

405481

PATENTE DE INVENCION

C104/ES/4.

405481

3 AGO. 1972

Int. Cl.:	B01K



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO Y GENERADOR ELECTROQUIMICO PARA LA PRODUCCION DE CORRIENTE ELECTRICA POR OXIDACION ELECTROQUIMICA DE UN METAL ACTIVO ANODICO.

=====
Solicitante BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE, entidad norteamericana, residente en 7, route de Drize, 1227 Carouge, Ginebra, Suiza.
 =====

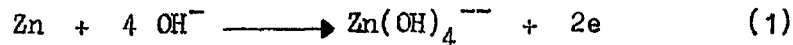
5. Como se sabe, el cinc se ha utilizado desde hace muchos años como materia activa anódica en los generadores electroquímicos con electrolito alcalino. Además de su bajo precio, el cinc presenta un gran interés debido a que su oxidación electroquímica permite suministrar cantidades relativamente elevadas de energía eléctrica. Ahora bien, el producto de esta oxidación es soluble en el electro

405481

- 2 -



lito alcalino y forma el ión cincato. Así, la reacción de oxidación electroquímica del cinc en un electrolito alcalino es la siguiente:



5. La velocidad de formación de los iones cincatos Zn(OH)_4^{--} en la superficie del cinc, durante la descarga, es sin embargo generalmente mucho más elevada que la velocidad con la cual estos iones pueden distribuirse en el electrolito. Resulta el fenómeno bien conocido de la pasivación por una capa de óxido precipitada en la superficie del cinc.
- 10.

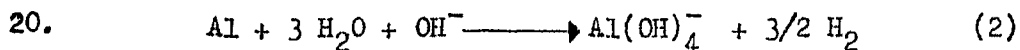
- En un generador electroquímico conocido, se utiliza una masa activa anódica en forma de partículas de cinc en suspensión en el electrolito, lo que permite reemplazarla, poniéndose en contacto esta suspensión con un colector anódico para provocar la descarga. El recambio repetido de la suspensión anódica, que se efectúa entre los periodos de descarga sucesivas, no permite sin embargo, en sí, obviar la pasivación del cinc durante la descarga.
- 15.

20. Con el fin de obviar la pasivación del cinc, se ha propuesto un procedimiento de producción de corriente según el cual se recicla continuamente, durante la descarga, una suspensión anódica compuesta de partículas de cinc, en suspensión en un electrolito alcalino, estando destinado este reciclaje a poner en contacto continuamente las partículas con un colector anódico, alejar a continuación la sus-
- 25.



- pendión continuamente del colector, según un recorrido que permite la disolución y la precipitación, en el electrolito, de los productos de esta oxidación, y llevar la suspensión en contacto con el colector anódico para una nueva oxidación de estas partículas. Este procedimiento permite por tanto obtener una utilización muy eficaz del cinc merced al reciclado mencionado anteriormente, el cual permite obviar la pasivación del cinc y, como consecuencia, proporcionar corrientes de descarga elevadas durante largas duraciones y obtener un consumo casi completo del cinc.

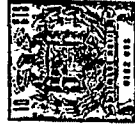
- El empleo de otros metales tales como el aluminio y el magnesio, en lugar del cinc, sería de un gran interés para la producción electroquímica de corriente debido a su capacidad masica varias veces más elevada que la del cinc. Sin embargo, el obstáculo mayor con el que tropieza la utilización del aluminio es la corrosión muy rápida que sufre cuando se le utiliza como masa activa anódica en un electrolito alcalino. Así, en este caso, se produce la reacción de corrosión siguiente:



Esta reacción espontánea hace inutilizable al aluminio como materia activa anódica para efectuar la descarga de corriente. Además, va acompañada de un desprendimiento intenso y fuerte indeseable de hidrógeno.

405481

- 4 -



Por otra parte, el empleo del magnesio como masa activa anódica, en medio alcalino, es difícil a causa de la pasivación rápida del metal.

5. Teniendo en cuenta estos graves inconvenientes de los metales fuertemente electronegativos, tales como el aluminio, su empleo como materia activa anódica en los generadores electroquímicos con electrolito alcalino, no ha sido posible hasta ahora. Es por esto por lo que el cinc, que no presenta estos inconvenientes, se utiliza corrientemente como masa activa anódica, y esto a pesar del gran interés que presentan los metales más electronegativos tales como el aluminio y el magnesio.

10. La presente invención tiene por objeto permitir la producción electroquímica de corriente por medio de un metal fuertemente electronegativo tal como el aluminio o el magnesio, al mismo tiempo que obvia los inconvenientes anteriormente citados de los metales fuertemente electronegativos.

15. La invención tiene por objeto un procedimiento de producción de corriente eléctrica por oxidación electroquímica de un metal activo anódico, principalmente el cinc, en un elemento galvánico que comprenda un electrolito alcalino y un cátodo sólido con oxígeno o con óxido metálico, según el cual se utiliza el metal activo anódico en forma de partículas puestas en suspensión en el electrolito y en con-

405481 - 5 -



- tacto con un colector de corriente anódica, y se obtiene el producto de la oxidación en solución en el electrolito. Este procedimiento se caracteriza porque se pone el electrolito en contacto con un segundo metal más electronegativo que el citado metal activo con el fin de hacer precipitar este último a partir del producto de oxidación, porque se dispersa, en el electrolito, el metal activo así precipitado, porque se le lleva de nuevo en contacto con el colector anódico con el fin de producir la corriente eléctrica, y porque se repiten estas operaciones de oxidación electroquímica del metal activo, de precipitación, de dispersión y puesta en contacto, con el fin de producir una corriente eléctrica por una recuperación y reutilización repetida del citado metal activo, por medio del segundo metal, mientras que este último pasa en solución en el electrolito.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- La invención tiene igualmente por objeto un generador electroquímico para la puesta en práctica del procedimiento, que comprende al menos una célula galvánica con electrolito alcalino, que comprende un cátodo y un compartimento anódico provisto de un colector de corriente anódica y que contiene una suspensión anódica formada por partículas del metal activo anódico en suspensión en el electrolito, estando en comunicación este compartimento con el cátodo por intermedio de un tabique permeable al electrolito e impermeable a las partículas del metal activo, ca-

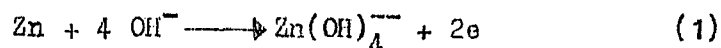
405481

- 6 -

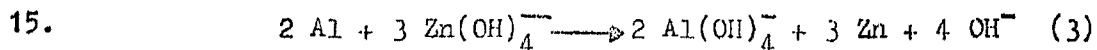


racterizado porque comprende medios que permiten la puesta en contacto íntima de la suspensión anódica con el citado segundo metal más electronegativo que el metal activo anódico.

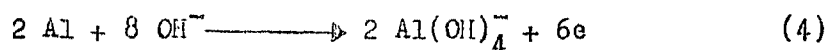
5. Durante la puesta en práctica de la invención, el primer metal activo anódico destinado a la oxidación electroquímica puede ser el cinc, mientras que el segundo metal que sirve para el desplazamiento del cinc puede ser el aluminio. Se obtiene, en este caso, la descarga de corriente según la reacción (1) mencionada a continuación, a saber:
- 10.



Al mismo tiempo, se produce la reacción de desplazamiento siguiente:



El balance de estas dos reacciones (1) y (3) da entonces:

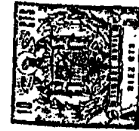


20. Así, como se pone de manifiesto por este balance, es el aluminio el que se consume irreversiblemente durante la producción de corriente, mientras que el cinc es recuperado de forma repetida, por el desplazamiento según la reacción (3), lo que permite su reutilización repetida según la reacción (1).

25. Dicho con otras palabras, es finalmente el alumi-

405481

- 7 -



minio el que proporciona esencialmente la energía electroquímica necesaria para la producción de la corriente eléctrica, y esto por intermedio del cinc cuyo papel es el de producir la corriente por su oxidación electroquímica.

5. El dibujo adjunto representa, esquemáticamente y a título de ejemplo, una forma de ejecución de un generador electroquímico de corriente eléctrica, para la realización del procedimiento según la invención. En caso dado, se utiliza polvo de cinc, en suspensión en un electrolito alcalino, como materia activa anódica.

10. La figura única del dibujo muestra una vista esquemática de este generador.

15. El generador comprende una célula galvánica 1 provista de un electrodo de aire 2, unida a una borna positiva 3, de un colector de corriente anódica 4, conectado a una borna negativa 5, y un separador poroso 6 dispuesto entre el electrodo 2 y el colector 4.

20. El electrodo de aire 2 que forma el cátodo del generador está constituido por una placa plana porosa. Su cara posterior, opuesta a la situada enfrente del separador 6 y del colector 4, está alimentada con aire por intermedio de un tubo de conducción 7, a partir de una fuente de aire no representada tal como una soplante, el nitrógeno y el exceso de aire pueden escaparse por un tubo de salida 8. Este cátodo 2 puede ser un electrodo de aire de tipo convencional, formado por ejemplo por una placa porosa.
- 25.

405481

- 8 -



fritada de níquel recubierta por una capa de materia catalítica a base de carbón activo y de plata. La cara posterior de este cátodo, alimentada en aire, está provista de una capa hidrófoba porosa, de poli-tetrafluor-etileno por ejemplo, que permite el paso del aire.

5.

La masa activa anódica está compuesta de partículas Z de cinc en suspensión en un electrolito líquido alcalino, tal como KOH, 6N.

10.

En caso dado, el tamaño medio de las partículas de cinc es del orden de 20 a 30 μ , pero conviene hacer observar que este tamaño no es en ningún modo crítico en sí mismo.

15.

El colector anódico 4 está constituido por un tabique agujereado fabricado de un material buen conductor de la electricidad e inerte químicamente frente al electrolito. En caso dado, consiste en una rejilla de níquel de mallas finas, de 0,5 mm por ejemplo.

20.

El separador 6, dispuesto en caso dado en contacto con el colector anódico 4, puede ser de cualquier tipo convencional, tal como una hoja de fieltro de fibras sintéticas, de nylon por ejemplo. Se elige con el fin de permitir el paso del electrolito y de impedir el paso de las partículas de cinc allí suspendidas.

25.

El colector anódico 4 y el separador 6 delimitan así un lado de un compartimento 9, que se designará por el

405481



- 9 -

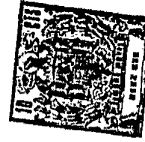
nombre "compartimento anódico" a continuación, este compartimento está destinado a la circulación de la suspensión anódica entre una entrada inferior 10 y una salida superior 11.

5. El compartimento 9 forma una parte de un circuito que sirve para la circulación de la suspensión anódica; este circuito comprende, además del compartimento 9, un conducto superior 12, derivado sobre la salida 11 y que conduce a la entrada de una bomba 13, y un conducto inferior 14 derivado sobre la salida de esta bomba y que desemboca en el compartimento 9 a la entrada 10 de este último.

10. El circuito descrito anteriormente sirve para reciclar continuamente la suspensión anódica, de manera que las partículas de cinc en suspensión choquen contra el colector 4 y sufran allí una oxidación electroquímica, que da lugar a una corriente eléctrica, acompañada de la formación de iones cincatos según la reacción (1) descrita más arriba. La suspensión anódica que contiene los iones cincatos producidos durante la descarga se aleja a continuación continuamente del compartimento anódico 9 y se recicla por la bomba 13 según el recorrido formado por los conductos 12 y 14. Los iones cincatos que abandonan así por difusión la superficie de las partículas de cinc y que se distribuyen en el electrolito, durante este reciclo. Este reciclo de la suspensión permite por tanto llevar continuamente las partículas en suspensión en contacto con el colector 4 para
- 15.
- 20.
- 25.

405481

- 10 -



sufrir de nuevo una oxidación electroquímica. Merced a este reciclado, es posible, por otra parte, obviar una pasivación del cinc impidiendo la formación de una capa de óxido en la superficie de las partículas.

5. El generador representado sobre el dibujo comprende, por otra parte, medios de alimentación del generador en polvo de aluminio. Estos medios comprenden, en caso dado, un tornillo de alimentación 15 que arrastrado por un motor eléctrico 16 a velocidad variable está destinado a transportar
10. un caudal determinado de polvo de aluminio procedente de una tolva 17 y a verter este polvo en una tolva 18 derivada sobre el conducto superior 12 del circuito de circulación anteriormente mencionado. Estos medios de alimentación permiten así suspender una cantidad valorada de polvo de aluminio en la suspensión anódica que circula en el conducto 12.
15. El motor 16 está alimentado por el generador por intermedio de medios de servicio no representados en el dibujo, de manera que su velocidad de rotación y, como consecuencia, la del tornillo 15, esté en función de la intensidad de la corriente suministrada por el generador.
- 20.

Este motor 16 puede ser un motor eléctrico a corriente continua y velocidad variable, de tipo apropiado cualquiera.

25. La circulación rápida de la suspensión anódica que contiene las partículas de cinc y de aluminio, así como

405481

- 11 -



los iones cincatos, permite el desplazamiento del cinc por el aluminio, los iones cincatos se reemplazan entonces por los iones aluminatos según la reacción (3) ya mencionada.

5. El cinc así desplazado y suspendido es por tanto devuelto por el electrolito al compartimento 9 donde puede sufrir una nueva oxidación, durante su contacto con el colector 4, con el fin de producir corriente.

EJEMPLO

10. En una célula galvánica tal como la descrita, que presenta una sección de 33 cm^3 en el plano del colector 4, se introduce una suspensión anódica compuesto de 100 gramos de KOH, 6 N y 15 gramos de polvo de cinc con una granulometría entre 20 y 30μ .

15. Tras haber puesto en marcha la bomba 13 y alimentado el electrodo 2 con aire, se obtiene una descarga de 5 amperios y 1 voltio, durante una hora y media.

20. A continuación, se añade, en varias etapas, 12 gramos de polvo de aluminio a la suspensión anódica, durante una descarga de 5 h. a 5 amperios y 1 voltio aproximadamente.

Se obtienen así 32,5 Ah durante una duración total de descarga de 6 h. 30 mn, a 5 A. y 1 voltio.

25. 7,5 Ah son por tanto debidos al cinc, lo que corresponde a una capacidad másica efectiva de aproximadamente 500 Ah/kg Zn, y 25 Ah son debidos al aluminio, lo que corres

405481

- 12 -



ponde a una capacidad másica de 2080 Ah/kg Al.

La energía específica media de la suspensión anódica es por tanto de 255 Wh/kg.

5. Conviene hacer notar que el empleo del cinc solo no permite obtener dicha descarga con una energía específica media de 225 Wh/kg. En efecto si se utilizase solamente cinc para obtener una descarga análoga que diera lugar a 32,5 Ah bajo 1 voltio, serían necesarios 65 g de cinc y 400 g de KOH, 6N, teniendo en cuenta la solubilidad de los iones cincatos en este electrolito. Esto correspondería a una energía específica de aproximadamente 70 Wh/kg de suspensión anódica. Así, merced a la adición de aluminio a la suspensión anódica, se realiza un aumento importante de la energía específica de 70 a 255 Wh/kg, es decir en una relación de aproximadamente 3,6.
- 10.
15. Conviene hacer notar que el generador descrito así como las cifras anteriores se han dado a título indicativo. En efecto, es evidente que el generador representado anteriormente puede, por ejemplo, comprender un número cualquiera de células i derivadas sobre colectores y sobre un circuito de circulación común, con el fin de formar una batería que tenga una capacidad y un voltaje deseados para una aplicación dada.
- 20.
25. Conviene subrayar, además, que se pueden utilizar medios de separación, químicos u otros, que sirvan para eli-



- minar los iones aluminatos de la suspensión anódica con el fin de obviar la saturación del electrolito con estos iones. Dicha eliminación permite realizar ventajas importantes y principalmente un aumento notable de la energía específica.
- 5.
- Como se pone de manifiesto por lo que precede, la presente invención permite realizar ventajas considerables merced principalmente al empleo de un metal fuertemente electronegativo con capacidad másica elevada, tal como el
10. aluminio, en combinación con un metal menos electronegativo, tal como el cinc, que presente una capacidad másica más pequeña.
- Conviene hacer notar, además que el generador para la realización de la invención puede tener diferentes
15. formas diferentes de la descrita. Igualmente, la manera de efectuar la citada reacción de desplazamiento y los medios utilizados a este efecto pueden ser diferentes a los descritos anteriormente.
- También, por ejemplo, no es indispensable que el
20. aluminio se utilice en forma de polvo. En efecto, el desplazamiento del cinc puede efectuarse por puesta en contacto, continua o intermitente, de la suspensión anódica con aluminio sólido, en forma de placas o bandas por ejemplo, mientras que el cinc precipitado en la superficie del
25. aluminio puede retirarse y suspenderse bajo el efecto de la



405481

agitación de la suspensión y, en caso dado, por medios de raspado apropiados.

Aunque el sistema anódico Zn-Al descrito presenta las ventajas considerables precisadas más arriba, pueden igualmente preverse otros sistemas. Así, por ejemplo, el magnesio puede reemplazar al aluminio.

5.

Igualmente, el KOH se ha dado a título de ejemplo y debe indicarse que puede utilizarse cualquier otro electro-lito alcalino líquido apropiado, tal como NaOH, por ejemplo.

10.

N O T A
=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Suiza con el nº 11.361/71 de 3 de agosto de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO Y GENERADOR ELECTROQUIMICO PARA LA PRODUCCION DE CORRIENTE ELECTRICA POR OXIDACION ELECTROQUIMICA DE UN METAL ACTIVO ANODICO; caracterizándose por lo siguiente:

15.

20.

25.

1.- Procedimiento para la producción de corriente



- eléctrica por oxidación electroquímica de un metal activo anódico, principalmente cinc, en un elemento galvánico que comprende un electrolito alcalino y un cátodo sólido con oxígeno o con óxido metálico, según el cual se utiliza el
5. metal activo anódico en forma de partículas suspendidas en el electrolito y en contacto con un colector de corriente anódica, y que se obtiene el producto de la oxidación en el electrolito, caracterizado porque se pone el electrolito en contacto con un segundo metal más electronegativo que el citado metal activo con el fin de hacer precipitar este último a partir del producto de oxidación porque se dispersa, en el electrolito, el metal activo así precipitado, porque se le lleva de nuevo en contacto con el colector anódico con el fin de producir la corriente eléctrica, y porque se repiten
10. estas operaciones de oxidación electroquímica del metal activo, de precipitación, de dispersión y de puesta en contacto, con el fin de producir una corriente eléctrica por una recuperación y reutilización repetida del citado metal activo, por medio del citado segundo metal, mientras que este último
15. pasa en solución en el electrolito.
- 20.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal activo anódico es el cinc.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el segundo metal es el aluminio.

25. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el electrolito alcalino es una solución

Re

405481

- 16 -



acuosa de potasa cáustica.

5. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se recicla la suspensión anódica según un circuito que comprende, por una parte, un compartimento anódico que contiene el citado colector anódico y, por otra parte, un recorrido que permite la disolución, en el electro-
lito, del citado compuesto que resulta de la oxidación electroquímica del cinc.

10. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el citado segundo metal es el aluminio pulverulento y porque se le dispersa en la solución anódica con el fin de efectuar la precipitación del cinc.

15. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se añade progresivamente aluminio pulverulento a la suspensión anódica que circula sobre el citado recorrido durante la producción de corriente.

20. 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se eliminan los iones aluminatos disueltos en la suspensión anódica, con el fin de permitir la adición del aluminio pulverulento al mismo tiempo que se impide la saturación del electrolito.

25. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se efectúa la eliminación de los iones aluminatos de la suspensión anódica, entre dos periodos de descarga sucesivos.

10.- Generador electroquímico para la realización



- del procedimiento según la reivindicación 1, que comprende al menos una célula galvánica con electrolito alcalino, que comprende un cátodo y un compartimento anódico provisto de un colector de corriente anódica y que contiene una suspensión anódica formada por partículas del metal activo anódico en suspensión en el electrolito, estando en comunicación este compartimento con el cátodo por intermedio de un tabique permeable al electrolito e impermeable a las partículas de metal activo, caracterizado porque comprende medios que permiten la puesta en contacto íntima de la suspensión anódica con el citado segundo metal más electronegativo que el metal activo anódico.
- 5.
- 10.
- 11.- Generador según la reivindicación 10, caracterizado porque comprende un sistema de circulación provisto de una bomba y que permite hacer reciclar la suspensión anódica, durante la descarga de corriente, sucesivamente a través del compartimento anódico y a través de un recorrido que permite la disolución, en el electrolito, del citado compuesto que resulta de la oxidación electroquímica del metal activo anódico.
- 15.
- 20.
- 12.- Generador según una de las reivindicaciones 10 y 11, caracterizado porque comprende medios de alimentación agenciados de manera de introducir el citado segundo metal, en forma de polvo, en la suspensión anódica reciclada por el sistema de circulación y un motor eléctrico, alimentado por el generador, agenciado con el fin de arrastrar estos
- 25.

Boz

405481-3



- 18 -

medios de alimentación.

5. 13.- Generador según las reivindicaciones 10 y 11, caracterizado porque el metal activo anódico es el cinc pulverulento, porque el segundo metal es el aluminio pulverulento y porque los citados medios de alimentación están dispuestos de tal manera que permitan introducir el aluminio en la suspensión anódica a medida que se produce la descarga de corriente.

10. 14.- Procedimiento y generador electroquímico para la producción de corriente eléctrica por oxidación electroquímica de un metal activo anódico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo adjunto.

15. Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 3 AGO. 1972

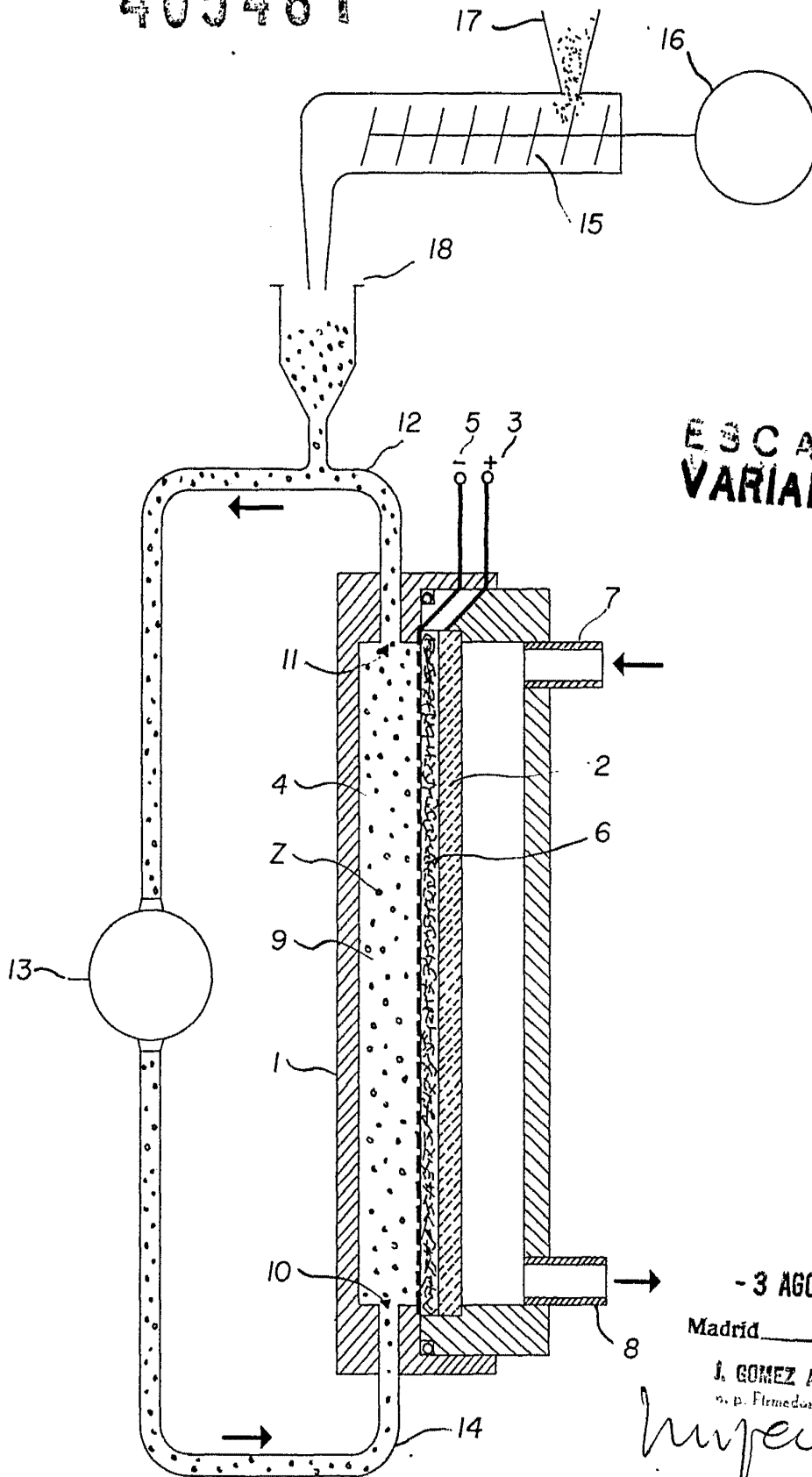
BATTELLE MEMORIAL INSTITUTE.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
Ingeniero de Minas y Metalurgia

pey



405481



ESCALA
VARIABLE

- 3 AGO. 1972

Madrid

J. GOMEZ ACEBO y MOJER
c. p. Firmados L. Geste

Impulsos