



336339

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: YARDNEY INTERNATIONAL CORP.

RESIDENCIA: 40-50 Leonard Street - NEW YORK 13,

NEW YORK - EE.UU.

ENUNCIADO: " UN SISTEMA ELECTROQUIMICO GENERADOR DE
CORRIENTE"

Prioridad: Patente n.º del

R/G.



336339

El presente invento se refiere a células electroquímicas generadoras de corriente y, más particularmente, a células cuya eficacia, vida útil y aplicabilidad dependen de la interacción de uno o más electrodos y un electrólito en contacto con los mismos.

5

Los problemas relacionados con el diseño y uso de sistemas electroquímicos generadores de corriente son múltiples y, aparte de las consideraciones estructurales, se derivan de la interacción entre un material activo y el electrólito entre los electrodos estrechamente espaciados, los cuales, por consideraciones de densidad de alta potencia (es decir, potencia disponible por unidad de peso o volumen), deben tener un espaciamiento no mayor de 2 cm. aproximadamente. Cuando, más adelante, se hace referencia a electrodos "estrechamente espaciados", se pretende hacer mención de electrodos con espaciamientos del orden de milímetros o menos a 2 cm. aproximadamente. Entre los problemas del tipo descrito se encuentran los relativos a la nueva deposición de material activo sobre una de las superficies de los electrodos.

10

15

20

25

30

Este problema se origina cuando la forma oxidada de uno de los materiales activos de electrodo es soluble en el electrólito. Por ejemplo, las baterías recargables o células que utilizan electrodos de cinc/cinc-óxido se han caracterizado hasta ahora por una inactivación progresiva debida a la migración del material activo desde una zona del electrodo a otra. Esto se denomina por lo general "cambio de forma". Tales dificultades han sido atribuidas a la formación de gradientes de concentración dentro del electrólito. Además, la presencia de una capa de difusión contigua a un electrodo activo limita con frecuencia la proporción en la cual puede extraerse la corriente de la célula. Por otra parte, afecta de modo adverso el carácter del depósito formado durante la carga de un electrodo electroquímicamente reversible, así como la naturaleza de la capa de material activo en



336339

una célula primaria o de descarga única durante la posición húmeda. Asimismo disminuye la posibilidad de obtener una capa densa, porosa y uniforme de materiales activos fácilmente depositados, los cuales son apropiados para ser utilizados en sistemas recargables. A modo de ejemplo, puede observarse que la capa de difusión y, más generalmente, las condiciones en la interfase electrodo/electrólito, durante la parte de carga del ciclo, pueden dar como resultado un rápido crecimiento de las dendritas de cinc que tienda a unir el espacio entre electrodos y cortocircuitar la célula.

El objeto principal del presente invento es proporcionar un sistema electroquímico generador de corriente mediante el cual pueden disminuirse considerablemente los fenómenos de estratificación electrolítica, capas de difusión de gran espesor y similares de reducción de eficacia y mejorar la vida de la célula y densidad de corriente útil, en tanto que se facilita una mayor medida de control de las reacciones electroquímicas que la que ha sido posible ejercer hasta el presente.

Un objeto más específico de este invento es facilitar un método relativamente simple pero efectivo para hacer funcionar células y baterías recargables generadoras de corriente durante periodos mucho más amplios sin que se produzcan fallos resultantes de la disminución en la capacidad del ánodo o cortocircuito, según se indica anteriormente.

El presente invento se basa en el descubrimiento de que desplazando uno de los elementos del conjunto de electrodos en un grado predeterminado, el gradiente de concentración del electrolito es sensiblemente reducido y el espesor de la capa de difusión considerablemente limitado, permitiendo controlar la densidad y tipo de depósito obtenido a partir de un electrolito durante el ciclo carga/descarga de una célula generadora de corriente y reducir la tendencia de las



336339

5
10
15
20
25
30

estructuras dendríticas a unir los electrodos. Tal desplazamiento de electrodos puede efectuarse a un ritmo a lo sumo igual al cual tiende la turbulencia a desarrollarse en la capa de contorno pero mayor que el necesario para asegurar la ruptura del puente dendrítico que puede tender a formarse entre los electrodos. El resultado es un desplazamiento relativo del electrólito y de la superficie del electrodo que recibe el depósito; este movimiento relativo facilita un control hidrodinámico de la acción de deposición. Se ha comprobado, por ejemplo, que es posible regular la densidad y polarización del depósito en un electrodo de cinc de una célula electroquímica simplemente regulando el grado de desplazamiento de este electrodo en el interior del electrólito. De este modo, con idénticas concentraciones electrolíticas, temperaturas y densidades de la corriente de carga, similares superficies de electrodo pueden recibir depósitos relativamente densos y porosos simplemente aumentando o disminuyendo, respectivamente, el grado de desplazamiento de los electrodos. Si bien el presente invento trata del movimiento relativo de los elementos de un conjunto de células con una velocidad cuyo limite inferior está determinado únicamente por la ausencia de puentes de cortocircuito y cuyo limite superior está determinado únicamente por la conveniencia de obtener una capa porosa de material activo en el interior de la célula generadora de corriente, se ha comprobado que es conveniente seleccionar los limites para las velocidades de tal modo que la densidad del depósito sea al menos un 15% de la del material sólido y a lo sumo un 90% de la misma. Estos limites proporcionan buenos resultados en términos de la porosidad y tenacidad de las capas activas.

Se ha descubierto que el problema del agotamiento del electrólito y la limitada movilidad de los iones en el mismo puede ser obviado, y regulado el depósito de metal activo en forma dendrítica a fin de evitar el puente cuando un sistema del carácter general



336339

electroquímico recargable descrito es provisto de medios de accionamiento para desplazar uno de los electrodos con relación al otro y con preferencia en el plano de o en sentido paralelo a la superficie respectiva sobre la cual se deposita el material activo formando una capa porosa. Se ha comprobado, además, que esta disposición no solamente asegura un depósito más uniforme del material activo como consecuencia de un mayor acceso de los iones de metal activos a la superficie del electrodo, sino que también la capa permanece uniforme incluso después de muchos ciclos de carga/descarga sin mostrar ninguna tendencia hacia el "cambio de forma" que se origina por la estratificación electrolítica.

Otra característica del presente invento incluye con el conjunto de electrodos de un sistema generador de corriente un dispositivo para barrer un electrodo con el fin de disminuir los fenómenos destructivos que se producen en la interfase y por otra parte aumentar la efectividad del electrodo para fines de generación de corriente. Así, de acuerdo con el invento, un electrodo activo puede ser yuxtapuesto con al menos un contra-electrodo y cooperar con un contacto deslizante o elemento desviador, preferentemente dispuesto contiguo a la superficie del electrodo reversible para consolidar, por ejemplo, la capa activa depositada sobre la superficie respectiva que se halla en contacto con el electrólito. El contacto deslizante coopera pues con los electrodos para limitar el "cambio de forma" destructivo. Pueden disponerse medios de accionamiento para que uno de los elementos relativamente desplazables barra el contacto deslizante a través de la superficie al menos durante el depósito del material dendrítico con el fin de consolidar la capa; las dendritas, que de ordinario se desarrollan en sentido transversal a la superficie, son así desviadas hacia ésta y orientadas nuevamente para proporcionar una capa relativamente densa cuya actividad no es disminuí



336339

da sensiblemente y que es capaz de conseguir elevados grados de descarga.

5 Según otra característica del presente invento, el contacto deslizante se mantiene relativamente estacionario en el interior del alojamiento del sistema electroquímico en tanto que el electrodo reversible se desplaza con respecto al elemento desviador y gira alrededor de un eje centralmente dispuesto en sentido transversal con respecto a la superficie. Así, en su configuración óptima, el electrodo recargable (por ejemplo un colector de corriente en forma de lámina sobre el cual puede depositarse cino procedente del electrolito) posee una configuración de disco y está yuxtapuesto con un contra-electrodo, pero axialmente separado del mismo; el elemento desviador, de acuerdo con el invento, posee una superficie reservada a la admisión de una capa que incluye con ésta un ángulo agudo de ataque que oscila sensiblemente entre 0° y 30°, aunque ángulos de solamente hasta 5° son aun más convenientes y un límite de preferencia intermedia es sensiblemente 1° a 20°. El elemento desviador puede estar constituido por una hoja deslizante que presente una superficie de ajuste de capa generalmente plana, aunque se prefiere que dicha superficie sea convexa en la dirección de la superficie del electrodo. En cualquier caso, es una característica importante del invento que el contacto deslizante sea inherentemente elástico y relativamente blando a fin de que no pueda arrancar la capa de la superficie del electrodo, pero adaptado para cooperar con ésta con el fin de suavizar el depósito a medida que se forma. Se obtienen los mejores resultados cuando el contacto deslizante es un tubo de material elastómero relativamente blando (por ejemplo caucho) una superficie flexiblemente deformable del cual ejerce presión sobre la capa. También es posible emplear uno o más rodillos para la consolidación de la capa, en cuyo caso al menos la periferia del rodillo será elásticamente suspen-

10

15

20

25

30



336339

dida de su eje, de tal modo que el rodillo se apoyará suavemente sobre la capa.

5 Aun cuando hasta aquí se ha tratado el cinc dendrítico como material activo importante para un sistema electroquímico generador de corriente y como altamente propenso a adaptar los fenómenos destructivos a ser obviados mediante el uso del contacto deslizante según el presente invento, es evidente que también pueden emplearse otros materiales activos. Por ejemplo, el cinc puede ser substituido por estaño en tanto que pueden llevarse a cabo depósitos de litio
10 (por ejemplo, a partir de electrólitos no acuosos y otros). Los sistemas alcalinos descritos para el depósito de cinc pueden reemplazarse por sistemas de ácidos cuando han de depositarse otros materiales activos, si bien se prefiere que los electrodos de gas o aire comprendan metales nobles (como por ejemplo, plata, oro o metales del grupo platino) en combinación con agentes antihumectantes y en especial resinas hidrofóbicas (por ejemplo politetrafluoroetileno) y/o carbono.
15 Los electrodos auxiliares que sirven para cargar el electrodo electroquímicamente reversible pueden estar compuestos por níquel, acero inoxidable y otros metales inertes en forma de rejillas, barras, planchas, discos y similares. Los gases despolarizadores pueden incluir halógeno (por ejemplo cloro y flúor) además de aire u oxígeno puro. El presente invento proporciona pues la posibilidad de obtener una
20 célula litio/flúor de alto poder disponible por unidad de peso o volumen. Por lo tanto, el flúor puede ser despolarizador de un electrodo de gas mientras que el litio se deposita en un electrodo activo y es descargado sobre el mismo.

25 De acuerdo con una característica más específica de este invento, el electrodo reversible va insertado en el alojamiento en tanto que el dispositivo de accionamiento ajusta con este disco bien
30 a lo largo de su periferia a por medio de un eje axialmente asegurado

336339

21



5

10

15

20

25

30

al mismo. En el primer caso, el electrodo recargable puede estar flanqueado por un par de contra-electrodos que definen al menos en parte un recinto para el electrólito mientras que los contra-electrodos pueden ser del tipo electroquímicamente reversible (esto es, que dispongan de masas activas níquel/óxido de níquel o plata/óxido de plata). Se obtienen resultados particularmente efectivos cuando un electrodo poroso gas-despolarizado sirve como contra-electrodo yuxtapuesto con el disco giratorio. Así pues, el alojamiento puede comprender medios para suministrar al electrodo gas-despolarizado aire u otro gas despolarizador. El electrodo gas-despolarizable puede emplearse para cargar de nuevo directamente el electrodo reversible, o, según una modificación del sistema, el electrodo reversible puede ser cargado contra un electrodo auxiliar relativamente inerte según se describe y reivindica en la solicitud comúnmente cedida asimismo pendiente No. 125.779, depositada el 21 de Julio de 1961 bajo el título "CELULA DE COMBUSTIBLE RECARGABLE".

Otra característica más del presente invento reside en la formación de la superficie de ajuste de la capa del elemento deslizante o el electrodo cooperador con deformaciones periódicas (por ejemplo ondulaciones) para impartir a la capa una configuración ondulada que evidentemente aumenta la zona efectiva de la masa y la hace todavía más apta para un alto grado de descarga.

Según se evidenciará más adelante, el grado de desplazamiento puede variar considerablemente según las exigencias de un sistema electroquímico particular generador de corriente y la estructura particular del presente invento utilizada para atenderlas. Se ha comprobado que los sistemas que no requieren el uso de un contacto deslizante pueden variar en ritmo de desplazamiento de los electrodos de 100 r.p.m. a 1400 r.p.m. en tanto que las estructuras que utilizan tal dispositivo pueden variar de 1 a 100 r.p.m.

336339



5
10
15
20
25
30

En el último caso, el grado mínimo de rotación debe ser tal que todas las partes de la capa ajusten con o sean interceptadas por el contacto deslizante al menos una vez durante el movimiento cíclico en el tiempo requerido para tender un puente dendrítico a través del gas entre electrodos. Si el grado de desarrollo de puentes dendríticos se define como V y la distancia entre electrodos como L , el tiempo T necesario para el desarrollo del puente dendrítico y cortocircuito de la célula es igual a $\frac{L}{V}$. Según una característica esencial del presente invento, este tiempo T debe ser mayor o al menos igual al tiempo t necesario para que el contacto deslizante roce cada parte de la superficie de la capa en pasadas sucesivas.

El expuesto y otros objetos, características y ventajas del presente invento se pondrán de manifiesto con mayor claridad a través de la descripción que sigue, con referencia a los planos anexos en los cuales:

La fig. 1 es una vista en sección esquemática de un electrodo de disco, que muestra un dispositivo suavizador que coopera con el mismo;

La fig. 2 es una vista en perspectiva del electrodo y el dispositivo suavizador a escala reducida;

La fig. 3 es una vista en alzado lateral del conjunto constituido por una célula de electrodos giratorios según otra estructura del invento;

La fig. 3A es una vista similar a la fig. 3 de una célula en la cual se omite el contacto deslizante de la fig. 3;

La fig. 4 es una vista en sección transversal axial que ilustra en forma algo esquemática una célula oxígeno-despolarizada de electrodos giratorios que posee un electrodo accionado centralmente y una célula gas-despolarizada que dispone de un electrodo accionado centralmente y un contra-electrodo gas-despolarizado;

336339

-1 FEB



La fig. 5 es una vista en sección transversal axial de una disposición en la cual los electrodos movibles son accionados periféricamente;

5

La fig. 6 es una vista de extremo de la batería de la fig. 5;

La fig. 7 es una vista en alzado lateral, parcialmente despiezada, de una batería modificada que utiliza un electrodo móvil de tipo de banda;

10

La fig. 8 es una vista similar a la fig. 7 que ilustra esquemáticamente un sistema que posee un electrodo oscilable;

La fig. 9 es una vista similar a la fig. 7 de una batería según el invento en la cual un elemento intermedio es movable; y

La fig. 10 es una vista similar de otra estructura del invento.

15

Refiriéndonos primero a la fig. 3 del plano, se observará que los elementos básicos de una batería o célula, de acuerdo con el presente invento, son un electrodo móvil 10a, que se representa aquí como un disco de un material en lámina tomador de corriente (acero, cobre, acero plateado, etc.), y un contra-electrodo 10b. Según se indica anteriormente, el presente invento resulta más ventajoso cuando el contra-electrodo es un electrodo gas-despolarizado; el elemento 10b puede por tanto consistir en una placa porosa contentiva de un catalizador a la cual se suministra un gas despolarizador según se describe en la solicitud comúnmente cedida asimismo pendiente Núm. 20
25 409.324 depositada el 5 de Noviembre de 1964 por Maurice Lang bajo el título "ELECTRODO DE CELULA DE COMBUSTIBLE". También pueden emplearse, como contraelectrodos para el electrodo cinc/óxido de cinc 10a, electrodos gas-despolarizados que contengan catalizadores de metal noble según se describe en la solicitud comúnmente cedida No. 125.779, 30
depositada el 21 de Julio de 1961, e incluso electrodos que consistan



336339

5 predominantemente en resinas hidrofóbicas (politetrafluoroetileno) y
materiales nobles catalíticamente efectivos (por ejemplo, oro, plata
y metales del grupo platino). El presente invento puede también hacer
uso de cátodos recargables o electroquímicamente reversibles del ti-
po corrientemente empleado en un par generador de corriente con un
ánodo cinc/óxido de cinc; los más significativos a este respecto son
los electrodos plata/óxido de plata y níquel/óxido de níquel. El án-
do electroquímicamente reversible 10a de la fig. 3 está adaptado pa-
ra recibir, cuando se carga el sistema electroquímico contra el con-
tra-electrodo 10b o un electrodo auxiliar (por ejemplo de níquel o
acero inoxidable) según se menciona anteriormente, una capa 10c de
cristales dendríticos que de ordinario se desarrollan en una direc-
ción perpendicular a la superficie sobre la cual son depositados y
en la dirección del electrodo opuesto. En ausencia de precauciones
especiales, los crecimientos dendríticos unen la brecha entre elec-
trodos y cortocircuitan la célula. Esta última puede estar provista
del alojamiento común 10d que contiene un electrólito 10e a partir
del cual se deposita el metal cuando se produce la carga. En el caso
de electrodos cinc/óxido de cinc, el electrólito puede ser una solu-
ción alcalina y posee con preferencia un exceso de una substancia que
contiene el metal activo (por ejemplo óxido de cinc). El óxido de
cinc puede saturar por completo la solución (como cincato) y ésta pue-
de estar en equilibrio con una fase sólida de esta substancia para
mantener la condición saturada. Se ha comprobado que los puentes den-
dríticos presentes de ordinario en las células pueden evitarse si el
sistema incluye un dispositivo de transmisión, tal como un motor eléc-
trico 10f cuyo eje 10g está acoplado con el colector de corriente en
forma de disco 10a que forma el electrodo reversible. Con material
activo cinc/óxido de cinc y un electrólito acuoso potasio-hidróxido,
un electrodo de disco sin contacto deslizante (fig. 3A) y con un diá-



336339

metro aproximado de 5 cm. puede efectivamente dotársele de un depósi-
to suave y uniforme del material activo cuando la velocidad angular
del disco oscila entre 100 y 1400 revoluciones por minuto; de hecho,
se ha comprobado que velocidades superiores a 200,000 cm aproximada-
mente por minuto y tan bajas como 250 cm aproximadamente por minuto
aseguran un depósito uniforme. Sin embargo, cuando se utiliza un con-
tacto deslizante, puede reducirse la velocidad a 1 a 100 r.p.m.
aproximadamente con velocidades correspondientemente reducidas. El
motor 10f puede funcionar, según este invento, solamente durante la
carga y también sirve para romper cualquier puente dendrítico que
pueda formarse durante los momentos iniciales de dicha carga cuando
el comienzo de la rotación se retrasa con respecto a ésta. Por lo tan-
to también es posible hacer girar el disco continuamente durante la
carga y descarga de la célula.

Según se indica anteriormente, el periodo de movimiento
cíclico del contacto deslizante si este último se desplaza continua
o intermitentemente (por ejemplo en forma de limpiaparabrisas) o del
electrodo movable es menor que el tiempo que necesitan para formarse
los puentes dendríticos. A modo de ejemplo, puede indicarse que el
cinc, depositado a partir de un hidróxido potásico al 44% a una satu-
ración de cincato de 40% en una densidad de corriente aproximada de
2,1 mA por cm^2 , se desarrollará a partir de la superficie de depósi-
to en un grado V aproximado de 1 mm/h. Si la distancia L entre el
electrodo de la célula es de 1,5 mm, se formará un puente que tende-
rá a cortocircuitar el electrodo en 1,5 horas y el periodo de barrido
deberá ser de 1,5 horas o menos. Esto, por supuesto, representa el
periodo mínimo necesario para evitar la formación del puente. Se ha
comprobado que velocidades de rotación más rápidas (esto es, menor
periodo cíclico de barrido) aumentan la densidad del depósito de modo
que a 4 ciclos por minuto disminuye la porosidad de la capa depositada.



336339

en un 80% aproximadamente desde una porosidad de un 99,8% con ningún movimiento de barrido.

5 También es posible, en condiciones de funcionamiento similares, formar depósitos dendríticos o filamentosos de estaño. Por otra parte, el litio puede producir un depósito microcristalino y algo dendrítico a partir de un medio no acuoso (por ejemplo cloruro de litio) y mezclas de carbonato de propileno, que son tenaces y adecuadas para ser utilizadas en acumuladores eléctricos.

10 Según se indica anteriormente, es posible obtener una capa relativamente densa a menores velocidades condensándola contra la superficie del electrodo reversible y desviando así las dendritas de sus desarrollos normales (a través de la superficie y en la dirección del electrodo yuxtapuesto) a una condición en la cual se extiendan al menos en parte a lo largo de la superficie. La capa densificada es
15 relativamente suave y es deseable porque admite grados de descarga más elevados que una capa no densificada depositada a menores velocidades de electrodo. Así, el electrodo giratorio 10a (fig. 2) puede cooperar con el contacto deslizante para desviar las dendritas mediante ajuste mecánico con la capa. El dispositivo de desviación puede
20 estar compuesto por uno o más contactos deslizantes en forma de tubos elásticos 7a, 7b (fig. 2) que giran libremente sobre y se hallan retenidos en posición por, a modo de ejemplo, una barra 7 y ajustan con la capa 10c depositada sobre el disco 10a. En la fig. 3, el tubo 9 que realiza esta función es corrugado y de configuración ondulada en
25 9a y no es giratorio si bien es elásticamente deformable para suavizar, densificar y corrugar la capa. Según se observa en la fig. 2, la periferia 10h de los discos está aislada, por ejemplo, mediante cintas aislantes, extendiéndose un canal de caucho flexible o similar en sentido axial más allá de la capa a fin de controlar y estructurar la
30 zona de desarrollo correspondiente. Por otra parte, el electrodo acti

336339



vo puede en general tener la forma de un tambor con una superficie de depósito cilíndrica si se desea.

5 La desviación se ilustra con mayor detalle algo esquemáticamente en la fig. 1, en la cual se observa que las dendritas de cinco 1 se desarrollan generalmente en sentido transversal con respecto a la superficie del electrodo 2 la cual es desplazable en la dirección de la flecha 2' por medio del dispositivo de transmisión descrito anteriormente o cualquiera de los que se indican más adelante. El tubo del contacto deslizante 3 está compuesto de un material elástico y por tanto se apoya flexiblemente sobre la capa dendrítica 1 en tanto que posee una superficie de ajuste con la capa 3' convexa en la dirección de ésta y que forma un ángulo agudo 4 con la misma. Se observará que se cambia la dirección del desarrollo dendrítico a medida que las dendritas son desviadas hacia la superficie 2 y es condensada la capa. Cuando se inicia el depósito de dendritas, el tubo 10 3 ocupa la posición representada en 3a en líneas de trazos y es comprimido elásticamente durante la composición de la capa 5 a su posición de línea sólida 3b.

15 En la fig. 4 se representa un sistema electroquímico que constituye el objeto del presente invento y que emplea un contra-electrodo aire-despolarizado. En esta disposición, el alojamiento 8 contiene un disco 12 que forma el ánodo electroquímicamente reversible descrito con referencia a la fig. 3. El dispositivo de transmisión comprende un motor 11 cuyo eje 11a es coaxial con respecto al disco y está fijado al mismo en tanto que se dispone una obturación líquida 20 11b entre un manguito terminal fijo 11c y un eje giratorio 11a, conteniendo esta obturación mercurio o algún otro líquido conductor con lo cual el manguito terminal del ánodo 11c está acoplado al disco 12. El disco 12 está yuxtapuesto con el electrodo blindado 14 contra el cual puede cargarse el electrodo reversible 12 y que mantiene 25 30

336339

#1



5
10
15
20
25
30

un curso de migración iónica desde el electrodo reversible hasta un electrodo aire-despolarizado 15 que se halla separado del electrodo auxiliar por una tela de textura porosa no tejida lld resistente al deterioro en el electrólito. Esta tela puede estar compuesta de una fibra polimérica del tipo que se expende bajo el nombre comercial de PELLON. Un sistema de este carácter general, en el cual se dispone un electrodo reticulado 14 entre un electrodo despolarizado gas-permeable 15 y el electrodo reversible 12, se describe y reivindica en la solicitud asimismo pendiente No. 125.779 depositada el 21 de Julio de 1961, mencionada anteriormente. El electrodo poroso 15 y el alojamiento 8 contienen un compartimiento para un electrólito alcalino lla, manteniéndose el compartimiento a una presión ligeramente reducida en 17 para contrarrestar la presión hidrostática que tiende a inundar los poros del electrodo 15 con electrólito.

Conviene hacer observar que el uso de una presión reducida para resistir la tendencia del electrólito a inundar los poros del material de electrodo gas-despolarizado puede no ser preciso si el elemento gas-despolarizado no evidencia tendencia alguna hacia dicha inundación. El uso de resinas hidrofóbicas en el cuerpo de un electrodo gas-despolarizado ha disminuido considerablemente tales tendencias y ha llevado al mantenimiento de canales de gas en el mismo sin necesidad de otros medios para asegurar la disponibilidad del menisco trifásico sobre zonas considerables del electrodo gas-despolarizable. Si bien se ha hecho referencia al oxígeno o aire como gas despolarizador, es obvio que pueden emplearse otros despolarizadores gaseosos corrientes (por ejemplo cloro). Sin embargo, cuando se emplea flúor en combinación con litio como material activo, puede obtenerse la densidad de energía del par litio/flúor. El electrodo activo puede experimentar una reacción en la cual el material activo sea continuamente suministrado a la interfase. Así pues, la quinona puede



336339

5 ser reducida en el electrodo activo a partir de una solución de agente compensador cuando se produce la descarga en tanto que la hidroquinona es oxidada en el electrodo activo durante la carga. El movimiento del electrodo disminuye la capa de difusión y aumenta la densidad de corriente de reacción del electrodo.

10 La célula gas-despolarizada puede estar por completo contenida en un frasco u otro receptáculo R cuyo volumen puede ser tal que contenga todo el despolarizador gaseoso necesario para la descarga subsiguiente, produciéndose y reteniéndose el gas en el sistema de cierre hermético durante la carga y parada. Si, por consideraciones de espacio, el receptáculo R debe ser menor que el volumen necesario, puede ir unido mediante un tubo umbilical U a un depósito T, que constituye el remanente del volumen necesario. El receptáculo R y el depósito T están herméticamente cerrados.

15 El lado posterior de este electrodo está alineado con un filtro 16 adaptado para extraer dióxido de carbono del aire suministrado al electrodo poroso. Un filtro adecuado puede consistir en una hoja de papel de filtro capilarmente humectada por un baño 16a de hidróxido potásico. Si bien esta disposición prevé el electrodo auxiliar entre el elemento gas-despolarizable y el electrodo reversible, también es posible colocar este último entre los electrodos auxiliar y gas-despolarizable, de acuerdo con este invento.

20 Se comprobó que esta célula actuar a lo largo de un gran número de ciclos, sin contacto deslizante, haciendo girar rápidamente el disco 12 durante la carga contra el electrodo auxiliar 14 (o sea, mientras el cinc es chapeado sobre el disco) y descargando a continuación el electrodo, bien con el disco fijo o girando contra el electrodo aire-despolarizado durante un gran número de ciclos sin pérdida material alguna de capacidad por parte del ánodo.

30 En general, las velocidades de 100 a 5000 r.p.m. fueron



336339

5 efectivas con un disco de electrodo reversible de 5 cm de diámetro
con una zona activa de aproximadamente 13 cm^2 . El contra-electrodo
era un electrodo de oxígeno poroso consistente esencialmente en un
catalizador de metal noble y un agente hidrofóbico (por ejemplo poli
10 tetrafluoroetileno) en tanto que el electrodo auxiliar de amplia
malla estaba compuesto de níquel. El electrólito era una solución
acuosa al 35% de hidróxido potásico saturado con óxido de cinc y en
equilibrio con óxido de cinc sólido. A una velocidad aproximada de
800 r.p.m., la célula fue cargada hasta una capacidad de 0,2 amperio-
15 hora por cm^2 a razón de 0,015 amperio por cm^2 y descargada a 0,04 am-
perio por cm^2 y 0,9 voltios. Se encontró un depósito uniforme adhe-
rente en el electrodo activo y no hubo tendencia hacia la formación
de puente con un contra-electrodo separado varios milímetros del elec-
trodo activo.

15 La velocidad de rotación durante la carga pudo ser nota-
blemente reducida en tanto que fueron mejoradas las capacidades de
alto grado de descarga del sistema mediante el uso de un contacto des-
lizante de tubo elástico 13 en contacto con la capa activa, según se
20 ha descrito con referencia a la fig. 3. En estas circunstancias (o
sea, con contacto deslizante), una célula del tipo representado en
la fig. 4, utilizando un disco de electrodo reversible de aproxima-
mente 5 cm de diámetro con una zona activa aproximada de 13 cm^2 , un
electrodo de oxígeno catalizado con metal noble 15, un electrodo auxi-
25 liar de amplia malla (níquel) 14 y una solución acuosa al 35% de hi-
dróxido potásico saturado con óxido de cinc y en equilibrio con óxido
de cinc sólido, se necesitó una velocidad de solamente 4 r.p.m.

30 En las figs. 5 y 6, se representa otro sistema electro-
químico aire-despolarizado que emplea un electrodo recargable de acuo-
do con el invento. En este sistema, los electrodos de oxígeno porosos
19 van pareados y forman entre sí compartimientos para electrólito



336339

5

10

15

20

25

30

19a en los cuales van insertados en disposición giratoria los discos de electrodo recargable 18 sobre espigas 20 las cuales están aisladas de los electrodos gas-despolarizados pero eléctricamente en contacto con los contiguos electrodos gas-despolarizados por medio de las superficies exteriores 20a que ajustan con el elemento de contacto 19b de una célula contigua de modo que las células respectivas van conectadas en serie. Los discos 18 son accionados por los respectivos mecanismos de transmisión 23 que engranan con las periferias dentadas cubiertas o aisladas 18a de los discos. El dispositivo de transmisión 22 puede ser un motor cuyo eje 22a lleva los engranajes 23 que están compuestos de material aislante y son recibidos en el interior de una cubierta 24a que cubre el alojamiento 25a y comunica con los compartimientos 19a. Un conducto de salida 24 de la cubierta 24a puede ir conectado a una fuente de succión para reducir la tendencia del electrólito a inundar los poros del electrodo 19; el alojamiento 25a puede tener orificios 25 unidos por los filtros de decarbonación 25b a través de los cuales se admite el aire a los espacios que existen entre los electrodos porosos 19. Se disponen contactos deslizantes 21 a lados opuestos en cada uno de los discos 18 para consolidar las respectivas capas dendríticas.

En la fig. 7, el alojamiento 30 contiene un par de contraelectrodos recargables 31 dispuestos en lados contrarios de un ánodo móvil recargable 32 en forma de banda que pasa por encima de los rodillos 32a accionados por un motor 32b. El depósito de cinc dendrítico 32c sobre esta banda es consolidado por un par de contactos deslizantes en forma de tubo 33 colocados fijamente en posición en la forma previamente descrita. En este caso, el electrodo movable se desplaza linealmente en su plano. En la disposición de la fig. 8 el motor de transmisión 40 es una fuente de oscilaciones angulares y está acoplado con el electrodo reversible en forma de sector 41 insertado por el eje 42 en el alojamiento (no representado).

336339



5

10

15

Los contra-electrodos (habiendo sido retirado uno para representar el electrodo recargable 43) son susceptibles de ser alineados con el electrodo recargable en al menos una posición respectiva a medida que el electrodo 41 lleva la capa dendrítica por delante de un contacto deslizante fijo de tipo rodillo 44 que la comprime. En el sistema de la fig. 9, ni el electrodo recargable 51 ni el contra-electrodo 53 son movibles, pero una banda tejida 52 constituye un elemento movable interpuesto entre los electrodos y puede servir como contacto deslizante para desviar el desarrollo dendrítico. La banda 52 es portada sobre rodillos 52a y desplazada mediante el motor de transmisión 54 mientras efectúa una estación de bombeo que des-
truye la concentración gradiente que tiende a formarse en el electrolito al menos en la zona del electrodo recargable. La banda de tela, por ejemplo de nylon, puede ser reemplazada por una malla de alambre cuando el elemento intermedio deba estar constituido como electrodo auxiliar para cargar el electrodo cinc/óxido de cinc 51.

20

En el sistema ilustrado en la fig. 10, una pluralidad de hojas de contacto deslizante 60 se hallan montadas sobre un par de cordones sin fin 61 en sus extremos opuestos, desplazándose estos cordones sobre poleas 62 por medio de un motor 63. Las hojas 60 forman ángulos agudos con la capa 64 del electrodo fijo recargable 65 y pueden también hacer las veces de válvulas de bombeo de líquido.

25

El invento según se describe e ilustra admite diversas modificaciones dentro del criterio de personas expertas en el ramo sin salirse del espíritu y fines del invento según se define en las reivindicaciones anexas.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:



336339

REIVINDICACIONES

1. Un sistema electroquímico generador de corriente, caracterizado por los puntos siguientes, considerados aisladamente o en combinación:

5

a) comprende un conjunto de electrodos compuestos al menos por dos órganos de electrodos de polaridad opuesta en contacto con un electrólito y medios para desplazar relativamente al menos de una manera intermitente el electrólito y la superficie contigua de al menos uno de dichos electrodos para mejorar la vida de la célula y las densidades de corriente útiles;

10

b) dichos medios efectúan un desplazamiento relativo a una velocidad menor que aquella a la que se produce la turbulencia en la capa límite entre dicho electrólito y la citada superficie contigua del electrodo y al menos suficiente para impedir la reducción de la eficacia de la célula;

15

c) dichos medios efectúan un desplazamiento de al menos uno de dichos órganos de electrodos con relación al citado electrólito;

20

d) dicho órgano de electrodo es desplazado relativamente por un movimiento de rotación;

e) dicho órgano de electrodo es desplazado relativamente por un movimiento de vaivén;

f) dicho órgano de electrodo es desplazado relativamente por un movimiento unidireccional lineal;

25

g) dicho movimiento de rotación se realiza a una velocidad comprendida entre 100 revoluciones por minuto y 1400 revoluciones por minuto;

30

h) dichos medios consisten en contactos deslizantes que cooperan con dichos electrodos y medios de accionamiento para desplazar relativamente dichos contactos deslizantes y al menos uno de



336339

los citados electrodos;

i) dichos medios comprenden contactos deslizantes que cooperan con el referido electrodo;

5 j) dichos medios comprenden contactos deslizantes que cooperan con dicho electrodo y dicho movimiento de rotación es a una velocidad comprendida entre 1 y 100 revoluciones por minuto.

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN SISTEMA ELECTROQUIMICO GENERADOR DE CORRIENTE".

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintiuna páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 1 febrero 1.967

15 BERNARDO UNGRIA
P.P.

20

25

30

336339

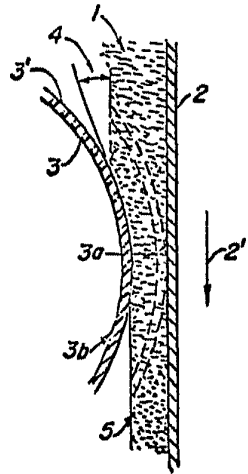


Fig. 1

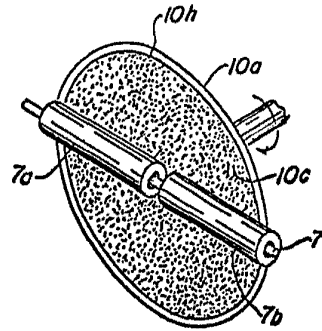


Fig. 2

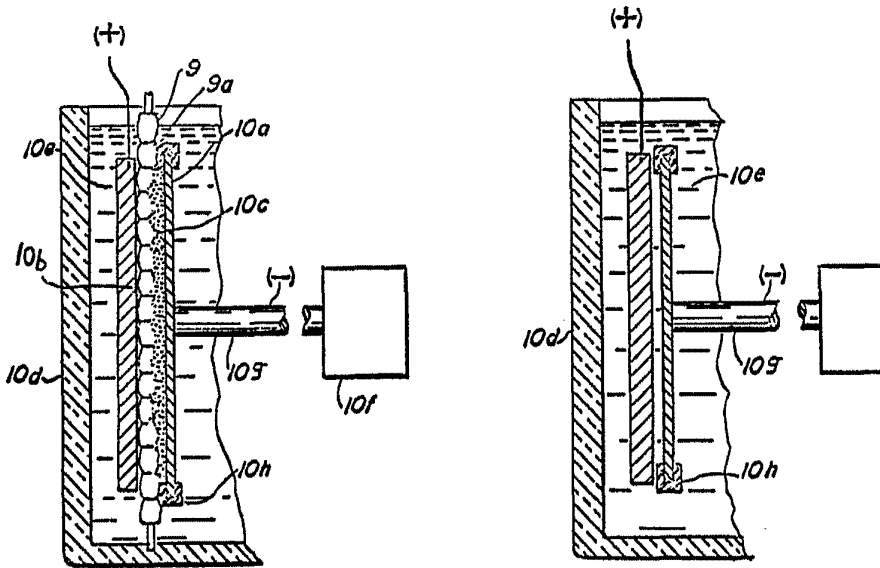


Fig. 3

ESCALA VARIABLE Fig. 3A

MADRID, 1 DE febrero DE 1967

BERNARDO UNGER
P. P.

336339

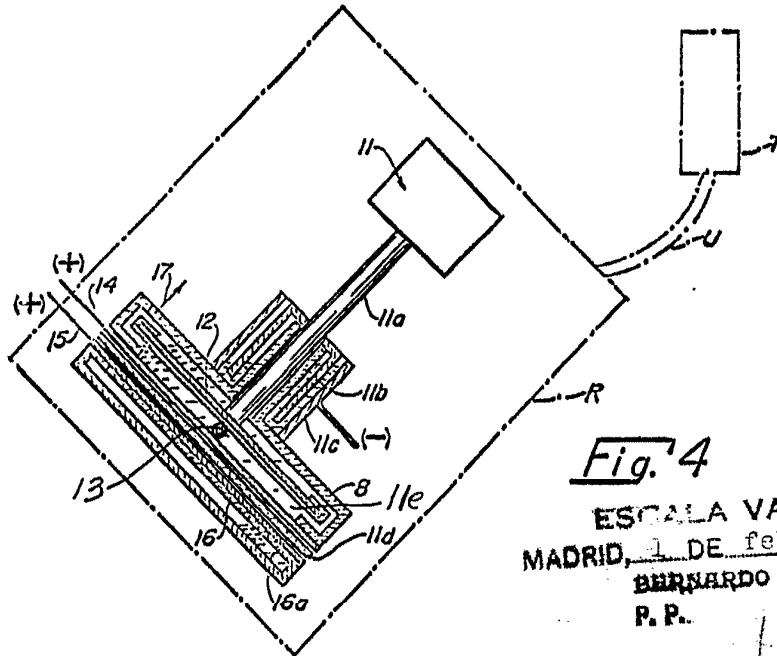


Fig. 4

ESCALA VARIABLE
 MADRID, 1 DE febrero DE 19 62
 BERNARDO UNGRÍA
 P. P.

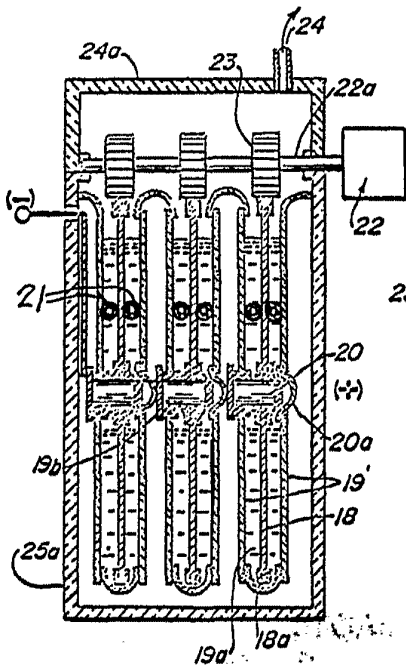


Fig. 5

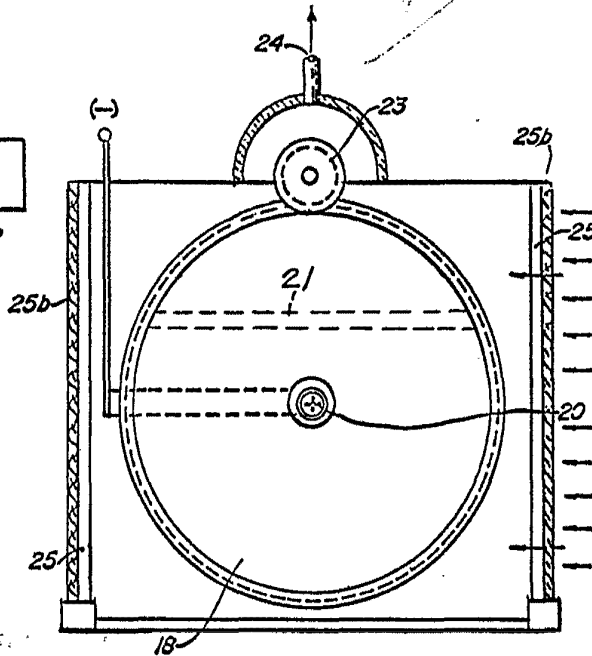


Fig. 6

336339

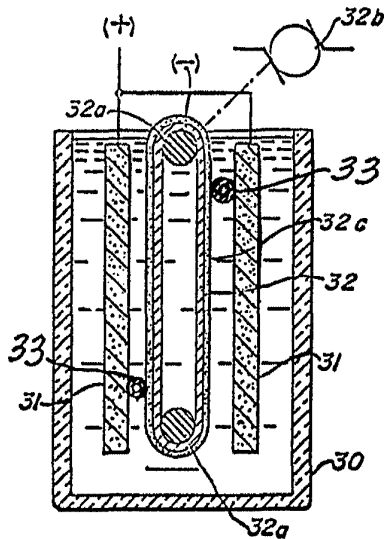


Fig. 7

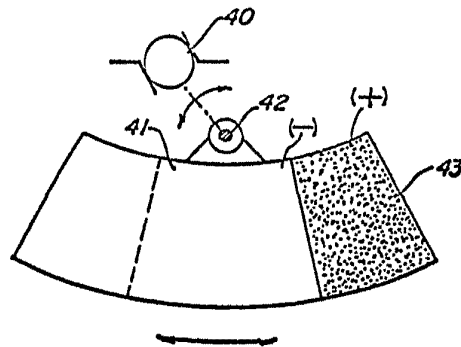


Fig. 8

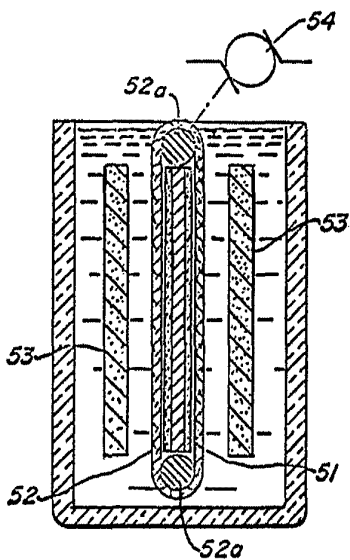


Fig. 9 ESCALA VARIABLE
MADRID, 1 DE febrero DE 1967

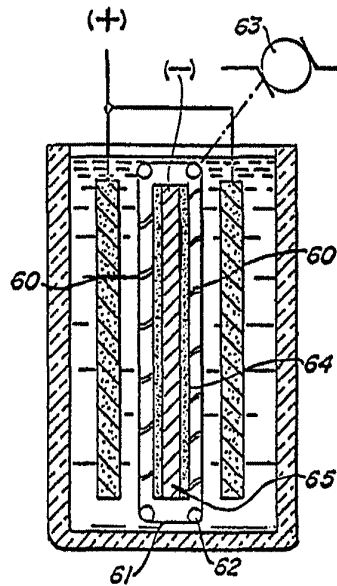


Fig. 10

BERNARDO UYORÍA
P. P.