

3284 14

P.- 32.000

PHN 939



3284 14

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N.V. PHILIPS 'GLOEILAMPENFABRIEKEN, entidad holandesa, establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda, por:

"UN DISPOSITIVO DE PILA ELECTRICA O ELEMENTO PRIMARIO"

=====

La invención se refiere a una pila o elemento primario que contiene un despolarizador soluble en agua y un electrolito disuelto en agua, estando separados el despolarizador y el electrolito por un separador.

5 Tal tipo de elemento primario es ya conocido y comprende un electrodo de un metal electronegativo, por ejemplo, Zn o Mg, que está en contacto con un electrolito líquido; y comprende, además, un electrodo indiferente, que está en contacto con una masa despolarizadora acuosa



que contiene una sal soluble en agua que sirve de despolarizador, sal cuyo anión está en equilibrio electroquímico con una forma reducida de dicho anión, estando separada dicha masa despolarizadora del electrolito líquido por medio de un separador. El objeto de este separador es mantener los iones del despolarizador separados del electrodo del metal electronegativo.

Los elementos primarios conocidos, que emplean un despolarizador soluble, no tienen una vida particularmente favorable en estado descargado en comparación con, por ejemplo, el elemento conocido de dióxido de manganeso. Ni puede decirse que su capacidad de carga sea particularmente buena; esto significa que, cuando el consumo de corriente es pequeño, la curva de descarga es bastante plana y se obtiene un gran rendimiento, es cierto, pero cuando la carga se hace algo más alta, esto pasa a ser considerablemente peor bastante pronto.

De acuerdo con la invención, que se caracteriza porque la sal despolarizadora es un hipoclorito, se dispone de un elemento primario que tiene una capacidad de carga particularmente alta y muestra, por consiguiente, una excelente curva de descarga plana también cuando son altas las corrientes de descarga. Otra característica particular del elemento primario de acuerdo con la invención es que puede ser regenerado sustituyendo la solución despolarizadora consumida y el electrolito líquido. Esto puede repetirse hasta al menos 16 veces sin tener que sustituir el electrodo metálico o el separador, siempre que la cantidad en peso del electrodo metálico sea suficiente. Esto es particularmente atrayente debido a la fácil disponibi-

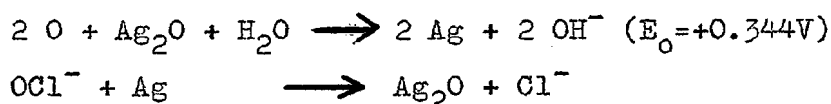
328414

27



lidad y al bajo precio del hipoclorito y del electrolito, que, por ejemplo, consiste en un hidróxido alcalino.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, se obtiene la mejor capacidad de carga si se dispone una pequeña cantidad de plata metálica en la superficie del electrodo indiferente. Con esta finalidad, por ejemplo, puede chapearse con plata de manera muy ligera un electrodo de níquel. En este caso, la plata sirve probablemente de mediador de potencial, de modo que entonces puedan tener lugar en dicho electrodo las reacciones siguientes:



Si este electrodo está combinado con un electrodo de cinc en un medio alcalino, se encuentra una fuerza electromotriz del elemento de 1,53 voltios. Como la fuerza electromotriz normal del $Zn/ZnO_2 = -1,245$ voltios, se calcula para esta fuerza electromotriz del elemento el valor de 1,589 voltios con el cual está en razonable acuerdo el valor encontrado.

Otros catalizadores son níquel, cobalto o cobre. Aunque con estos catalizadores se obtiene una fuerza electromotriz algo más alta que cuando se utiliza Ag como catalizador, la capacidad de carga es más baja.

De acuerdo con una realización preferida del elemento primario según el invento, se utiliza como separador un diafragma selector de iones, que tiene una carga negativa fijada en el diafragma al menos en un lado. Como resultado de esto, se inhibe la permeancia o permeabilidad del despolarizador de modo que por lo general se alar



ga algo la vida en el estado descargado. Cuando se utiliza un diafragma, por ejemplo, un permutador de iones macromolecular orgánico, es decir, un tipo de productos de polimerización insolubles, cuyo esqueleto comprende una parte dada de grupos polares, en este caso negativos, se agrupa en una forma químicamente unida.

Un diafragma selector de iones, que puede ser utilizado probablemente de manera excelente, consiste en un soporte poroso impregnado con un precipitado de sulfato de bario. Tal diafragma se obtiene si se dispone una hoja hidrófila entre dos compartimientos, uno de los cuales contiene iones Ba^{++} y el otro contiene iones SO_4^- . En la hoja se precipita $BaSO_4$, mientras se acumula un potencial en el diafragma, como resultado del cual está presente una carga positiva en el lado de Ba^{++} del diafragma y una negativa en el lado de SO_4^- . Este tipo de diafragmas ha sido ya descrito como fenómeno electroquímico, pero no ha sido nunca propuesto como diafragma para su uso en un elemento primario que emplea un polarizador soluble en agua. La solicitante ha descubierto que la combinación de dicho diafragma con hipoclorito como despolarizador forma una base particularmente atrayente para un elemento primario.

Se ha visto que una hoja de poli(cloruro de vinilo) poroso puede ser utilizada preferiblemente como soporte del diafragma. Tal hoja es, entre otras, la que se encuentra disponible comercialmente bajo la marca "Porvic M".

Como electrolito se utiliza preferiblemente un hidróxido alcalino. Cuando se utiliza un diafragma que es

328414



tá impregnado con un precipitado de $BaSO_4$, el electrolito contiene necesariamente, además de algo de $SO_4^{=}$ y la solución de despolarizador, algo de Ba^{++} , ya que de otro modo la pérdida de permeancia del despolarizador se hace inadmi-
5 siblemente alta. Sin dicho Ba^{++} y el $SO_4^{=}$ esta pérdida de permeancia expresada en la disminución del número de ampe- rios hora suministrados, es del 10% en 4 horas. Si están presentes dichos iones, esta pérdida es solamente del 5% en una semana.

10 Como electrodo metálico puede utilizarse cinc, aluminio, plomo o magnesio. Es ventajoso, particularmente en el caso de carga elevada del elemento de acuerdo con la invención, que el líquido en el compartimiento del des-
15 polarizador sea ligeramente agitado durante la entrega de corriente. Esto impide la aparición de una polarización de concentración que impediría el rendimiento óptimo alcanzable. La vibración natural de un motor eléctrico es ya suficiente para esta finalidad, que se consigue conec-
20 tando en ese caso el alojamiento del elemento rígidamente al motor. El rendimiento de un elemento, calculado a base del hipoclorito, aumenta entonces, por ejemplo, de 60% a 75%.

25 Con objeto de que pueda la invención llevarse fácilmente a efecto, se describirá ahora con mayor detalle, a título de ejemplo, con referencia al dibujo que se acompaña y a los ejemplos específicos.

Ejemplo -

30 Una envolvente de elemento constaba de dos compartimientos (1 y 2) con miembros de alimentación (3 y 4)

328414

27



para los electrodos, estando dichos compartimientos fijados entre sí con sus lados abiertos mediante la interposición de un separador (5). La figura 1 muestra dicha envoltura. El electrodo del metal electronegativo (6) rodeado por electrolito líquido está dispuesto en el compartimiento de la izquierda; la solución de hipoclorito y el electrodo indiferente (7) están dispuestos en el compartimiento de la derecha. El electrodo indiferente consistía en una tela metálica de níquel dotada de un área superficial de 16 cm², que estaba ligeramente chapeada con plata; el otro electrodo consistía en una placa de cinc perforada dotada igualmente de un área superficial de 16 cm². El separador consistía en una hoja de poli(cloruro de vinilo) poroso, disponible comercialmente bajo la marca "Porvic M", cuya área superficial era igualmente de 16 cm².

Se utilizaron 50 mililitros de solución de hipoclorito como material de partida para la preparación de la solución despolarizadora. Esta solución contenía 10 gramos de cloro activo por 100 mililitros. Aproximadamente, 15 mililitros de esta solución correspondientes a una potencia de aproximadamente 0,75 Ah fueron llevados al compartimiento del despolarizador del elemento; el compartimiento para el electrolito se llenó con 15 mililitros de una solución de KOH (4 n ó 7 n).

1. El compartimiento para el despolarizador contenía la solución de hipoclorito antes mencionada y el compartimiento para el electrolito contenía una solución de KOH 7n. La vida en estado descargado de este elemento es bastante pequeña como resultado de la pérdida de permeancia. La curva 1 de la figura 2, en la que la varia-

328414



ción del voltaje de los terminales (E_K) se indica en función del tiempo, se refiere a la descarga del elemento cargado con 730-950 mA. El rendimiento de este elemento es del 90%. Las mediciones a las que se refieren las curvas fueron efectuadas en elementos recién compuestos.

2.- La curva 2 de la figura 2 se refiere a un elemento que difiere del de acuerdo con el ejemplo 1 en que se añadió KOH con una normalidad de 4 a la solución de hipoclorito. Durante la medición, se cargó el elemento con 820-865 mA y mostró un rendimiento del 77%.

3. A la solución despolarizadora consistente en hipoclorito con KOH 4n se añadieron 7,5 mililitros de una solución saturada de $BaCl_2$ por 50 mililitros. Se formó un ligero precipitado que fue separado por filtración. Se añadió K_2SO_4 hasta saturación al electrolito líquido consistente en KOH 7n. En unos pocos minutos se formó un precipitado de $BaSO_4$ selector de iones en el diafragma de poli(cloruro de vinilo). El elemento así construido mostró una curva de descarga como la indicada por 3 en la figura 2, bajo una carga de 650 a 750 Ma. El rendimiento fue del 82%.

4. Si se cargara el elemento de acuerdo con la figura 2 con 1.350-1.510 mA., se mediría una curva de descarga como se indica por 4 en la figura 2. En este caso el rendimiento sería del 77%.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 29 de Junio de 1.965, bajo el número 65-08307, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

328414

27



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 5 1.- Un dispositivo de pila eléctrica o elemento primario que emplea un electrodo de un metal electronegativo en contacto con un electrolito líquido y un electrodo indiferente en contacto con una masa despolarizadora acuosa, que contiene una sal soluble en agua que sirve de despolarizador, sal cuyo anión está en equilibrio electroquímico con una forma reducida de dicho anión, estando dicha masa despolarizadora separada del electrolito líquido por medio de un separador, caracterizado porque la sal despolarizadora es un hipoclorito.
- 10
- 15 2.- Un dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado porque un catalizador está dispuesto sobre la superficie del electrodo indiferente.
- 20 3.- Un dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado porque una pequeña cantidad de plata metálica está dispuesta sobre la superficie del electrodo indiferente.
- 25 4.- Un dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado porque el separador consiste en un diafragma selector de iones, que contiene, al menos en un lado, una carga negativa fijada en el diafragma.

328414

27



5.- Un dispositivo según la reivindicación 4, caracterizado porque el diafragma selector de iones consiste en un soporte de diafragma impregnado con un precipitado de sulfato de bario, porque el electrolito líquido contiene iones SO_4^- y porque la solución despolarizadora contiene iones Ba^{++} .

6.- Un dispositivo según la reivindicación 5, caracterizado porque el soporte del diafragma es de poli (cloruro de vinilo) poroso.

7.- Un dispositivo de pila eléctrica o elemento primario, caracterizado por una envolvente, que comprende dos compartimientos que están separados entre sí por medio de un soporte de diafragma, siendo dicho elemento convertido en un elemento primario o pila como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes por relleno con los productos químicos adecuados para este fin.

8.- Un dispositivo de pila eléctrica o elemento primario.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

27 JUN 1955

P. A. Alberto de Elizaburu
Por Poder



328414

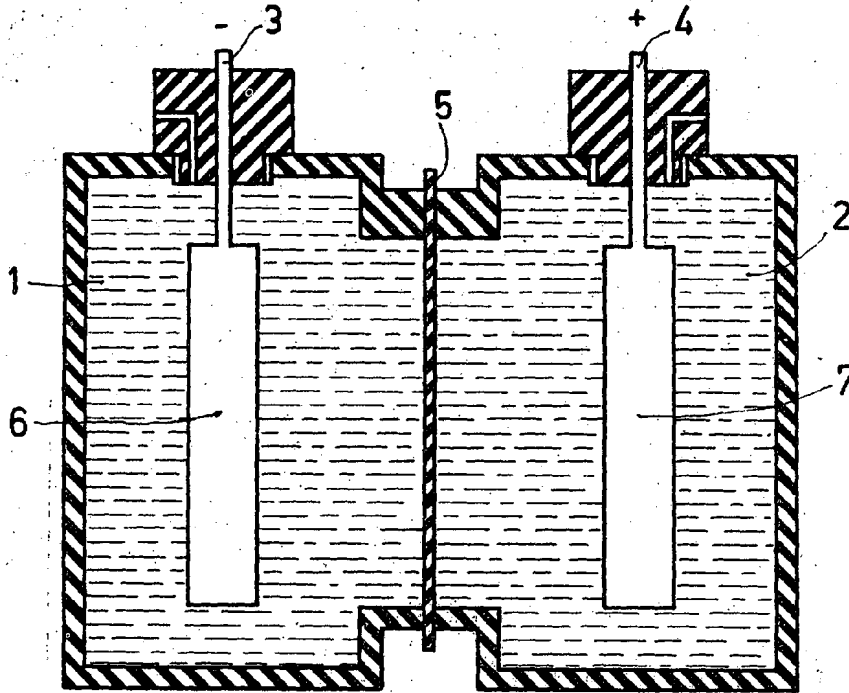


FIG. 1

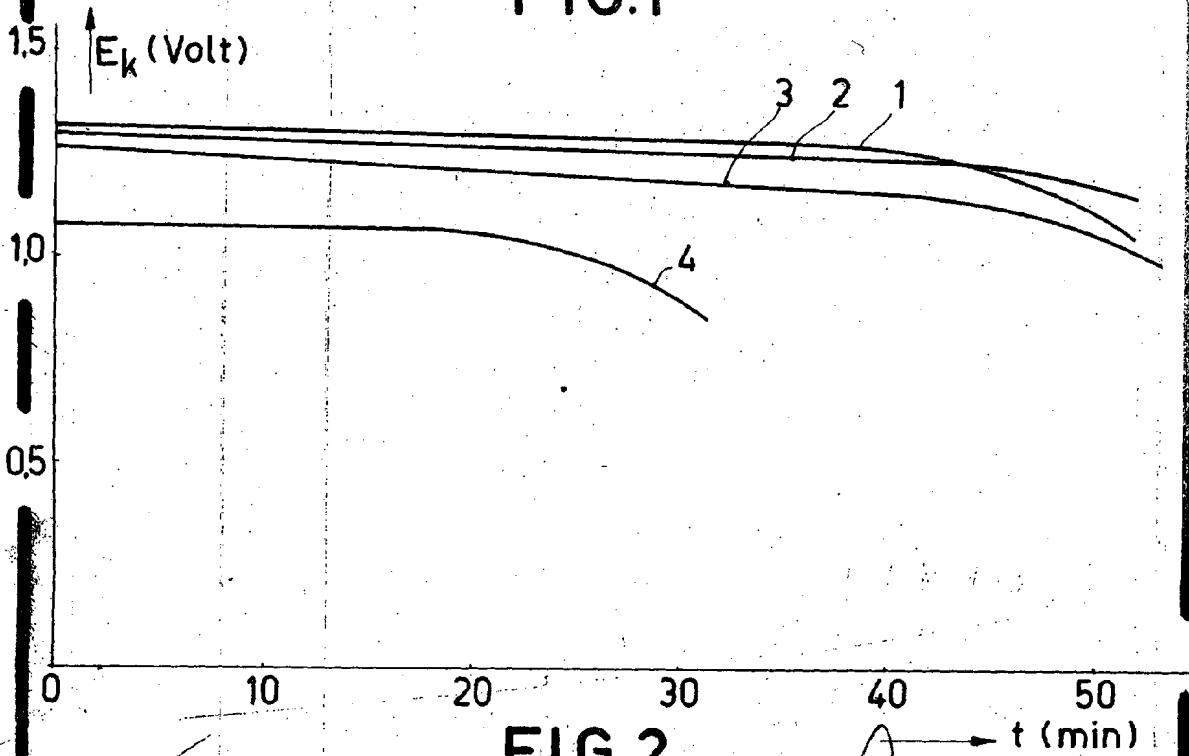


FIG. 2

Alberto de Elaburu
Pat. Phil.