi totalmente en el disolvente de la disolución electrolítica.

Este segundo electrolito presente en la disolución electrolítica se elige ventajosamente de una sal, un ácido o una base.

15 Entre las sales, pueden citarse concretamente el cloruro de sodio, NaCl o el cloruro de potasio, KCl.

Entre los ácidos, pueden citarse concretamente el ácido sulfúrico, H₂SO₄.

Entre las bases, pueden citarse concretamente el hidróxido de sodio o sosa, NaOH.

20

Según un modo de realización de la invención, la concentración del segundo electrolito, en la disolución electrolítica, es inferior o igual a la solubilidad de dicho segundo electrolito en el disolvente.

Así, el segundo electrolito se encuentra íntegramente en disolución en la disolución electrolítica.

25

35

40

50

Como antes para la concentración de gelatina, se entiende por concentración de segundo electrolito en la disolución electrolítica, la concentración de este segundo electrolito en disolución en la disolución electrolítica y esto, antes de la puesta en práctica de la electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto.

30 Ventajosamente, esta concentración de segundo electrolito está comprendida entre 0,1 mol/l y 18 mol/l y, preferiblemente, está comprendida entre 0,5 mol/l y 10 mol/l.

En el procedimiento de síntesis según la invención, no hay ninguna exigencia particular en cuanto a la disposición de los electrodos, salvo que el cátodo y el ánodo deben colocarse de modo que la circulación de la corriente eléctrica continua no pueda interrumpirse. Se indicará por cierto que la publicación [5] impone una separación muy restrictiva de 0,3 mm de los electrodos.

En un modo de realización ventajosa de la invención, el cátodo está realizado de un material que presenta una temperatura de fusión elevada, de al menos 1500°C. Puede preverse concretamente el uso de un cátodo de acero inoxidable, de tántalo o de tungsteno.

En un modo de realización ventajosa de la invención, el cátodo es rotatorio, en particular cuando se prevé una conformación mediante electroconformado de la espuma metálica.

- 45 En un modo ventajoso de realización de la invención, el ánodo está realizado de un metal inerte. Así, el ánodo, foco de reacciones de oxidación que se producen con determinados componentes presentes en la disolución electrolítica, no se disuelve en el transcurso del procedimiento de electrólisis mediante plasma electrolítico.
 - Un ánodo de este tipo puede realizarse concretamente de platino.
 - En otro modo de realización ventajosa de la invención, el ánodo está realizado del metal M. Se habla entonces de un "ánodo soluble" ya que se consume durante el procedimiento CGDE.
- Así, bajo el efecto de la oxidación electrolítica que se produce en el ánodo soluble de metal M durante la electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto y, dado el caso, de la acción corrosiva del segundo electrolito (el electrolito fuerte) cuando está presente en la disolución electrolítica, esta disolución electrolítica, que comprende ya por otra parte, cationes metálicos Mⁿ⁺ inmediatamente disponibles provenientes de la disociación del primer electrolito, se enriquece en cationes metálicos Mⁿ⁺, según la siguiente reacción (3) de oxidación electrolítica:

$$M \to M^{n_+} + ne^- \tag{3}$$

60

El metal M se elige de manera muy evidente de modo que pueda reducirse mediante electrólisis en la disolución electrolítica puesta en práctica.

En un modo de realización ventajosa de la invención, el metal M comprende al menos un elemento elegido de los

metales de transición y los metales del grupo p.

Así, el metal M puede estar constituido por un solo metal, ya sea un metal de transición o metal del grupo p, pero también puede comprender dos metales, incluso más, y así formar una aleación metálica.

Entre los metales de transición, pueden citarse concretamente los metales de transición de las columnas diez y once, como el níquel, el paladio, el platino, el cobre, la plata y el oro.

Entre los metales del grupo p, pueden citarse concretamente el estaño.

10

30

5

De manera ventajosa, el metal M comprende al menos un elemento elegido de níquel, cobre, plata, estaño, platino y oro.

Para la síntesis de espuma de cobre, puede preverse concretamente usar sulfato de cobre, por ejemplo sulfato de cobre hidratado CuSO₄.5H₂O, como primer electrolito. También puede preverse usar una sal metálica doble tal como el cuprocianuro de potasio Cu(CN)₂K. Para la síntesis de espuma de oro, puede preverse usar el compuesto HAuCl₄, tal como se describe en la publicación [5].

La puesta en práctica del procedimiento según la invención permite obtener una espuma metálica de metal M 20 formada en la superficie del cátodo que presenta ventajosamente una y/u otra de las dos características siguientes:

- un grosor comprendido entre 0,1 mm y 10 mm, ventajosamente entre 0,3 mm y 5 mm y, preferiblemente, entre 0,5 mm y 2 mm,

25 - una densidad aparente ρ inferior o igual al 10%, ventajosamente comprendida entre el 1% y el 8% y, preferiblemente, comprendida entre el 1,5% y el 5% de la densidad teórica del metal M correspondiente.

En particular, en el caso en el que M = Cu, el procedimiento según la invención permite obtener una espuma de cobre de densidad aparente ρ inferior o igual a 1 g/cm³, ventajosamente comprendida entre 0,10 g/cm³ y 0,80 g/cm³ y, preferiblemente, comprendida entre 0,15 g/cm³ y 0,50 g/cm³.

La invención se refiere, en segundo lugar, a una espuma metálica de al menos un metal M que presenta una estructura micrométrica porosa, es decir una estructura porosa y cuyos elementos constitutivos, en el presente caso los filamentos, tienen una dimensión, o longitud, comprendida entre 0,1 µm y 100 µm, incluso comprendida entre 0,01 µm y 100 µm.

35 0,01 μm y 100 μm.

Según la invención, esta espuma metálica puede obtenerse mediante la puesta en práctica del procedimiento de síntesis que acaba definirse anteriormente.

40 Más particularmente, esta espuma metálica puede obtenerse mediante el procedimiento que comprende una etapa de electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto, consistiendo esta electrólisis en una reducción mediante plasma electrolítico llevada a cabo en una disolución electrolítica en la que se sumergen un ánodo y un cátodo conectados a una alimentación eléctrica continua, comprendiendo la disolución electrolítica al menos un primer electrolito en un disolvente, siendo el primer electrolito dicho al menos un metal M en forma catiónica, 45 comprendiendo además la disolución electrolítica gelatina.

Para las características ventajosas del procedimiento que permiten sintetizar la espuma metálica, se hará referencia a lo que se definió anteriormente.

- 50 Una espuma metálica de este tipo según la invención se distingue estructuralmente del depósito de platino nanoporoso obtenido mediante el procedimiento descrito en la publicación [1]. En efecto, tal como se indica en la publicación [1], el depósito de platino nanoporoso se forma mediante un apilamiento de nanopartículas de platino procedentes de la reducción de los cationes Pt⁴⁺ y que tienen una distribución de tamaño de partículas que es uniforme. Este apilamiento, que puede observarse por otra parte en las fotografías de esta misma publicación [1], da lugar a una red nanoporosa caracterizada por una estructura que se distingue muy claramente de la estructura de la
- 55 lugar a una red nanoporosa caracterizada por una estructura que se distingue muy claramente de la estructura de l espuma metálica según la invención, estructura que está constituida por filamentos.

Tal como se indicó anteriormente, la espuma metálica según la invención se caracteriza por una densidad aparente muy baja, normalmente inferior o igual al 10%, incluso inferior o igual al 0,5%, y/o una superficie específica, medida según el método BET, particularmente elevada, normalmente superior o igual a 250 m²/g.

La invención se refiere, en tercer lugar, al uso de la espuma metálica de al menos un metal M que presenta una estructura micrométrica porosa tal como se definió anteriormente.

65 Según la invención, esta espuma metálica se usa ventajosamente en el campo de la catálisis, la joyería, los absorbentes, las baterías, las nuevas energías o la electrónica.

En el campo de la joyería, se pueden fabricar así joyas de espuma metálica (por ejemplo, joyas de oro, concretamente de 24 quilates) o realizar un chapado sobre las joyas para aumentar su resistencia al desgaste.

5 La invención se refiere, en cuarto lugar, a un dispositivo que comprende una espuma metálica de al menos un metal M que presenta una estructura micrométrica porosa tal como se definió anteriormente.

Según la invención, este dispositivo puede ser concretamente un microelectrodo, un microsensor, concretamente un microsensor de gases, una batería o incluso un dispositivo de almacenamiento, concretamente un dispositivo de almacenamiento de gases.

Otras características y ventajas de la invención resultarán más evidentes tras la lectura de la siguiente descripción complementaria, que se refiere a la síntesis de diferentes espumas metálicas, en el presente caso de espumas de cobre, así como al estudio de la influencia de diferentes parámetros, y concretamente la influencia de la gelatina, sobre la forma, el volumen y la estructura de la espuma metálica, sobre la curva de la intensidad en función de la tensión eléctrica I = f(U) y sobre la reducción del cobre.

Se precisa que esta descripción detallada, que se refiere concretamente a las figuras 1 a 20 tal como se adjuntan sólo se facilita a modo de ilustración del objeto de la invención y no constituye en ningún caso una limitación de este objeto.

En particular, el procedimiento de síntesis de espuma de cobre que se detalla a continuación puede extrapolarse naturalmente a la síntesis de una espuma de uno o de varios metales distintos de cobre.

25 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una representación esquemática del dispositivo experimental usado durante los ensayos.

La figura 2 representa la curva de la intensidad, indicada como I (en A), medida en función de la tensión eléctrica 30 aplicada, indicada como U (en V), tal como se obtiene experimentalmente.

La figura 3 corresponde a una fotografía de un depósito de cobre sobre un cátodo tal como se obtiene mediante electrólisis convencional durante la aplicación de una tensión eléctrica de 10 V.

35 La figura 4 corresponde a una fotografía de un depósito de cobre sobre un cátodo tal como se obtiene mediante electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto, durante la aplicación de una tensión eléctrica de 25 V.

La figura 5 representa la curva de temperaturas indicada como T (en ^oC) en función de la tensión eléctrica indicada como U (en V) aplicada tal como se obtiene experimentalmente, midiéndose estas temperaturas en la superficie de un termopar que reemplaza el cátodo del dispositivo experimental representado en la figura 1.

Las figuras 6A a 6D representan de manera esquemática las etapas sucesivas del protocolo operativo seguido para sintetizar, mediante electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto, una espuma de cobre.

45 La figura 7 corresponde a una fotografía de la espuma de cobre tal como se obtiene al final del protocolo operativo ilustrado en las figuras 6A a 6D.

Las figuras 8A y 8B corresponden a fotografías microscópicas de la espuma de cobre de la figura 7, la figura 8A tras una observación con lupa binocular y la figura 8B tras una observación por medio de un microscopio electrónico de 50 barrido (MEB).

Las figuras 9A y 9B corresponden a fotografías tomadas por medio de un microscopio electrónico de barrido (MEB) de esta misma espuma de cobre de la figura 7, la figura 9A correspondiente al interior de la espuma mientras que la figura 9B corresponde al exterior de la espuma.

55

40

10

15

20

Las figuras 10A y 10B corresponden a fotografías de espumas de cobre tal como se sintetizan en la superficie de un cátodo tras la puesta en práctica de un procedimiento de electrólisis mediante plasma electrolítico.

La figura 11 representa la curva del tiempo de mantenimiento de la envolvente gaseosa, indicado como t (en s), en función de la concentración de gelatina, indicada como [gelatina] (en g/l), de la disolución electrolítica considerada.

Las figuras 12A y 12B corresponden a fotografías de espumas de cobre tal como se sintetizan en la superficie de un cátodo tras la puesta en práctica de un procedimiento de electrólisis mediante plasma electrolítico de un periodo de 45 y 60 segundos, respectivamente.

65

La figura 13 representa la curva de la intensidad, indicada como I (en A), medida en función de la tensión eléctrica

aplicada, indicada como U (en V), tal como se obtiene con la puesta en práctica de las disoluciones electrolíticas A a E en el procedimiento de electrólisis mediante plasma electrolítico.

- La figura 14 representa la curva de rendimiento catódico, indicado como R (en %), medido en función de la 5 concentración de gelatina, indicada como [gelatina] (en g/l), de la disolución electrolítica considerada, durante la puesta en práctica de un plasma electrolítico realizado con una tensión eléctrica aplicada de 30 V, durante un periodo de 10 s.
- La figura 15 reúne fotografías realizadas a diferentes aumentos en el microscopio electrónico de barrido (MEB) de espumas de cobre sintetizadas con la puesta en práctica de las disoluciones electrolíticas A a E en el procedimiento 10 de electrólisis mediante plasma electrolítico con una tensión eléctrica aplicada de 25 V, durante un periodo de 10 s.

La figura 16 corresponde a un espectro de análisis de dispersión de energía de una espuma metálica sintetizada con la puesta en práctica de la disolución electrolítica E en el procedimiento de electrólisis mediante plasma electrolítico con una tensión eléctrica aplicada de 25 V, durante un periodo de 10 s.

Las figuras 17A y 17B reúnen fotografías realizadas en el microscopio así como en el microscopio electrónico de barrido (MEB) de espumas metálicas sintetizadas con la puesta en práctica de la disolución electrolítica E en el procedimiento de electrólisis mediante plasma electrolítico con dos tensiones eléctricas aplicadas de 25 V (figura 17A) y de 35 V (figura 17B), durante un periodo de 10 s.

Las figuras 18A, 18B y 18C corresponden a fotografías realizadas en el microscopio de tres espumas metálicas indicadas como MM1, MM2 y MM3 sintetizadas con la puesta en práctica de la disolución electrolítica E en el procedimiento de electrólisis mediante plasma electrolítico según la invención, con una tensión eléctrica aplicada de 25 V, durante un periodo de 15 s.

25

La figura 19 corresponde a una fotografía realizada en el microscopio de la espuma metálica indicada como MM5 sintetizada con la puesta en práctica de la disolución electrolítica E mantenida con agitación en el procedimiento de electrólisis mediante plasma electrolítico según la invención, con una tensión eléctrica aplicada de 25 V, durante un periodo de 15 s, poniéndose por otra parte el cátodo en rotación.

La figura 20 corresponde a una fotografía realizada en el microscopio de la espuma metálica MM5 de la figura 19, tras mecanizado en forma de un cilindro.

35 Exposición detallada de modos de realización particulares

DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

En la figura 1, se ha representado de manera esquemática el dispositivo 10 experimental usado durante los ensayos 40 que se han llevado a cabo.

Este dispositivo 10 experimental comprende un vaso 12 de precipitados de una capacidad de 500 ml colocado sobre un agitador 14 magnético. Este vaso 12 de precipitados comprende una disolución 16 electrolítica en la que se sumergen dos electrodos, concretamente un ánodo 18 y un cátodo 20. El ánodo 18 y el cátodo 20 están conectados respectivamente a los polos positivo y negativo de una alimentación 22 eléctrica continua que permite aplicar una

- 45 tensión eléctrica que va hasta 35 voltios. Un coulómetro (no representado) también está dispuesto en serie entre el ánodo 18 y el cátodo 20. Este coulómetro permite medir la cantidad de cargas eléctricas puestas en juego durante la electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto. Una cámara DCC (no representada), que comprende un dispositivo de acoplamiento de carga (en inglés, charge-coupled device o CCD abreviado) y que está equipada con
- 50 un objetivo dispuesto en el interior del vaso 12 de precipitados, permite visualizar en tiempo real la formación de la espuma metálica sobre el cátodo 20.

El ánodo 18 se forma mediante una lámina de cobre de 10 cm de longitud, de 5 cm de ancho y de 0.2 mm de grosor, mientras que el cátodo 20 está constituido por un hilo de tungsteno cuyo diámetro está comprendido entre 0,4 y 1 mm.

La disolución 16 electrolítica comprende al menos un primer electrolito en un disolvente, siendo el primer electrolito el metal M en forma catiónica Mⁿ⁺. La disolución 16 electrolítica comprende además un segundo electrolito, constituido por un electrolito fuerte.

60

55

15

20

30

Durante los ensayos llevados a cabo, la disolución 16 electrolítica está formada por una disolución acuosa de sulfato de cobre a una temperatura de 25ºC que comprende:

- 64 g/l de sulfato de cobre, CuSO₄.5H₂O como primer electrolito,
- 65
- 80 ml/l de ácido sulfúrico, H₂SO₄ al 98% como segundo electrolito, y

- agua desmineralizada como disolvente.

La disolución 16 electrolítica comprende también gelatina, en el presente caso gelatina (CAS 9000708), cuya 5 concentración varía entre 0 g/l (esta disolución corresponde entonces a una disolución electrolítica de referencia) y 25 g/l.

El sulfato de cobre es la sal generadora de los cationes de cobre Cu²⁺ que se reducirá en el cátodo 20, tal como se verá a continuación. Este sulfato de cobre está totalmente ionizado en la disolución 16 electrolítica, concretamente gracias a la presencia del segundo electrolito fuerte, en el presente caso el ácido sulfúrico. La presencia de este 10 ácido sulfúrico permite así garantizar una buena conductividad eléctrica de la disolución 16 electrolítica y favorece además la corrosión del ánodo 18 en cobre.

La agitación de la disolución 16 electrolítica puede garantizarse, dado el caso, mediante una barra 26 imantada dispuesta en el interior del vaso 12 de precipitados. 15

De la misma manera, la puesta en rotación del cátodo 20 puede garantizarse, dado el caso, por medio de un motor 28 rotativo al que se fija el cátodo 20.

PUESTA EN EVIDENCIA DEL PROCEDIMIENTO DE ELECTRÓLISIS MEDIANTE PLASMA ELECTROLÍTICO 20

Se recuerda que el procedimiento de electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto, también denominado procedimiento de electrólisis "mediante plasma electrolítico", es un procedimiento electrolítico particular en el que un plasma denominado "plasma electrolítico" está localizado entre un electrodo polarizado y la disolución electrolítica en la que se sumergen los electrodos.

25

Este plasma electrolítico se forma a partir de una tensión eléctrica denominada "tensión eléctrica crítica" e indicada como U_c, tras la ionización del gas que rodea el electrodo polarizado y que se forma a su vez previamente durante la reducción, o la oxidación, electrolítica del disolvente y de determinados compuestos ionizados en la disolución electrolítica.

30

En el presente caso y tal como se verá más adelante, el plasma electrolítico, que está localizado entre el cátodo 20 y la disolución 16 electrolítica, se forma tras la ionización del hidrógeno molecular H2 que rodea el cátodo 20. formándose a su vez este hidrógeno molecular durante la reducción electrolítica de los protones H⁺ presentes en la disolución 16 electrolítica.

Un procedimiento de este tipo de electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto o mediante plasma electrolítico puede ponerse en evidencia mediante el establecimiento de una curva de medida de la intensidad I en función de la tensión eléctrica U aplicada, I=f(U).

40

45

35

Así, la figura 2 ilustra la curva de la intensidad I en amperios (A) medida en función de la tensión eléctrica U en voltios (V) aplicada al cátodo 20, tal como se obtiene experimentalmente con el dispositivo 10 descrito anteriormente con la disolución 16 electrolítica formada mediante la disolución acuosa de sulfato de cobre anteriormente, a una temperatura de 25ºC, y en ausencia de gelatina, correspondiendo esta disolución a la disolución electrolítica A, tal como se verá a continuación.

En esta figura 2, se observa que esta curva puede descomponerse en tres partes, designadas respectivamente como I, II y III, correspondiendo cada una de estas partes a un proceso distinto.

- 50 La primera parte de la curva, designada como I, corresponde a un procedimiento de electrólisis convencional (en el presente caso, una reducción catódica), es decir a un procedimiento puramente electrolítico que responde a la ley de Ohm, en la que la intensidad aumenta en función de la tensión eléctrica aplicada y esto, hasta un valor de tensión eléctrica, denominado de "tensión eléctrica crítica" e indicado como U_c, de 25 V. En este intervalo de tensiones eléctricas de 0 a 25 V, la superficie del cátodo 20 sumergido permanece constantemente humectada por la
- 55 disolución 16 electrolítica y es el foco de la reacción de reducción del cobre (4). Esta reacción de reducción del cobre (4) está acompañada, para las tensiones eléctricas más elevadas, de la reacción de reducción del agua (5) con desprendimiento de hidrógeno molecular, en forma de burbujas que coalescen en las proximidades de la tensión eléctrica crítica U_c.
- 60 Las reacciones de reducción electrolítica correspondientes son las siguientes:

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$$
 (4)

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \nearrow$$
 (5)

En el transcurso de este procedimiento de electrólisis convencional, se forma, en la superficie del cátodo 20, un

depósito de cobre que presenta cada vez más nódulos y un aspecto cada vez más pulverulento a medida que aumenta la tensión eléctrica aplicada. Una ilustración de un depósito noduloso y pulverulento de este tipo se facilita mediante la figura 3 que corresponde a una fotografía del depósito de cobre obtenido en la superficie del cátodo 20 durante la aplicación, sobre este cátodo 20, de una tensión eléctrica de 10 V.

5

A partir de la tensión eléctrica crítica U_c, la intensidad disminuye altamente en función de la tensión eléctrica aplicada y esto hasta un valor de tensión eléctrica de 30 V, valor a partir del cual se estabiliza la intensidad.

Este intervalo de tensiones eléctricas, que oscila entre 25 V y 30 V, corresponde a la segunda parte de la curva, designada como II. Esta disminución de la intensidad en función de la tensión eléctrica aplicada es la consecuencia 10 de la formación y después del crecimiento, alrededor del cátodo 20, de la envolvente gaseosa, también denominada "plasma electrolítico". En esta parte II, comienza a establecerse el procedimiento de electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto. Al ser la conductividad eléctrica de esta envolvente gaseosa más baja que la de la disolución 16 electrolítica, la intensidad disminuye.

15

A partir de un valor de tensión eléctrica de 30 V, que corresponde a la tercera parte designada como III de la curva, la envolvente gaseosa está totalmente formada y aísla el cátodo 20 de la disolución 16 electrolítica. En esta parte III, se estabilizan la intensidad así como el procedimiento de electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto. La intensidad, que se mide entonces, corresponde a las descargas eléctricas que se generan, denominándose

20 también tales descargas eléctricas "microarcos" o "microchispas".

En el transcurso de este proceso de electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto, se forma, en la superficie del cátodo 20, un depósito de cobre que se presenta en forma de una reticulación de filamentos múltiples. Una disposición de este tipo de los filamentos metálicos se asemeja a una espuma denominada "espuma metálica". 25 Una ilustración de una espuma metálica de este tipo formada mediante el depósito de filamentos múltiples de cobre se facilita mediante la figura 4 que corresponde a una fotografía del depósito de cobre obtenido sobre el cátodo 20 durante la aplicación, sobre este cátodo 20, de una tensión eléctrica de 25 V.

Esta puesta en evidencia del procedimiento de electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto, o mediante 30 plasma electrolítico, que acaba de describirse, puede confirmarse por otra parte mediante la medida de la temperatura de la superficie del cátodo 20 en función de la tensión eléctrica aplicada sobre este cátodo 20.

Para ello, se ha modificado el dispositivo 10 experimental descrito anteriormente. El cátodo 20 se ha reemplazado por un termopar metálico en cuya punta se ha formado el plasma electrolítico. Las medidas de temperaturas obtenidas por el termopar, durante la aplicación de una tensión eléctrica que varía entre 10 V y 35 V, se notifican en la curva representada en la figura 5. Se precisa que las medidas se efectúen con una incertidumbre de +/-10ºC.

Tal como se muestra en esta curva representada en la figura 5, la temperatura medida por el termopar, que corresponde por tanto a la temperatura de la superficie del cátodo 20, aumenta bruscamente a partir de una tensión 40 eléctrica aplicada de 30 V. Esta temperatura corresponde a la temperatura a la que la envolvente gaseosa, o "plasma electrolítico", está totalmente formada. Para una tensión eléctrica de 35 V, la temperatura medida alcanza los 180ºC. En la bibliografía, esta temperatura de 180ºC se denomina "temperatura normal" para este tipo de plasma electrolítico, por otra parte, también denominado "plasma frío".

SÍNTESIS DE DIFERENTES ESPUMAS DE COBRE 45

Disoluciones electrolíticas

Se han preparado diferentes disoluciones electrolíticas, referenciadas como A a E. La composición de estas 50 disoluciones electrolíticas se precisa en la tabla 1 a continuación.

Estas disoluciones A a E son disoluciones acuosas preparadas con agua desmineralizada como disolvente. La gelatina usada, que porta el número de registro CAS 9000708, se introduce en forma de polvo en la mezcla. Esta mezcla se calienta, a una temperatura de 60°C, de manera que permita la disolución completa de la gelatina en cada una de las disoluciones electrolíticas B a E.

55

T 1 1 4

35

Disolución electrolítica	А	В	С	D	E
Sulfato de cobre (g/l)	64	64	64	64	64
Ácido sulfúrico (ml/l)	80	80	80	80	80
Gelatina (g/l)	0	1	5	10	25

Estas disoluciones electrolíticas A a E van a introducirse sucesivamente en el vaso 12 de precipitados del dispositivo

10 experimental descrito anteriormente para la puesta en práctica del procedimiento de electrólisis mediante descarga luminiscente mediante contacto.

Va a describirse ahora el protocolo operativo seguido para la puesta en práctica de este procedimiento de electrólisis 5 mediante plasma electrolítico.

Protocolo operativo

El protocolo operativo, que va a detallarse a continuación, se describe en relación con la puesta en práctica de una disolución 16 electrolítica cuya composición corresponde a la composición de la disolución electrolítica A tal como se 10 precisó en la tabla 1 anteriormente. Esta disolución electrolítica A, que no comprende gelatina, corresponde por tanto a una disolución electrolítica de referencia tal como se enseña por la publicación [1]. No obstante, se precisa que este protocolo operativo sea completamente extrapolable para la puesta en práctica del procedimiento de síntesis de espuma metálica según la invención, con las disoluciones electrolíticas B a E.

15

Tal como se observó anteriormente, la formación y el crecimiento de la envolvente gaseosa, o plasma electrolítico, se producen alrededor del cátodo a partir de la aplicación de la tensión eléctrica crítica U_c, que es de 25 V en el caso presente.

Puede hacerse referencia a las figuras 6A a 6D que ilustran de manera esquemática las etapas sucesivas del 20 protocolo operativo que se ha seguido para sintetizar las espumas metálicas del cobre.

Tal como se representa en la figura 6A, el ánodo 18 y el cátodo 20 del dispositivo 10 experimental se sumergen en la disolución 16 electrolítica. El ánodo 18 está conectado al polo positivo de la alimentación 22 eléctrica y el cátodo 20 está conectado a su vez al polo negativo de esta alimentación 22 eléctrica. Tal como se representa en la figura 6A, la alimentación 22 eléctrica no suministra en este momento preciso ninguna tensión eléctrica (U = 0 V).

Se precisa que, salvo indicación expresa en sentido contrario, los ensayos a continuación se han realizado en ausencia de agitación de la disolución 16 electrolítica y sin puesta en rotación del cátodo 20.

30

25

La alimentación 22 eléctrica se regula a continuación con una tensión eléctrica comprendida entre 25 V y 35 V y después se pone en marcha, para garantizar la formación y el crecimiento del plasma 24 electrolítico (figura 6B). En el caso ilustrado en las figuras 6B y 6C, la tensión eléctrica suministrada mediante la alimentación 22 eléctrica se fija a U = 25 V.

35

60

En cuanto que se aplica una tensión eléctrica de 25 V. se forma el plasma 24 electrolítico y después crece alrededor del cátodo 20. Se forman microarcos eléctricos y evolucionan desde la superficie del cátodo 20 hacia la interfase situada entre el plasma 24 electrolítico y la disolución 16 electrolítica. Al estar compuestos estos microarcos eléctricos por cargas negativas, los cationes de cobre Cu²⁺ presentes en la disolución 16 electrolítica se reducen en

- 40 el extremo de cada microarco eléctrico, según la reacción de reducción electrolítica (4) mencionada anteriormente. Esta reducción de los cationes de cobre Cu²⁺ crea, en la superficie del cátodo 20, una espuma 30 de cobre constituida por una reticulación de una multitud de filamentos de cobre, representando estos filamentos el "negativo" de los microarcos formados durante el procedimiento de electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto (CGDE) o mediante plasma electrolítico. La formación y el crecimiento de esta espuma 30 metálica se ilustran en las 45 figuras 6B y 6C. El crecimiento de esta espuma 30 metálica prosigue tanto en cuanto se mantiene el plasma 24
 - electrolítico.

Tras una decena de segundos de funcionamiento de la alimentación 22 eléctrica, el cátodo 20 se retira de la disolución 16 electrolítica (en el presente caso la disolución electrolítica A), a la vez que permanece con la tensión 50 eléctrica de 25 V aplicada. En efecto, para conservar la integridad de la espuma 30 metálica de cobre formada sobre la superficie del cátodo 20, es preferible cortar la tensión eléctrica suministrada mediante la alimentación 22 eléctrica sólo una vez que el cátodo 20 sale de la disolución 16 electrolítica, tal como se representa en la figura 6D. En tales condiciones, la espuma 30 metálica formada en la superficie del cátodo 20 está totalmente seca. Aunque sea relativamente frágil, esta espuma 30 de cobre presenta no obstante una resistencia mecánica suficiente que permite

55 separarla del cátodo 20, empujándola con una pinza.

La fotografía de la espuma 30 metálica de cobre así obtenida con la disolución electrolítica A se notifica en la figura 7. Se observa, en esta figura 7, que esta espuma 30 de cobre presenta una estructura alveolar que resulta de la reticulación de los numerosos filamentos de cobre formados durante el procedimiento de electrólisis mediante plasma electrolítico.

Para confirmar la disposición espacial de la espuma 30 metálica, se han realizado fotografías microscópicas de esta espuma 30 metálica. La figura 8A es una fotografía que resulta de una observación con lupa binocular mientras que la figura 8B es una fotografía que resulta de una observación por medio de un microscopio electrónico de barrido

65 (MEB). Puede observarse que los filamentos de cobre son muy finos, con una dimensión del orden del micrómetro, y que presentan un aspecto fundido poco común de las estructuras que se obtienen con la puesta en práctica de un procedimiento de electrólisis convencional, tal como la ilustrada en la figura 3.

Haciendo referencia a las figuras 9A y 9B, que corresponden a fotografías tomadas por medio de un microscopio electrónico de barrido (MEB), respectivamente del interior y del exterior de la espuma 30 metálica, se constata que

5 esta espuma 30 metálica de cobre presenta una estructura nanométrica en el núcleo y en la periferia que es idéntica en cuanto a estructura y densidad. La porosidad es, por consiguiente, constante por todo el grosor del depósito de espuma 30 metálica obtenida mediante la puesta en práctica del procedimiento de electrólisis mediante plasma electrolítico.

10 Ensayos llevados a cabo y resultados obtenidos

El protocolo operativo descrito anteriormente se ha reproducido con las disoluciones electrolíticas B a E de la tabla 1 anteriormente.

15 <u>Efectos de la gelatina sobre la forma y el volumen de las espumas metálicas</u>

Tal como se acaba de ver, la espuma metálica obtenida con la disolución electrolítica A presenta una estructura micrométrica porosa y homogénea por todo su grosor. Sin embargo, tal como puede verse en las fotografías de las figuras 4 y 7, no deja de ser cierto que la espuma metálica sintetizada con la disolución electrolítica A presenta una forma general que es sistemáticamente irregular.

Por el contrario, las espumas metálicas sintetizadas a partir de las disoluciones electrolíticas B a E presentan a su vez no sólo estas mismas características de estructura micrométrica porosa y homogénea por todo su grosor, sino también una forma general particularmente regular.

25

20

Para visualizar la importante diferencia que reside en las formas generales de las espumas metálicas sintetizadas, puede hacerse referencia a las figuras 10A y 10B.

Estas figuras 10A y 10B corresponden a fotografías de espumas de cobre tal como se obtienen en la superficie de 30 un cátodo tras la puesta en práctica de un procedimiento de electrólisis mediante plasma electrolítico en condiciones operativas idénticas, concretamente con una tensión eléctrica de 25 V mantenida durante 5 segundos. Más precisamente, la fotografía de la figura 10A corresponde a la espuma de cobre obtenida con la puesta en práctica de la disolución electrolítica A mientras que la fotografía de la figura 10B corresponde a la espuma de cobre obtenida con puesta en práctica de la disolución electrolítica E.

35

Resulta claramente de la comparación de estas dos fotografías de las figuras 10A y 10B que la forma general de la espuma metálica sintetizada según el procedimiento de la invención es regular (figura 10B) y no presenta zonas de fragilidad o de fractura, al contrario que la espuma metálica de la fotografía de la figura 10A.

40 Por otra parte, tal como se indicó también anteriormente, la espuma metálica sintetizada a partir de la disolución electrolítica A es relativamente frágil. Aunque puede separarse, procediendo con delicadeza por medio de una pinza, del cátodo en la superficie de la que se forma, no puede preverse en absoluto someter esta espuma metálica a una etapa posterior de conformación, por ejemplo, mediante mecanizado. Esta fragilidad está relacionada concretamente con su forma general irregular tal como aparece claramente en la fotografía de la figura 10A.

45

60

65

Esta irregularidad de forma que caracteriza la espuma metálica obtenida con la puesta en práctica de la disolución electrolítica A se genera mediante la deformación de la envolvente gaseosa (o plasma electrolítico) en el transcurso del procedimiento de electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto y, más particularmente, en el transcurso del crecimiento de la espuma metálica. En efecto, la observación, por medio de la cámara DCC, de los

- 50 fenómenos se producen a nivel del cátodo 20 durante la electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto, muestra que la formación de la espuma metálica se produce rápidamente, en una decena de segundos, y de manera bastante violenta: la envolvente gaseosa no parece tener una robustez suficiente como para resistir la fuerzas generadas por el crecimiento de esta espuma metálica y no puede conservar, por consiguiente, una forma regular alrededor del cátodo 20. Se observa incluso que más allá de 15 segundos, esta envolvente gaseosa se rompe,
- 55 conllevando así la interrupción del plasma electrolítico así como la destrucción total de la espuma metálica formada.

Se constata por tanto que la síntesis de espuma metálica mediante electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto tal como se enseña por la publicación [1], no permite obtener una espuma que presenta una forma regular sino que también está limitada en cuanto al volumen de espuma metálica obtenida. En efecto, en ausencia de gelatina, el grosor de espuma metálica que puede obtenerse es como máximo del orden de 0,5 mm, debido a la destrucción de esta espuma metálica si la duración del plasma electrolítico supera los 15 segundos.

Por el contrario, la puesta en práctica de una disolución electrolítica que comprende gelatina permite obtener una envolvente gaseosa que, tal como muestran las imágenes de la cámara DCC, permanece uniforme alrededor del cátodo durante el crecimiento de la espuma metálica y esto, durante un periodo que es claramente superior a 15 segundos.

La figura 11 ilustra claramente este fenómeno. En esta figura 11, se notifican los tiempos al cabo de los cuales se produce la ruptura de la envolvente gaseosa, que se forma, durante el procedimiento de electrólisis mediante plasma electrolítico generado con una tensión eléctrica de 25 V, en función de la concentración de gelatina de las disoluciones electrolíticas A a E puestas en práctica.

Tal como se muestra en la figura 11, cuanto más importante es la concentración de gelatina en la disolución electrolítica, más aumenta la resistencia de la envolvente gaseosa y, por consiguiente, el tiempo de mantenimiento del plasma electrolítico.

10

5

Tal como se observó anteriormente, si el plasma electrolítico se rompe al cabo de 15 segundos con la puesta en práctica de la disolución electrolítica A, este plasma electrolítico puede mantenerse durante un periodo de dos minutos con una concentración de sólo 1 g/l de gelatina en la disolución electrolítica B, incluso alcanzar los 4 minutos con concentraciones de 10 g/l y 25 g/l de gelatina (disoluciones electrolíticas D y E).

15

20

No obstante no es imperativo mantener el plasma electrolítico en duraciones superiores a 1 minuto para obtener un volumen de espuma metálica suficiente. En efecto, tras sólo 45 segundos de plasma electrolítico puesto en práctica con las disoluciones electrolíticas B a E, se obtienen, en la superficie del cátodo, depósitos de espumas metálicas que presentan un grosor del orden de 3 a 4 mm, grosor que es muy superior al de los depósitos de espuma metálica que puede obtenerse con disoluciones electrolíticas carentes de gelatina.

En efecto, después de un minuto, las espumas metálicas adoptan una forma general más irregular, tal como se muestra en la fotografía de la figura 12B.

25 Las figuras 12A y 12B corresponden a fotografías de espumas de cobre tal como se obtienen en la superficie del cátodo tras la puesta en práctica de la disolución electrolítica E en el procedimiento según la invención. El plasma electrolítico, generado con una tensión eléctrica de 25 V, se mantuvo durante 45 segundos en el caso de la figura 12A, y durante 60 segundos en el caso de la figura 12B.

30 <u>Efectos de la gelatina sobre la curva de la intensidad en función de la tensión eléctrica aplicada</u>

Para evaluar los efectos de la gelatina sobre la curva de la intensidad en función de la tensión eléctrica aplicada, se hará referencia a la figura 13.

- 35 Esta figura 13 representa la curva de la intensidad, indicada como I (en A), medida en función de la tensión eléctrica aplicada, indicada como U (en V), tal como se obtiene con la puesta en práctica de las disoluciones electrolíticas A a E, a una temperatura de 25°C, en el procedimiento de electrólisis mediante plasma electrolítico.
- Se observa que, cuanto más elevada es la concentración de gelatina, más baja es la intensidad medida en la primera parte (parte óhmica) de la curva, que corresponde a las tensiones eléctricas inferiores a la tensión eléctrica crítica U_c y para las que se está en presencia de una electrólisis convencional. En efecto, cuanto más aumenta la concentración de gelatina en la disolución electrolítica, más aumenta la resistencia eléctrica de la misma. Este aumento de la resistencia eléctrica limita la transferencia electrónica y, por consiguiente, la cantidad de cargas eléctricas intercambiadas en el transcurso de las reacciones electroquímicas.
- 45

Se observa también que el valor de tensión eléctrica crítica U_c a partir del cual la envolvente gaseosa comienza a formarse alrededor del cátodo, que es de 25 V con la puesta en práctica de la disolución electrolítica A carente de gelatina, alcanza un valor de 20 V con la puesta en práctica de las disoluciones electrolíticas B, D y E que comprenden gelatina.

50

Se recuerda que la electrólisis mediante descarga luminiscente mediante contacto se estabiliza cuando la envolvente gaseosa está totalmente formada alrededor del cátodo, produciéndose tal estabilización cuando el valor de tensión eléctrica aplicada está situado en un intervalo de tensiones eléctricas en el que la intensidad es sensiblemente constante en función de esta tensión eléctrica.

55

Ahora bien, se observa además que esta electrólisis mediante descarga luminiscente mediante contacto se estabiliza a un valor de tensión eléctrica más bajo cuando la disolución electrolítica comprende gelatina y, concretamente, a partir de un valor de 25 V con la puesta en práctica de las disoluciones electrolíticas C, D y E.

- 60 Sin que lo sigue vincule al inventor, la hipótesis conservada para explicar las observaciones enunciadas anteriormente es que la gelatina permitirá contener mejor, en la superficie del cátodo, la envolvente gaseosa formada mediante el desprendimiento de hidrógeno molecular procedente de la reducción electrolítica de los protones contenidos en la disolución electrolítica, disminuyendo la solubilidad de esta envolvente gaseosa en esta disolución electrolítica. Así, cuando la disolución electrolítica comprende gelatina, la envolvente gaseosa se encuentra totalmente creada a una tensión eléctrica más baja que cuando la disolución electrolítica no la contiene y
- 65 encuentra totalmente creada a una tensión eléctrica más baja que cuando la disolución electrolítica no la contiene y permite así, una ionización del gas y por tanto la formación completa del plasma electrolítico a una tensión eléctrica

también más baja.

Finalmente puede precisarse que la figura 13 muestra que, cualquiera que sea la concentración de gelatina en la disolución electrolítica, el valor de la intensidad medida en la tercera parte de la curva correspondiente a la estabilización del procedimiento de electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto, es constante y del orden de 0,5 A, como en el caso de una disolución electrolítica que no comprende gelatina. Esto se traduce en el hecho de que la cantidad de cargas eléctricas en el interior del plasma electrolítico es constante.

Efectos de la gelatina sobre la reducción del cobre

10

15

Para determinar los efectos de la gelatina sobre la reducción del cobre, se ha determinado el rendimiento catódico R definido como la razón entre la masa de cobre depositada efectivamente sobre el cátodo (indicada como m_{Cu} depositada) y la masa de cobre teórica que debería haberse depositado sobre este cátodo, si se hubiera usado la totalidad de las cargas eléctricas, puestas en juego durante el procedimiento de electrólisis mediante plasma electrolítico, para la reducción electrolítica del cobre (indicada como m_{Cu} teórica), según la siguiente fórmula (6):

$$R = \frac{m_{Cu \text{ depositada}}}{m_{Cu \text{ teórica}}}$$
(6)

Este rendimiento catódico R se calculó para cada una de las espumas metálicas obtenidas al final de la puesta en práctica de un procedimiento de electrólisis mediante plasma electrolítico realizado con una tensión eléctrica aplicada de 30 V, durante un periodo de 10 s, con cada una de las disoluciones electrolíticas B a E.

Para determinar la masa de cobre teórica m_{Cu} teórica, se usa la primera ley de Faraday que postula que son necesarios 96.485 C para reducir 1 equivalente-gramo de metal, siendo el equivalente-gramo la razón entre la masa atómica de este metal y el número de electrones intercambiados para reducir un átomo de este metal. La masa de cobre teórica m_{Cu} teórica en función de la cantidad de electricidad que ha recorrido el circuito se facilita mediante la siguiente fórmula (7):

$$m_{Cu \ teórica} = \frac{Q \ x \ M}{F \ x \ N} \qquad (7)$$

30

25

siendo:

Q = cantidad de electricidad (en C) tal como se mide

35 F = constante de Faraday, es decir 96.485 C/mol

M = masa atómica del cobre (en g/mol), es decir 63,546 g/mol

n = el número de electrones puestos en juego durante la reacción (4) de reducción electrolítica del cobre tal como se
 describió anteriormente, es decir n=2.

Se realizó la determinación de la cantidad total de cargas eléctricas puestas en juego durante el procedimiento de electrólisis mediante plasma electrolítico, que corresponde a la cantidad de electricidad indicada como Q, mediante una medida coulométrica realizada por medio de un coulómetro de tipo EGG PARC.

45

En el tabla 3 a continuación, se notifican los valores:

- de masa de cobre depositada $m_{Cu \text{ depositada}}$ (en g) medidos al final de los ensayos,
- 50 de cantidad de electricidad Q (en C) medidos durante la duración del plasma electrolítico generado durante los ensayos,

- de masa de cobre teórica m_{Cu teórica} (en g) calculados mediante la aplicación de la fórmula (7) mencionada anteriormente, así como

55

- de rendimiento catódico R (en %) calculados mediante la aplicación de la fórmula (6) mencionada anteriormente.

Tabla 3

Disolución electrolítica	m _{Cu depositada} (en g)	Q (en C)	m _{Cu teórica} (en g)	R (en %)
В	0,00034	7,386	0,00243	13,98

С	0,00048	7,272	0,00239	20,04
D	0,00060	7,590	0,00250	24,01
E	0,00062	7,166	0,00240	26,27

La figura 14 adjunta representa la curva correspondiente al rendimiento catódico R así calculado en función de la concentración de gelatina, indicada como [gelatina], de estas disoluciones electrolíticas B a E.

- 5 Se constata que este rendimiento catódico R aumenta con la concentración de gelatina en la disolución electrolítica. Así, para cantidades de electricidad Q comparables, la proporción de cargas eléctricas dedicadas a la reducción electrolítica de los cationes cobre Cu²⁺ aumenta con la concentración de gelatina de la disolución electrolítica hasta tender hacia una meseta para una concentración de gelatina del orden de 10 g/l.
- 10 Aunque se haya mostrado anteriormente que el aumento de la concentración de gelatina provoca el aumento de la resistencia eléctrica de la disolución electrolítica, volviéndose por tanto esta última teóricamente menos propicia para la reducción electrolítica de los cationes Cu²⁺, el aspecto de la curva de la figura 14 tiende a probar que el aumento del rendimiento catódico R en función de esta concentración de gelatina está relacionado directamente con un aumento de la densidad eléctrica en la envolvente gaseosa o el plasma electrolítico. Así, cuanto más aumenta la
- 15 concentración de gelatina, menos se disuelve en la disolución electrolítica la envolvente gaseosa generada en el cátodo. En estas condiciones, aumenta la presión gaseosa en el interior de la envolvente gaseosa, conduciendo a un plasma electrolítico más energético, que presenta por tanto una densidad eléctrica más elevada.

Efectos de la gelatina sobre la estructura de las espumas metálicas

20

Se obtuvieron diferentes espumas metálicas a partir de la puesta en práctica de las disoluciones electrolíticas B a E en el procedimiento de electrólisis mediante plasma electrolítico con una tensión eléctrica aplicada de 25 V, durante un periodo de 10 s.

- Para caracterizar cada una de estas espumas metálicas, se realizaron fotografías de estas últimas a diferentes aumentos (x 2.000, x 10.000 y x 70.000) por medio de un microscopio electrónico de barrido (MEB) de referencia ESM LMTDIMEB002.
- Tal como muestran las fotografías de la figura 15, el aumento de la concentración de gelatina en la disolución 30 electrolítica permite afinar la estructura de la espuma metálica.

A modo de ilustración, se observa que la espuma metálica obtenida con la disolución electrolítica B que comprende 1 g/l de gelatina está formada por filamentos de cobre que presentan una dimensión comprendida entre 500 nm y 1.000 nm mientras que la espuma metálica obtenida con la disolución electrolítica E que comprende 25 g/l de gelatina está formada por filamentos de cobre cuya dimensión sólo es del orden de 100 nm.

Por otra parte, el aumento de la concentración de gelatina en la disolución electrolítica genera el aumento del número de filamentos metálicos así como la disminución del tamaño de los intersticios entre los filamentos metálicos.

40

35

Finalmente, las fotografías obtenidas con un gran aumento de x 70.000 muestran que los filamentos metálicos de las espumas obtenidas con las disoluciones electrolíticas B a D comprenden pequeño nódulos que presentan una estructura similar a la de los depósitos de cobre obtenidos con el procedimiento de electrólisis convencional. No obstante, es importante indicar que la presencia de tales nódulos disminuye a medida que aumenta la concentración

- 45 de gelatina en la disolución electrolítica para desaparecer totalmente a una concentración de 25 g/l (disolución electrolítica E). Esta constatación parece confirmar también que cuanto más elevada es la concentración de gelatina en la disolución electrolítica, más rápida e intensa es la reacción de reducción electrolítica de los cationes Cu²⁺, que se produce a la interfase situada entre la envolvente gaseosa y la disolución electrolítica, probablemente debido a un plasma electrolítico cada vez más energético.
- 50

55

60

De manera complementaria a la caracterización por medio del microscopio electrónico de barrido, se analizó la espuma metálica obtenida con la puesta en práctica de la disolución electrolítica E en el procedimiento de electrólisis mediante plasma electrolítico con una tensión eléctrica aplicada de 25 V, durante un periodo de 10 s, por medio de una sonda de análisis de dispersión de energía (en inglés, espectrometría de rayos X de dispersión de energía y abreviado como EDX) de referencia ESM LMTPCMEB001 con el fin de determinar la composición química de dicha espuma metálica.

El espectro obtenido, notificado en la figura 16, muestra que el elemento mayoritario de la espuma metálica sigue siendo el cobre, con un contenido del orden del 80% atómico. Los únicos otros dos elementos también presentes son el oxígeno y el azufre, que provienen de los demás compuestos presentes en la disolución electrolítica (CuSO₄, H₂SO₄ y H₂O), con contenidos del orden del 15% atómico y del 5% atómico, respectivamente.

Esta constatación es la misma, cualquiera que sea la concentración de gelatina presente en la disolución electrolítica B a E considerada.

5 Efectos de la tensión eléctrica aplicada sobre la estructura de las espumas metálicas

Si se hace referencia a la figura 13, se observa que, para una concentración de 25 g/l en gelatina en la disolución electrolítica E, la curva de la intensidad I en función de la tensión eléctrica U aplicada muestra que es posible estabilizar un plasma electrolítico a partir de una tensión eléctrica aplicada de 25 V (véase la figura 13).

10

Para determinar el efecto que puede tener la tensión eléctrica aplicada sobre la estructura de las espumas metálicas, se sintetizaron dos espumas metálicas a partir de la puesta en práctica de esta disolución electrolítica E en el procedimiento de electrólisis mediante plasma electrolítico, durante un periodo de 10 s, con dos tensiones eléctricas aplicadas distintas, una de 25 V y otra de 30 V.

15

Las fotografías de las espumas metálicas obtenidas tal como se realizaron en el microscopio así como en el microscopio electrónico de barrido (MEB) muestran que la variación de la tensión eléctrica aplicada tiene una incidencia sobre la estructura de la espuma metálica. La espuma de cobre obtenida con una tensión eléctrica aplicada de 35 V (figura 17B) presenta una estructura menos regular, caracterizada por la presencia de

agrietamientos, que la espuma de cobre obtenida con una tensión eléctrica aplicada de 25 V (figura 17A). Además, 20 los filamentos metálicos de esta espuma de cobre obtenida con una tensión eléctrica aplicada de 35 V son más gruesos que los de la espuma de cobre obtenida con una tensión eléctrica aplicada de 25 V. Por tanto parece que cuanto más importante es la tensión eléctrica aplicada, más sustanciales son los microarcos generados en el plasma electrolítico. 25

Evaluación de la densidad aparente de espumas metálicas

Primera serie de espumas metálicas MM1 a MM3

- 30 Se realizaron medidas que tenían como objetivo determinar la masa (indicada como m y expresada en µg) y el volumen aparente (indicado como V y expresado en cm³) para permitir calcular la densidad aparente (indicada como p y expresada en g/cm³) de tres espumas de cobre MM1, MM2 y MM3 sintetizadas sucesivamente a partir de la disolución electrolítica E, según el procedimiento de síntesis según la invención llevado a cabo con una tensión eléctrica aplicada de 25 V y durante un periodo de 15 s, en ausencia de agitación de la disolución electrolítica E y en 35 ausencia de rotación del cátodo.

La densidad aparente ρ se calcula a partir de la siguiente fórmula (8):

$$\rho = \frac{m}{v} \tag{8}$$

40

45

Las fotografías microscópicas de estas tres espumas metálicas MM1, MM2 y MM3 se notifican en las figuras 18A a 18C adjuntas.

Se observa que estas tres espumas metálicas MM1, MM2 y MM3 presentan una misma estructura micrométrica porosa.

Los valores de masa m obtenidos, de volumen aparente V y de densidad aparente p calculados para las tres espumas metálicas evaluadas se notifican en la tabla 4 a continuación.

50 En la tabla 4, figuran también los valores de densidad aparente p calculados en porcentaje, con relación a la densidad teórica del cobre, que es de 8,92 g/cm³ a 20ºC.

Sin embargo debe precisarse que si las espumas metálicas obtenidas mediante la puesta en práctica del procedimiento según la invención presentan una estructura homogénea y regular, no son no obstante perfectamente 55 esféricas, tal como puede constatarse en las fotografías de estas figuras 18A a 18C. Así, la determinación del volumen aparente V y, por consiguiente, de la densidad aparente p adolece de una incertidumbre que se menciona en la tabla 4 a continuación.

i aoia i	Га	bl	la	4	
----------	----	----	----	---	--

Espuma metálica	MM1	MM2	MM3
Disolución electrolítica	E	E	E
Figura	18A	18B	18C

m (en μg)	862	1240	204
V (en cm ³)	0,00362	0,00413	0,00045
ρ (en g/cm ³)	0,238 +/- 0,026	0,3 +/- 0,073	0,451 +/- 0,097
ρ (en %)	2,66	3,35	5,06

En cualquier caso, los valores de los porcentajes de densidad aparente tal como se calculan y notifican en la tabla 4 proporcionan un orden de magnitud de las densidades aparentes de las espumas metálicas que pueden obtenerse con el procedimiento según la invención.

5

Tales valores de porcentajes de densidades aparentes de las espumas metálicas que pueden obtenerse y obtenidas mediante el procedimiento de la invención son como máximo del orden del 10%.

Segunda serie de espumas metálicas MM4 a MM7

10

Se realizaron medidas similares que tenían como objetivo determinar la masa (indicada como m y expresada en μg) y el volumen aparente (indicado como V y expresado en cm³) para permitir calcular la densidad aparente (indicada como ρ y expresada en g/cm³) de cuatro espumas de cobre MM4, MM5, MM6 y MM7 sintetizadas sucesivamente a partir de la disolución electrolítica E, según el procedimiento de síntesis según la invención llevado a cabo con una tensión eléctrica aplicada de 25 V y durante un periodo de 15 s.

En esta segunda serie de ensayos, y al contrario que la anterior, la disolución electrolítica E se mantiene con agitación a una velocidad angular de 220 rev./min mientras que el cátodo se mantiene en rotación a una velocidad angular de 300 rev./min, durante toda la síntesis.

20

15

La fotografía de la figura 19 corresponde a la espuma metálica MM5.

Los valores de masa m obtenidos, así como los valores de volumen aparente V, de densidad aparente ρ en g/cm³ y en % calculados como anteriormente para las cuatro espumas metálicas se notifican en la tabla 5 a continuación.

2	5

30

Tabla 5				
Espuma metálica	MM4	MM5	MM6	MM7
Disolución electrolítica	E	E	E	E
Figura		19		
m (en μg)	870	560	890	760
V (en cm ³)	0,0245	0,0253	0,0237	0,0189
ρ (en g/cm³)	0,035	0,022	0,038	0,040
ρ (en %)	0,39	0,25	0,43	0,45

La observación de la fotografía de la figura 19, que corresponde a la espuma MM5, muestra que, cuando el procedimiento de síntesis según la invención se pone en práctica con un cátodo en rotación, la espuma metálica obtenida, además de presentar una estructura homogénea y regular, es también de forma regular.

Además, y de manera completamente sorprendente, la rotación del cátodo permite lograr valores de densidad aparente casi diez veces más bajos que los obtenidos y notificados en la tabla 4.

35 A pesar de este valor de densidad aparente particularmente bajo, la espuma metálica MM5 pudo separarse fácilmente del cátodo, mecanizarse en forma de un cilindro y manipularse por medio de un aparato de microsucción en ausencia de cualquier degradación del mismo, tal como se ilustra en la fotografía de la figura 20.

Bibliografía

[1] C. Zhou et al., Electrochemistry Communications, 2012, 18, páginas 33-36

[2] K. Azumi et al., Electrochimica Acta, 2007, 52, páginas 4463-4470

- 45 [3] R. Wüthrich et al., Electrochimica Acta, 2010, 55, páginas 8189-8196
 - [4] T.A. Kareem et al., Ionics, 2012, 18, páginas 315-327

[5] O. Takai, Pura Appl. Chem., 2008, 80(9), páginas 2003-2011

REIVINDICACIONES

Procedimiento de síntesis de una espuma metálica de al menos un metal M que presenta una estructura porosa y cuyos filamentos tienen una dimensión comprendida entre 0,01 μm y 100 μm, comprendiendo este procedimiento una etapa de electrólisis mediante descarga luminiscente de contacto (CGDE), consistiendo esta electrólisis en una reducción mediante plasma electrolítico llevada a cabo en una disolución (16) electrolítica en la que se sumergen un ánodo (18) y un cátodo (20) conectados a una alimentación (22) eléctrica continua, comprendiendo la disolución (16) electrolítica al menos un primer electrolito en un disolvente, siendo el primer electrolito dicho al menos un metal M en forma catiónica, comprendiendo además la disolución electrolítica gelatina.

10

2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas sucesivas:

- introducir el ánodo (18) y el cátodo (20) en la disolución (16) electrolítica,
- aplicar una tensión eléctrica, suministrada mediante la alimentación (22) eléctrica continua, superior o igual a la tensión eléctrica crítica U_c, de manera que se forma al menos parcialmente el plasma (24) electrolítico alrededor del cátodo (20),

mantener dicha tensión eléctrica de manera que se forman microarcos eléctricos que reducen el metal M en forma
 catiónica de manera que se forma la espuma metálica del metal M sobre la superficie del cátodo (20),

- retirar el cátodo (20) de la disolución (16) electrolítica, y
- recoger eventualmente la espuma metálica del metal M formada sobre la superficie del cátodo (20).
- 25

3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la tensión eléctrica aplicada está situada en un intervalo de tensiones eléctricas en el que la intensidad es sensiblemente constante en función de esta tensión eléctrica.

4. Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, en el que la retirada del cátodo (20) de la disolución (16) electrolítica
30 se realiza antes de cortar la tensión eléctrica.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, que comprende además al menos una de las siguientes etapas complementarias:

35 - agitar la disolución (16) electrolítica,

- poner en rotación el cátodo (20), al menos cuando el cátodo (20) está dispuesto en la disolución (16) electrolítica.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que la tensión eléctrica aplicada está comprendida entre 10 V y 100 V, ventajosamente entre 15 V y 50 V y, preferiblemente, entre 20 V y 30 V.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en el que la tensión eléctrica aplicada se mantiene durante un periodo comprendido entre 5 s y 5 min, ventajosamente entre 10 s y 2 min y, preferiblemente, entre 20 s y 60 s.

45

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además una etapa de conformación de la espuma metálica recogida.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la etapa de conformación comprende al menos una etapa
50 elegida de un electroconformado y un mecanizado.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la concentración de gelatina, en la disolución (16) electrolítica, es inferior o igual a 200 g/l, ventajosamente está comprendida entre 1 g/l y 100 g/l, preferiblemente está comprendida entre 5 g/l y 50 g/l y, aún más preferiblemente, está comprendida entre 10 g/l y 25 g/l.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el primer electrolito es una sal metálica, comprendiendo esta sal metálica ventajosamente al menos un elemento elegido de un sulfato, un nitrato, un halogenuro, un cianuro CN⁻ y un hidróxido del metal M.

60

55

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la concentración del primer electrolito, en la disolución (16) electrolítica, es inferior o igual a la solubilidad de dicho primer electrolito en el disolvente, ventajosamente está comprendida entre 0,1 mol/l y 2 mol/l y, preferiblemente, está comprendida entre 0,2 mol/l y 1 mol/l.

65

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el disolvente es agua,

preferiblemente agua desmineralizada.

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la disolución (16) electrolítica comprende además al menos un segundo electrolito, siendo este segundo electrolito adecuado para mejorar la conductividad eléctrica de la disolución (16) electrolítica.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el segundo electrolito es un electrolito fuerte, ventajosamente elegido de una sal, un ácido o una base.

- 10 16. Procedimiento según la reivindicación 14 ó 15, en el que la concentración del segundo electrolito, en la disolución (16) electrolítica, es inferior o igual a la solubilidad de dicho segundo electrolito en el disolvente, ventajosamente está comprendida entre 0,1 mol/l y 18 mol/l y, preferiblemente, está comprendida entre 0,5 mol/l y 10 mol/l.
- 15 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que el cátodo (20) está realizado de acero inoxidable, de tántalo o de tungsteno.

18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que el ánodo (18) está realizado del metal M.

20

5

19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el que el metal M comprende al menos un elemento elegido de los metales de transición y los metales del grupo p.

20. Procedimiento según la reivindicación 19, en el que el metal M comprende al menos un elemento elegido de níquel, cobre, plata, estaño, platino y oro.

21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que la espuma metálica de metal M formada en la superficie del cátodo (20) tiene un grosor comprendido entre 0,1 mm y 10 mm, ventajosamente entre 0,3 mm y 5 mm, preferiblemente, entre 0,5 mm y 2 mm.

30

22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el que la espuma metálica de metal M tiene una densidad aparente ρ inferior o igual al 10%, ventajosamente comprendida entre el 1% y el 8% y, preferiblemente, comprendida entre el 1,5% y el 5% de la densidad teórica del metal M correspondiente.

35 23. Espuma metálica de al menos un metal M que presenta una estructura porosa y cuyos filamentos tienen una dimensión comprendida entre 0,01 μm y 100 μm, que puede obtenerse mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.

24. Uso de la espuma metálica según la reivindicación 23, en el campo de la catálisis, la joyería, los absorbentes, las
40 baterías, las nuevas energías o la electrónica.

25. Dispositivo que comprende una espuma metálica según la reivindicación 23, pudiendo ser este dispositivo un microelectrodo, un microsensor, concretamente un microsensor de gases, una batería o incluso un dispositivo de almacenamiento, concretamente un dispositivo de almacenamiento de gases.













FIG.4







FIG.7

ES 2 564 413 T3





FIG.8A

FIG.8B



FIG.9A



FIG.9B



FIG.10A











FIG.12A







FIG.15





FIG.17A

FIG.17B



FIG.18A FIG.18B FIG.18C



FIG.19



FIG.20