

376770

No. 376.770

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA
CLASIFICACION P.C.
CLASE <u>H 01</u>
SUBCLASE <u>M</u>

Solicitante: UNIGATE LIMITED

Residencia: 34 Palace Court, BAYSWATER, LONDON, W. 3.  
Inglaterra.

Enunciado: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE  
ESTRUCTURAS DE ELECTRODO DE ALMACENADO DE  
CLORO".

Prioridad: de la solicitud de patente británica  
No. 9548/69 del 21 de Febrero de 1969.

MJ/S

376770

1 El presente invento se refiere a electrodos destina-  
dos a utilizarse en células eléctricas recargables de zinc-haló-  
geno y en baterías compuestas de estas células para electrólisis  
de salmuera, tratamiento de aguas negras y aguas de mar y uti-  
5 lizaciones sintéticas parecidas.

Aunque en la presente memoria descriptiva se haga men-  
ción a varios objetos, tan solo se hace para un mejor entendi-  
miento del invento, puesto que lo único que se reivindica son  
las mejoras introducidas en la fabricación de estructuras de elec-  
trodo de almacenado de cloro, protegiéndose mediante una solici-  
10 tud de patente divisional presentada el 18 Enero 1972 las mejo-  
ras introducidas en las células de zinc-halógeno recargables.

Se conocen células de zinc-halógeno primarias que  
utilizan electrodos de carbono, en las que el halógeno está al-  
15 macenado en los electrodos de carbono, o de manera externa a  
los electrodos, en un recipiente separado a partir del cual se  
inyecta en los electrodos de carbono, pero en cualquier caso no  
ha sido posible construir una batería práctica que pueda recar-  
garse, puesto que la recogida y la readsorción del halógeno du-  
20 rante la carga han sido impedidas por los tipos de electrodos  
disponibles hasta la fecha. Además, estas baterías primarias dis-  
ponibles hasta la fecha, han presentado los inconvenientes, bien  
de una velocidad elevada de auto-descarga o bien de otras limi-  
taciones eléctricas o mecánicas que han reducido mucho su uti-  
25 lización.

El principal objeto del presente invento consiste en  
preparar una estructura de electrodo y un electrodo que incorpo-  
ra una estructura de electrodo destinada, entre otras cosas, a  
utilizarse en una célula o batería de zinc-halógeno que pueda car-  
30 garse y descargarse de manera repetida y en la que dichos incon-

1 venientes son reducidos a un mínimo o sustancialmente eliminados.

De acuerdo con el presente invento, se provee una estructura de electrodo que incluye un sustrato de metal anodizable elegido entre los metales del grupo IV (A) y del grupo V (A) de la Tabla Periódica de Mendeleiev que tienen asociados permanentemente con ellos, por lo menos una capa coherente de carbón sustancialmente poroso.

El metal anodizable es preferentemente titanio, tantalito, circonio o las aleaciones de dos cualesquiera o de todos estos metales entre los cuales se prefiere el titanio. La capa tiene preferentemente la forma de una malla abierta por ejemplo de una hoja de metal expandido, una hoja de metal provista de orificios, o una hoja porosa de metal con un tamaño de poro de, por ejemplo, 0,075 a 0,650 milímetro de diámetro (3,25 milésimas de pulgada). Cuando se usa el titanio, ha de ser preferentemente del tipo de pureza comercial, con una dureza metálica de, por ejemplo, I.M.I. CP 130.

En variante, el titanio puede llevar aplicado en él un revestimiento semi-conductor, por ejemplo una capa de nitruro obtenida al calentar el titanio en nitrógeno, haciendo pasar una corriente eléctrica a través del metal o sumergiendo el metal en un baño de cianuro fundido, o bien el nitruro puede aplicarse por sinterización, en caliente bajo presión, de un polvo de nitruro de titanio. En los recubrimientos similares de óxidos mezclados, se pueden aplicar el nitruro y el boruro al metal y se ha comprobado que este procedimiento da una buena conductividad eléctrica así como una buena resistencia al ataque del cloro. Aleando o añadiendo el titanio con un elemento que da una valencia de óxido más elevada tal como el tantalito, se pueden formar estructuras incompletas que son semi-conductoras y

376770

1 pueden funcionar como electrodos en condiciones de oxidación.  
Estas aleaciones se regeneran por sí solas en caso de sufrir  
desperfectos. Una aleación de titanio adecuada contiene de 0 a  
5% de tántalo. Los electrodos formados de compuestos de titanio  
5 puramente conductores tales como el nitruro pueden utilizarse,  
formándolos de cualquier manera por ejemplo por sinterización.

La capa de carbono puede estar asociada de manera per  
manente al metal anodizable por cualquier medio adecuado. Por  
ejemplo, el carbono en forma de partículas o de granos, unido por  
10 agitación en tambor con un polvo de resina sintética puede adhe-  
rirse, por ejemplo aplicándolo bajo presión en caliente sobre el  
metal. En otro modo de realización preferido, el polvo de carbono  
puede adherirse al metal anodizado por presión en frío.

Los materiales de resinas adecuados incluyen el polie-  
15 tileno, el cloruro de polivinilo, el politetrafluoroetileno, el  
policloropreno, el polipropileno, el nylon o la goma nitrilo.

Si se utiliza el policloropreno, el diámetro preferi-  
do de las partículas está incluido entre 50 mp y 190 mp.

En variante, el polvo de carbono puede unirse con una  
20 resina tal como el polietileno, disuelta en un solvente tal como  
el tetracloruro de carbono, utilizando un agente de relleno iner-  
te tal como las partículas sólidas de haluro de zinc, por ejem-  
plo el cloruro para una célula zinc-cloro que puede lixiviar a  
continuación para proveer la porosidad de la capa de carbono.

25 Preferentemente, la resina sintética constituye de  
5 a 25 % en peso de la mezcla unida.

Con arreglo a otro aspecto del invento, un método pa-  
ra realizar una estructura de electrodo consiste en unir una  
capa porosa de una mezcla de carbono y de una resina sinté-  
tica a un sustrato de metal bajo presión. El sustrato  
30

376770

1 de metal puede grabarse antes de la aplicación de la mezcla.

El invento incluye igualmente una estructura de electrodo hecha por este método.

5 Con relación a otro aspecto del invento, un electrodo de almacenamiento de halógeno destinado a utilizarse en una célula o batería eléctrica recargable de zinc-halógeno, incluye por lo menos dos estructuras de electrodos separadas, según el invento, preferentemente en forma de placa o parecida, unidas conjuntamente a lo largo de uno, dos o tres bor  
10 des, y una capa de material de resina sintética inerte al halógeno sujeta alrededor de los bordes de manera que sea estanca a los gases, dejando libre la capa superficial de carbono y dejando abierta una extremidad del electrodo para permitir el acceso del gas al espacio cerrado entre las estructuras de electrodos, proveyéndose una conexión eléctrica al  
15 sub-estrato metálico.

El recubrimiento de resina es preferentemente de polietileno, prefiriéndose el polietileno de elevada densidad, para un recubrimiento rígido, o de polipropileno, politetra  
20 fluoroetileno o nylon. La tapa deja el recubrimiento de carbono libre en la cara exterior del electrodo y dentro del interior hueco del electrodo entre las estructuras del electrodo. La extremidad abierta de las estructuras de electrodos unidas comunica con un canal abierto que se extiende a través del electrodo para dirigir el gas en el espacio o en los  
25 espacios entre las estructuras de electrodos. El sub-estrato metálico tiene preferentemente una porción que sobresale a través del recinto de resina para su conexión, por ejemplo mediante soldadura, a una placa, por ejemplo de titanio,  
30 que forma parte de una construcción de célula o de batería

376770

1 según se describirá más adelante.

El invento está igualmente relacionado con un electrodo destinado a utilizarse en una célula o batería electrolítica que incluye un sustrato de metal anodizable del grupo IV (A) o del grupo V (A) de la Tabla Periódica, hecho de un metal en forma de malla abierta, provisto de orificios, expansionado o en forma porosa, revestido con zinc o una aleación de zinc, mercurio-indio y/o galio.

Preferentemente, el metal anodizable es titanio, pero puede ser tántalo, circonio o aleaciones de dos o más o de todos estos metales. Preferentemente, se utilizan elementos separadores de material inerte en la célula para separar el electrodo de los electrodos adyacentes cuando están ensamblados en una célula o batería. Los elementos separadores pueden ser de cualquier material adecuado, tal como un plástico de resina sintética, por ejemplo polietileno o politetrafluoroetileno.

Este electrodo de zinc puede hacerse de cualquier manera adecuada, por ejemplo formando un sustrato de metal poroso anodizable del grupo IV (A) o del grupo V (A) de la Tabla Periódica, y recubriendo el sustrato con zinc, o con zinc que contiene un polvo que se saca ulteriormente o una aleación de zinc para formar particularmente en estos últimos casos una capa que contiene zinc poroso. El volumen de los vacíos de esta estructura de zinc poroso representa, preferentemente, el 50% aproximadamente del volumen total de la estructura. El polvo de zinc puede aplicarse al sustrato metálico mezclado con cloruro de amonio y sinterizado bajo una presión incluida entre 0,351 y 3,51 kg/cm<sup>2</sup> (5 y 50 libras/pulgada<sup>2</sup>), ajustándose la cantidad de cloruro de amonio

376770

1 nio para obtener la porosidad deseada en el electrodo. En  
variante, el polvo de zinc puede mezclarse con un polvo de  
resina sintética, por ejemplo una resina elegida entre el  
5 grupo que contiene el polietileno, el cloruro de polivinilo,  
lo, el politetrafluoroetileno, el polipropileno, el nylon  
o la goma nitrilo, y la mezcla se aplica al sustrato metá-  
lico y se trata por ejemplo sometándolo a calor para que  
se adhiera en él.

10 Sin embargo, el zinc puede aplicarse al sustrato  
metálico por electrorecubrimiento, o pulverizándolo con  
zinc fundido o sumergiendo el sustrato en zinc fundido  
cubierto con una capa de cloruro de zinc fundido.

15 El metal anodizable puede tener la forma de placas o  
de hojas, o de metal expansionado, de hojas o placas pro-  
vistas de aberturas, o el metal puede ser poroso, por ejem-  
plo en forma sinterizada. La porosidad del electrodo es pre-  
ferentemente del orden del 50% en volumen.

20 De acuerdo con otro aspecto del invento, éste inclu-  
ye una célula recargable de zinc-halógeno, o una batería he-  
cha de estas células, estando el halógeno constituido por  
cloro, yodo o bromo o cualquier combinación de dos o de la  
totalidad de dichos halógenos. En el caso de utilizarse bro-  
mo y/o yodo, la célula ha de funcionar a una temperatura tal  
que asegure que el bromo y/o el yodo sean gaseosos a estas  
25 presiones parciales.

El cloro, el bromo o el yodo pueden utilizarse en so-  
lución, por ejemplo en tetracloruro de carbono. El bromo y  
el yodo pueden utilizarse igualmente como una mezcla en so-  
lución por ejemplo en  $C. Cl_4$ .

30 Preferentemente la célula o cada célula incluye una

376770

1           caja, un electrodo poroso de almacenamiento de halógeno y  
un electrodo de soporte de zinc montados en la caja y se-  
parados por una solución líquida de halógeno de zinc, como  
electrólito, un orificio de entrada de gas halógeno en la  
5           caja, un circuito de circulación de gas en la caja a partir  
de la entrada del gas hasta los intersticios del electrodo  
de almacenamiento de halógeno, un dispositivo de cierre de  
la caja encima del nivel del electrólito para recibir el  
exceso de gas halógeno, y unos conductores eléctricos posi-  
10           tivo y negativo que conducen desde los electrodos termina-  
les hasta unos bornes accesibles en el exterior de la caja.  
La célula o cada célula puede tener un electrodo de almace-  
namiento de halógeno formado por un cierto número de estruc-  
turas de electrodos tal y como se ha mencionado más arriba.  
15           El electrodo o cada electrodo de zinc está igualmente forma-  
do preferentemente como se ha descrito anteriormente.

La célula o la batería puede incluir la caja, las pa-  
redes extremas de titanio en la caja, las paredes de titanio  
que separan los compartimientos de electrodo en la caja,  
20           un cierto número de electrodos carbono-metal de almacenamien-  
to de cloro (según se ha definido aquí) montados entre dos  
paredes consecutivas de titanio separadas con electrodos  
que llevan zinc (tal y como se define aquí), y un orificio  
de entrada de gas halógeno preferentemente hacia la parte  
25           superior de la caja y que comunica con las porciones abier-  
tas inferiores de los electrodos carbono-metal que forman  
un canal común para el gas en la célula, estando los elec-  
trodos carbono-metal y los electrodos que llevan el zinc co-  
nectados eléctricamente respectivamente a los polos positi-  
30           vo y negativo de la célula ó de la batería. Preferentemente,

376770

1 la entrada de gas puede abrirse en el interior hueco de uno  
o de varios electrodos metal-carbono, es decir en los elec-  
trodos terminales. El electrolito de la caja cubre los lados  
5 exteriores de los electrodos carbono-metal y los electrodos  
de zinc y el canal de gas estaabierto hacia abajo en dirección  
al electrólito el cual, debido a la presión de gas halógeno  
no puede llenar el canal ni subir en el interior hueco de  
los electrodos carbono-metal.

10 Un espacio de gas, para la dilatación del gas halóge-  
no está dispuesto encima de los electrodos y del electrolito  
en la caja, cuyo espacio acomoda los cambios de nivel del  
electrolito y recoge el gas halógeno desplazado fuera de  
los electrodos huecos cuando se carga la célula o la bate-  
ría.

15 El electrolito es preferentemente cloruro de zinc y  
el gas halógeno es preferentemente cloro; preferentemente,  
el electrolito tiene un valor de pH incluido entre 2,5 y 4  
y una densidad específica de 1,1 a 1,25.

20 El electrolito puede purificarse disolviéndolo en agua  
desionizada que contiene polvo de zinc a fin de precipitar  
las impurezas, o puede ser purificado por tratamiento pre-  
vio por electrodos a una tensión controlada.

25 Preferentemente, para ayudar a la reducción de la for-  
mación de dendritas, el electrolito contiene pequeñas can-  
tidades de mercurio, de indio o de galio.

En otro modo de realización preferido, el electrolito  
contiene polielectrodos en cantidades inferiores al 0,5%  
en peso del electrólito.

30 En variante, el electrólito puede contener tiourea  
en cantidades de aproximadamente 1% en volumen del electró

376770

1 lito.

Se puede añadir ventajosamente cloruro de potasio hasta saturación al electrólito.

5 La batería o la célula están en un circuito de gas halógeno que incluye un cilindro de gas halógeno, una válvula reguladora de presión, una lámpara de rayos ultravioletas para la eliminación del circuito de los gases indeseables tales como el hidrógeno, y un licuador de gas halógeno, estando el licuador conectado al cilindro y estando la lámpara situada en el circuito entre la válvula y el licuador.  
10 Un circuito de retorno de agua puede montarse entre el licuador y la célula para hacer volver el agua, que normalmente contiene otros elementos constitutivos, al electrólito de la célula o de la batería.

15 El licuador de gas puede ser de cualquier construcción adecuada que puede incluir un compresor. Una forma de licuador incluye un recipiente cerrado lleno de aceite, tal como aceite de amortiguador de cañón, en el que está sumergido un fuelle en forma de concertina u otra envoltura flexible de materia adecuada tal como el cloruro de polivinilo, el polietileno o el nylon, estando provista esta envoltura de un orificio de entrada de gas halógeno y de un orificio de salida de halógeno líquido con válvulas unidireccionales adecuadas, por ejemplo válvulas de bola o de chapaleta, existiendo unos medios que pueden ser accionados desde el exterior del recipiente, para comprimir la envoltura por medio de un fluido hidráulico y para dejar que se expanda por medio de un muelle para ejercer una presión de evacuación positiva sobre el gas contenido en la batería. Por ejemplo,  
25 el aceite puede bombearse en el recipiente para comprimir la  
30

376770

1        envoltura y a continuación puede ser aspirado, o se le puede  
dejar salir hacia el exterior bajo el efecto de la presión  
del gas que se expande en la envoltura comprimida.

5        En la célula o en la batería de célula del invento,  
el gas halógeno actúa como un electrodo, siendo el zinc el  
otro electrodo. La construcción de carbono-metal del elec-  
trodo provee el almacenamiento del gas halógeno en su inte-  
rior hueco y en sus poros: es importante que el gas halógeno  
pueda entrar en contacto con la mayor superficie posible de  
10        carbono y que el halógeno pueda difundirse a través del car-  
bono en el electrólito, y que los iones puedan desplazarse  
en ambos sentidos durante la carga y la descarga de la célu-  
la ó de la batería.

15        Para que el invento pueda entenderse más fácilmente  
se describirá ahora un modo de realización del mismo a títu-  
lo de ejemplo con referencia a los dibujos adjuntos en los  
cuales:

20        La figura 1 es una sección transversal diagramática  
a través de un electrodo carbono-metal destinado a utilizar-  
se en la célula o en la batería de las figuras 5 a 8 A y he-  
cho de dos estructuras de electrodo interconectadas.

La figura 2 es una sección transversal del electrodo  
a lo largo de la línea II-II de la figura 1, mirando en la di-  
rección de las flechas.

25        La figura 3 es una vista del electrodo mirando desde  
la izquierda de la figura 1.

La figura 4 es una sección transversal diagramática  
de un electrodo de zinc, destinado a ser utilizado en la cé-  
lula o en la batería.

30        La figura 5 es una vista en planta diagramática de

376770

1 una batería recargable de halógeno-zinc.

La figura 6 es una sección transversal parcialmente horizontal a través de la batería de la figura 1 a lo largo de la línea II-II de las figuras 7, 8, 8A mirando en la dirección de las flechas.

5 La figura 7 es una sección transversal a través de una parte de la batería a lo largo de la línea VII-VII de la figura 5.

10 La figura 8 es una sección transversal a través de una parte de la batería a lo largo de la línea VIII-VIII de la figura 7 mirando en la dirección de las flechas, y que muestra los electrodos de carbono-metal.

15 La figura 8A es una vista similar a la figura 8 a lo largo de la línea VIII A-VIII A de la figura 7, que muestra los electrodos de zinc, y

La figura 9 es un diagrama lineal de la batería que incluye su circuito de gas halógeno.

20 Haciendo ahora referencia a los dibujos, las referencias utilizadas en ellos designan las mismas partes. La construcción de los dibujos se describe como siendo una batería de zinc-cloro, pero el halógeno puede ser yodo o bromo, con modificación del diseño mecánico.

25 Haciendo referencia a las figuras 1 a 3, cada estructura de electrodo incluye un sustrato de titanio o puede ser sustituida por otro metal anodizable de los grupos IV (A) o V (A) de la Tabla Periódica de Mendeleiev, tal como el tántalo o el circonio o por aleaciones de un número cualquiera o de la totalidad de estos metales. El sustrato es una malla abierta tal como una hoja de metal expansionado o una malla de alambre de estos metales y tiene una porción 2 que se

30

376770

1        extiende hacia el exterior de la estructura del electrodo,  
formando una conexión eléctrica en una célula. Unida al su-  
beestrato se halla una masa de carbono 3, de naturaleza poro-  
sa, tal que, durante su utilización en la batería según se  
5        describe, los iones de cloro puedan migrar a través de ella  
en el proceso de electrólisis. El carbono puede tener la  
forma de negro de humo o gránulos de carbono preferentemen-  
te unidos conjuntamente para formar una masa de carbono con  
una resina sintética tal como el cloruro de polivinilo, una  
10        goma nitrilo sintética o el policloropreno. La mezcla propia-  
mente dicha de la resina con el carbono puede realizarse por  
unión agitándola y utilizando por ejemplo un tambor calenta-  
do o un granulador. Pequeñas placas de carbono o de grafito  
pueden impregnarse con un latex o solución de resina para  
15        actuar como barrera impermeable entre las células y se unen  
a continuación pequeñas placas de carbono para formar una ho-  
ja de grandes dimensiones, por ejemplo por moldeo, por inyec-  
ción, para obtener un electrodo de carbono flexible. La apli-  
cación de una superficie activa en la superficie de carbono,  
20        por revestimiento, puede realizarse con un polvo de carbono  
activado tal como el negro de acetileno, aglomerado con una  
solución de resina tal como el polietileno diluido en tetra-  
cloruro de carbono o tricloro de etileno. Se pueden aplicar  
en el carbono unos catalizadores tales como el platino por  
25        impregnación y subsiguiente calcinación o por electrodeposi-  
ción. Una vez que el polvo de carbono está unido con el po-  
lietileno disuelto en el tetracloruro de carbono, se puede  
incorporar un agente de relleno tal como el cloruro de zinc,  
que se lexivía a continuación para dar un electrodo más poro-  
30        so. El polvo de carbono puede ser activado por calentamiento

376770

1 a aproximadamente 400° C en un gas inerte tal como el argón  
o el dióxido de carbono o puede estar en el mismo cloro.

5 El tamaño óptimo de las partículas de carbono, para  
un funcionamiento eléctrico satisfactorio de la célula de-  
pende de la superficie máxima, pero las partículas deben ser  
coherentes bien naturalmente como en el negro de acetileno  
por ejemplo, o bien se les puede dar coherencia por la apli-  
cación de la resina. Cuando el polvo de resina utilizado es  
10 policloropreno, el policloropreno tiene preferentemente par-  
tículas de un tamaño incluido entre 50  $\mu$  y 190  $\mu$ . Los com-  
puestos de amonio cuaternario pueden igualmente utilizarse  
como agente superficial para obtener ángulos de contacto óp-  
timo del electrolito con los carbones en una célula. El gel  
de sílice puede añadirse al carbono para mejorar el almace-  
15 nado de cloro y el efecto del carbono y del gel de sílice  
es sinérgico desde el punto de vista del rendimiento y es-  
ta incorporación del gel puede realizarse por impregnación  
del electrodo completo para aminorar la reducción de conduc-  
tividad que en caso contrario es fácil que se produzca en el  
20 electrodo si el sílice se mezcla de antemano con el carbono  
utilizado en la célula.

La mezcla de carbono puede unirse al sustrato de  
metal por presión en caliente o presión en frío; presiones  
incluidas entre 308,96  $\text{Kg/cm}^2$  (2 toneladas por pulgada<sup>2</sup>) y  
25 622,40  $\text{Kg/cm}^2$  (5 toneladas por pulgada<sup>2</sup>) pueden utilizarse  
a temperaturas incluidas entre 15° C y 140° C.

En lugar del titanio, en la estructura del electro-  
do se pueden utilizar aleaciones de titanio o de tantaló o  
de circonio o se pueden utilizar estos mismos metales y una  
30 vez el titanio preparado para la recepción del carbono, debe

376770

1 mantenerse en condiciones adecuadas, por ejemplo bajo agua para evitar la formación de óxido en él.

5 El colector de corriente 2 hace contacto a través del carbono y llega hasta el exterior del electrodo. Otro ejemplo de la aplicación del carbono al titanio consiste en encerrar la malla de titanio en una bolsa llena con granulos de carbono.

10 Más precisamente, el carbono y la resina pueden unirse conjuntamente y mezclarse utilizando negro de acetileno que se humidifica con aproximadamente 10 veces su peso de agua a 50° C a la cual se añade una gota o dos de acetona. 50% de material de latex de resina nitrilo se diluye aproximadamente 10 veces con agua fría y se añade al carbono lentamente mientras se agita; la agitación ha de ser enérgica y completa, pero debe cuidarse de no batir la mezcla y de detener la agitación tan pronto como la resina ha sido absorbida y se haya formado una masa. Los mejores resultados han sido obtenidos con una resina que incluye de 5 a 25% en peso de la mezcla aglomerada. El tamaño correcto de las particulas del latex ha de elegirse de modo que produzca la relación optima entre los valores de conductividad y resistencia para la malla tridimensional de resina en la que el carbono está mantenido. La resina nitrilo se endurece durante la cloración, manteniendo así la estructura de electrodo en su sitio. La estructura de electrodo resultante es preferentemente porosa entre 30 y 50%.

25 Para mejorar la adhesión del carbono al sustrato de metal, este último puede tratarse por grabado con una solución al 4% de bifluoruro de amonio y a continuación ha de 30 mantenerse cubierto con agua o con ácido clorhídrico diluido

376770

1 hasta que se aplique el carbono en el sustrato; en variante, el sustrato de metal puede recubrirse con platino por cualquier método conocido o el sustrato puede ser nitrurado.

5 La estructura de electrodo que consiste en el sustrato 1 y en el carbono 3 está representada en las Figuras 1 a 3 como recubierta con un material de resina sintética 4 tal como el polietileno de densidad elevada, el polipropileno ó el nylon, y este recubrimiento que se hace en forma de hoja  
10 puede aplicarse de cualquier manera conocida y deja libres las superficies del carbono 3.

El electrodo que se representa en las figuras 1 a 3 está formado por dos estructuras de electrodo ya descritas, que se unen conjuntamente en la parte superior por un elemento 5 de plástico o cualquier otro material adecuado y está  
15 encerrado o está constituido como parte del revestimiento. En la parte inferior de las dos estructuras de electrodo y en la parte exterior se hallan unos elementos separadores macho y hembra 6, 7 destinados a un objeto que se describirá  
20 más adelante. Debajo de los elementos separadores, las estructuras de electrodo se extienden para formar un canal 8 destinado a constituir un canal de gas cloro en la célula o batería.

El electrodo de metal que se representa en la figura  
25 4 consiste en una malla metálica 8 similar a la malla que se utiliza en el electrodo de las figuras 1 a 3 y esta malla está cubierta con un revestimiento 9 de zinc, estando dispuestos unos elementos separadores 10 de material plástico inerte adecuado, preferentemente microporoso, por ejemplo cloruro de polivinilo, para asegurar que el electrodo metálico es  
30

376770

1           té separado de las estructuras de electrodos en la célula o en  
la batería ensamblada. Un plástico adecuado para los elementos  
separadores 10 es el polietileno o el politetrafluoroetileno.

5           Para hacer el electrodo de metal de la Figura 4, se pue  
de sinterizar polvo de zinc con cloruro de amonio a 250° C en  
el sustrato de malla de titanio 8, bajo presión pudiendo va  
riar la cantidad de cloruro de amonio para dar la porosidad  
deseada de aproximadamente 50% en volumen. El sustrato de  
10          titanio ayuda a reducir la migración del zinc y los electro-  
dos de superficie extensa dan corriente de cresta más eleva-  
dos. El polvo de zinc puede unirse a la malla por mezcla con  
una resina del tipo utilizado con el carbono en las estructu  
ras de los electrodos de carbono-titanio.

15          Para eliminar la fragilidad debida al hidrógeno, el ti  
tanio puede protegerse por recubrimiento de zinc o por recu-  
brimiento de un metal noble; el zinc puede aplicarse, bien  
por electro-recubrimiento o bien por pulverización o sumer-  
giendo la malla en el zinc fundido cubierto con una capa de  
cloruro de zinc fundido. Si se desea, el zinc puede aplicar-  
20          se en la malla de titanio bajo presión por medio de un cilin  
dro de la manera normal, o puede ser aplicado a presión so-  
bre la malla de cualquier otro modo adecuado.

25          Haciendo referencia a las Figuras 5 a 8A, la célula o  
la batería incluye, en forma de pila dispuesta lateralmente  
en una caja 11, unos electrodos alternos de carbono-metal 12  
según las figuras 1 a 3 y unos electrodos de zinc 13 según  
la Figura 4, estando todos sumergidos en un electrolítico 14,  
estando todos los electrodos 12 conectados eléctricamente a  
un terminal exterior 15 y estando todos los electrodos 13 co  
30          nectados eléctricamente a un terminal exterior 16, tal y co-

376770

1 mo se describirá más adelante.

Más precisamente, dentro de la caja 11 está montada una pluralidad de células, algunas de las cuales se ven en sección transversal en las Figuras 7, 8 y 8A; las células se  
5 extienden a través de la batería y son altas y delgadas como se ve en las Figuras 7, 8 y 8A y están yuxtapuestas la una al lado de la otra para formar una célula completa, estando situadas las células la una al lado de la otra para formar una batería, estando formada la caja por secciones de pared  
10 de célula 17 unidas conjuntamente en contacto de cierre a prueba de los fluidos por las barras 18; las secciones están dispuestas en una base 19 y cubiertas por una parte superior 20, todo ello de manera herméticamente cerrada a los fluidos. Las células están separadas por unas placas 21 de material  
15 inerte que conduce la electricidad, por ejemplo titanio o aleación de titanio, y a lo largo de los lados de la caja de la célula en ángulos rectos con los electrodos se hallan unas placas similares 22 de las cuales se representa una.

Cada célula está hecha de electrodos alternos 12, 13,  
20 que están conectados eléctricamente por su porción 2 a las placas 21, 22. Los electrodos 12 están mantenidos conjuntamente en sus extremidades inferiores por los elementos separadores macho y hembra 6, 7 que pueden acoplarse conjuntamente para unir los electrodos carbono-metal en una estructura es-  
25 tancia encima de la longitud de las células y las partes superiores 5 de los electrodos 12 están mantenidas en contacto por las barras 18. Los electrodos 13 están dispuestos de manera que se extiendan hacia arriba en la célula entre los electrodos 12 respecto a los cuales están mantenidas separadas  
30 por los separadores 10. Las placas 21, 22 están cerradas her

376770

1           méticamente por unos anillos 22a en los alojamientos 22b  
de las secciones 17.

5           Los terminales 15, 16 son preferentemente unas placas  
de aproximadamente  $19,35 \text{ cm}^2$  (3 pulgadas<sup>2</sup>), cubriendo los  
colectores de corriente 15a, 16a una amplia zona en forma  
de U o de X.

10           Dentro de la caja se halla el electrólito 14 que se  
describirá y en el que todos los electrodos están sumergi-  
dos y un orificio de entrada de gas halógeno 23 está situa-  
do en una extremidad o costado de la célula, comunicando  
por un pasillo (no representado) preferentemente a través  
del espacio hueco de uno de los electrodos 12 con un canal  
de gas 24 (formado por las porciones 8 de los electrodos  
12) en la parte inferior de la caja, en el electrólito que  
15           se extiende debajo de los electrodos; el canal 24 está ce-  
rrado en las extremidades de la célula por la tapa de plás-  
tico 4 de los electrodos terminales y comunica con los in-  
teriores huecos de todos los electrodos 12 para el objeto  
que se describirá, extendiéndose el electrólito 14 en el ca-  
20           nal 24 para formar un cierre de gas en éste, pero permitien-  
do al gas burbujear fuera de él en el electrólito, en caso  
de que la presión del gas aumente demasiado en el interior  
de los electrodos 12.

25           El nivel del electrólito está dispuesto de modo que  
esté debajo de la tapa 19 de la caja, dejando un espacio  
25 encima del electrólito para la expansión.

30           La parte superior 20 de la caja tiene una válvula de  
alivio de presión 26 que comunica a través de la tubería  
27 y de los orificios de aireación 28 con el espacio 25 en  
cima del electrólito y debajo de la tapa 20, de modo que,

376770

1           en caso de que la presión del gas dentro de la batería su-  
pere un valor predeterminado, pueda escaparse a través de  
la válvula de alivio y pasar a través de una cámara 29 ca-  
paz de absorber el halógeno, saliendo a la atmósfera. Esto  
5           asegura que no se escapará ningún gas halógeno nocivo o ve-  
nenoso, por ejemplo gas de cloro en la atmósfera; en el ca-  
so de escape de gases a través de la válvula 26, estos ga-  
ses serán sustituidos en la célula a partir del cilindro  
de halógeno 30 que se describirá a continuación.

10           Haciendo referencia a la Figura 9, el circuito de  
cloro de la célula o de la batería tiene el cilindro de clo-  
ro 30 conectado a través de una válvula reguladora de pre-  
sión 31 con los orificios de entrada de gas 28 de la bate-  
ría. Los orificios de salida de gas 23 en la parte superior  
15           de la batería están conectados a una tubería 32 que condu-  
ce de nuevo al cilindro 30 a través de una lámpara de ra-  
yos ultravioletas 33 que se describirá y un licuador de ha-  
lógeno 34. La lámpara de rayos ultravioletas, de manera có-  
nocida, está situada en la proximidad inmediata de la tube-  
ría 32 y sirve para extraer el hidrógeno que pueda apare-  
cer en el gas halógeno y lo transforma en ácido clorhídri-  
co que se devuelve a través de la tubería 35 a la batería,  
20           es decir al electrólito, conjuntamente con el vapor de agua  
condensado y el líquido arrastrado.

25           Mientras que la batería puede funcionar con cualquier  
halógeno, tal y como se explica aquí, el cloro se prefiere  
porque puede controlarse más fácilmente: la descripción de  
la célula o de la batería de los dibujos conviene para la  
utilización de cloro únicamente, siendo necesario hacer  
30           ajustes adecuados, tal y como se menciona aquí, para que

376770

1 pueda aplicarse al bromo y/o al yodo.

5 El electrólito de la batería es cloruro de zinc en forma acuosa y se puede añadir alguna cantidad de mercurio, de indio o de galio al electrólito para ayudar a reducir la formación de dendritas. Si la cantidad de mercurio es superior al 2% en peso del zinc y si la temperatura del electrólito durante la carga de la batería según se describirá más adelante es superior a 43° C, existirá siempre una cierta cantidad de fase líquida y ésta reducirá la formación de dendritas. Sin embargo, la temperatura puede reducirse añadiendo pequeñas cantidades de estaño, de indio o de galio.

10 Estas adiciones aumentan igualmente los sobre-potenciales debidos al hidrógeno.

15 Los poli-electrólitos tales como el polivinilo-alcohol pueden utilizarse para reducir la formación de las dendritas, y se utilizan estos poli-electrólitos en pequeñas cantidades inferiores a 0,5% en peso del electrólito. La tiourea en cantidad de aproximadamente 1% en volumen del electrólito, ayuda igualmente a suprimir las dendritas.

20 La pureza del electrólito es importante para la reducción de las dendritas y el electrólito puede purificarse disolviendo cloruro de zinc en agua desionizada con polvo de zinc agitado en ella y dejado durante algunas horas para precipitar las impurezas. La presencia de una cierta cantidad de óxido de zinc ayuda a eliminar el hierro que, según se ha visto, aumenta la formación de las dendritas. El electrólito puede igualmente purificarse por medio de una pre-electrodización a tensión controlada de 2,10 voltios hasta que la corriente caiga a un valor constante. Es

376770

1           te reduce la autodescarga de la célula, aumentando el sobre-  
potencial de hidrógeno y produciendo una menor oxidación  
del zinc durante los períodos de espera y permite igualmen-  
te que se tolere un pH más elevado.

5           Se ha comprobado que se obtiene un rendimiento eleva-  
do claramente óptimo del electrólito con un pH de 2,5 a 4,0  
y una densidad específica de 1,1 a 1,25, y la utilización  
de la densidad más baja reduce igualmente la formación de  
10          espuma durante la carga y la posibilidad de formación de  
dendritas. En estas circunstancias, cuando las dendritas  
se producen, tienen una forma diferente y resisten a su cor-  
te fuera de la célula durante largos períodos.

15          El cloruro de potasio puede añadirse hasta saturación  
en el electrólito para mejorar la conductividad y el rendi-  
miento de corriente, y al mismo tiempo el depósito de zinc  
se hace más musgoso, lo que puede ser mejorado añadiendo  
una sal de un ácido débil tal como un acetato para estabi-  
lizar el pH cerca del zinc.

20          La adición de un depolarizante que produce ácido tal  
como HClO es provechosa para detener la formación de las  
dendritas y se obtiene disolviendo cloro; cuando este depo-  
larizante se utiliza, puede ser conveniente incluir un pe-  
queño dispositivo como una bomba en la batería para hacer  
circular el electrólito en las células. Una velocidad de  
25          15,2 a 60,9 cm por segundo (1/2 a 2 pies por segundo) es  
una condición de circulación adecuada y puede realizarse  
utilizando una bomba o la formación de burbujas de cloro o  
de modo que la solución se auto-bombee. El cloro tiende a  
disolver las dendritas, las cuales, cuando van creciendo,  
30          se aproximan a la superficie del carbono de los electrodos

376770

1            12 demasiado cerca. El cloro puede introducirse en la célu  
la disuelto en el electrólito que se hace pasar a continua  
ción sobre electrodos de carbono sólido distintos a los  
electrodos huecos utilizados, haciéndose pasar el electró-  
5            lito deficiente en cloro sobre los electrodos de zinc an-  
tes de su resaturación con cloro.

Haciendo referencia a la Figura 9, el cloro se man-  
tiene en forma líquida bajo presión elevada en el cilin-  
dro 30 y para cargar la batería ya llena de electrólito,  
10           se abre la válvula 31 para que el cloro pueda penetrar por  
el orificio de entrada 28 dispuesto en la tapa de la caja  
de la batería; a continuación el cloro desciende a través  
del electrodo terminal 12 hasta el canal de gas 24 de don-  
de fluye hasta el exterior de todos los electrodos 12 y  
15           desplaza cualquier electrólito contenido en el espacio si-  
tuado entre las dos estructuras de electrodo de los elec-  
trodos carbono-metal 12. Cualquier exceso de cloro en este  
punto que pueda ocurrir, sale de la batería por el orificio  
de salida 23 y fluye a través de la tubería 32 más allá de  
20           la lámpara 33 de rayos ultravioletas que funciona de mane-  
ra normal para eliminar el hidrógeno y otras impurezas del  
cloro. El cloro pasa a continuación al licuador 34 y desde  
este punto a través de la tubería 36 al cilindro 30 con pre-  
sión, estando la válvula 31 cerrada, lo que permite al clo-  
25           ro penetrar en el cilindro en contra de la presión que exis-  
te en él. La eliminación del hidrógeno se efectúa transfor-  
mándolo en ácido clorhídrico, lo que ha sido ya descrito, y  
este ácido vuelve por la tubería 35 a la batería en un pun-  
30           to de entrada adecuado en el centro de la tapa donde se di-  
luye en el electrólito.

376770

1           La carga inicial de la batería puede realizarse en  
variante, bien eléctricamente o bien soplando gas cloro a  
través del circuito de gas de las células. Cuando la bate-  
ría está descargada, se carga de nuevo haciendo pasar la  
5           corriente eléctrica de la red de distribución debidamente  
transformada y rectificadora, a través de la batería por  
una conexión a los bornes 15, 16.

          En el caso de que las dendritas crezcan hasta el pun-  
to que cortocircuiten la célula o la batería, ésta puede  
10           ser rejuvenecida secando el electrolito y llenándola con  
ácido clorhídrico para disolver el zinc y lavándola a con-  
tinuación recargándola después con el electrolito de cloru-  
ro de zinc. Esta es una necesidad que se presenta pocas ve-  
ces.

15           Mientras que los electrodos de carbono-titanio han  
sido descritos en la forma representada en las Figuras 1 a  
3, se entiende que pueden tener cualquier forma parecida a  
una placa circular u ovalada. De la misma manera, los elec-  
trodos de zinc-titanio pueden ser circulares u ovalados.

20           Una batería que responde a la descripción anterior  
es adecuada por ejemplo, para utilizarse en vehículos ac-  
cionados eléctricamente. La batería tiene igualmente otros  
usos tales como la electrólisis de la salmuera, el trata-  
miento de las aguas negras y otros usos sintéticos.

25           En resumen la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer en las siguientes reivindicaciones.

376770

1

REIVINDICACIONES

5

1. Mejoras introducidas en la fabricación de estructuras de electrodo de almacenado de cloro, caracterizadas porque dichas estructuras incluyen un sustrato de metal anodizable elegido entre los metales del grupo IV (A) y del grupo V (A) de la Tabla Periódica de Mendeleiev que tiene asociada con él, de manera permanente, por lo menos una capa coherente de carbono sustancialmente poroso.

10

2. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el metal anodizable es titanio, tántalo, circonio o aleaciones de dos o de la totalidad de estos metales.

15

3. Mejoras según la reivindicación 1 ó la reivindicación 2, caracterizadas porque el sustrato tiene la forma de una malla abierta por ejemplo de una hoja de metal expandido, provista de orificios o de una hoja de metal porosa, que tiene por ejemplo un tamaño de poros de 0,075 a 0,650 mm (3 - 25 milésimas de pulgada) de diámetro.

20

4. Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque el metal anodizable es un sustrato de titanio de pureza comercial.

25

5. Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque el metal anodizable es un sustrato de titanio que lleva aplicado en él un revestimiento de material semi-conductor.

30

6. Mejoras según la reivindicación 5, caracterizadas porque el material de revestimiento es una capa de nitruro, una capa de óxidos mezclados o una capa de bromuro.

7. Mejoras según la reivindicación 5 ó la reivindicación 6, caracterizadas porque el sustrato de titanio

376770

1 está aleado o porque se le ha añadido un elemento que facilita un óxido de valencia más elevada, por ejemplo el tántalo.

5 8. Mejoras según la reivindicación 7, caracterizadas porque la aleación de titanio contiene de 0 a 5% de tántalo.

10 9. Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizadas porque el carbono poroso tiene la forma de partículas o de gránulos, aglomerados con un polvo de resina sintética.

10. Mejoras según la reivindicación 9, caracterizadas porque el polvo de resina es polietileno, cloruro de polivinilo, politetrafluoroetileno, polipropileno, nylon o goma nitrilo.

15 11. Mejoras según la reivindicación 9, caracterizadas porque el polvo de resina es policloropreno.

12. Mejoras según la reivindicación 11, caracterizadas porque el policloropreno tiene partículas de 50-19  $\mu$ .

20 13. Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizadas porque el carbono poroso es negro de acetileno.

25 14. Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, caracterizadas porque la resina sintética constituye de 5% a 25% en peso de la mezcla aglomerada.

15. Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizadas porque el sustrato de metal está grabado.

30 16. Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15, caracterizadas porque la mezcla de carbono

376770

1 y de resina sintética está aglomerada al sustrato de metal bajo presión.

5 17. Mejoras introducidas en la fabricación de estructuras de electrodo de almacenamiento de halógeno, caracterizadas porque dicho electrodo incluye por lo menos dos estructuras de electrodos separadas, que están formadas cada una como un sustrato de metal anodizable o de aleación del grupo IV (A) y del grupo V (A) de la Tabla Periódica de Mendeleiev que lleva asociada permanentemente con él por lo menos una capa coherente de carbono sustancialmente poroso, estando unidos conjuntamente a lo largo de un borde o de dos bordes opuestos, y un recubrimiento de material de resina sintética inerte al halógeno sujeto de manera estanca a los gases alrededor de los bordes dejando libre la superficie de la capa de carbono y dejando abierta una extremidad del electrodo para permitir la entrada del gas en el espacio cerrado entre las estructuras de electrodos, previéndose una conexión eléctrica con el sustrato metálico.

15 18. Mejoras según la reivindicación 17, caracterizadas porque el recubrimiento de resina es de polietileno, preferentemente de polietileno de alta densidad, de polipropileno, de politetrafluoroetileno o de nylon.

20 19. Mejoras según la reivindicación 17, o la reivindicación 18, caracterizadas porque una porción del sustrato metálico sobresale a través del recubrimiento para formar una conexión eléctrica con el sustrato.

25 20. Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, caracterizadas porque la extremidad abierta de las estructuras de electrodos unidas, comunica con un canal abierto que se extiende a través del electrodo para

30

376770

1           dirigir el gas hacia el espacio o los espacios entre las  
estructuras de electrodos.

5           21. Mejoras introducidas en la fabricación de es-  
tructuras de electrodos destinadas a utilizarse en una cé-  
lula electrolítica, caracterizadas porque dicho electrodo  
10           incluye un sustrato de metal anodizable del grupo IV (A)  
o del grupo V (A) de la Tabla Periódica de Mendeleiev hecho  
de una malla abierta, por ejemplo de metal provisto de ori-  
ficios, de metal expansionado o de metal poroso, recubierto  
con zinc o con una aleación o una sal que contiene zinc.

10           22. Mejoras según la reivindicación 1, caracteri-  
zadas porque el metal anodizable es titanio.

15           23. Mejoras según la reivindicación 21 o la rei-  
vindicación 22, caracterizadas porque se proveen unos ele-  
mentos separadores de material inerte para separar el elec-  
trodo de los electrodos adyacentes cuando están ensamblados  
en una célula o batería eléctrica.

20           24. Mejoras según una cualquiera de las reivin-  
dicaciones 21 a 23, caracterizadas porque los elementos sepa-  
radores son de plástico de resina sintética, elegido por  
ejemplo, entre el grupo que contiene el polietileno y el  
politetrafluoretileno.

25           25. Se reivindica por último, como objeto sobre  
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE ESTRUCTURAS DE  
ELECTRODO DE ALMACENADO DE CLORO".

376770

1

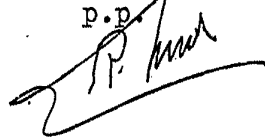
Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintinueve páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

5

Madrid, 20 Febrero 1970

BERNARDO UNGRIA

P.D.



10

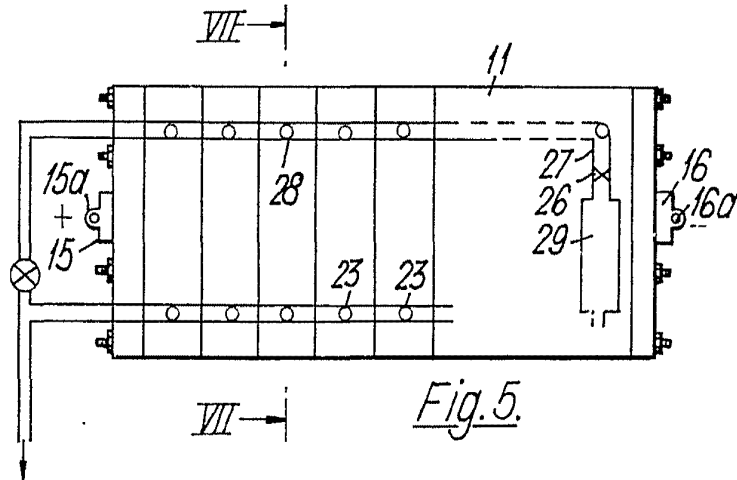
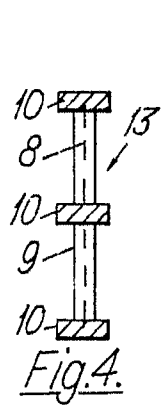
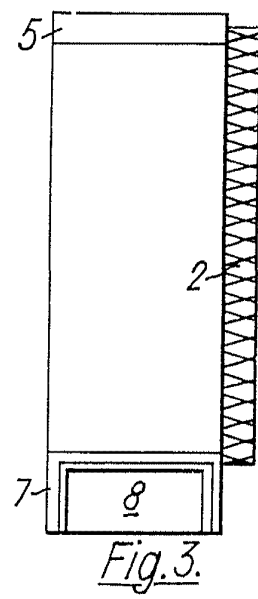
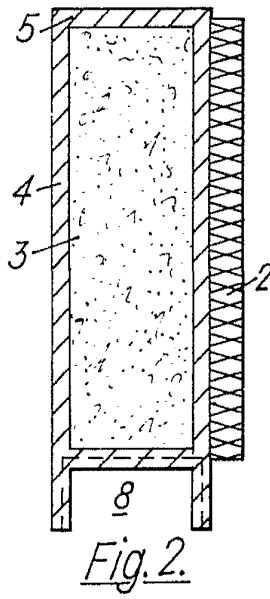
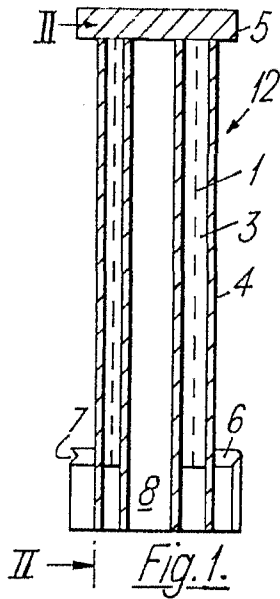
15

20

25

30

376770



ESCALA VARIABLE  
 MADRID, 20 DE Febrero DE 1970  
 BERNARDO UNGRÍA  
 P. E.

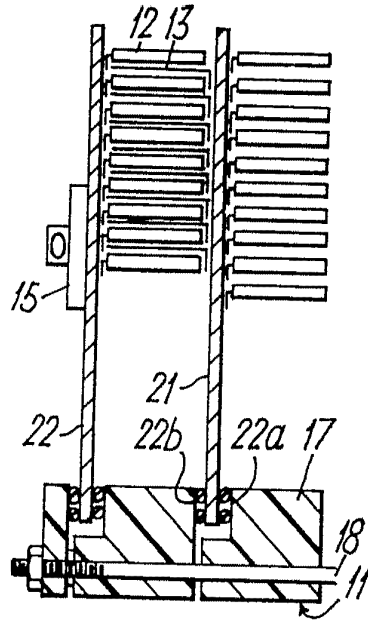


Fig. 6.

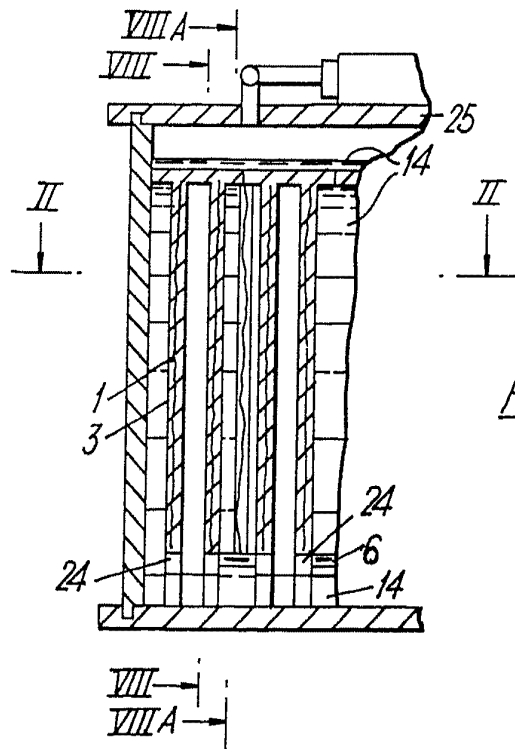
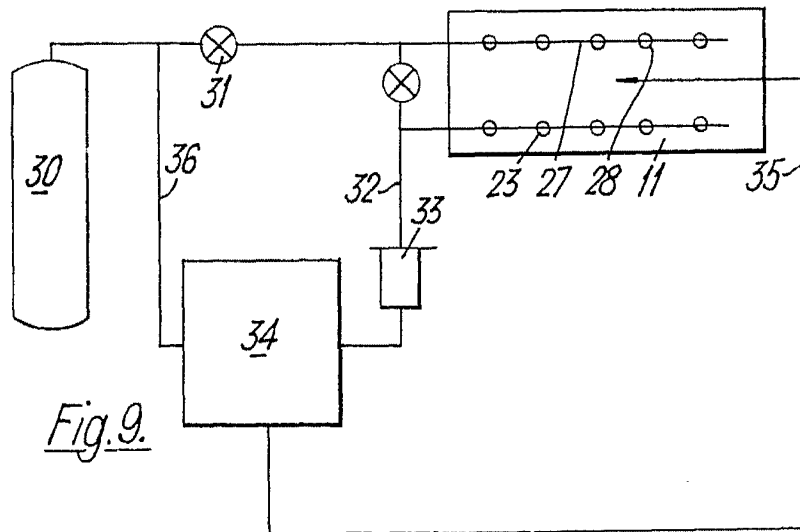
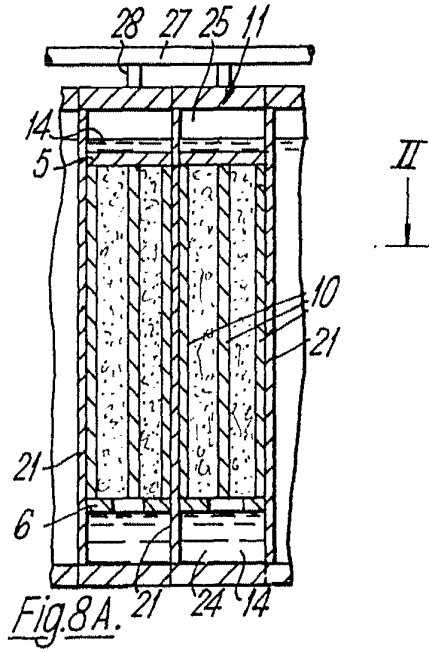
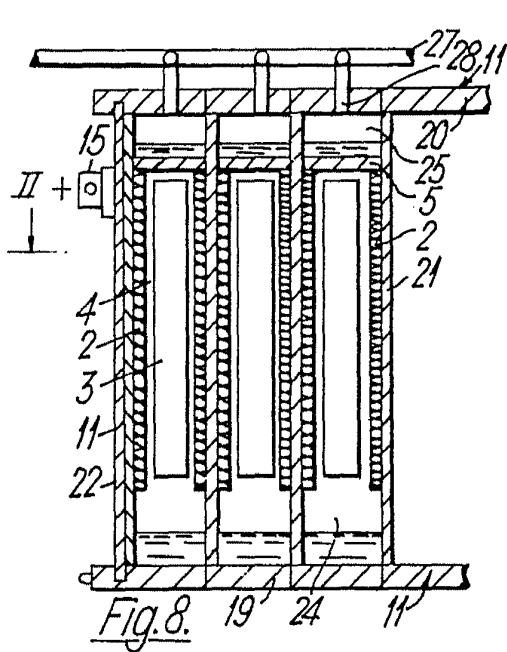


Fig. 7.

ESCALA VARIABLE  
MADRID, 20 DE Febrero DE 19 70  
BERNARDO UNGRÍA  
P. P.

376770



ESCALA VARIABLE  
MADRID, 20 DE Febrero DE 1970  
BERNARDO UNGRÍA  
P. P.