

334766



MEMORIA DESCRIPTIVA.-

PATENTE DE INVENCION.

P A I S : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : "UN PROCEDIMIENTO, CON LA DISPOSICION
"CORRESPONDIENTE, PARA HACER TRABAJAR
"UNA PILA QUE TIENE UN ANODO DE MAGNE-
"SIO".

A nombre de : GENERAL ELECTRIC COMPANY.

Residente en : SCHENECTADY (New York) 1, River Road.

Nacionalidad : ESTADOUNIDENSE.

(P. 2.599.- CG)
(Dkt.- 14D-3772)



Este invento se refiere a un procedimiento y a una disposición aplicables a pilas de magnesio que exhiben un retraso temporal en la salida de corriente.

- A causa de su poco peso y de su elevado potencial eléctrico, se ha comprobado que el magnesio es un material anódico potencialmente atrayente. En su aplicación práctica, sin embargo, los ánodos de magnesio han mostrado un retardo en la entrega de valores aceptables de salida de corriente. Es decir, al disponer bajo carga una pila de magnesio, hay una caída casi instantánea en el potencial de la pila hasta una fracción pequeña del potencial inicial. Luego, la pila gana potencial lentamente hasta que se llega a un potencial de equilibrio. Con carga constante, la caída de corriente es proporcional a la caída de voltaje y la disminución de la salida de corriente es proporcional al cuadrado de la caída de corriente. No sólo se experimenta el fenómeno del retardo de tiempo cuando se ponen bajo carga las pilas de magnesio, sino también cada vez que se aumenta la carga.

Un objeto de este invento es proporcionar un procedimiento mediante el cual un ánodo de magnesio puede llevarse rápidamente a un potencial de equilibrio.

Otro objeto es proporcionar un procedimiento y una disposición mediante los cuales puede obtenerse corriente desde una pila de magnesio con un retardo temporal mínimo.

Un objeto adicional es proporcionar una disposición me-



diante la cual puede hacerse que una pila de magnesio suministre rápida y automáticamente una salida de corriente deseada.

Estos y otros objetos del invento se consiguen poniendo
30.- do primero en corto-circuito los terminales de una pila de magnesio y suministrando luego corriente eléctrica al valor deseado. Una disposición para poner en práctica el invento está formada por una pila que tiene un primer terminal conectado a un ánodo de magnesio y un segundo terminal
35.- conectado a un cátodo despolarizador, una carga eléctrica y medios que conectan la carga eléctrica a través de los terminales de la pila. Adicionalmente se disponen medios para corto-circuitar selectivamente los terminales de la pila.

40.- El invento podrá comprenderse mejor haciendo referencia a la siguiente descripción detallada considerada conjuntamente con los dibujos, en los cuales*

La figura 1 es un diagrama esquemático del aparato de prueba de este invento.

45.- La figura 2 es un diagrama esquemático de una disposición preferida.

La figura 3 es una gráfica del potencial en función del tiempo.

50.- La figura 4 es una gráfica del potencial en función del tiempo.

La figura 5 es un diagrama esquemático de otro aparato.

La expresión "ánodo de magnesio" según se emplea en esta Memoria se refiere a ánodos que incorporan magnesio como ingrediente electroquímicamente activo predominante.

55.- Los ánodos de magnesio comercialmente disponibles emplean



60.- típicamente más de 90% en peso de magnesio. El peso restante de los ánodos está compuesto principalmente de aluminio y cinc. Los ánodos de magnesio que tienen pequeñas fracciones de aluminio y cinc se prefieren, en general, a causa de su coste reducido y de su resistencia a los ataques puramente químicos, es decir, corrosión en electrolitos de haluro alcalino.

65.- El fenómeno del retardo temporal en la consecución de un potencial de equilibrio cuando se somete un ánodo de magnesio a una carga eléctrica o a un aumento de la carga eléctrica ha sido comprobado por los expertos con anterioridad a este invento. Típico de esta bibliografía publicada es un artículo de H.A. Robinson y P. F. King que apareció en el volumen 108 página 36 del Journal of the Electrochemical Society. También es pertinente una tesis de G.W. Schall titulada "The Delay Action of Magnesium Anodes", publicada en la Universidad del Estado de Ohio, en 1.958.

75.- Aunque ha sido establecido el fenómeno, los mecanismos que producen el retraso no se comprenden bien. Por ejemplo, se sabe que ciertos ánodos de magnesio exhiben retraso, y otros no. Se sabe también que los ánodos de magnesio que exhiben el retraso lo hacen en grado creciente con el contacto continuado con el electrolito. Se comprende que las impurezas de los ánodos de magnesio contribuyen a la presencia del retardo; sin embargo, ello no ha sido investigado a fondo.

80.- Con anterioridad a este invento, no había solución comercialmente satisfactoria para el fenómeno del retardo temporal de los ánodos de magnesio. Aun cuando técnicas empíricas han aislado ciertas composiciones de magnesio que no

85.-



exhiben este retraso, estos materiales han mostrado otras características indeseables, tales como un coste relativamente grande y/o poca resistencia a la corrosión, de modo que no ha sido factible sustituir con estos materiales los generalmente usados. Por ello, los ánodos de magnesio que contienen una cantidad sustancial de aluminio y de cinc son los que han hallado máxima aplicación en la técnica, a pesar de sus pronunciadas características de retraso.

En la práctica de este invento, el retraso en la consecución de la salida de corriente y del equilibrio de potencial puede reducirse o eliminarse en todos los tipos de pilas de magnesio, es decir, todas las pilas que tengan al menos un ánodo de magnesio, sin inconvenientes compensadores tales como se han hallado hasta ahora. Tales pilas incluyen las pilas de magnesio-dióxido de manganeso, las de magnesio-óxido mercurio y las recientemente desarrolladas de magnesio-gas. Estas últimas pueden estar despolarizadas con halógeno u oxígeno. Ilustrativas de tales pilas son las de Eidsenohm y col., Patente EE.UU. Nº. 2.925.455, expedida el 16 de febrero de 1.960; Millen y col., Patente EE.UU. Nº. 3.043.898, expedida el 10 de julio de 1.962; y Kent, en una solicitud americana no concedida aún. Este invento, de preferencia, se pone en práctica con pilas de magnesio que tienen electrolito de haluro alcalino. En particular, el invento es útil con pilas de magnesio-aire.

Cuando una pila usual de magnesio es puesta bajo carga o la carga es aumentada de modo importante, exhibirá inicialmente un potencial que es sólo una pequeña fracción del potencial a circuito abierto y que es también sólo una pequeña fracción del potencial eventual de equilibrio. Esta



caída de potencial es casi instantánea y la recuperación al potencial de equilibrio requiere un período de aproximadamente 20 segundos o más. Para muchas aplicaciones, el período que se requiere para la recuperación constituye uno
120.- en el cual no puede derivarse beneficio útil alguno de la pila. Por ejemplo, en un receptor de radio, puede representar un período durante el cual no puede obtenerse señal alguna o, en un transmisor, un período en que es imposible la transmisión. Se apreciará fácilmente que en un aparato de
125.- radio emisor-transmisor alimentado con baterías de magnesio, este período constituiría un inconveniente sustancial.

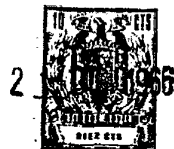
Este invento consiste en que, cortocircuitando los terminales de una pila de magnesio, se acelerará mucho la recuperación de potencial y la capacidad de salida de cor-
130.- rriente. El grado en el cual el potencial y la salida de corriente descienden con el aumento de la carga es variable, dependiendo de la composición del ánodo, del período en el cual el ánodo ha permanecido en contacto con el electrolito, etc. Por esta razón, la duración del cortocircuito requere-
135.- rido para provocar la inmediata recuperación a un potencial de equilibrio no es uniforme. Sin embargo, hemos observado que incluso un cortocircuito instantáneo acelerará la recuperación sustancialmente, y que incluso en los casos más pronunciados de retraso, puede establecerse la plena recu-
140.- peración, es decir, la salida inmediata al potencial de equilibrio, en no más de 3 segundos de duración del cortocircuito.

Los ejemplos siguientes se exponen para ilustrar el invento y no para limitarlo.

145.- En cada ensayo se empleó un aparato de prueba tal como



- el mostrado diagramáticamente en la figura 1. Una pila de magnesio-aire 1 con terminales 2 y 3 fué conectada por un primer conductor eléctrico 4 a una carga eléctrica 5, tal como un reostato. Un segundo conductor eléctrico 6 se unió
- 150.- al terminal restante de la pila y a un interruptor 7 que tenía posiciones de contacto 8, 9 y 10. La posición de contacto 10 estaba conectada a la carga eléctrica por el conductor 11. La posición de contacto 9 estaba conectada por el conductor eléctrico 12 al conductor 4. No había conductor
- 155.- eléctrico que se uniera a la posición 8, de modo que en esta posición el interruptor permanecía abierto. Un osciloscopio 13 se conectó por los conductores 14 y 15 a través de los terminales de la pila con el fin de observar el funcionamiento de ésta.
- 160.- Cada pila de magnesio-aire ensayada consistía en un electrodo de magnesio y uno de aire. Cada electrodo estaba enmascarado, de modo que sólo 10 cm². de área superficial hacían contacto con el electrolito, que consistía en una solución de cloruro sódico al 7% en peso en agua destilada.
- 165.- Los electrodos estaban separados por una distancia de unos 6 mm. En cada caso, el electrodo de aire consistía en un colector de corriente de tela metálica de níquel de malla 40, con una composición de catalizador sinterizada sobre él consistente esencialmente en 12% de politetrafluoretileno
- 170.- y, el resto, níquel, platino y paladio finamente divididos en relación ponderal 5:1:1. La carga en catalizador del electrodo fué de 28 mg/cm². Sobre la superficie del electrodo de aire que tocaba al electrolito estaba dispuesta una película a prueba de humedad, de aproximadamente 1 mg/
- 175.- cm² de politetra-fluoretileno. El electrodo se había fa-



bricado de acuerdo con la técnica descrita en la solicitud de patente de EE.UU. de Niedrach y col, No. 232.689, presentada el 24 de Octubre de 1962, y cedida al cesionario del presente invento.

180.- Ejemplo 1.-

Se probó un ánodo de magnesio consistente esencialmente en peso en 3% de aluminio, 0,002% de hierro, 0,20% de manganeso, 1,0% de cinc, menos de 0,01% de silicio y estaño, menos de 0,001% de plomo, níquel, calcio y cobre, y el resto, magnesio. El ánodo de magnesio se dejó permanecer en contacto con el electrolito durante 8 horas antes de la prueba. El potencial a circuito abierto, se observó, era de 1,65 voltios. Para probar la propiedad de retraso del electrodo, la pila se conectó a una carga de 10 ohmios. El funcionamiento de la pila se ilustra por la curva A de la figura 2, en cuya figura las abscisas representan tiempo en segundos y las ordenadas el potencial en voltios, lo mismo que en las figuras 3 y 4. La conexión a la carga se muestra en la gráfica en 1 segundo. Al final de aproximadamente 40 segundos, la pila mostró un potencial de equilibrio de 1,25 voltios y una salida de 10 mA/cm².

Para determinar el grado en el cual podía atribuirse el retraso de la pila al ánodo de magnesio sólo, se repitió el experimento usando un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata conectado a la pila por un puente de sal. Se anotaron características de retraso sustancialmente idénticas, aunque el potencial de equilibrio eventualmente obtenido a 10 mA/cm² era algo diferente, reflejando la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el electrodo de aire.



Para ilustrar el efecto beneficioso del corto-circuitado de los terminales de la pila de magnesio-aire antes de ponerla bajo carga, la pila se hizo funcionar como antes, pero con los terminales corto-circuitados durante un período de 2 segundos. Como se muestra por la curva B de la figura 2, el potencial cayó casi instantáneamente a cero durante el corto-circuitado. Al final del corto-circuitado, el potencial se recuperó inmediatamente a 1,0 voltios y en cinco segundos después de haber sido puesta bajo carga, el potencial de equilibrio se estableció a una densidad de corriente de 10 mA/cm².

La misma técnica, variada sólo corto-circuitando durante un período de 3 segundos, dió como resultado la curva C de la figura 2. Se observa que la pila alcanzó inmediatamente el potencial de equilibrio al cesar el corto-circuito. El corto-circuitado durante períodos de 4 a 6 segundos produjo resultados sustancialmente idénticos.

Ejemplo 2.-

Se realizaron ensayos en general similares a los expuestos en el ejemplo 1, salvo que se empleó un ánodo de magnesio con 5% en peso de aluminio en lugar de uno con 3%. Los resultados de conectar una carga de 10 ohmios a través de la pila se muestran en la curva D de la figura 3. Los resultados de corto-circuitar la pila durante 1, 2 y 4 segundos, se ilustran por las curvas E, F y G, respectivamente.

Ejemplo 3.-

Se realizaron ensayos en general similares a los expuestos en el ejemplo 1, salvo que el ánodo de magnesio estaba hecho de "Galvomag", producto de la Dow Chemical Company, consistente esencialmente en 0,5 a 1,3% en peso de manganeso, menos de 0,010% en peso de aluminio, 0,02% en peso de co-



bre, 0,001% en peso de níquel y 0,03% en peso de hierro, siendo magnesio el resto. La curva H de la figura 4 muestra la característica de retraso temporal de la pila con una carga de 10 ohmios conectada a través de los terminales. La curva I muestra el funcionamiento de la pila cuando es cortocircuitada durante 1 segundo.

La figura 5 ilustra una realización específica, útil y práctica, del invento. Una pila de magnesio 100 que tiene terminales 102 y 103 está conectada a terminales de entrada 106 y 107 de un convertidor c.c./c.c. 108. Para fines de ilustración, los terminales de salida 109 y 110 del convertidor de c.c./c.c. se muestran conectados en paralelo por conductores eléctricos 111 y 112 a unidades 113 y 114 excitadas eléctricamente, tales como un transmisor y un receptor de radio.

Un corto-circuito entre los terminales de la pila de magnesio viene dado por los medios conductores 115. Un medio de control 116 está incluido como parte de los medios conductores. En la forma más simple del invento, estos medios pueden consistir en un interruptor manual. Se prefiere, sin embargo, disponer medios de control que sean capaces de abrir automáticamente el corto-circuito después del intervalo de tiempo deseado. Esto puede lograrse mediante un disyuntor, un interruptor operado por relé, etc. Como los períodos de corto-circuito deseable son de 5 segundos o menos de duración, la deseada acción de retardo del disyuntor o relé puede obtenerse simplemente eligiendo un equipo que exhiba un retraso por inercia correspondiente en el uso. Desde luego, un medio de control puede estar formado por la combinación de un interruptor y un reloj.



Para ilustrar el uso del sistema mostrado en la figura 5, las unidades 113 y 114 alimentadas eléctricamente pueden suponerse un receptor de radio de pocas exigencias de corriente y un transmisor de radio de altas exigencias de corriente.

270.- En la práctica, un receptor de radio obtiene frecuentemente un uso sustancialmente continuo al paso que el transmisor se usa en general a intervalos infrecuentes. Para impedir retardos de tiempo al poner el receptor en funcionamiento, los medios de control 116 de los medios conductores 115 son obligados a corto-circuitar los terminales 102 y 103 de la pila de

275.- magnesio 100. Si los medios de control están formados por un relé o disyuntor o dispositivo automático similar de accionamiento, el corto-circuito será roto después de que ha transcurrido el deseado intervalo de tiempo y la pila suministrará luego corriente eléctrica al valor deseado al receptor.

280.- Por consiguiente, el receptor se pone en funcionamiento con mucha mayor rapidez de lo que podría lograrse esperando simplemente a que la pila de magnesio alcance su potencial de equilibrio después de conectar el receptor. En algún momento

285.- después, podrá desearse accionar el transmisor 114. Para evitar el retraso temporal en la salida de la pila de magnesio los medios conductores se usan de nuevo para corto-circuitar los terminales de la pila. De nuevo, se evitan las pérdidas de tiempo en la espera a que la pila alcance su salida de

290.- equilibrio.

Aun cuando el invento ha sido descrito con referencia a ciertas realizaciones ilustrativas, se apreciará que a los expertos se les ocurrirán numerosas modificaciones. Por ejemplo, aun cuando hemos descrito el invento con referencia a

295.- una pila de magnesio, se apreciará que es igualmente aplica-



ble a una batería de magnesio que tenga pilas de magnesio conectadas en paralelo o en serie. Se apreciará que la pila de magnesio puede estar conectada directamente a una carga eléctrica o, cuando lo mejor sea operar la carga a un potencial diferente, la pila puede conectarse a la carga a través de un convertidor. Se considera que carece de importancia que la pila de magnesio esté conectada a una sola carga o a una pluralidad de cargas en serie o en paralelo. Aunque el sistema de la figura 5 muestra un receptor y un transmisor de radio en paralelo, podrían emplearse un receptor sólo o un transmisor sólo. Además, aunque el convertidor se ha mostrado suministrando un solo potencial, el convertidor puede suministrar una pluralidad de potenciales simultáneamente para conexión a diversas partes de una unidad alimentada eléctricamente, tal como una radio. Por consiguiente, se entiende que el alcance del invento será determinado por referencia a las siguientes reivindicaciones.

N O T A.-

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

1º.- Un procedimiento para hacer trabajar una pila que tiene un ánodo de magnesio, que comprende poner en cortocircuito los terminales de la pila y conectar luego la pila a una carga eléctrica.

2º.- Un procedimiento para hacer trabajar una pila que tiene un primer terminal conectado a un ánodo de magnesio y un segundo terminal conectado a un electrodo despolarizador de gas, que comprende poner en cortocircuito los terminales



- 325.- primero y segundo y, luego, conectar una carga eléctrica a través de los terminales de la pila.
- 32.- Un procedimiento según el punto 22, en el cual los terminales de la pila son puestos en corto-circuito durante un período suficiente para eliminar en esencia el retraso temporal en la consecución de un potencial de equilibrio de la pila al conectarla a una carga eléctrica.
- 330.-
- 335.- 42.- Un procedimiento según el punto 22, en el cual la pila incluye un electrolito de haluro alcalino y los terminales son puestos en corto-circuito durante un período de, al menos, dos segundos.
- 340.- 52.- Una disposición que comprende una pila que incluye un primer terminal conectado a un ánodo de magnesio y un segundo terminal conectado a un cátodo despolarizador, una carga eléctrica, medios que conectan la carga eléctrica a través de los terminales de la pila, y medios para poner selectivamente en corto-circuito los terminales de la pila.
- 62.- Una disposición según el punto 52, en la cual el electrodo despolarizador es un electrodo de gas.
- 345.- 72.- Una disposición según el punto 62, en la cual el electrodo de gas es un electrodo de aire.
- 82.- Una disposición según el punto 52, en la cual los medios de corto-circuito incluyen un interruptor automático.
- 92.- Una disposición según el punto 52, en la cual los medios de corto-circuito incluyen un relé.
- 350.- 102.- Una disposición que comprende una pila que tiene un primer terminal conectado a un ánodo de magnesio y un segundo terminal conectado a un cátodo despolarizador, medios eléctricos que requieran un potencial que difiere del de la pila para su funcionamiento, medios para convertir la ener-



2.1

355.- gía eléctrica procedente del potencial de la pila en el potencial requerido por los medios eléctricos, medios para conectar los terminales de la pila a los medios convertidores, medios para conectar los medios eléctricos a los medios convertidores y medios para poner selectivamente en corto-circuito los terminales de la pila.

360.- 112.- "UN PROCEDIMIENTO, CON LA DISPOSICION CORRESPONDIENTE, PARA HACER TRABAJAR UNA PILA QUE TIENE UN ANODO DE MAGNESIO", todo tal y conforme se describe en la presente memoria, la cual consta de 365 líneas y a título de ejemplo se representa en los adjuntos dibujos.

Madrid, 21 Dic. 1966

ESCALA VARIABLE.

21



Fig. 1.

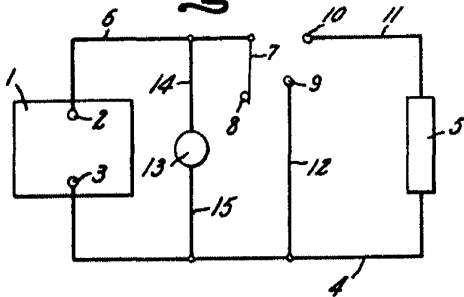


Fig. 2.

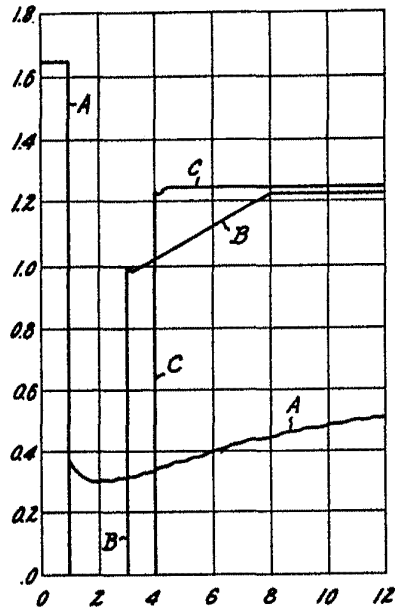
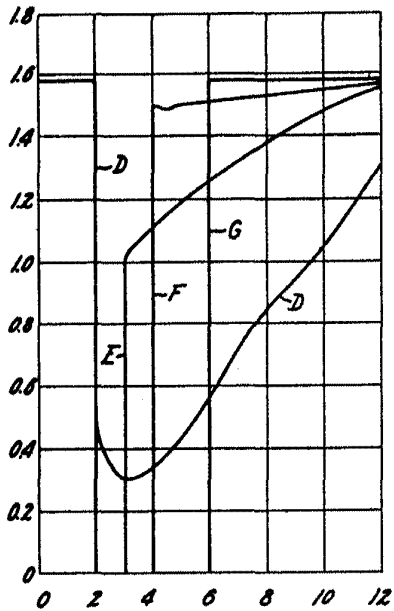


Fig. 3.



Madrid, 21 Dic. 1966

ESCALA VARIABLE.



Fig. 4.

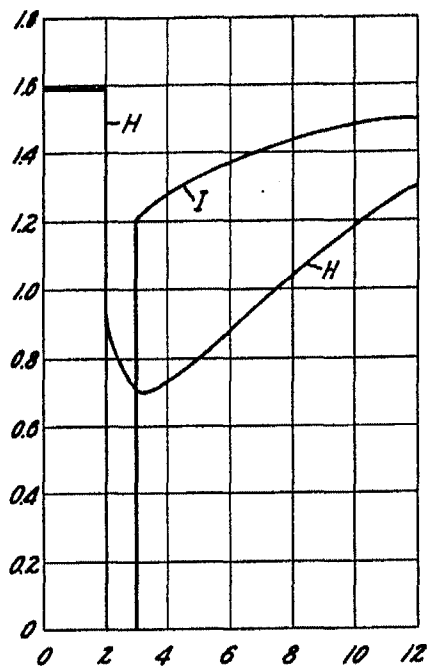
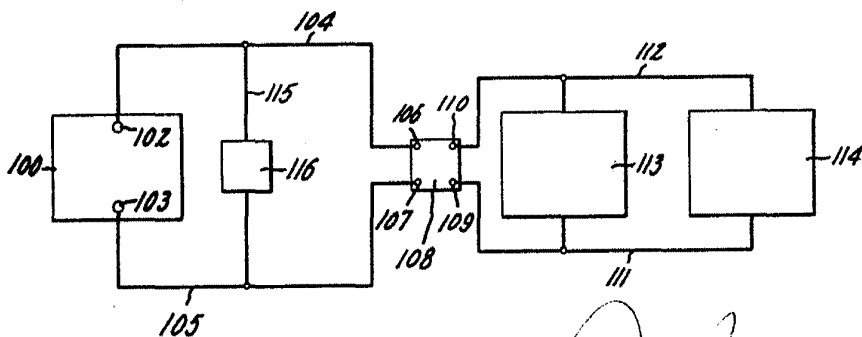


Fig. 5.



Madrid, 21 DIC. 1966