

29 AGO. 1975

439 371

Int. Cl.:	
	H01M 12/06
	P.-60.8A7

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

A nombre de AB S.T. POWERCELL

entidad sueca

establecida en Industrigatan 37, S-252 29 HEISINGBORG,  
Suecia

por: "UN PROCEDIMIENTO GALVANICO EN EL FUNCIONAMIENTO DE  
UNA PILA GALVANICA PRIMARIA".

23-8-75

- 1 -

La invención se refiere a un procedimiento galvánico y a un ánodo para llevar a cabo el procedimiento. Más particularmente, la invención se refiere a una mejora de la operación de una pila galvánica primaria por la eliminación de interfases inhibitoras de la operación o pasivadoras en los electrodos. La invención proporciona también un ánodo especial para llevar a efecto el procedimiento.

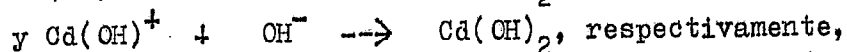
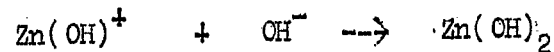
Con frecuencia están asociados problemas con los elementos o pilas galvánicas que contienen un electrodo de metal, dado que los productos de reacción que se forman como consecuencia del procedimiento en el electrodo tienden a precipitarse o a permanecer sobre el electrodo, por ejemplo en forma de óxidos del metal o hidróxidos del mismo, con lo cual el electrodo se pasiva y la efectividad de la pila disminuye.

El problema es muy acusado en las pilas metal/aire o metal/oxígeno en las que el ánodo es de hierro y el electrolito es una solución alcalina, tal como una solución de NaOH ó KOH, debido a que los iones de hierro formados en el ánodo se precipitan o permanecen sobre el ánodo en la forma de un recubrimiento que reduce notablemente o anula por completo el funcionamiento continuado del ánodo.

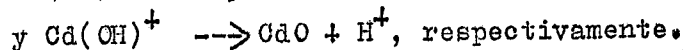
Una cuestión de gran interés, por consiguiente, es evitar de algún modo la formación del recubrimiento antes mencionado sobre el electrodo para asegurar de esta

manera un funcionamiento uniforme y efectivo del electrodo.

5 Con relación al mecanismo de la formación del recubrimiento pasivador sobre el electrodo, es sabido, en algunos casos sencillos, tal como con ánodos de zinc y cadmio en electrolito alcalino, que el metal, durante la reacción en el electrodo, se disuelve antes de la precipitación del recubrimiento inhibidor de la reacción. Formas intermedias que aparecen en el ánodo y que son de los tipos  $Zn(OH)^+$  y  $Cd(OH)^+$ , respectivamente, pueden continuar la reacción con  $OH^-$  de acuerdo con



15 y la inhibición de la reacción se produce sólo cuando el producto de solubilidad del hidróxido del metal respectivo se ha sobrepasado. Las formas intermedias pueden producir también un óxido pasivante de acuerdo con



20 Cuando se sobrepasa moderadamente la solubilidad, esto es, a una sobresaturación baja, la velocidad de precipitación aumenta a medida que aumenta la sobresaturación. A una sobresaturación elevada, la velocidad de formación de núcleos es alta en comparación con la velocidad de crecimiento de los núcleos, y se inhibe la pre

25

5 cipitación. Esto es muy habitual con los hidróxidos que tienen un producto de solubilidad bajo. Cualquier método que a baja sobresaturación conduzca a una disminución de la concentración de tales formas complejas de hidróxidos intermedios implica, por consiguiente, un menor riesgo de precipitación sobre la superficie del electrodo. En cambio, a una sobresaturación alta, una disminución de la concentración hace que la velocidad de precipitación aumente. En el caso de zinc o cadmio, la formación de un precipitado inhibitor de la reacción en el ánodo se ve retrasada por una agitación intensa, y con un suministro continuo de electrolito fluyente de nuevo aporte se evita por completo toda inhibición.

15 Para la mayoría de los restantes metales, con inclusión del hierro, este procedimiento sencillo no es suficiente para una eliminación de las inhibiciones de la reacción que son debidas a la formación de tales recubrimientos. Además de ello, la pasivación se presenta usualmente ya antes de ponerse en servicio la pila galvánica. 20 La diferencia puede ser debida a que los productos de solubilidad respectivos son mucho menores, o al hecho de que los mecanismos de la reacción en la disolución y pasivación del metal en cuestión son diferentes de los correspondientes al zinc y al cadmio. De hecho, los recubrimientos pasivadores en los electrodos de hierro o de 25

5 otros metales que produzcan recubrimientos pasivadores del tipo correspondiente a los del hierro, no pueden eliminarse, por el contrario, de la misma manera sencilla que se ha descrito antes para el zinc y el cadmio, y, que se sepa hasta ahora, no se ha encontrado ninguna solución sencilla y eficaz para este problema con anterioridad a la publicación de la presente invención.

10 Además del problema de los recubrimientos pasivadores que se ha expuesto arriba, un problema adicional está asociado con las pilas metal/aire o metal/oxígeno, que es el del suministro de aire u oxígeno al cátodo. En los electrodos convencionales de este tipo, el aire se suministra, usualmente a presión, al cátodo, donde el oxígeno se reduce en presencia de un catalizador con formación de iones hidróxido en el electrolito. La efectividad de la reducción del oxígeno en el cátodo, esto es, de la reacción catódica, está limitada a densidad de corriente alta por la velocidad a que es capaz de difundirse el oxígeno en la superficie activa del cátodo, esto es, por el transporte del oxígeno. El transporte del oxígeno y la reacción catódica se ven inhibidos por estar presente el oxígeno en la fase gaseosa, mientras que el electrolito es líquido y el electrodo sólido. Para mejorar la reacción en el electrodo del cátodo, es deseable hacer más efectivo el transporte del oxígeno por un

15  
20  
25

caudal de oxígeno aumentado, por ejemplo mediante un incremento en la velocidad de suministro de oxígeno o mediante una concentración mayor del oxígeno suministrado.

5 Un problema especial adicional inherente a los electrodos de oxígeno para pilas metal/aire es su construcción complicada y crítica, que es debida, en un grado esencial, al hecho de que la reducción del oxígeno en la reacción catódica es una reacción de tres fases (oxígeno gaseoso, electrolito líquido y electrodo sólido), y de  
10 que la interfase trifásica tiene que mantenerse en todo momento. A este fin, los cátodos de oxígeno convencionales se hacen porosos, teniendo los poros dimensiones seleccionadas con precisión y además, las superficies de los electrodos se hacen hidrófobas al menos en el lado gaseoso  
15 y/o se dispone una contrapresión en el lado gaseoso. Es innecesario decir que tales cátodos de oxígeno son difíciles y costosos en su fabricación y que se lograría una simplificación y una mejora considerable si el oxígeno pudiera suministrarse en forma concentrada disuelto en  
20 un líquido, en cuyo caso no sería necesario mantener una interfase trifásica y además se eliminarían otros problemas, tales como el nitrógeno presente en el aire y que tiende a envenenar el material del catalizador en los cátodos de oxígeno convencionales.

25 Se verá claramente, por la exposición que antecede,

que existen problemas esenciales asociados tanto con los recubrimientos pasivadores de los electrodos del tipo del hierro, como con el suministro de oxígeno a los electrodos de oxígeno. Los dos problemas provienen de las interfases pasivadoras o inhibidoras en los electrodos.

El objeto de la presente invención, por consiguiente, es eliminar tales interfases pasivadoras o inhibidoras, lo cual en resumen, se realiza por formación de complejos, con ayuda de agentes acomplejantes, de la sustancia que da lugar a las interfases pasivadoras e inhibidoras y disolución de dicha sustancia.

Más específicamente, la invención proporciona un procedimiento galvánico en la operación de una pila galvánica primaria, que comprende un electrolito y dos electrodos constituidos por un ánodo y un cátodo que están interconectados por medio de un circuito exterior para toma de energía eléctrica, existiendo interfases al menos en uno de los electrodos, interfases que inhiben la operación del electrodo. La invención comprende poner en contacto el electrodo cuando se forman las interfases por un recubrimiento de electrodo inhibidor de la operación que incluye un producto de electrodo formado durante la operación, con un primer agente acomplejante que, durante la operación, es capaz de disolver al menos en parte tal recubrimiento de electrodo inhibidor y poner en contacto el elec-

trodo, cuando se producen las interfases por un suministro heterogéneo del material activo que se consume en el electrodo, con un segundo agente acomplejante que, durante la operación, es capaz de disolver reversiblemente el material activo.

Estos y otros rasgos característicos del procedimiento se verán claramente a partir de lo que sigue y de las reivindicaciones del apéndice.

La invención se refiere también a la provisión de un ánodo para llevar a efecto el procedimiento antes indicado. Este ánodo comprende un cuerpo de electrodo poroso conductor de la electricidad con una cara anterior y una cara posterior, teniendo por objeto la cara anterior ponerse en contacto con el electrolito en una cámara de electrolito, en tanto que la cara posterior está provista de un material activo que se consume en el procedimiento que tiene lugar en el ánodo y que está mantenido adherentemente por el cuerpo de electrodo por medio de fuerzas magnéticas. Aparte de las ventajas asociadas con la adhesión magnética del material activo del ánodo al cuerpo del electrodo, constituye una ventaja particular el disponer el material activo del ánodo en la cara posterior del cuerpo del electrodo, dado que esto eliminará el riesgo de cortocircuito, que debe ser tenido en cuenta cuando el material activo se dispone en la cara anterior,

en especial cuando el ánodo y el cátodo están separados sólo una corta distancia.

De acuerdo con realizaciones específicamente preferidas, el material activo del ánodo es hierro y los poros del cuerpo eléctrico son de tales dimensiones que impiden el paso del material activo del ánodo pero permiten el paso del electrolito y los iones acomplejados del material activo del ánodo.

Como se ha indicado antes, en la realización de la invención, se suministra al ánodo un primer agente acomplejante para acomplejar el producto de reacción formado en el procedimiento que tiene lugar en el electrodo, con lo que se evita la formación de un recubrimiento pasivador sobre el ánodo. Análogamente, se suministra en el cátodo un segundo agente acomplejante para el material activo existente en dicho cátodo (el oxígeno), por ejemplo en una pila metal/aire o metal/oxígeno. Más específicamente, la invención lleva consigo, con relación a un cátodo de oxígeno, que el oxígeno se acompleje y ponga en forma soluble por medio de un agente acomplejante adecuado que disuelve selectivamente el oxígeno del aire y que suministre el oxígeno al cátodo en la fase líquida, disuelto en el agente acomplejante o en una composición líquida que contiene el agente acomplejante. En el cátodo, el oxígeno se separa de nuevo del agente

acomplejante y experimenta las reacciones de electrodo ordinarias. Haciendo que el líquido que contiene el oxígeno disuelto fluya alrededor del cátodo o preferiblemente a través del mismo, la "difusión" o transporte del oxígeno a la superficie activa del cátodo se puede incrementar notablemente en comparación con los cátodos de oxígeno convencionales en los que el único transporte de oxígeno tiene lugar por difusión y no existe flujo real alguno de oxígeno. Dicho flujo de líquido en el procedimiento de la invención facilitará también el transporte de iones  $\text{OH}^-$  desde el cátodo.

Además, la invención permite la utilización de una construcción de cátodo más sencilla que la utilizada hasta ahora, dado que ya no existen tres fases diferentes sino únicamente dos fases en el cátodo (fase líquida y fase sólida). La distancia desde la fase (el aire) que contiene el material activo (el oxígeno) a la superficie activa del electrodo será menos crítica.

Por último, la invención proporciona también la ventaja de que las sustancias que constituyen venenos, tales como el nitrógeno, pueden eliminarse, al disolver el agente complejante exclusivamente el oxígeno.

Aún cuando la invención se describirá e ilustrará más adelante en esta memoria, para mayor simplicidad con referencia a materiales activos particularmente preferi-

dos, esto es hierro y oxígeno, se entenderá que la invención no está restringida a estos mismos materiales, sino que son también útiles otros materiales activos adecuados. El agente acomplejante tiene que adaptarse, por su  
5 puesto, al material activo utilizado en cada caso particular y siendo conocidos tales agentes acomplejantes útiles, los expertos en la técnica sabrán cuáles deben utilizar, sin necesidad de una enumeración completa de tales agentes.

10 : Como se ha mencionado en lo que antecede, un material activo preferido es hierro, el cual puede formar totalmente o en parte el ánodo. Debe entenderse que la expresión "material activo" implica aquí que el hierro es el material que se consume en el procedimiento que tiene  
15 lugar en el electrodo. Así, el ánodo puede ser, por ejemplo, un cuerpo de electrodo de otro material conductor, tal como otro metal, el cual está recubierto con el material activo. El cuerpo del electrodo no toma parte en la reacción del electrodo propiamente dicha, sino que sirve únicamente para soportar el material activo, esto es,  
20 el hierro, y para transportar lejos por su conductividad eléctrica los electrones que toman parte en la reacción del electrodo. En el procedimiento real del electrodo, el hierro se transforma en iones hierro que, de acuerdo  
25 con la invención, se acomplejan con un agente acomplejan

te adecuado para el hierro, preferiblemente ácido etilendiamintetraacético (EDTA). Como ejemplos de otros agentes complejantes adecuados puede hacerse mención de cianuro ( $CN^-$ ), tiocianato ( $SCN^-$ ), citrato, nitrilotriacetato, amoníaco, ácido etilendiamintetrapropiónico o ácido dietilentriaminopentaacético.

En una realización particularmente preferida, el ánodo es parte de una pila metal/aire o metal/oxígeno que, aparte del ánodo, comprende una cámara de electrolito que contiene un electrolito y un cátodo o electrodo de oxígeno que es eléctricamente conductor y poroso y que es suministrado con aire u oxígeno en su lado opuesto a la cámara del electrolito. Como ejemplos de agentes complejantes adecuados para el material activo en el cátodo, puede hacerse mención de aromáticos mono- o polinucleares con dos o más átomos donantes de electrones en los anillos o en grupos funcionales unidos a los anillos, tales como hidroxiquinoleinas, fenoles multivalentes, aminofenoles o sus productos de oxidación. Entre los fenoles multivalentes se puede hacer mención especialmente de la hidroquinona, la pirocatequina, el pirogalol o sus productos de oxidación. Son también útiles los no aromáticos que forman complejos reversibles con el oxígeno.

Para un mejor entendimiento, la invención se describirá para propósitos de ilustración, más que de límite

tación, con referencia a tal pila metal/aire. En los dibujos:

la Fig. 1 muestra esquemáticamente la pila metal/  
/aire;

5 la Fig. 2 muestra el voltaje en función de la densidad de corriente; y

la Fig. 3 muestra la densidad de corriente en función de la concentración del electrolito para contenidos diferentes de agente acomplejante.

10 La pila metal/aire que se muestra consiste en un ánodo 1 y un cátodo 2 que están interconectados por una línea eléctrica 3 que tiene una resistencia eléctrica 4 para la toma de la energía eléctrica producida en dicha pila. Los electrodos están separados a fin de formar una  
15 cámara de electrolito 5 entre ellos.

Como consecuencia de suministrar el agente acomplejante solamente al ánodo, el electrodo de oxígeno era un electrodo de oxígeno convencional que estaba formado por una placa porosa de níquel y plata sinterizados. El ánodo  
20 estaba constituido por un cuerpo de electrodo formado por una placa porosa de plata 6 que, en su cara alejada de la cámara del electrolito contenía polvo de hierro 7 que constituía el material activo del electrodo. El polvo de hierro estaba unido al electrodo magnéticamente por  
25 un electroimán (no representado) dispuesto en la cara pos

terior del electrodo de oxígeno. La dimensión de los poros de la placa de plata es en este caso crítica únicamente en la extensión de que los mismos no pueden ser tan grandes que permitan que el polvo de hierro pase libremente a su través. Se hizo uso de una solución de hidróxido de potasio 4 molar como electrolito.

Con el dispositivo que se ha descrito, se hizo en primer lugar un experimento sin empleo alguno de agente acomplejante, esto es, no de acuerdo con la presente invención. La cámara de electrolito 5 se llenó con la solución de electrolito y se suministró continuamente solución de electrolito de nuevo aporte en forma de solución de hidróxido de potasio 4 molar a la cámara de electrolito como alimentación desde la cara del ánodo que estaba orientada del lado contrario de la cámara de electrolito, como se indica por la flecha 8 en la Fig. 1. Al mismo tiempo, la cantidad correspondiente de solución de electrolito se retiraba de la cámara de electrolito. La solución de electrolito de nuevo aporte se hizo pasar en primer lugar a través de la capa de polvo de hierro y luego a través del ánodo poroso, después de lo cual se introdujo en la cámara de electrolito. Al mismo tiempo, al electrodo de oxígeno conectado con el ánodo se suministró aire, como se muestra por la flecha 9, con lo que se formaron iones hidróxido en el electrodo de oxígeno.

Debido al ambiente alcalino, los iones de hierro produjeron hidróxido sobre el ánodo y no se logró un funcionamiento satisfactorio de la pila.

5 A continuación, se llevó a cabo un experimento de acuerdo con la presente invención, procediendo de la misma manera que se ha descrito antes pero con la diferencia de que la solución de electrolito de nuevo aporte suministrada a la cámara del electrolito se mezcló en primer lugar con 50 g de EDTA por litro de solución. La solución  
10 de electrolito se apoderó de los iones de hierro formados en la reacción del electrodo en forma de un complejo con EDTA de tal modo que aquéllos no se precipitaron sobre el ánodo de metal. Los iones de hierro acomplejados pasaron, en lugar de ello, sin impedimento alguno a través  
15 del ánodo poroso y fueron transportados hasta la cámara del electrolito, y sólo en dicha cámara se precipitó el hierro en la forma de hidrato de óxido de hierro. Como este precipitado estaba presente libremente en la solución y no se depositó sobre el ánodo, pudo separarse fácilmente con el electrolito de la cámara de electrolito.  
20 Se comprobó también que el hidrato de óxido de hierro precipitado era ferrimagnético, por cuya razón podía separarse con facilidad magnéticamente de la solución del electrolito. Los resultados obtenidos en la realización  
25 del experimento de acuerdo con la invención se indican

en la Tabla I.

Tabla I

Temperatura (°C):	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	Voltaje de la pila (mV):
70	300	0
70	100	500

Como alternativa, el ánodo antes indicado puede reemplazarse por otros tipos de ánodos, en cuyo caso el cuerpo de electrodo antes indicado, esto es, la placa de plata porosa, es una placa perforada o porosa de otro material que es eléctricamente conductor y magnético, por ejemplo una placa sinterizada de óxido de hierro magnético y óxido de bario provista de una capa conductora de la electricidad. Esto eliminará el electroimán separado antes mencionado, y el polvo de hierro permanecerá unido al cuerpo del electrodo por su propio magnetismo. En la realización descrita arriba, el material activo del ánodo, esto es, el polvo de hierro, está dispuesto sobre la cara del electrodo alejada de la cámara del electrolito. Esto no es necesario, sin embargo, dado que el polvo de hierro puede disponerse también sobre la cara del electrodo vuelta hacia la cámara del electrolito. Además, el dispositivo arriba descrito se compone de una pila simple,

pero para fines prácticos el dispositivo está equipado preferiblemente con electrodos de doble efecto, esto es, que el ánodo representado tiene un cuerpo de electrodo correspondiente también en el otro lado del polvo de hierro, estando orientado dicho cuerpo de electrodo hacia una cámara de electrolito adicional. De una manera correspondiente, el electrodo de oxígeno está equipado con una placa porosa adicional de níquel y plata sinterizados, la cual está orientada hacia una tercera cámara de electrolito. De este modo, puede construirse una batería de pilas de un modo simple. En una tal batería, se suministra aire a los electrodos de oxígeno en el espacio comprendido entre las placas sinterizadas porosas de níquel y plata, mientras que la solución de electrolito y el agente acomplejante se suministran al polvo de hierro en el espacio comprendido entre los cuerpos de electrodo porosos. A medida que el material activo, esto es el polvo de hierro, se gasta, puede suministrarse polvo de hierro de nuevo aporte a los cuerpos de electrodo y unirse magnéticamente a ellos. Un sistema específico para este fin se describe exhaustivamente en la Patente de los EE.UU. Nº 3.811.952, a la que se hace referencia aquí. Se observa también que no es preciso suministrar continuamente a la pila solución de electrolito, agente acomplejante y/o material activo, dado que la pila se puede encontrar

trar también en forma de una batería primaria en la que el electrodo de metal se ha llenado de antemano con polvo de hierro y con una cantidad suficiente de agente complejante para acomplejar los iones de hierro formados por el polvo de hierro.

5 En un experimento adicional, el efecto de la concentración del líquido y la concentración del agente complejante se estudió en una pila metal/aire de acuerdo con lo antes indicado, que comprendía un ánodo de una placa de plata sinterizada porosa con un imán perforado de óxido de hierro y óxido de bario, estando unido el polvo de hierro por fuerzas magnéticas a la cara del ánodo alejada de la cámara del electrolito. El cátodo era una placa sinterizada de níquel y plata. Se suministró aire a la cara del cátodo alejada de la cámara de electrolito, a una presión de 0,1 a 0,5 atm. El ánodo y el cátodo tenían cada uno un área de 2 cm<sup>2</sup>. El electrolito era KOH con una adición variable de EDTA como agente complejante, y se dejó que el electrolito pasara a través de la pila a un régimen de aproximadamente 20 ml por min. La pila se introdujo en una caja de calentamiento para mantener la temperatura constante a 50°C. Se determinó la curva corriente-voltaje del ánodo contra un electrodo de referencia (electrodo de calomelanos) en la pila. La Fig. 2 muestra la curva corriente-voltaje de la pila para concen

traciones diferentes del agente acomplejante (EDTA). Del examen de la Figura se deducirá que la curva corriente-voltaje, como resultado de la adición de una concentración creciente de EDTA, primeramente se mejoró con objeto de alcanzar un valor óptimo a aproximadamente 5 g de EDTA por 100 ml de electrolito (KOH 5 M). Después de ello, la densidad de corriente de la pila disminuye para un cierto voltaje como resultado de la adición ulterior de EDTA, de tal modo que para 50 g de EDTA por 100 ml de electrolito el valor de la densidad de corriente para un cierto voltaje es menor que para una adición de 2 g de EDTA por 100 ml de electrolito. Es evidente que, en estas condiciones, existe un óptimo con relación a la concentración de EDTA para aproximadamente 5-10 g de EDTA por 100 ml de electrolito.

Las condiciones correspondientes son también evidentes sobre la base del examen de la Fig. 3, que muestra la densidad de corriente en función de la concentración del electrolito para diferentes concentraciones del agente acomplejante (EDTA). La curva más baja representa las condiciones sin adición alguna de agente acomplejante. En estas condiciones, las curvas indican que una concentración creciente de EDTA da lugar a una densidad de corriente creciente hasta llegar a una concentración de aproximadamente 5 a 10 g de EDTA por 100 ml de electrolito.

to. Para un aumento ulterior de la concentración de EDTA, la densidad de corriente disminuye de nuevo, de tal modo que se obtienen valores relativamente bajos de densidad de corriente para una concentración de 50 g de EDTA por 100 ml de electrolito. Dichos valores son, sin embargo, mayores que los valores que se obtienen sin adición alguna de agente acomplejante.

Adicionalmente, se deduce de la Fig. 3 que la densidad de corriente exhibe una dependencia relativamente acusada de la concentración del electrolito. Esta dependencia no es tan pronunciada en el caso de ausencia del agente acomplejante, mientras que la densidad de corriente para una adición óptima de agente acomplejante, esto es, aproximadamente 5 a 10 g por 100 ml, varía tanto como aproximadamente  $125 \text{ mA/cm}^2$  al variar las concentraciones del electrolito. Se deducirá de las curvas que el valor óptimo de la concentración del electrolito está situado a aproximadamente 5 moles de KOH por litro.

Por último, se realizó también un experimento para investigar el efecto de un suministro de agente acomplejante al electrodo de oxígeno. En este experimento, se hizo uso del dispositivo antes indicado y el electrolito era KOH 5 M, al que se habían añadido 5 g de EDTA por 100 ml de electrolito. En lugar de suministrar aire a presión al electrodo de oxígeno en la cara del mismo ale

jada de la cámara del electrolito, se suministró al mismo el electrolito antes mencionado. Este electrolito se había mezclado con pirogalol acomplejado con oxígeno. El oxígeno se suministró acomplejado en la fase líquida y  
5 no en la fase gaseosa. Se comprobó un funcionamiento satisfactorio de la pila. Se obtuvo el resultado óptimo con el uso de un cátodo poroso, en el que se dejó que el electrolito oxidado pasara a través del electrodo.

Se ensayó también la pirocatequina como agente acomplejante para el oxígeno, y con el uso de un cátodo de  
10 grafito, dió una corriente de cortocircuito mayor que el pirogalol. La hidroquinona y el ácido ascórbico tomaron posiciones intermedias.

En la realización antes mencionada en la que se utiliza  
15 hierro como material activo para el ánodo, el hierro acomplejado en el procedimiento que tiene lugar en el electrodo se precipitó en el electrolito en forma de hidrato de óxido de hierro magnético que puede separarse del electrolito y recuperarse de una manera específica  
20 que se describirá a continuación.

Como se muestra en la Fig. 1, el electrolito se retira desde la pila a un recipiente 10. El electrolito contiene hidrato de óxido de hierro magnético que se ha precipitado a partir del hierro acomplejado. Cuando la  
25 solución del electrolito entra en el recipiente 10, el

hidrato de óxido de hierro magnético se separa por medio de los imanes 11. En el caso de que la precipitación del hidrato de óxido de hierro sea incompleta, la solución contenida en el recipiente se siembra con cristales de óxido de hierro magnético, preferiblemente con agitación de la solución. Una vez que se ha separado la totalidad del material de óxido de hierro contenido en la solución, la solución purificada se retira del recipiente y puede, si se desea, hacerse volver a la pila metal/aire representada en la Fig. 1. Debe mencionarse que en la separación que se realiza en el recipiente 10, la capa gradualmente creciente de hidrato de óxido de hierro actuará como un filtro para el electrolito impuro que se suministra al recipiente, con lo que la purificación del electrolito será más efectiva.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Suecia, el día 15 de Julio de 1974, bajo el Nº 7409209-9, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Es tatuto sobre Propiedad Industrial.

20

25

## REIVINDICACIONES

5            Los puntos de invención propia y nueva que se presen-  
tan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de  
Invención en España, por VEINTE años, son los que se reco-  
gen en las reivindicaciones siguientes:

10            1ª.- Un procedimiento galvánico en el funcionamiento  
de una pila galvánica primaria, que comprende un electro-  
lito y dos electrodos constituidos por un ánodo y un cáto-  
do que están interconectados por un circuito exterior pa-  
ra la toma de energía eléctrica, existiendo interfases en  
al menos uno de los electrodos, inhibiendo dichas interfa-  
15            ses el funcionamiento del electrodo, que comprende poner  
en contacto el electrodo cuando se forman las interfases  
por un recubrimiento del electrodo inhibidor del funciona-  
miento que incluye un producto de electrodo formado duran-  
te el funcionamiento, con un primer agente acomplejante  
20            que, en el funcionamiento, es capaz de disolver al menos  
en parte tal recubrimiento inhibidor del electrodo, y po-  
ner en contacto el electrodo cuando las interfases se pro-  
ducen por un suministro heterogéneo del material activo  
que se consume en el electrodo, con un segundo agente  
25            acomplejante que, en el funcionamiento, es capaz de disol-

ver reversiblemente tal material activo.

5 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el ánodo se pone en contacto con el primer agente acomplejante que es capaz de aumentar la solubilidad del producto formado en el procedimiento que tiene lugar en el ánodo.

10 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que el primer agente acomplejante acompleja los iones metálicos incluidos en el recubrimiento del electrodo inhibidor del funcionamiento del ánodo.

15 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª ó 3ª, en el que el primer agente acomplejante se selecciona entre el grupo formado por cianuros, tiocianatos, citratos, nitrilotriacetato, amoníaco, ácido etilendiamintetraacético, ácido etilendiamintetrapropiónico y ácido dietilentriaminpentaacético.

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, en el que el primer agente acomplejante es ácido etilendiamintetraacético.

20 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que el material activo del ánodo es hierro, preferiblemente polvo de hierro, el cual es transformado por el procedimiento que tiene lugar en el ánodo en iones de hierro que se acomplejan.  
25

7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª, en el que los iones de hierro acomplejados se precipitan como hidrato de óxido de hierro magnético y se separan magnéticamente del electrolito.

5        8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7ª, en el que el electrolito se siembra con hidrato de óxido de hierro durante la precipitación.

9ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 7ª u 8ª, en el que la separación tiene lugar por  
10 filtración del electrolito a través de un lecho que incluye hidrato de óxido de hierro magnético.

10ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material activo del ánodo se mantiene unido al ánodo por fuerzas  
15 magnéticas.

11ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10ª, en el que el ánodo es un cuerpo de electrodo poroso, magnético y conductor de la electricidad con una cara anterior y una cara posterior, estando la cara anterior  
20 en comunicación con el electrolito contenido en una cámara de electrolito, mientras que el material activo del ánodo está dispuesto sobre la cara posterior del cuerpo del electrodo y se suministra un primer agente acomplejante al material activo existente en la cara posterior.

25        12ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación

ción 11ª, en el que el cátodo es un electrodo poroso con ductor de la electricidad con una cara anterior y una cara posterior, estando la cara anterior en comunicación con el electrolito contenido en la cámara de electrolito y suministrándose la cara posterior con aire u oxígeno, y se hace que el electrolito pase continuamente a través de la pila de tal modo que se suministre electrolito de nuevo aporte a la pila en la cara posterior del cuerpo del electrodo alejada de la cámara del electrolito, mientras que al mismo tiempo se retira electrolito de la cámara del electrolito.

13ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el cátodo se pone en contacto con el segundo agente acomplejante.

14ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13ª, en el que el segundo agente acomplejante se selecciona entre el grupo de compuestos que forman complejos reversibles con el oxígeno.

15ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14ª, en el que el segundo agente acomplejante se selecciona entre el grupo de aromáticos mono- o polinucleares que tienen dos o más átomos donantes de electrones en los anillos o en grupos funcionales unidos a los anillos.

16ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15ª, en el que el segundo agente acomplejante se se

lecciona entre el grupo formado por hidroxiquinoleína, fenoles multivalentes, aminofenoles o sus productos de oxidación.

5      17ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16ª, en el que se seleccionan como fenoles multivalentes hidroquinona, pirocatequina, pirogalol o sus productos de oxidación.

10      18ª.- UN PROCEDIMIENTO GALVANICO EN EL FUNCIONAMIENTO DE UNA PILA GALVANICA PRIMARIA.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

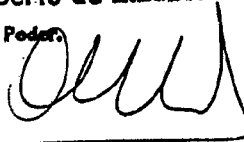
Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 JUN 1976

P.A.

Alberto de Eizaburu

Por Poder



- 5M KOH 50°C
- 0g EDTA / 100ml
  - 2g
  - × 5g
  - △ 10g
  - + 20g
  - 50g

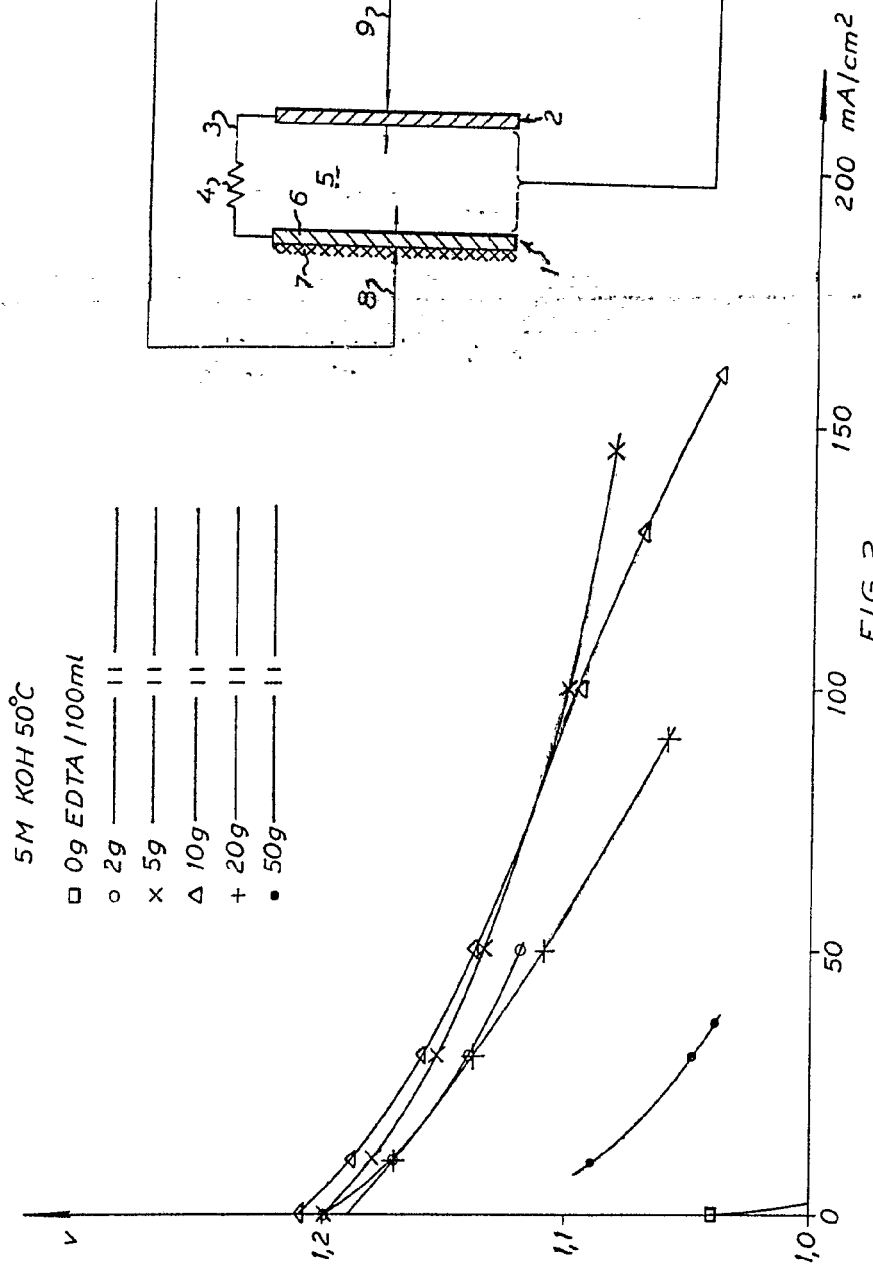
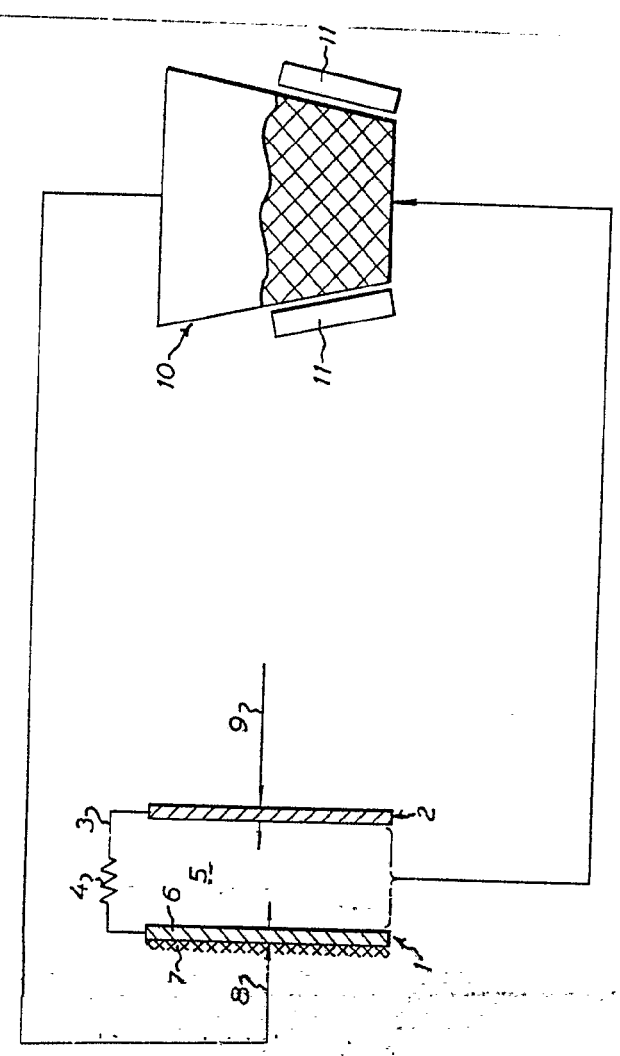


FIG. 2

FIG. 1



*W. J. ...*  
 QUALITY  
 CONTROL

**POOR  
 QUALITY**

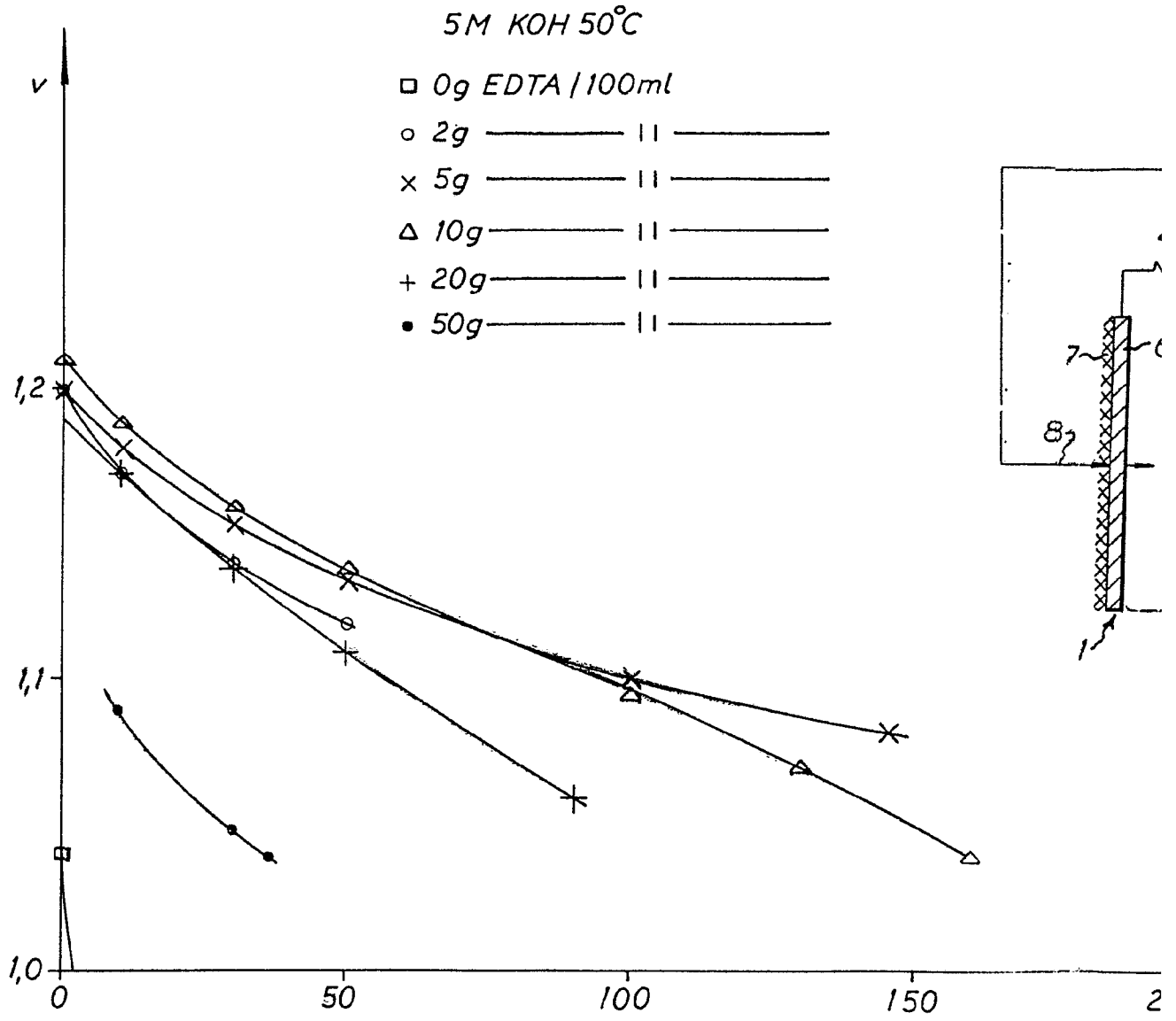
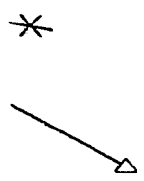
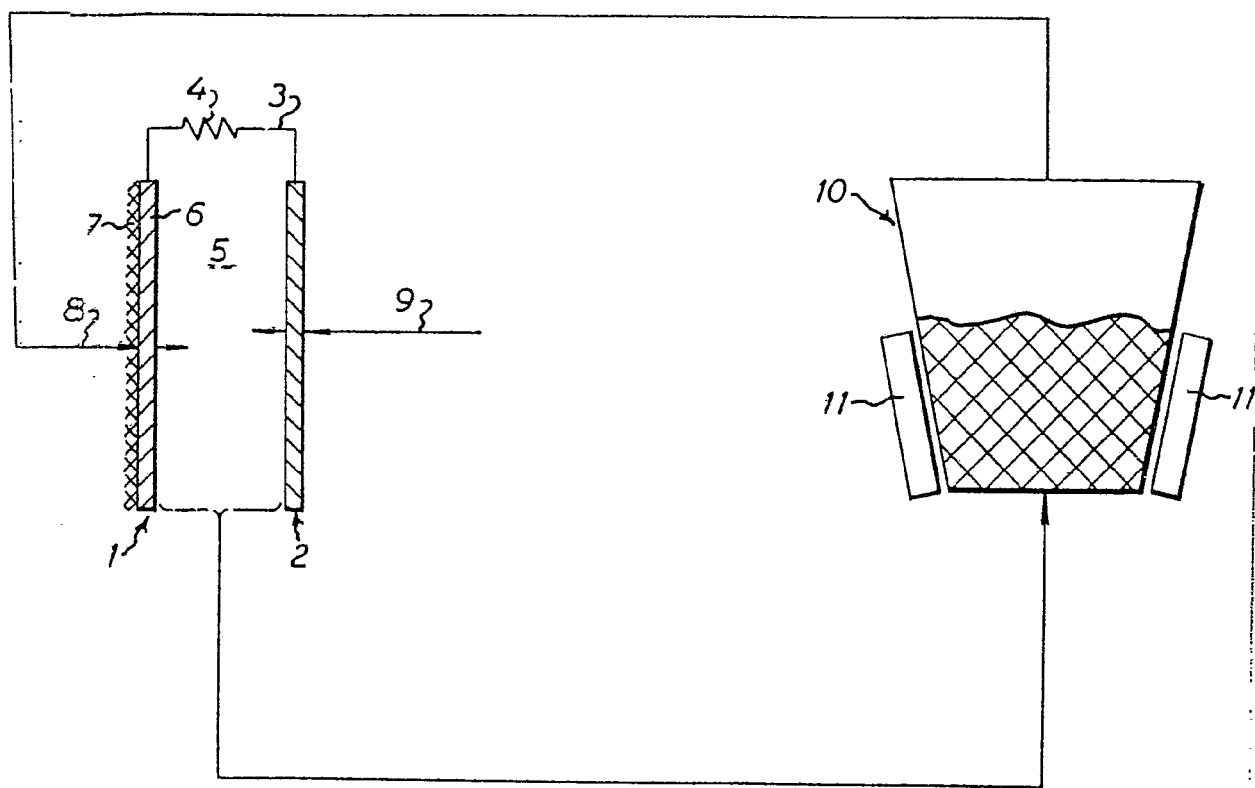
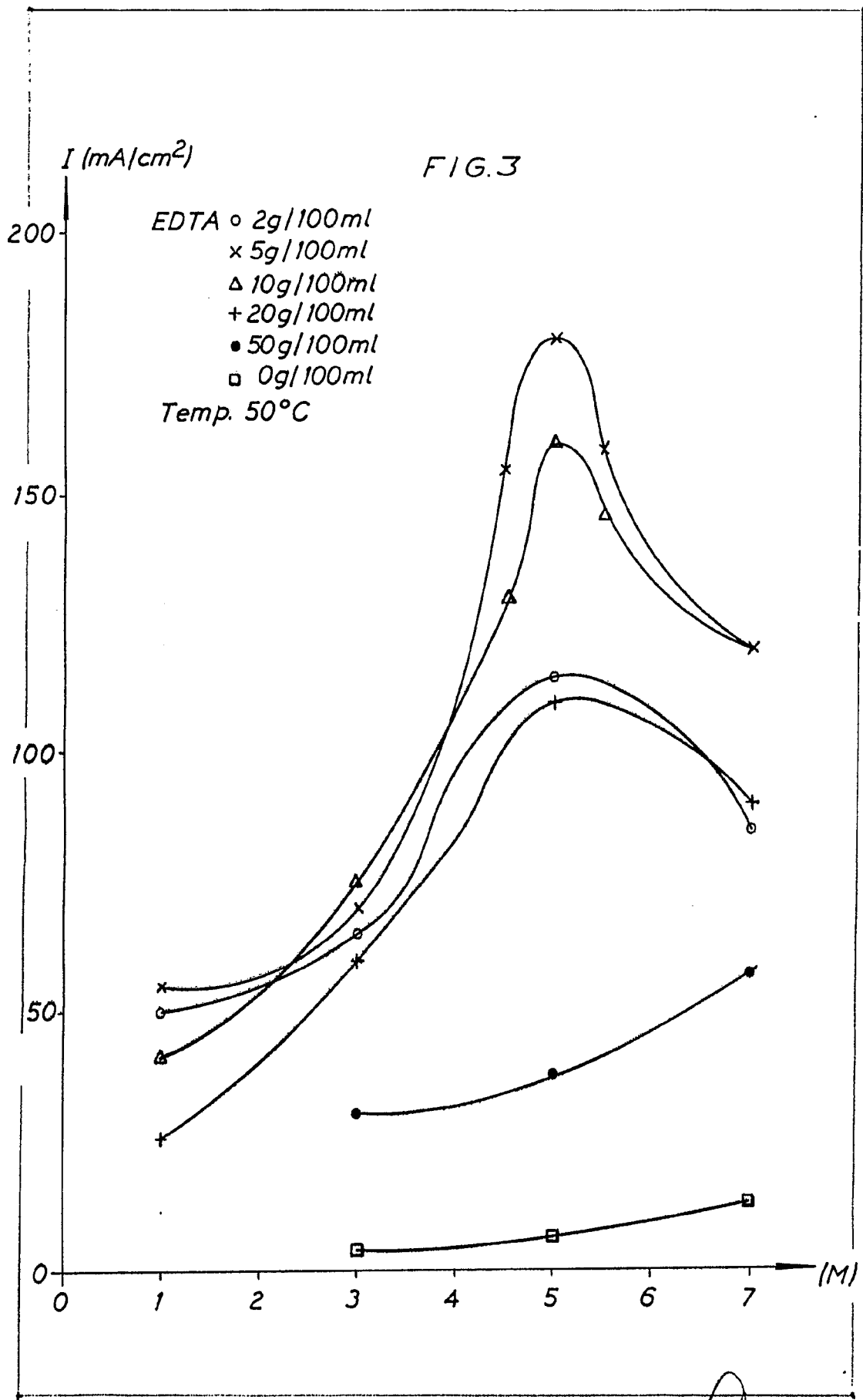


FIG.1



150                      200 mA/cm<sup>2</sup>

Alberto ...  
for ...



Alberto de Felice  
 per Podda