

274.137

-1-



274137

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "PROCESO PARA FAVORECER
UNA REACCION ELECTROQUIMICA EN LA SUPERFICIE DE SEPARACION
ENTRE UN ELECTROLITO Y UN CUERPO SOLIDO EN CONTACTO CON DI-
CHO ELECTROLITO"

a favor de

YARDNEY INTERNATIONAL CORP.

domiciliado en 40-50 Leonard Street, New York, EE. UU.

INVENTOR: Don Ricardo Salcedo Gumucio, de nacionalidad
española.

PRIORIDAD: Sol. Pats. norteamericanas. 62.775 del 14.10.60
109.557 " 12.5.61
125.780 " 21.7.61
125.779 " 21.7.61



Esta invención se relaciona con sistemas electroquímicos en los que se produce una reacción en la superficie de separación entre un cuerpo sólido y un electrolito.

5 En el caso de pilas galvánicas y con pilas provistas de electrodos no consumibles conocidas por pilas de combustibles, por ejemplo, el problema de la activación catalítica de las superficies de los electrodos es de gran importancia. La disociación en iones atómicos se consigue activando catalíticamente los electrodos en esos tipos de sistemas electroquímicos. En la mayoría de los casos, sin embargo, estos fenómenos son endotérmicos y la probabilidad de su producción es muy limitada. En consecuencia, se emplean generalmente catalizadores quimiosorbentes para aumentar la probabilidad de disociación molecular que resulta en la ionización. En tanto que tales catalizadores quimiosorbentes consiguen un resultado limitadamente satisfactorio, están sujetos por el contrario a contaminación. Existe por consiguiente la necesidad de catalizadores que no presenten estas desventajas al emplearse en procesos electroquímicos. Los catalizadores son también útiles para suprimir la polarización en los electrodos de baterías convencionales con electrodos consumibles.

10
15
20
25
30 Es práctica común en la técnica de las pilas de combustible emplear electrodos gaseosos en los que el material del esqueleto del electrodo presenta una porosidad homogénea. Esta construcción tiene varias desventajas, manifestadas durante el funcionamiento de la pila. Cuando el tamaño de los poros es pequeño, la velocidad de difusión del gas a través del electrodo desde el lado gaseoso al lado electrolítico es lenta. Por otra parte, cuando el tamaño de los poros es grande, las burbujas gaseosas que forman contacto con el electrolito son también grandes, reduciendo así el área efectiva de contacto entre el electrolito y el gas. Estos dos efectos se ma-



4137

nifiestan en el rendimiento relativamente pobre de la pila.

Se ha descubierto ahora que estas desventajas pueden reducirse catalizando el sistema electroquímico con material radiactivo.

5 Se ha descubierto ahora también que estas desventajas pueden evitarse dotando al electrodo de una construcción en capas múltiples en la que el tamaño de los poros varía progresivamente entre unas dimensiones relativamente grandes en el lado gaseoso del electrodo a otras relativamente finas en el lado electrolítico del mismo. Bajo estas circunstancias, los gases que fluyen desde el lado gaseoso del electrodo al lado electrolítico penetran rápidamente por los poros grandes y pasan a través de ellos. Al pasar a través del electrodo, las burbujas gaseosas encuentran poros más pequeños y disminuyen progresivamente de tamaño, de manera que cuando los gases alcanzan finalmente los poros finos y el electrolito se hallan en forma finamente dividida y presentan un área de contacto superficial total grande.

10

15

También se ha descubierto, de conformidad con la presente invención, que el rendimiento del electrodo de capas múltiples, como se ha indicado anteriormente, puede mejorarse más aún incorporando en el mismo un material que contenga un isótopo radiactivo. Las radiaciones del mismo sirven para catalizar las reacciones de los electrodos de la pila de combustible. La combinación de la construcción de poros en capas múltiples y la impregnación de radioisotopo determina un electrodo de gran utilidad y eficacia.

20

En algunas aplicaciones de la pila de combustible, es conveniente tener un electrodo gaseoso y otro recargable, tal como un electrodo que contenga un metal electroquímicamente activo. Cuando, por ejemplo la combinación del gas oxidante y del gas usado como combustible forme mezclas explosivas bajo las condiciones de uso, es indicado tal sistema. Sin embargo, en el funcionamiento de esta pila hay una pérdida de actividad que puede deberse a la oxidación del

25

30



274137

electrodo recargable negativo. En el caso en que el electrodo positivo sea recargable, la pérdida de actividad se debe a la reducción del material metálico electroquímicamente activo en él contenido.

5 Se ha descubierto ahora que esta pérdida de actividad puede evitarse dotando a la pila de combustible de un electrodo auxiliar que tenga la misma polaridad que el electrodo gaseoso respecto al electrodo recargable. El electrodo descargado puede recargarse ahora contra el electrodo auxiliar mediante una fuente externa de corriente.

10 En consecuencia, es un objeto principal de esta invención proporcionar un catalizador perfeccionado para procesos electroquímicos de este carácter y otros con él relacionados.

15 Otro objeto de la invención es el de proporcionar un proceso para mejorar el rendimiento de las pilas de combustible y otros generadores electroquímicos de energía.

Otro objeto es el de acelerar la ionización de moléculas y/o átomos para acelerar las reacciones electroquímicas.

20 Otro objeto es el de ofrecer un electrodo gaseoso de capas múltiples para una pila de combustible en la que los poros del electrodo disminuyen progresivamente de tamaño desde el lado gaseoso del mismo al lado electrolítico.

25 Otro objeto es el de proporcionar un electrodo gaseoso de capas múltiples del tipo anteriormente mencionado, en el que el electrodo es además impregnado con un material que contenga radioisótopo.

Otro objeto adicional de la presente invención es el de proporcionar un electrodo gaseoso de capas múltiples del tipo antes mencionado, de gran utilidad y efectividad en una pila de combustible.

30 Otro objeto de la invención es el de proporcionar una



74137

pila de combustible recargable diseñada para emplear un electrodo gaseoso de una polaridad contra un electrodo que contenga metal electroquímicamente activo.

Otros objetos y ventajas de la invención resultarán evidentes mediante la siguiente descripción.

Un objeto principal de esta invención se consigue empleando material radiactivo para catalizar procesos electroquímicos; esto incluye la activación de pilas de combustible y la despolarización de pilas de baterías con electrodos reactivos. Aunque la invención es ampliamente aplicable a cualquier proceso electroquímico, se ilustrará en su particular aplicación a pilas de combustible y baterías alcalinas a efectos de simplificación. Sin embargo, tales ilustraciones no han de considerarse como limitativas del ámbito de la presente invención.

Puede emplearse cualquier radioisótopo que tenga una duración media razonable y sea compatible con el sistema a activar. Pueden ser materiales alfa y/o beta y/o gamma-emisores. Tales radioisótopos incluyen al carbono 14, níquel 63, tritio H^3_1 , silicio 32, cobalto 60, polonio 210, prometio 147, Sr 90, Te 99 y similares. Esta lista es meramente ilustrativa y no limitativa. Resultará evidente para los especialistas en la materia que cualquier otro radioisótopo compatible que tenga una duración media mínima del orden de un período de descarga de una pila puede utilizarse para poner en práctica la invención.

El radioisótopo compatible empleado en la práctica de esta invención puede utilizarse de una serie de maneras. Puede emplearse como elemento aislado o conductor, o también como un componente de un compuesto soluble o insoluble siempre que permanezca como tal y no induzca unos efectos secundarios interferidos o cree peligros para la seguridad. La cantidad necesaria de cualquier radioisótopo



74137

particular utilizado puede determinarse fácilmente por experimentación.

En una pila combustible, por ejemplo, la cantidad de material radiactivo debe ser suficiente para activar el sistema y puede segmentarse para incrementar la actividad citada. El uso del isótopo en cantidades crecientes da lugar a una activación de la superficie del electrodo de una pila en las superficies de separación entre sólido y líquido y líquido y gas en un medio que depende exclusivamente de la radiactividad y, en consecuencia, se consigue una activación ilimitada no sujeta a contaminación del catalizador.

5

10

Como se ha indicado anteriormente, los radioisótopos pueden emplearse en formas ampliamente variables. El tritio H^3_1 , por ejemplo, puede emplearse como $(H^3_1)_2O$ en solución en el electrolito para la activación simultánea de ambos procesos catódico y anódico.

15

El carbono 14 puede emplearse como coloide en un disolvente volátil para impregnar electrodos de carbono, plata o níquel. También puede utilizarse en forma de un carbono alcalino soluble o en forma de una sal insoluble. Por otra parte, el silicio 32 puede usarse como componente carburo para electrodos en un medio ácido. El cobalto 60 puede utilizarse en forma de un hidróxido en el electrodo positivo de baterías alcalinas y el níquel 63 puede utilizarse en sistemas que empleen níquel como material positivo, tal como baterías de níquel-hierro o níquel cadmio, en forma de óxido o hidroxido o como metal o su hidróxido en electrodos positivos de sistemas que empleen un material positivo más noble, por ejemplo pilas de plata-zinc o plata-cadmio.

20

25

El prometio puede usarse en forma de una solución acuosa de cloruro de prometio que es eventualmente reducido electróliticamente en el metal prometio sobre el electrodo. El polonio puede depositarse electróliticamente sobre los electrodos.

30

Además de emplearse solos para catalizar reacciones electroquímicas los activadores superficialmente radiactivos puede uti-



1137

lizarse en combinación con materiales convencionales catalíticos no reactivos en la práctica de esta invención. Cuando se emplean así, los materiales, generalmente usados en un estado finamente dividido, aceleran la velocidad de reacción de tal manera que pueden conseguirse corrientes más densas. Entre los muchos materiales catalíticos no reactivos que pueden emplearse con los activadores superficialmente radiactivos figuran el nitrito de cobalto, hidróxido de níquel, nitrato de níquel, nitrato de plata, cobre, plata, platino y oro. Independientemente del material particular que se emplee deberá ser compatible con el sistema en que se usa.

La cantidad de material radiactivo que puede incorporarse en un electrodo de acuerdo con la presente invención puede variar entre 0,1 microcurie y 1 curie aproximadamente, o más, por centímetro cuadrado de superficie del electrodo. Se obtienen buenos resultados cuando el contenido radiactivo del material del electrodo es del orden de 0,1 microcurie a 10 millicuries aproximadamente, por centímetro cuadrado de superficie del electrodo.

Otro aspecto de la presente invención implica el uso de un catalizador conocido en forma de sus compuestos radiactivos para mejorar el rendimiento del electrodo. De esta manera puede aprovecharse la actividad catalítica de la forma ordinaria del material y la actividad catalítica de la forma radiactiva del mismo. Así, por ejemplo es sabido que el óxido de cobalto mejora el electrodo de oxígeno (plata o carbono) de la pila combustible. De acuerdo con este aspecto de la invención se emplea el óxido de cobalto en su totalidad o en parte en forma de compuesto radiactivo en el que el cobalto es cobalto 60.

Un generador electroquímico de energía (por ejemplo una pila combustible) que incorpore los principios de esta invención puede utilizar todos los tipos de electrolitos. Estos incluyen los electrolitos de sales fundidas, electrolitos sólidos (por ejemplo



274137

una membrana de cambio iónico), electrolito líquido adsorbido o adsorbido sobre un separador en un recipiente apropiado junto con electrodos sólidos positivos y negativo. Esto es también aplicable a baterías primarias y secundarias con electrolito ácido o alcalino.

5 El uso de la radiación de material radiactivo para mejorar la eficacia de generadores electroquímicos de acuerdo con la presente invención presenta una utilidad particular en la denominada pila combustible, donde tiene una amplia aplicación. Puede incorporarse por ejemplo en cualquier electrodo oxidante. Puede emplearse un gran
10 número de electrodos oxidante conocidos en el arte anterior. A título de ejemplo, el electrodo oxidante puede ser de oxígeno, de aire, de cloro, etc.

Análogamente, el material radiactivo puede incorporarse en electrodos reductores. Como en el caso del electrodo oxidante, puede utilizarse un gran número de electrodos reductores conocidos
15 en el arte anterior, tales como los de hidrógeno, monóxido de carbono, gas natural, electrodos de hidrocarburos, tales como metano, etano, etc.; electrodos de carbón; electrodos de aldehidos, tales como de flormaldehido o acetaldehido; electrodos de alcoholes, tales como metilo, etilo propilo, etc.; electrodos combinados de aldehido-alcohol,
20 tales como alcohol metílico y formaldehido; electrodos metálicos, tales como el cinc, magnesio, etc. El material radiactivo puede incorporarse también en los electrodos de níquel y/o de carbono del electrodo de hidrógeno-oxígeno que emplea como electrolito una solución
25 alcalina acuosa.

El material radiactivo puede utilizarse también para incrementar la eficacia de la pila de combustible del tipo de electrolito de sal fundida. En este caso los combustibles reductores
empleados pueden ser monóxido de carbono, metano, gas natural, gas
30 acuoso o mezclas de hidrocarburos. El oxidante puede ser aire u oxí-



4137

5
geno. En este caso el electrolito puede ser una mezcla de carbonatos metálicos alcalinos. Los elementos del electrodo consisten en placas metálicas porosas de hierro, níquel o plata y un óxido metálico. El material radiactivo puede introducirse en los electrodos como carbono 14 o níquel 63.

10
Análogamente, de acuerdo con esta invención, puede incorporarse material radiactivo apropiado en los electrodos de las denominadas "Pilas Combustibles Redox" para incrementar la eficacia de tales pilas. En forma análoga, los electrodos de las pilas combustibles "Tipo Regeneración" y del tipo denominado "electrodo consumible", así como las pilas combustibles del tipo "Amalgama Alcalina" pueden impregnarse de materiales radiactivos de acuerdo con esta invención.

15
En el adjunto dibujo se muestran esquemáticamente sistemas representativos que incorporan la presente invención, en cuyo dibujo:

La fig. 1 ilustra una pila electroquímica con electrodo positivo no consumible.

La fig. 2 ilustra una pila similar con electrodo negativo no consumible.

20
La fig. 3 ilustra una pila combustible completa de acuerdo con esta invención.

La fig. 4 muestra un gráfico ilustrativo del comportamiento de una pila de plata-zinc que incorpora la invención.

25
La fig. 5 es una representación esquemática, parcialmente en sección transversal, de otra pila combustible en la presente invención.

La fig. 6 es una proyección vertical lateral de la fig. 5.

30
La fig. 7 es un gráfico ilustrativo del comportamiento de una pila combustible de metanol incorporada en la presente invención.

La fig. 8 es un gráfico que ilustra el comportamiento de una pila combustible de metanol-formaldehído incorporada en la presente invención.

5 La fig. 9 es también un gráfico ilustrativo del comportamiento de una pila combustible de hidrógeno incorporada en la presente invención.

La fig. 10 es una representación esquemática en sección transversal de otra versión de la presente invención.

10 La fig. 11 es una proyección vertical frontal de un electrodo de hidrógeno incorporado en la presente invención.

La fig. 12 es una vista en sección transversal del electrodo mostrado en la fig. 11, tomada a lo largo de la línea 12-12, mostrándose el electrodo dispuesto en la cámara del electrolito.

15 La fig. 13 es una vista en sección transversal de otra pila combustible incorporada en la presente invención.

La fig. 14 es una vista esquemática de una pila combustible de amalgama sódica incorporada en la presente invención.

La fig. 15 es una representación esquemática de otro electrodo incorporado en la invención.

20 La fig. 16 es una vista en sección transversal de otra pila combustible incorporada en la presente invención.

La fig. 17 es una vista en sección transversal de la fig. 16, tomada a lo largo de la línea 17-17.

25 La fig. 18 es una vista en sección transversal de una pila combustible incorporada en la presente invención y que contiene un electrodo de capas múltiples.

La fig. 19 es una vista ampliada de la sección marcada con línea de puntos en el electrodo de oxígeno de la fig. 18.

30 La fig. 1 muestra un recipiente 10 lleno de una solución acuosa de hidróxido potásico como electrolito; dos electrodos 11 y 12 se



72137

hallan sumergidos en aquél. Una fuente de oxígeno gaseoso tiene una salida 13 que se abre en las proximidades del electrodo carbónico 11 que contiene carbono radiactivo C^{14} . En su funcionamiento, el oxígeno se lleva a las proximidades del electrodo carbónico positivo 11 donde, bajo la acción catalítica del carbono radiactivo, se combina con agua formando iones CH^{\ominus} que reaccionan con el electrodo de zinc 12 formando óxido de zinc y agua.

Una disposición similar en la fig. 2 consta de un recipiente 20 lleno de una solución acuosa de hidróxido potásico como electrolito, con dos electrodos 21 y 22 sumergidos en aquel recipiente. El electrodo positivo 21 es óxido de níquel ordinario. El electrodo negativo es níquel poroso conteniendo níquel 63. Una fuente de hidrógeno gaseoso tiene una salida 23 que se abre en las proximidades del electrodo negativo radiactivo 22. En su funcionamiento, el hidrógeno gaseoso es llevado a las proximidades del electrodo negativo 22, donde el níquel radiactivo lo cataliza, obligándole a ionizarse y a perder electrones. Los resultante iones N^{\oplus} reducen luego al electrodo positivo de óxido de níquel a níquel.

La pila de combustible de la fig. 3 consta de un recipiente 30 lleno de una solución acuosa de hidróxido potásico como electrolito, con dos electrodos 31 y 32 sumergidos en el recipiente. El electrodo positivo 31 consiste en carbono poroso impregnado de C^{14} . El electrodo negativo 32 es níquel poroso conteniendo níquel radiactivo 63. Una fuente de oxígeno gaseoso tiene una salida 33a que se abre en las proximidades del electrodo positivo 31. Una fuente de hidrógeno gaseoso tiene una salida 33b que se abre en las proximidades del electrodo negativo 32.

En su funcionamiento, el oxígeno gaseoso llevado a las proximidades del electrodo carbónico radiactivo 31 es catalizado por C^{14} dando origen de nuevo a iones OH^{\ominus} . Simultáneamente, el hidrógeno gaseoso llevado a las proximidades del electrodo negativo ra-



1137

diactivo es ionizado por el níquel 63 produciendo iones H^+ que luego se combinan con los iones OH^- formando agua.

A fin de ilustrar con más detalle la invención se ofrecen los siguientes ejemplos, entendiéndose, sin embargo, que la invención no se limita a ellos.

Ejemplo I

(a) Se sumergieron un electrodo carbónico y un electrodo negativo de zinc en una solución acuosa de hidróxido potásico al 30% en un recipiente. Se borbolló oxígeno gaseoso a través del electrolito en las proximidades del electrodo carbónico.

(b) Se construyó una pila análoga en la que el electrodo de carbónico estaba impregnado de carbono 14 en una solución de tolueno y que se tornó radiactiva en un grado aproximado de 0,5 microcuries después de la evaporación del tolueno.

Se descargaron ambas pilas simultáneamente a la temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) y a la presión atmosférica. Se efectuaron lecturas con intervalos de 5 minutos. Se midió el voltaje terminal de las pilas mientras se incrementaba gradualmente la corriente. Los resultados aparecen en la tabla siguiente:

Tabla 1

<u>Corriente</u> <u>(miliamperios)</u>	<u>Voltaje terminal</u> <u>con isótopo radiactivo</u>	<u>Voltaje sin</u> <u>isótopo radiactivo</u>
0	1.42	1.40
2	1.39	1.32
10	1.35	1.10
50	1.25	1.02
100	1.13	0.80
150	1.02	0.59
200	0.94	0.40

Estos datos se reprodujeron en una serie de ensayos y mostraron que el sistema galvánico estaba activado isotópicamente por medio de carbono 14.



14137

Se construyeron pilas similares a la I (a) anterior, con la excepción de que se usaron como electrodos cadmio o hierro.

EJEMPLO II

5 Se construyeron dos pilas conteniendo cada una un electrodo positivo de óxido de níquel y un electrodo negativo de níquel poroso. El electrodo de níquel poroso de una pila fué impregnado con níquel radiactivo 63 mediante tratamiento con el cloruro de níquel 63. El electrodo de níquel poroso de la otra pila fué tratado con un cloruro de níquel no radiactivo. Se colocaron ambos conjuntos de electrodos en un receptáculo que contenía soluciones de hidróxido potásico y se borbolló gas hidrógeno alrededor de los electrodos de níquel poroso.

10 Se descargaron ambas pilas simultáneamente a la temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) y a la presión atmosférica. Se midió también el voltaje terminal de las pilas con intervalos de 5 minutos con corrientes progresivamente incrementadas. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2

<u>Corriente</u> <u>(miliamperios)</u>	<u>Voltaje terminal</u> <u>con isótopo radiactivo</u>	<u>Voltaje sin</u> <u>isótopo radiactivo</u>
0	1.33	1.33
2	1.25	1.13
3	1.21	1.09
4	1.27	1.06
5	1.11	1.02
6	1.07	0.90
7	1.03	0.72
8	1.00	0.50
10	0.93	0.30

30 Se reprodujeron estos datos en una serie de ensayos, mostrando que el sistema galvánico estaba activado isotópicamente por medio de níquel 63.



74137

Los resultados anteriores no se alteraron materialmente con la inclusión de catalizadores no radiactivos, tales como plata y cobre, en los materiales activos positivos, en pequeñas cantidades.

5

La aplicación de la invención a baterías de plata-zinc de acuerdo con el siguiente Ejemplo III, aparece ilustrada en la fig. 4, que muestra en (a) el voltaje terminal de una pila convencional de este tipo, indicándose en (b) el correspondiente voltaje de una pila similar con un catalizador de acuerdo con la invención. Ambas pilas fueron descargadas a corriente constante.

10

EJEMPLO III

Se mostraron tres pilas secundarias de elevado régimen, de plata-zinc, con electrolito alcalino concentrado (KOH), cuatro electrodos positivos de plata, cinco electrodos negativos de óxido de zinc y separadores convencionales de celulosa regenerada entre los electrodos (por ejemplo, como se describe en la Patente de Yardney Nº 2.610.219). Una pila contenía aproximadamente 0,5 microcurie de carbono radiactivo (C^{14}) en las placas positivas. Las otras dos no contenían ningún C^{14} . Se efectuaron un ensayo de carga y otro de descarga. En igual de C^{14} como material radiactivo, puede emplearse níquel 63.

15

20

En el ensayo de carga se cargaron las tres pilas en serie al punto de gasificación a una corriente de 0,855 amperios.

25

La respectiva entrada amperio/hora al punto de gasificación fué de 5,43 amperios/hora para la pila que contenía carbono radiactivo, en comparación con 3,25 y 3,10 amperios/hora, respectivamente, para las dos pilas que no contenían material radiactivo. Este ensayo demuestra que el material radiactivo contenido en la pila incrementó la útil entrada de energía. En el ensayo de descarga, se descargó cada pila a la corriente de 42,6 amperios.

30



74137

5 Se descargaron a un punto en el que el voltaje de las pilas descendio por debajo de 1,0 voltio. La salida en amperios/hora para la pila radiactiva fué de 4,26 amperios/hora, en comparación con 2,84 y 2,75 amperios/hora, respectivamente, para las pilas no radiactivas. Estos resultados muestran la incrementada salida en amperios/hora de la pila que contenía carbono radiactivo (C^{14}). El voltaje medio de la pila radiactiva durante la descarga fué de 1,23 voltios, en comparación con 1,20 y 1,18 voltios respectivamente, para las pilas no radiactivas.

10 Ejemplo IV

Electrodo de prometio-carbono o plata-oxígeno

15 Un electrodo de prometio-oxígeno utilizable en la presente invención consiste en una placa moldeada de polvo de carbono o plata comprimida, de elevadas densidades. La porosidad de la placa de carbono o plata es tal que cuando se aplica por lo menos 1 atmósfera de O_2 a la cara del electrodo de la pila, el electrolito no se desplaza del electrodo. Esto puede determinarse empíricamente aportando 0 a la presión de una atmósfera al electrodo de oxígeno. Si se observan burbujas gaseosas escapadas sobre el lado electrolítico del electrodo, 20 ello es una indicación de que el material es demasiado poroso. Cuando no pasan burbujas gaseosas a través del electrodo, ello es indicación de que éste posee la adecuada porosidad.

25 Cuando se usa una placa de carbono de elevada densidad, es conveniente impregnar la placa con plata. Esto puede hacerse sumergiendo la placa en una solución de nitrato de plata que contenga de 2 a 3 gramos de nitrato de plata por cada 100 ml. de agua, hasta que la placa queda saturada. Luego se seca ésta aproximadamente a 60 C y se descompone térmicamente el nitrato de plata en una atmósfera de hidrógeno en un horno puesto a una temperatura de 450 C aproximadamente, hasta que el nitrato de plata se reduce a plata metálica. 30 Un electrodo de carbono preparado de esta manera tiene partículas de



plata metálica uniformemente distribuidas a través de todo el electrodo en forma finamente dividida.

5 Aunque este electrodo tiene utilidad por si mismo en un generador electroquímico, es particularmente útil en la presente invención cuando se le torna radiactivo mediante impregnación con un prometio radiactivo. Esto efectúase impregnando el electrodo de carbono o plata preparado en la forma expuesta, con una solución acuosa de cloruro de prometio radiactivo que tenga por ejemplo una actividad de 1 milicurie a 10 milicuries por centímetro cúbico. Sin embargo, 10 pueden emplearse también soluciones de superior actividad, que lleguen hasta 1 curie y más. En este caso, el electrodo tiene una actividad aproximada de 1 milicurie por centímetro cuadrado de superficie de electrodo. Después de la impregnación de la placa con la solución de cloruro de prometio, se sumerge en una solución acuosa concentrada 15 de KOH para precipitar el compuesto de prometio en el electrodo. Una solución adecuada es KOH acuoso al 20%. Luego se lava la placa y se seca en un horno a 60°C. El precipitado de prometio es reducido electrolíticamente en un baño alcalino (preferiblemente KOH) hasta que se desprende hidrógeno, indicando ello la terminación de la reducción.

20 Aunque este electrodo se ha descrito como electrodo de oxígeno, evidentemente puede usarse conjuntamente con otros oxidantes o reductores.

Ejemplo V

Electrodo de prometio-plata sinterizado-oxígeno

25 Se preparó un electrodo de plata sinterizada de acuerdo con la Patente estadounidense Nº 2.818.462.

30 Se comprime polvo de plata en forma plana, a manera de placa. Seguidamente se coloca la masa consolidada entre dos bloques planos de material preferiblemente cerámico, capaz de resistir elevadas temperaturas, tras lo cual se coloca todo el conjunto de un hor.



274187

no a una temperatura y durante un tiempo tales que se produzca la sinterización de la plata desmenuzada. Han resultado ser adecuadas unas temperaturas que oscilan entre 650 y 800°C como asimismo unos tiempos de cocción de 1 hora o menos. Esta operación convierte al polvo en una masa de naturaleza esponjosa pero al mismo tiempo mecánicamente rígida.

Esta placa se sumerge y satura con una solución acuosa de cloruro de prometio radiactivo que tenga una actividad de 1 a 10 millicuries por centímetro cúbico. También pueden usarse soluciones de superior actividad. Como en el Ejemplo IV, el electrodo producido tenía una actividad aproximada de un millicurie por centímetro cuadrado de superficie de electrodo. Para convertir el cloruro de prometio en un compuesto insoluble que precipite en los intersticios del electrodo de plata sinterizada, el electrodo tratado con cloruro de prometio se impregna con una solución concentrada de KOH (20%). Luego se lava el electrodo y se seca en un horno a 60 C. Seguidamente se reduce electrolíticamente el compuesto de prometio en una solución alcalina hasta que empiece al desprenderse hidrógeno, con lo que se indica la terminación de la reducción del prometio. Además, si se desea, puede incorporarse también catalizador convencional en este electrodo, por ejemplo, nitrito de cobalto, hidróxido de níquel, nitrito de níquel, nitrato de plata, etc.

También, aunque se describe el electrodo como electrodo de oxígeno, tiene evidentemente otros usos.

Ejemplo VI

Electrodo de combustible de prometio-carbono o plata

En la preparación de este electrodo se moldea material en polvo de carbono de elevada densidad o níquel Raney comprimido. Como en el caso del electrodo de prometio-carbono o plata-oxígeno, la porosidad es tal que puede aplicarse por lo menos 1 atmósfera de un combustible gaseoso al electrodo sin desplazar al electrolito. Cuando se usa carbono, puede incorporarse también en el electrodo un catalizador absorbente del hidrógeno, por ejemplo cloruro de platino, cloruro de



371137

5 paladio o nitrato de paladio. Se obtienen unos resultados particularmente buenos impregnando el electrodo de carbono, preferiblemente al vacío con una solución acuosa de cloruro de paladio o nitrato de paladio que contenga de 1 a 5 gramos de sal por 100 cm³ de agua. Después de la impregnación del electrodo de carbono con estos catalizadores, se seca el electrodo en un horno a 60°C. Luego se reduce la sal de paladio o platino al metal en una atmósfera de hidrógeno y a una temperatura de 300 a 400°C.

10 El catalizador de prometio radiactivo es incorporado luego en el electrodo carbónico usando el mismo procedimiento empleado en la preparación del electrodo de prometio-carbono o plata-oxígeno antes descrito.

Ejemplo VII

Pila de combustible de metanol (dos cámaras)

15 Esta versión de la invención puede describirse mejor con referencia a las figs. 5 y 6 de los dibujos. La pila comprende una envoltura 40 hecha de cualquier material inerte adecuado, por ejemplo resina de metaacrilato de metilo polimerizada (lucita) y dividida en un compartimiento 41 de electrodo de oxígeno y un compartimiento 20 de electrodo combustible separados por un elemento divisor 42 hecho del mismo material. En el divisor 42 hay una ventana destinada a acomodar una placa 44 de alúndum que se pega al divisor 42.

25 El electrodo de oxígeno se designa en su conjunto por el número 42 y comprende un bloque 48 de lucita a través del cual hay practicado un conducto 50 para el oxígeno que va hasta una cámara inferior 52. Esta cámara tiene una ventana formada en un lado para acomodar la placa activa 54 del electrodo. La placa activa 54 puede ser el electrodo de "prometio-carbono oxígeno", el electrodo "prometio-plata "oxígeno" descrito en el Ejemplo IV o el electrodo de "prometio-plata sinterizada oxígeno" descrito en el Ejemplo V. En forma

30



274137

similar, pueden emplearse también otros electrodos de oxígeno descritos en los que se utiliza como impregnante carbono radiactivo, polonio, cobalto o níquel, etc. El electrodo de oxígeno mejora su rendimiento envolviéndolo en celulosato de plata. En lugar de esto, pueden emplearse láminas de celulosa metilica, alcohol polivinílico, celulosa regenerada u otra membrana resistente a los álcalis que sea impermeable a los gases pero permeable a los iones.

El electrodo combustible se designa en su conjunto por el número 56 y comprende una serie de placas carbónicas 58 sostenidas entre sí por un perno 60 de acero inoxidable. Las placas 56 se mantienen en relación espaciada por medio de tuercas separadoras 62 de acero inoxidable.

Las placas carbónicas empleadas pueden ser el electrodo combustible de "prometio-carbono" descrito en el Ejemplo VI. De igual modo, puede emplearse también el electrodo combustible de "prometio-plata" descrito en el Ejemplo VI. Análogamente, pueden utilizarse también otros electrodos combustibles descritos aquí, en los que puede incorporarse polonio radiactivo, carbono, cobalto, níquel u otro material radiactivo adecuado.

El electrolito empleado en esta versión de la invención es KOH acuoso de una concentración del 20 al 50% y preferiblemente del 40 al 45%. En esta versión el combustible líquido está entremezclado con el electrolito de KOH. También pueden emplearse en este sistema otros electrolitos alcalinos.

El combustible usado en esta pila es metanol o una mezcla de metanol y formaldehído. Sin embargo, pueden emplearse también otros alcoholes como por ejemplo etanol o unamezcla de otros alcoholes con aldehídos, por ejemplo etanol con formaldehído.

En la construcción mostrada en la fig. 5 se dispone una circulación continua y el filtrado de la mezcla de electrolito y com-



combustible para separar cualesquiera productos de reacción perjudicial que puedan formarse.

El electrolito y combustible mezclados son enviados por el conductor 64 al filtro 66, donde son filtradas las impurezas. El filtro 66 puede rellenarse de carbono activado 67 u otro absorbente adecuado. Luego se bombea la mezcla por medio de la bomba 68 al depósito 70 de almacenamiento de combustible, donde se mezcla con combustible fresco que llega al depósito por el conducto 72. Este es luego devuelto al compartimiento 43 del electrodo combustible.

Ejemplo VIII

En este caso la disposición empleada fué la que se muestra en la fig. 5. El electrodo de oxígeno fué un electrodo de plata sintetizada ($1\frac{3}{8} \times 1\frac{5}{8} \times 0,034$ pulgadas) impregnadas con 50 mg. de C^{14} .

El electrodo combustible contenía 7 placas carbónicas ($1\frac{1}{2} \times 1\frac{1}{2} \times \frac{3}{16}$ pulgadas) hechas de carbono denso como se describe en el Ejemplo VI, impregnadas con un catalizador de platino y 4 milicurios de prometio como se describe allí. Se colocó un 50% de KOH acuoso en la cámara del electrodo O_2 y una mezcla de 80 cm^3 de metanol y 50 cm^3 de una solución acuosa de KOH al 50% en el compartimiento del electrodo combustible.

El electrodo de O_2 se envolvió en celulosato de plata. Los electrodos combustibles fueron unidos entre sí mediante un perno como se describe anteriormente en relación con las fig. 5 y se empleó la ventana de alúndum en el separador, también descrita anteriormente. Se sellaron ambas cámaras para impedir la evaporación.

El rendimiento de esta pila aparece ilustrado en el gráfico de la fig. 7, en cuyo gráfico se comparó el voltaje del electrodo combustible con un electrodo de preferencia de óxido mercurico, contrastado con el tiempo en horas de descarga.

La curva I es la obtenida bajo las condiciones expuestas



4137

5 anteriormente. La curva II es la obtenida bajo unas condiciones idénticas, con la excepción de que los electrodos no contienen ningún material radiactivo. El pronunciado ascenso en las curvas se produjo después de calentar a 60°C, como se indica en el gráfico. A juzgar por estos gráficos, es evidente el superior rendimiento del electrodo radiactivo.

Ejemplo IX

10 En este caso los electrodos y condiciones fueron idénticos a los descritos en el Ejemplo VIII, con la excepción de que se empleó una diferente mezcla combustible. El combustible usado fué una mezcla de 50 cm³ de KOH acuoso al 50%, 50 cm³ de metanol y 30 gramos de formaldehído.

15 El rendimiento de esta pila aparece indicado en el gráfico de la fig. 8, en el que se contrasta el voltaje de la pila contra el tiempo de descarga en días. La curva III se obtiene con los electrodos radiactivos, mientras que la curva IV se obtiene con los electrodos de control que no contienen ningún material radiactivo. De nuevo, este resultado superior del electrodo radiactivo es evidente a juzgar por el gráfico.

Ejemplo IX (a)

20 En este caso la pila combustible consta de dos electrodos, uno de oxígeno y otro combustible. El electrodo de oxígeno está compuesto de plata + catalizador de cobalto-aluminio-plata o de carbono con catalizador de plata. El electrodo combustible es polvo de níquel más catalizador de níquel Raney comprimido y sinterizado.

25 Cada electrodo está impregnado con un material radiactivo, por ejemplo C¹⁴. Los electrodos se montan sobre una cámara que, mediante un tubo de acero inoxidable, se conecta a oxígeno para el electrodo del mismo, y metanol para el electrodo combustible. El electrolito es
30 KOH acuoso en la concentración anteriormente indicada (40-45%).



27418

5 El electrodo de plata-oxígeno se envuelve primeramente en celorana y luego en nylon. Esto impide la difusión de cualquier oxígeno gaseoso a través de este electrolito y que cause tal difusión una oxidación química del níquel Raney. El combustible (metanol) penetra en la cámara a través del tubo de acero inoxidable, no estableciendo así nunca contacto con el electrolito total, a excepción de la zona de tres fases en la superficie del electrodo combustible. Esto impide cualquier oxidación química en el electrodo de oxígeno, que con la formación de H_2O establecería una situación de limitación de corriente.

10 Los electrodos radiactivos desempeñan una misión principal en el rendimiento de esta pila. Algunos de los probables efectos son los siguientes: la destrucción de (HO^2) en hidrógeno y oxígeno, un efecto catalítico de ruptura o debilitamiento de los enlaces químicos del combustible, la ionización de H_2O en H^+ y OH^- , facilitando el cambio de O_2 molecular en oxígeno atómico.

15 Esta pila funciona a la temperatura ambiente y a una presión del oxígeno de una atmósfera por lo menos.

Ejemplo X

20 Se preparó un electrodo de hidrógeno usando la densa placa carbónica descrita en el ejemplo IV. Primeramente se trató el electrodo carbónico con una solución acuosa de nitrato paládico como se describe en el Ejemplo VI y luego se calentó a $300^\circ C$ durante 15 minutos para obtener paladio metálico sobre el electrodo. Luego se trató éste con cloruro de prometio y se precipitó el prometio como se describe en el Ejemplo IV.

25 La fig. 9 ilustra el funcionamiento de este electrodo combustible (empleado como electrodo de hidrógeno) contra un electrodo de referencia de óxido mercúrico. El voltaje de la pila se contrasta con la densidad de corriente de descarga. Las descargas en la densidad de corriente son cifras medias tomadas durante unos períodos de 8 horas

30



274131

aproximadamente.

Ejemplo X (a)

5 La fig. 10 ilustra una pila de combustible de metanol de tres cámaras. Es idéntica a la modificación de esta invención mostrada en la fig. 5, con la excepción de que el electrolito y el combustible se mantienen en cámaras separadas. Así, en este caso la pila está dividida en una cámara 81 para el electrodo combustible, una cámara 82 para el electrolito y una cámara 83 para el electrodo de oxígeno. En lugar del electrodo oxidante de oxígeno, pueden usarse otros oxidantes. Además, pueden utilizarse otros combustibles en lugar del metanol o metanol-formaldehído.

Ejemplo XI

15 Otra faceta de la presente invención puede describirse en relación con las figs. 11 y 12. Esta ilustra un electrodo combustible de hidrógeno que presenta utilidad por sí misma pero que también puede incorporarse un catalizador radiactivo de acuerdo con la presente invención.

20 En este aspecto de la invención, se añade negro de platino a un elemento 90 de electrodo de carbono activado. El negro de carbono activado es impregnado con una solución acuosa de cloruro de platino como se describe en el Ejemplo VI. El metal de platino se deposita en el elemento electrodo en forma porosa sumergiendo el elemento tratado con cloruro de platino en KOH acuoso al 44% que contiene formaldehído como agente reductor.

25 Luego se lava el elemento carbónico impregnado con agua destilada hasta que deja de tener lugar toda reacción alcalina. Pueden separarse por electrolisis cloruro de platino residual y otras impurezas. Para este fin, se coloca el elemento carbónico impregnado en una bolsa de celofana y se sumerge en agua fresca entre dos electrodos de níquel con simultáneo flujo de agua. Se aplica un potencial entre los electrodos de níquel para extraer los cationes y anio-

30



274137

nes del elemento electrodo carbónico hasta que el miliamperímetro indique que el flujo de corriente es similar al del agua pura. Luego se seca el electrodo bajo suaves condiciones para eliminar agua, quedando una capa de platino sobre la superficie de carbono. En lugar de tratar un bloque preformado de carbono, puede emplearse el mismo procedimiento en el tratamiento de polvo de carbono activado. El elemento electrodo puede formarse entonces moldeando el polvo tratado.

Como se verá en las figs. 11 y 12, el electrodo de hidrógeno comprende una envoltura de lucita 92 que aloja un par de conductos 94 que van desde la parte superior hasta una cámara inferior 96. En el lado de la cámara 96 correspondiente al electrolito hay una ventana de manera que el contenido de la cámara se halle en contacto con el elemento electrodo 90 de carbono impregnado con negro de platino. El elemento electrodo 90 se asegura a la envoltura de lucita de cualquier manera adecuada y encierra una cantidad de carbono activado 100.

El carbono 14 puede incorporarse en el elemento 90 de carbono activado de cualquier manera adecuada para producir un electrodo radiactivo.

Ejemplo XI (a)

Otro electrodo de combustible de hidrógeno que puede emplearse de acuerdo con la presente invención es un electrodo de cromo Raney perfeccionado. Este se describe en relación con la fig. 15. Se forma una placa sinterizada de polvo de platino y negro de cromo Raney consistente en un 46% de aluminio, un 49% de níquel, un 1% de cromo y un 4% de negro de platino. Luego se efectúa el li-xiviado del aluminio del electrodo en forma convencional y se usa para formar el elemento 300. Este elemento se asegura a la envoltura de lucita 301 de manera que forme una cubierta para la cámara 302 de la envoltura de



74137

lucita. La cámara 302 se rellena de cromo-platino Raney 304 en polvo activado, preparado como se describe anteriormente. Esto puede hacerse también radiactivo mediante cualquiera de los métodos anteriormente descritos.

5 A todo lo largo de la envoltura de lucita se forma un conducto 306 para el hidrógeno, desde la parte superior hasta la cámara 302, cuyo conducto sirve para transportar hidrógeno desde una fuente del mismo hasta el electrodo.

Ejemplo XII

10 En este aspecto de la invención se realiza un esfuerzo para impedir la oxidación de los electrodos. Esta pila combustible consta de dos electrodos radiactivos. El electrodo de oxígeno consiste en plata más un catalizador de aluminio-cobalto-plata o carbono con un catalizador de plata. El electrodo de hidrógeno consiste en níquel
15 cromo Raney más platino. Además, el electrodo Raney es tratado con una solución acetónica al 5% de monobenzoato de resorcinol, salicilato p-octifenílico ó 2,4,5-trihidroxi-butirofenona. Estos sirven como anti-oxidantes. Impiden la oxidación del electrodo Raney mediante oxígeno atómico o molecular.

20 El electrodo de oxígeno se envuelve primeramente en celofana y luego en nylon. Esto impide el escape de cualquier oxígeno molecular al electrolito que pudiera causar oxidación química del electrodo Raney. Los electrodos pueden hacerse radiactivos mediante cualquiera de los métodos anteriormente descritos.

25 La radiación causa una mayor disociación de H_2 y O_2 moleculares en hidrógeno y oxígeno atómicos sobre la superficie del electrodo. También destruye al ion HO_2^- en hidrógeno y oxígeno y ioniza agua en H^+ y OH^- .

Ejemplo XIII

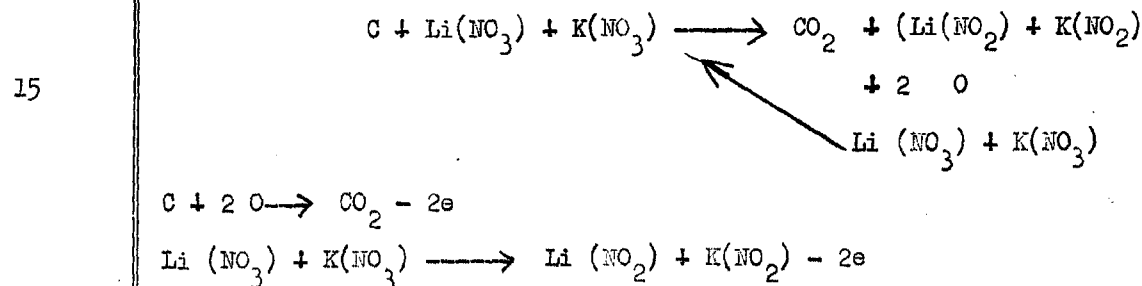
30 Esta versión de la presente invención ilustra su aplicación a un sistema no acuoso. Se describe en relación con la fig. 13,



14137

comprendiendo un electrodo de carbono radiactivo 100 expuesto a un calor de varios centenares de grados. En la parte superior del mismo hay una mezcla de nitrato de litio y potasio (30 a 70%) 102, que sirve de electrolito sólido. En la parte superior de éste hay una matriz de amianto 104. En la parte superior de la matriz hay una capa de polvo de cobre 106 y sobre la parte superior de la misma descansa un electrodo 108 de plata porosa con una cámara 110 situada detrás de él y conectada a una fuente de oxígeno.

Al aplicarse calor, se oxida el carbono caliente mientras que los nitratos de lito y potasio son reducidos a NO₂; luego el oxígeno de la atmósfera o de una fuente externa oxida de nuevo los nitritos a nitrato. El cobre actúa como catalizador de cambio del oxígeno molecular a oxígeno atómico. La reacción es como sigue:



Ejemplo XIV

Esta versión de la presente invención ilustra la aplicación de ésta a las pilas de combustibles amalgamados. Esto se ilustra con relación a la fig. 14.

Esta pila consta de una columna fluida de una amalgama de sodio con mercurio, que se forma en el amalgamador 201. La amalgama circula al interior de un recipiente 203 de acero inoxidable y forma una masa de amalgama metálica 205 de mercurio-sodio. Esta actúa de cátodo. Un electrodo de oxígeno 209 carbónico o argéntico con catalizador y radiactividad actúa de ánodo. El electrolito es la correspondiente base alcalina (NaOH acuoso al 40-45%). El recipiente 203 de acero inoxidable se forma en dos secciones que están separadas



27413

5

entre sí por un miembro aislante 203'. Estas secciones del recipiente sirven de terminales para la pila combustible. Cuando la corriente de amalgama alcanza al electrolito, se oxida la amalgama sódica formando la base alcalina y el vehículo mercurico pierde los dos iones sódicos. La amalgama de pobre contenido sódico se recupera mediante un mecanismo de desagüe y se envía de nuevo al amalgamador 201. Se añade estequiométricamente agua al electrolito para mantener una constante concentración de iones hidroxidos. Hay también un mecanismo de desagüe para recuperar el exceso de pase formado en la reacción.

10

El material radiactivo facilita la oxidación de la amalgama y la destrucción del ion (HO_2^-). También cambia catalíticamente el oxígeno molecular en oxígeno atómico. La presión del oxígeno es inferior a una atmósfera.

15

Los siguientes ejemplos ilustran otro aspecto de la presente invención, concretamente la prueba acuosa de los electrodos.

Ejemplo XV

20

Se sumergió durante dos minutos en una suspensión de Teflon (tetrafluoroetileno) que había sido reducida con agua a un 15% de sólidos, un electrodo de plata sinterizada-oxígeno, preparado de acuerdo con la patente estadounidense nº 2.610.219. El electrodo así preparado se coloca en un horno a 60°C durante 20 minutos y después de haberse secado el agua, se calienta el electrodo a 300°C, durante 1 hora para fundir el Teflon. Después de enfriarse, el electrodo se halla listo para su uso. Exhibe un alto grado de carácter hidrofóbico que puede verse cuando se coloca sobre el electrodo una gota de álcali o agua. No absorbe la gota. La impregnación con Teflon impide que el electrolito inunde los electrodos. Aunque este electrodo presenta cierta utilidad como tal, puede radioactivarse de acuerdo con cualquiera de los procedimientos anteriormente esbozados.

30

Ejemplo XVI

Igual que el Ejemplo XV, con la excepción de que se em-



274137

5 plea un electrodo de carbono-oxígeno en lugar del electrodo de plata oxígeno. Este electrodo es útil también como tal, pero puede radioactivarse de acuerdo con cualquiera de los procedimientos anteriormente expuestos. Los electrodos impregnados con Teflon son de un rendimiento superior en una pila combustible. La tabla acompañante muestra los resultados.

	Voltaje circuito abierto	Voltaje a 100 mA	Voltaje a 1000mA
1. Electrodo impregnado con parafina.	+ 0,19V	- 0,009V	-0,74V
10 2. Electrodo impregnado con Teflon.	+ 0,30V	- 0,02	-0,36

15 En esta tabla, los voltajes del electrodo de oxígeno se miden contra un electrodo de referencia de óxido mercuríco en 6N KOH. Un valor positivo elevado y un valor negativo bajo de voltaje significan una mejora.

Ejemplo XVII

Electrolito KOH. zinc-O₂ (pilas combustibles)

20 Empleando un sistema de impermeabilización al agua, consistente en un delgado revestimiento de Teflon sobre el electrodo de oxígeno-plata, es posible obtener un superior circuito abierto y potencial de trabajo y una mayor estabilidad en un grado de descarga tanto elevado como bajo. La pérdida de potencial debida a inundación de los poros parece quedar eliminada. Con este tipo de electrodo descargado a 1000 mA contra un electrodo de zinc da un potencial de

25 -0,40V contra las referencias HgO, muy superiores a cualesquiera resultados anteriores con cualquier tipo de electrodo de oxígeno convencional. Igualmente, la adición de CaO al electrolito en cantidad suficiente para formar una capa en el fondo de la pila para separar cualesquiera iones zincatos formados, aumenta considerablemente la estabilidad y potencial de este sistema.

30 Se experimentó este sistema continuamente durante 5 días

con los siguientes resultados; los voltajes iniciales en circuito cerrado a una descarga de 100 mA son:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{O_2} &= -.02V \\ \mathcal{E}_{Zn} &= -1.40V \\ \mathcal{E}_{tot} &= -1.38V \end{aligned}$$

274137

Después de 72 horas:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{O_2} &= -.08V \\ \mathcal{E}_{Zn} &= -1.41V \\ \mathcal{E}_{tot} &= 1.33V \end{aligned}$$

Estos resultados pueden mejorarse haciendo radiactivo al electrodo de oxígeno-plata como se describe anteriormente.

Ejemplo XVIII

Pila de O_2 - amalgama

Se empleó un electrodo de plata impermeabilizado contra el agua con Teflon como el electrodo de oxígeno descrito anteriormente, y un rectángulo de mercurio sustentado con plástico, con una superficie de mercurio de una pulgada cuadrada recortada y contenida por una pieza de celofana y nylon. Se disponen éstos paralelamente entre sí separados por una escasa distancia.

Se añade constantemente amalgama mercurica en gotas al electrodo combustible, exponiendo constantemente una nueva área superficial.

Los voltajes alcanzados a una descarga de 500 mA son:

$$\begin{aligned} O_2 &= -.20V \\ fuel &= -1.60V \\ tot &= 1.40V \end{aligned}$$

El funcionamiento de esta pila puede mejorarse también incorporando materiales radiactivos en los electrodos.

Ejemplo XIX

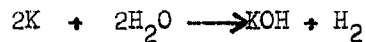
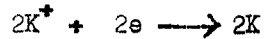
En otro aspecto de la presente invención se emplean dos



electrodos idénticos, con la excepción de que uno de ellos es radiactivo. Esto puede ilustrarse mediante una pila que comprenda un electrodo de grafito de 1-3/8 x 1-5/8 x 0,034 pulgadas, impregnado aproximadamente con 1 milicurie de carbono radiactivo y un segundo electrodo de las mismas dimensiones y material sin el carbono radiactivo. El electrolito es preferiblemente KOH acuoso al 40-45%.

Las reacciones de los electrodos en este caso pueden expresarse como sigue:

En el electrodo radiactivo:



En el electrodo no radiactivo:



Con referencia a las figs. 16 y 17, se muestra la pila combustible en su conjunto en 501 y comprende una cubierta exterior 503 provista a su vez de una tapa 505. La cubierta 503 y la tapa 505 están hechas preferiblemente de materiales electricamente no conductores. Entre los materiales típicos que pueden emplearse para este fin figuran los plásticos sintéticos tales como el metacrilato de polimetilo, acrilonitrilo copolímero, estireno metílico, acrilonitrilo-estireno copolímero, nylon de elevada densidad y polietileno de elevada densidad.

En una variante de construcción, la cubierta 503 y la tapa 505 pueden hacerse de material eléctricamente conductor. En este caso, los electrodos o sus terminales, que se describen con mayor detalle más adelante, se aíslan de la tapa 505 mediante adecuados dispositivos aisladores tales como arandelas de goma o elementos similares.

La cubierta 503 está provista de un par de orificios de entrada 507 y 507' y un par de orificios de salida 509 y 509' para introducir y retirar gases de la pila combustible de una manera que



2741

se expone con mayor detalle más adelante.

Pendiente de la tapa 505 hay un electrodo gaseoso 511 en forma de cazoleta que está asegurado a la superficie inferior de la tapa 505 de cualquier manera adecuada. El electrodo gaseoso 511 forma un compartimiento interior cerrado 513 que contiene electrolito 515 ,
5 electrodo auxiliar 517 y electrodo recargable 519, más adelante descritos. La cubierta 503 y el electrodo gaseoso 511 forman un canal 521 que sirve para llevar el gas empleado en la pila combustible a través del mismo y ponerlo en contacto con el electrodo gaseoso 511.

10 En la versión de esta invención que se ilustra en las figs. 16 y 17, el electrodo gaseoso es de aire u oxígeno. En este caso el aire u oxígeno se introduce por los orificios 507 y 507' y se retira a través de los orificios 509 y 509'. En este caso, el electrodo gaseoso 511, que funciona como electrodo de aire u oxígeno, puede ha-
15 cerse de cualquiera de los materiales conocidos en el arte anterior como adecuados para este fin. Entre los materiales típicos que pueden usarse figuran el carbono poroso, carbono de elevada densidad impregnado con un catalizador de plata, una placa de plata porosa, plata sinterizada, etc. La porosidad de estos materiales es preferiblemente tal que el gas a una atmósfera aplicado a la superficie del electrodo dis-
20 puesto en el electrolito no desplace electrolito de ella. Otros materiales satisfactorios para construir el electrodo de oxígeno o aire se exponen en las patentes estadounidenses nums. 2.914.596, 2.017.280 y 2.010.608. En la versión ilustrada, el material del electrodo está constituido por
25 carbono de elevada densidad impregnado con un catalizador de plata.

30 El electrodo auxiliar 517 antes mencionado puede variar en cuanto a su construcción y material entre pila y pila. En la modificación mostrada en las figuras 16 y 17, adopta la forma de un electrodo cilíndrico hecho de alambre de acero inoxidable tejido en forma de malla abierta. Esta va asegurada a la superficie inferior de la tapa 505 en cualquier forma adecuada. También puede adoptar la forma



2 4137

de una placa plana o de un cilindro hueco hecho material laminado sin perforar.

5 En general, el material elegido para el electrodo auxiliar dependerá tanto del carácter del electrodo gaseoso como del electrodo recargable. Sin embargo, tendrá siempre una polaridad opuesta a la del electrodo recargable, puesto que éste último ha de cargarse contra él.

10 El electrodo recargable 512 antes mencionado puede ser de cualquier diseño adecuado o material que contenga preferiblemente metal electroquímicamente activo. Se caracteriza además por el hecho de que en la pila será de polaridad opuesta tanto a la del electrodo gaseoso como a la del electrodo auxiliar. Pueden emplearse muchos electrodos metálicos para este fin, entre los que pueden mencionarse el zinc, cadmio, estaño, hierro, etc. Estos materiales presentarán su forma metálica o la de sus óxidos o hidróxidos, según sea la condición de carga del electrodo recargable. En la versión de la invención que se ilustra en las figuras 16 y 17, el electrodo recargable es un electrodo de cadmio que en su condición cargada se considera existe como cadmio.

15 El electrodo recargable 519 va también asegurado a la tapa 505 de cualquier manera adecuada y está provisto de un conductor de alambre 523 para su conexión al circuito externo. El electrodo auxiliar 517 y el electrodo recargable 519 están análogamente provistos de conductores de alambre 525 y 527 respectivamente para el mismo fin.

20 El electrolito 515 usado en la pila combustible de acuerdo con la presente invención variará con los electrodos empleados. Los electrolitos alcalinos acuosos son particularmente adecuados para este fin. En la modificación mostrada en las figuras 16 y 17, se consideran a tal efecto unas soluciones acuosas de KOH de una concentración del 15 al 50% aproximadamente. El KOH acuoso aproximadamente al 44% es particularmente adecuado. En otro aspecto de la presente invención,

5

10

15

20

25

30



4137

para mejorar el rendimiento de la pila combustible ilustrada en las figuras 16 y 17, es conveniente incorporar isótopos radiactivos en el electrodo gaseoso o en el electrodo recargable. La energía radiante del radioisótopo cataliza las reacciones de los electrodos y mejora el rendimiento de la pila combustible. En la versión ilustrada de las figuras 16 y 17, se incorpora carbono C¹⁴ en el electrodo de aire u oxígeno. El nivel de radiación del electrodo empleado puede variar considerablemente. Se obtienen resultados satisfactorios con electrodos que tienen un nivel de 0,5 milicurie a 1 curie y más, por centímetro cuadrado de superficie del electrodo. En lugar de C¹⁴, pueden incorporarse otros radioisótopos en los electrodos. Estos incluyen el prometio 147, níquel 63, polonio 210, cobalto 60, silicio 32, estroncio 90 y Te 99.

En el funcionamiento de la versión que de esta invención se muestra en las figuras 16 y 17, se conectan los conductores 523 y 527 al circuito externo y se introduce aire u oxígeno en la pila a través de los orificios 507 y 507'. Entonces comienza a descargarse la pila. La reacción completa que tiene lugar cuando se usa cadmio como electrodo recargable puede describirse mediante la siguiente ecuación:



Quando se ha descargado el electrodo de Cd, se desconectan los conductores 523 y 527. Luego se conectan los conductores 523 y 525 a una fuente de carga de tal manera que resulte recargado el electrodo recargable 519. Quando se ha completado la operación de recarga, se desconectan los conductores de la fuente de carga y pueden volverse a conectar los conductores 523 y 527 al circuito externo.

Con referencia a la figura 18, se muestra en 601 una pila combustible que incorpora la presente invención y que comprende de una cubierta 603 y el electrolito 605. Este puede variar con el particular electrodo combustible que se emplee, o el electrodo de aire



74137

5 u oxígeno descrito con mayor detalle más adelante. En la modificación mostrada en este dibujo, el electrolito utilizado es una solución acuosa de hidróxido metálico alcalino de una concentración del 10 al 50% aproximadamente (por ejemplo KOH acuosos). Una solución acuosa de KOH al 44% ha resultado ser totalmente adecuada.

10 El electrodo combustible de la pila combustible 601 se muestra en 607 y se dispone en contacto con un conducto de suministro de combustible, 609, que termina en una posición agrandada 611. Los combustibles y las estructuras en armazón que sostienen a los combustibles en el caso en que el electrodo combustible es un electrodo gaseoso, pueden variar, considerablemente. El electrodo combustible puede ser por ejemplo de hidrógeno, hidrocarburo, monóxido de carbono, gas natural, alcohol y/o aldehído, metálico, etc.

15 En la versión ilustrada en la figura 18, el electrodo combustible es de hidrógeno y comprende un armazón de níquel poroso a través del cual puede difundirse gas hidrógeno. En una forma de esta invención, el electrodo combustible puede impregnarse con un isótopo radiactivo que catalice la reacción de los electrodos. En la construcción de la figura 18, el radioisótopo utilizado es Ni 63. También pueden incorporarse otros radioisótopos, descritos con mayor detalle más adelante, en este electrodo en lugar del Ni 63.

20 La construcción porosa del electrodo combustible 607 puede ser del tipo convencional o bien puede tener una distribución progresivamente menor de los poros desde el lado combustible a gaseoso del electrodo al lado electrolítico del mismo. Esto se describe con mayor detalle más adelante en relación con el electrodo de aire u oxígeno.

25 La construcción porosa del electrodo combustible 607 puede ser del tipo convencional o bien puede tener una distribución progresivamente menor de los poros desde el lado combustible a gaseoso del electrodo al lado electrolítico del mismo. Esto se describe con mayor detalle más adelante en relación con el electrodo de aire u oxígeno.

30 El electrodo de aire u oxígeno de la pila combustible 601 aparece mostrada en 613. Es similar en su construcción general al electrodo combustible 611, teniendo un conducto 615 de suministro de aire u oxígeno que termina en una porción agrandada 617 adyacente al elec-



74137

5

trodo de oxígeno. Este último puede fabricarse con una serie de materiales. Resultados excepcionalmente buenos se obtienen con electrodos hechos de plata, carbono o cobre. En la forma preferida de este aspecto de la invención, el electrodo 613 contiene también un isótopo radiactivo que cataliza la reacción del mismo.

10

Como se ha mencionado anteriormente, el electrodo de oxígeno o aire es un electrodo de capas múltiples con grados de porosidad progresivamente variable. El número de capas que constituyen el electrodo puede variar entre unos casos y otros, según sean los requisitos particulares. En esta versión, como mejor se ilustra en la figura 19, el electrodo 613 es de plata y tiene una capa 619 formada por partículas relativamente grandes en el lado gaseoso del electrodo y una capa 621 de partículas relativamente pequeñas. Una malla de alambres de níquel 623 se halla empotrada en el electrodo para sustentación. Resultados excepcionalmente buenos se obtienen con partículas de plata para la capa 619, del orden de 7 a 9 micras de tamaño, y con partículas del mismo metal del orden de 2 micras de tamaño para la capa 621.

15

20

En general, el electrodo de capas múltiples se prepara colocando un soporte conductor en forma de enrejado en el fondo de un molde, formándose luego en éste capas de un adecuado material desmenuzado para uso como armazón del electrodo de oxígeno. El tamaño de partículas del material usado en las diversas capas varía progresivamente entre capa y capa. Luego se aplica presión al material en el molde, de una magnitud suficiente para formar una estructura estratificada. Esta estructura es sinterizada luego preferiblemente. Unas condiciones adecuadas para este fin, particularmente con el empleo de plata desmenuzada, las constituyen una temperatura de sinterización de unos 700°C durante 5 a 10 minutos.

25

30

Como se ha indicado anteriormente, en este aspecto de la invención el electrodo combustible o el electrodo de aire u oxígeno



274137

5 pueden tener incorporado un material que contenga elemento radioisó-
topo. Para este fin puede utilizarse una serie de radioisótopos o sus
compuestos (por ejemplo, óxidos, hidróxidos). A título de ejemplos,
pueden citarse los siguientes radioisótopos: carbono 14, níquel 63,
silicio 32, cobalto 60, polonio 210, prometio 147, Sr 90, Te 99, etc.
El nivel de radiación del electrodo variará, también con las diferen-
tes necesidades. Un nivel aproximado de radiación de 100 microcuries a 1
curie y más por centímetro cuadrado de superficie del electrodo, es ade-
cuado para estos fines.

10 El siguiente ejemplo ilustra más aún este aspecto de la
presente invención y describe un método de producción del electrodo
de oxígeno y plata de capas múltiples empleado en la versión de la in-
vención que se ilustra en las figuras 18 y 19.

Ejemplo XX

15 Se esparcen 4,7 g de plata superfina (2 micras de tama-
ño) en un molde de 1,625 x 1,750 pulgadas de superficie. Encima se
esparcen 9,7 g de polvo de plata ordinaria de un tamaño de 7 a 9 mi-
cras. Se coloca una malla de níquel en el fondo del molde para refor-
mar la placa. Se aplica una presión de unas 10.000 libras/electrodo y
20 se sinteriza el electrodo a 700°C.

Se aplica 1 cm³ de cloruro de prometio de una solución
alcohólica (actividad 200 microcuries/cm³) sobre el lado de la plata
superfina. Después de la evaporación del alcohol a 50°C, se aplica una
capa de PVA (solución en agua al 5%) mediante inmersión o pincel. Se
25 deja activar al electrodo durante un período de una semana aproximadamente
en un horno a temperaturas de 40°C aproximadamente.

Esta invención admite numerosas modificaciones y versio-
nes sin apartarse de la esencia y ámbito de la misma, entendiéndose
que la invención no ha de limitarse a los detalles específicos de la
anterior exposición, salvo en el sentido definido por las adjuntas
30



reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

274137

1.- Proceso para favorecer una reacción electroquímica en la superficie de separación entre un electrolito y un cuerpo sólido en contacto con dicho electrolito, que comprende la operación de catalizar dicha reacción exponiendo dicha superficie de separación a una radiación ionizante.

2.- PROCESO PARA FAVORECER UNA REACCION ELECTROQUIMICA EN LA SUPERFICIE DE SEPARACION ENTRE UN ELECTROLITO Y UN CUERPO SOLIDO EN CONTACTO CON DICHO ELECTROLITO".

Todo tal y como queda reivindicado en la presente Memoria que consta de 37 páginas escritas a máquina y dibujos que la acompañan.

Madrid, 29 de Enero de 1962

ALFONSO UNGRIA

P.R.

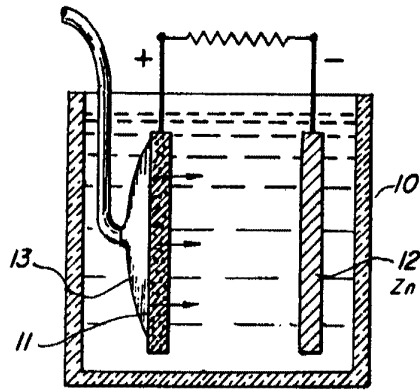


Fig. 1

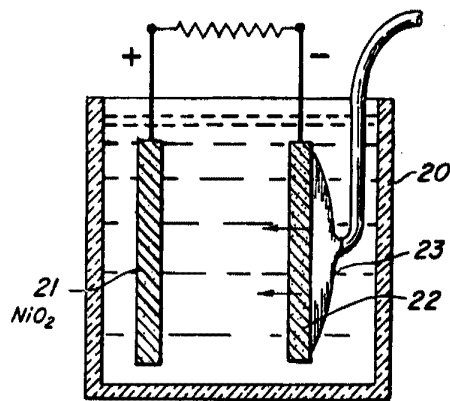


Fig. 2

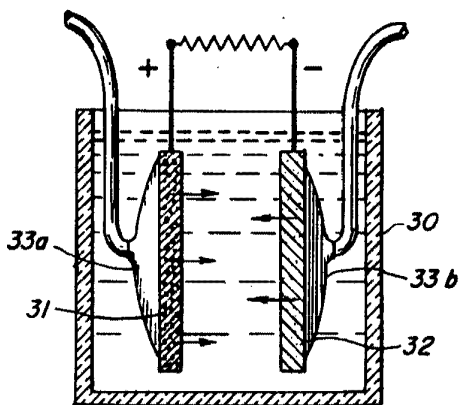


Fig. 3

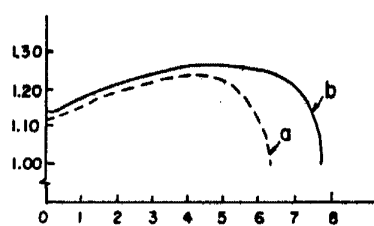


Fig. 4

274137

ESCALA VARIABLE
RID, 29 DE Enero DE 1962

ALFONSO CRUZ
R.P.

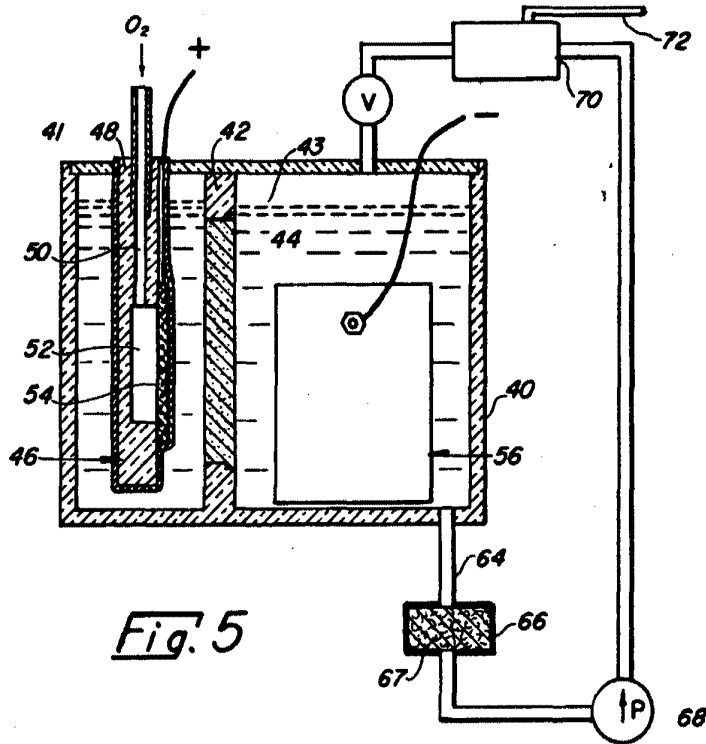


Fig. 5

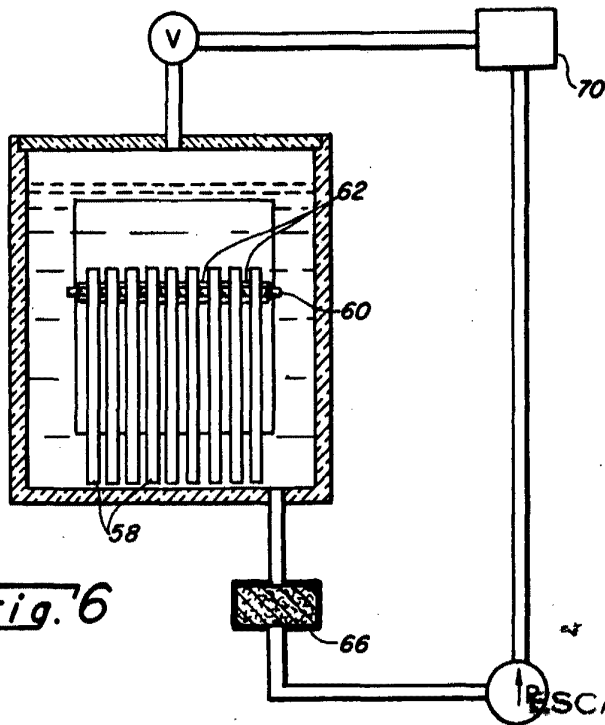


Fig. 6

ESCALA VARIABLE
 MADRID, 29 DE Enero DE 1912
 ALFONSO UNGER
 P.P. *Unger*



Fig. 7

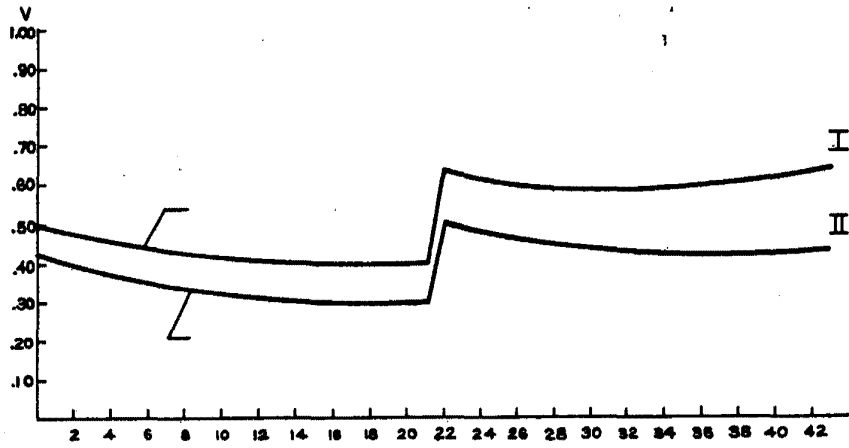


Fig. 8

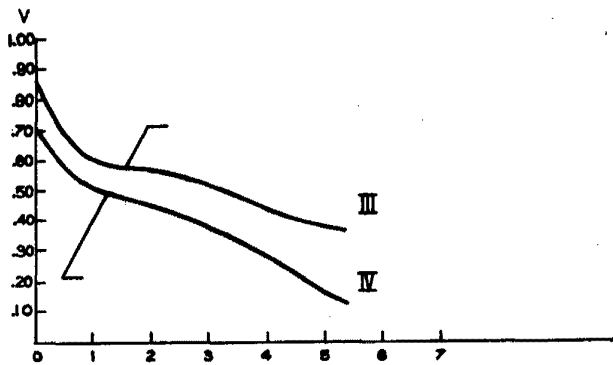
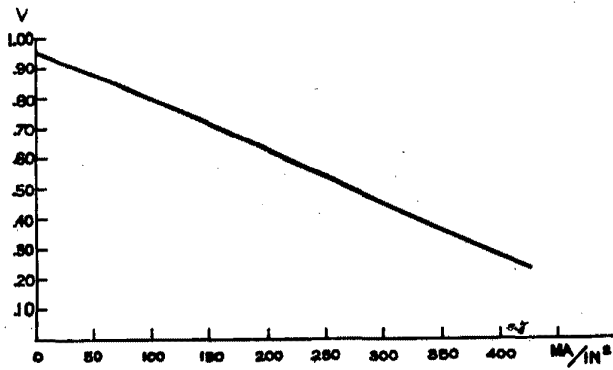


Fig. 9



LA VARIACION DE
 DEL 22 DE JUNIO DE 1962
 HUBONSO UGURIP
 P.P. *[Signature]*

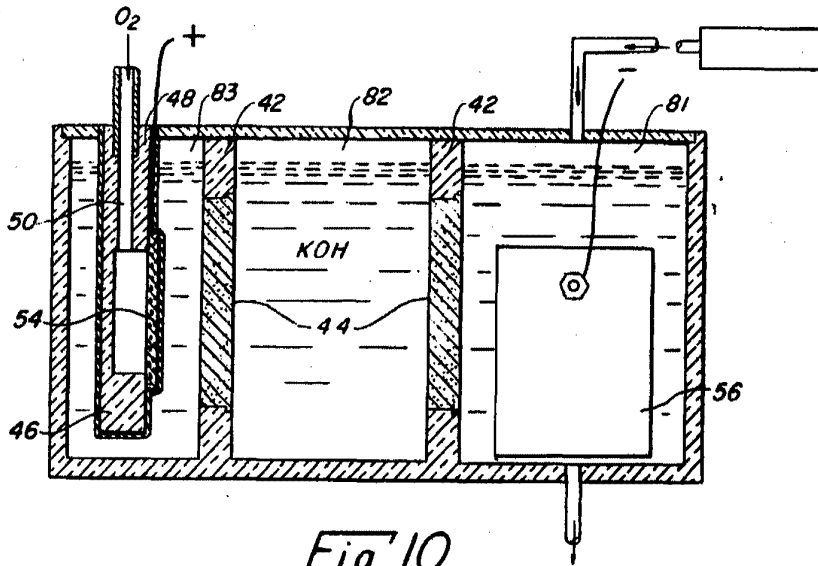


Fig. 10

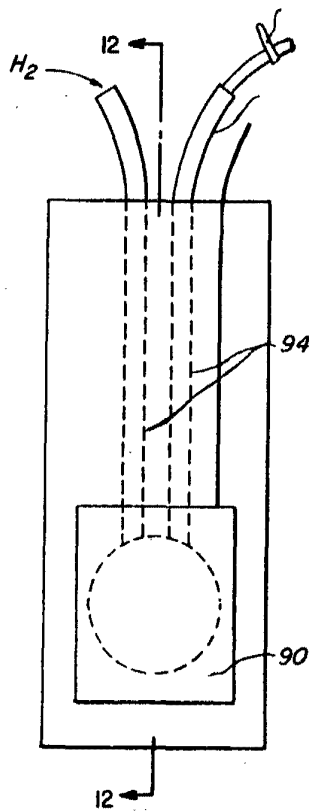


Fig. 11

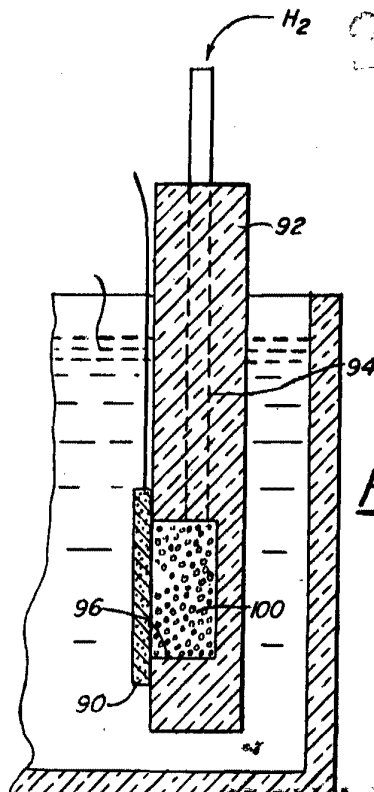


Fig. 12

ESCALA VARIABLE

MORID, 29 DE Enero DE 1962

BURTON L. WILSON

P.P.

Wilson

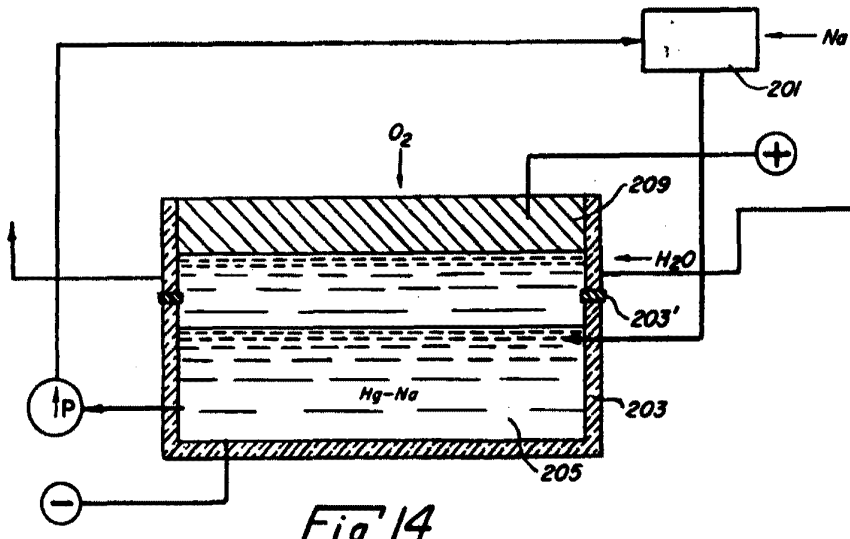


Fig. 14

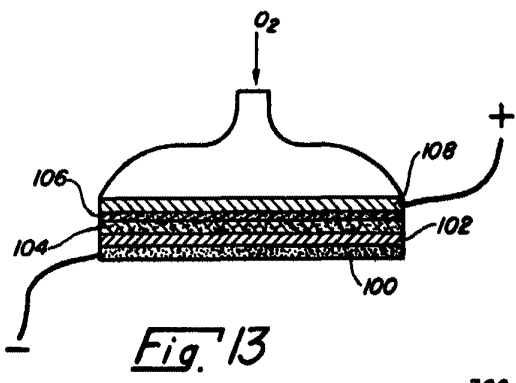


Fig. 13

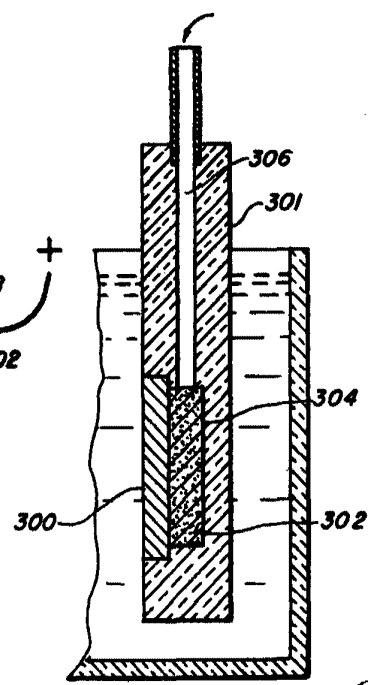


Fig. 15

IMPRINTA DE LA UNIVERSIDAD DE BUDAPEST
 IMPRINTA DE LA UNIVERSIDAD DE BUDAPEST
 DE 18. 62
 ALFONSO UNGRIA
 P.P. *[Signature]*

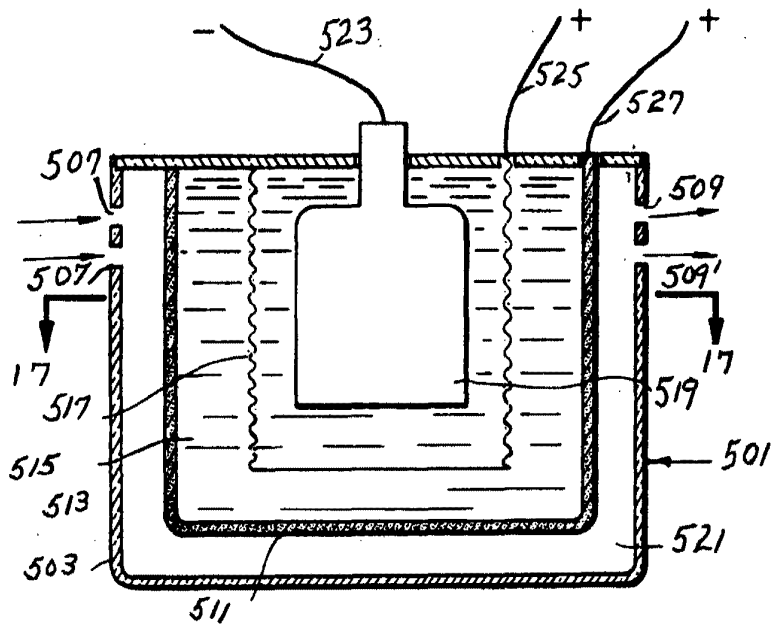


Fig. 16

274137

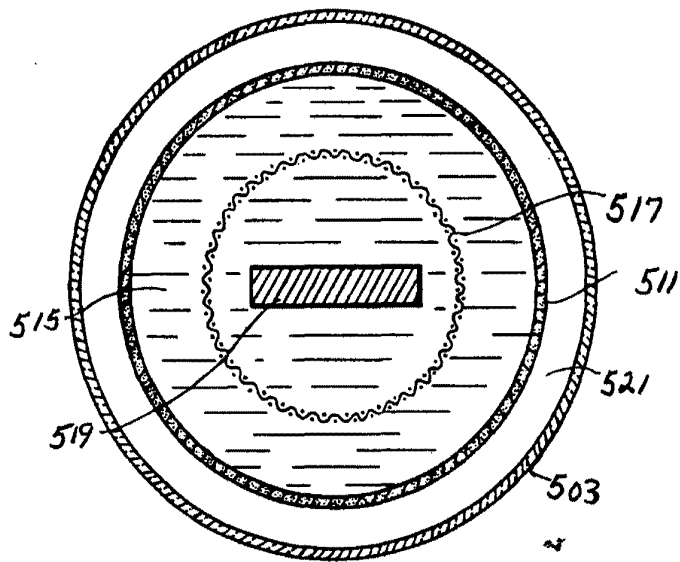


Fig. 17

MADRID, 29...
 P.P. *[Signature]*
 DE 10 62

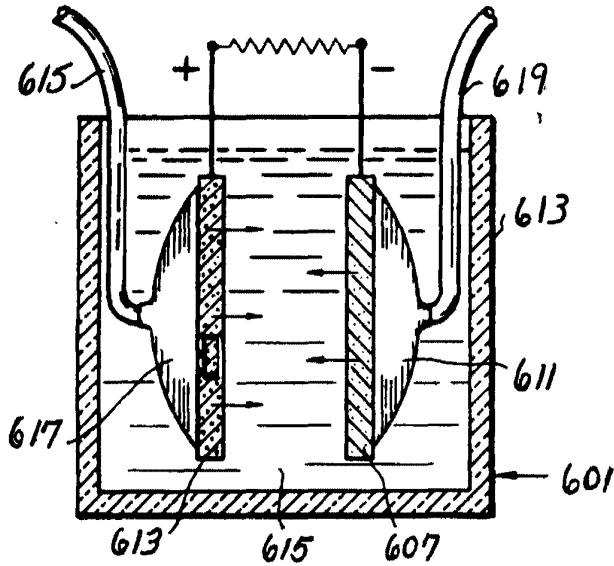


Fig. 18

274137

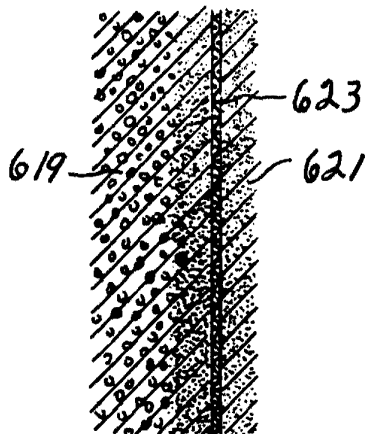


Fig. 19

Handwritten signature or initials