

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

(19) ES	(21) NUMERO	(20) A1
	469.142	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	26-Abril-1.978	

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
77-13470 78-10010	27-4-77 31-3-78	Francia "

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	F16B, C25D, H01M	

(54) TITULO DE LA INVENCION  
 "DISPOSICION DE UNION QUE COMPRENDE AL MENOS UN SOPORTE Y AL MENOS UNA MEMBRANA ELECTRICAMENTE AISLANTE, Y DISPOSITIVO CORRESPONDIENTE"

(71) SOLICITANTE (ES)  
 MICHELIN & CIE (Compagnie Générale des Etablissements Michelin)  
 (Cas 450+ 488)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
 4, rue du Terrail, 63-CLERMONT-FERRAND, Francia

(72) INVENTOR (ES)  
 Alain Coulombeau.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE  
 DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ  
 (P.-68.558)

MCS/.

POOR QUALITY

1                   La invención se refiere a una disposición de  
unión que permite ensamblar por lo menos un soporte con por  
lo menos una membrana, así como a un dispositivo que utili-  
za tal unión. Se describe también un procedimiento de ensam-  
5                   ble correspondiente.

                  Un procedimiento como el que se acaba de citar  
puede aplicarse por ejemplo, al caso en que el soporte y la  
membrana ensamblados se utilizan en un dispositivo químico  
y/o electroquímico. Tal es el caso, especialmente, cuando  
el soporte, del cual por lo menos una parte de la superfi-  
10                  cie conduce electrones, está destinado a liberar electrones  
o a recoger electrones en un compartimiento de un dispositivo  
electroquímico, denominándose entonces el soporte, corriente-  
mente, "colector de electrones". Es evidente que estas apli-  
caciones no son limitativas, pudiendo ser utilizados el so-  
15                  porte y la membrana ensamblados, en dispositivos distintos  
de los químicos y/o electroquímicos, por ejemplo, en filtros.

                  El ensamblaje o unión entre el soporte y la  
membrana se efectúa, en general, por intermedio de un mate-  
rial de encolado, pudiendo ser este material, por ejemplo,  
20                  termoplástico, termoendurecible o un elastómero.

                  Cuando se desea efectuar pues un montaje  
con una membrana porosa, sin hacer desaparecer la porosi-  
dad de la membrana, este procedimiento no permite enton-  
ces más que una adherencia imperfecta entre las superficies  
25                  en contacto del soporte y de la membrana. Se comprue-

ba efectivamente, una disociación parcial o total del ensamblaje. Además, de la mala firmeza mecánica de la unión, debido a esta disociación, se comprueban inconvenientes suplementarios.

5                    Así es, por ejemplo, como en los dispositivos químicos y/o electroquímicos que utilizan la unión, puede haber una acumulación de burbujas de gas en los espacios formados como consecuencia de esta disociación entre el soporte y la membrana, de donde resultará un funcionamiento defectuoso de la parte del dispositivo situada en la proximidad de estas burbujas, pudiendo ser esta parte, especialmente, un electrodo. Además, si el dispositivo que utiliza la unión comporta un fluido, especialmente un líquido, en el cual se encuentran partículas, estando en movimiento el fluido y las partículas, pueden penetrar partículas en los espacios debidos a la disociación, cuando el soporte es agujereado, siendo las dimensiones de las aberturas del soporte superiores al diámetro medio de las partículas, lo cual provoca una heterogeneidad en el paso del fluido y de las partículas, siendo esta heterogeneidad perjudicial para el funcionamiento del dispositivo y pudiendo conducir a la obstrucción de este dispositivo.

10

15

20

25                    La patente francesa 821.466 describe un electrodo para acumulador eléctrico, constituido por ma-

terial activo en contacto eléctrico con un soporte ligero y conductor, atacable por el electrolito. Para evitar un ataque de este soporte por el electrolito y para disminuir el peso del electrodo, se interpone entre el soporte y el material activo, un material inatacable por el electrolito, por ejemplo, un material aislante, estando este material atravesado por canales. Todos los canales del material inatacable se rellenan con un metal, por electrolisis, de manera que se asegure la impermeabilidad del electrodo, es decir la ausencia de contacto entre el electrolito y el soporte, así como la conexión eléctrica entre el soporte y el material activo.

El procedimiento descrito en esta patente suprime la porosidad del material aislante, cuando tal porosidad es necesaria para permitir la emigración de un fluido, por ejemplo un electrolito, a través de la unión, si se desea tal emigración.

La finalidad de la invención es evitar estos inconvenientes.

En consecuencia, el procedimiento conforme a la invención, que permite unir por lo menos un soporte, del cual por lo menos una parte de la superficie conduce electrones, con por lo menos una membrana eléctricamente aislante, comprendiendo esta membrana poros de los cuales por lo menos una parte son poros abiertos, se caracteriza

porque se provoca un depósito electrolítico de por lo menos un metal, en una parte de los poros abiertos, adhiriéndose este depósito a por lo menos una parte de la superficie conductora de electrones del soporte, siendo la membrana ensamblada porosa gracias a la presencia de poros abiertos desprovistos de depósito.

La invención se aplica igualmente a las uniones realizadas conforme a este procedimiento y a los dispositivos que utilizan estas uniones.

Las figuras, todas ellas esquemáticas, del dibujo que se acompaña a la presente memoria, así como los ejemplos que siguen, están destinados a ilustrar la invención y a facilitar su comprensión, pero sin limitar el alcance de la misma.

En el dibujo:

La figura 1 representa en sección, un dispositivo que permite poner en práctica el procedimiento conforme a la invención;

La figura 2 representa, en sección, una porción de una unión realizada según el procedimiento conforme a la invención,

La figura 3 representa, en planta, una porción de una unión realizada según el procedimiento conforme a la invención, habiendo sido arrancada la membrana de esta unión,

La figura 4 representa, en perspectiva, otro dispositivo que permite poner en práctica el procedimiento confor-

me a la invención;

Las figuras 5 y 6 representan, cada una de ellas, en sección, un generador electroquímico de corriente, que utiliza por lo menos una unión conforme a la invención.

En la figura 1 se ve un dispositivo 1 electrolítico, que permite poner en práctica el procedimiento conforme a la invención. El dispositivo 1 comporta un ánodo 2 metálico, sumergido en un electrolito 3, contenido en una cubeta o recipiente 4. El conjunto 5 está igualmente sumergido en el electrolito 3, estando constituido este conjunto 5 por un soporte 6 que desempeña el papel de cátodo, y por una membrana 7. A título de ejemplo, el ánodo 2 tiene la forma de una cubeta cuyo fondo 8 es plano y horizontal; el conjunto 5 está dispuesto en esta cubeta 2; la membrana 7 tiene una orientación general paralela al fondo 8; el soporte 6 tiene la forma de una rejilla realizada por ejemplo con un tejido o un metal desplegado, estando dispuesta esta rejilla 6 por encima de la membrana 7; el conjunto 5, cuya forma general es plana, está fijado sobre sus bordes en un marco 9, aislante eléctrico e impermeable al electrolito.

La membrana 7, eléctricamente aislante, comprende poros, de los cuales una parte por lo menos son poros abiertos. Esta membrana 7 puede ser preparada aparte

por ejemplo, especialmente en forma de una película, y ser aplicada por compresión sobre el soporte 6. La membrana 7 puede ser, por otra parte, preparada directamente sobre el soporte 6, por ejemplo a partir de una solución de por lo menos un polímero orgánico en un disolvente o en una mezcla de disolventes, estando esta solución especialmente dispersada en forma de fibras sobre el soporte 6, conforme a la solicitud de patente francesa 7538242. La membrana así obtenida por dispersión forma lo que se denomina generalmente una "tela no tejida", pudiendo ser eventualmente sometida a una compresión, en contacto con el soporte, después de la evaporación del disolvente por secado.

El electrolito 3 contiene en solución una sal del metal que se desea depositar por electrolisis para realizar la unión del soporte 6 y de la membrana 7.

Las condiciones de operación; de ningún modo limitativas, son por ejemplo las siguientes:

- soporte 6 y ánodo 2 realizados en níquel;
- membrana 7 de policloruro de vinilo;
- electrolito acuoso : pH 5 a 6, que contiene aproximadamente 40 g/l de iones  $Ni^{2+}$  (introduciéndose por ejemplo el níquel en el electrolito en forma de cloruro de níquel), y 40 g/litro de cloruro de amonio;
- corriente de electrolisis entre el ánodo 2 y el cátodo 6 a una temperatura de unos 25°C : densidad

de corriente 40 miliamperios por  $\text{cm}^2$  de la cara 10 de la membrana 7, estando orientada esta cara 10 hacia el lado del fondo 8 del ánodo 2; cantidad de corriente, 40 miliamperios hora por  $\text{cm}^2$  de la cara 10; utilización de una corriente continua pulsante, siendo la relación  $T_p/T_n$  casi igual al 50%, siendo  $T_p$  el tiempo de paso de la corriente y  $T_n$  el tiempo durante el cual no pasa la corriente, y siendo la frecuencia casi igual a 1 Hz.

Se comprueba que al final de la formación del depósito, la adherencia entre el soporte 6 y la membrana 7 que constituyen la unión 5 final, es considerablemente mejorada con relación a la adherencia inicial de estos constituyentes en el conjunto inicial 5. La explicación es probablemente la siguiente:

La figura 2 representa una porción de la unión 5. En esta figura 2, se representan dos poros abiertos de la membrana 7 : el poro 15, que parte de la cara 10 de la membrana 7 y desemboca en la parte 16, de la superficie del soporte 6 en contacto con la membrana 7, y el poro 17 que parte de la cara 10 y desemboca en la porción 18 de la cara 100 de la membrana 7 opuesta a la cara 10, estando esta porción 18 en contacto con el electrolito 3. Como consecuencia de la presencia de la membrana 7 y del marco aislante 9, las líneas del campo eléctrico simbolizadas por las flechas  $E_1$ , deben atravesar la mem-

brana 7 para llegar al soporte 6 a partir del ánodo 2.

Dado que la membrana 7 no es conductora de electrones, el campo eléctrico sigue los poros abiertos, estando esquematizado este campo eléctrico por las líneas de puntos E15 y E17 situadas respectivamente en los poros 15 y 17 (figura 2). Las líneas de campo E15 desembocan en la porción de superficie 16 del soporte 6, permitiendo un depósito de níquel sobre esta porción 16. En el curso de la electrolisis, este depósito crece poco a poco en el po-  
ro 15 en dirección a la cara 10 opuesta al soporte 6.

Se obtiene así un depósito filamentosario 19 en por lo menos una parte de los poros abiertos análogos al poro 15, que conectan la cara 10 de la membrana 7 con el soporte 6, pudiendo estar comunicados entre si estos poros abiertos. Estos depósitos filamentosarios 19, eventualmente ramificados gracias a las comunicaciones entre los poros abiertos, permiten una fijación del soporte 6 sobre la membrana 7 y, como consecuencia, una buena firmeza mecánica de la unión 5. Esta fijación es particularmente eficaz cuando los poros abiertos 15 tienen una estructura sinuosa y/o cuando los depósitos 19 son ramificados.

Por el contrario, las líneas de campo E17 llegan a la porción 18 en contacto con el electrolito 3, divergen en el electrolito 3, proporcionando un abanico de líneas de campo E 6 (representadas con líneas de puntos

en la figura 2) desembocando sobre una zona importante (no indicada con referencias) de la superficie del soporte 6 en contacto con el electrolito 3, provocando así un depósito de níquel prácticamente uniforme y poco grueso sobre esta zona. La figura 3 representa una porción de soporte 6 después de la electrolisis y arrancamiento de la membrana 7, inicialmente unida al soporte 6 conforme a la invención, habiendo sido preparada esta membrana aparte y habiendo sido aplicada sobre el soporte antes de la electrolisis. Se comprueba entonces la presencia de depósitos 22 arborescentes, del lado en que se encontraba la membrana, sobre los nudos 23 de la rejilla 6 realizada con un tejido o un metal desplegado, estando constituido estos depósitos arborescentes 22 por la reunión de depósitos filamentosos 19. Por el contrario, las ramas 24 de la rejilla 6 están desprovistas de tal depósito arborescente. Esto es debido al hecho de que durante la electrolisis, los nudos 23 estaban en contacto con la membrana, mientras que las ramas 24 tenían un contacto suelto o inexistente con la membrana, pudiendo, sin embargo, ser el número de nudos 23 suficiente para asegurar una buena firmeza mecánica de la unión 5. Por lo tanto, es importante que el soporte 6 represente suficientemente zonas de contacto con la membrana durante la electrolisis, y de aquí el interés de aplicar la membrana sobre el soporte, por compresión,

cuando la membrana se prepara aparte. Cuando la membrana se prepara directamente sobre el soporte 6, especialmente según el procedimiento descrito en la solicitud previamente citada, se obtiene un buen contacto entre el soporte 6 y la membrana 7, de tal manera que, en general, no es necesaria una compresión. La presión empleada para la operación eventual de compresión, puede variar dentro de límites muy grandes, por ejemplo de  $1 \text{ kg/cm}^2$  a varias decenas de  $\text{kg/cm}^2$ , pudiendo aplicarse esta presión antes y/o, incluso ventajosamente, durante la electrolisis.

Si se desea que la cara 10 permanezca aislante, se puede regular a voluntad el crecimiento de los depósitos 19, de tal manera que éstos no atraviesen la membrana 7.

Es preciso señalar, por otra parte, que se puede obstruir, si se desea, la totalidad o parte de los poros abiertos de la membrana 7, después de haber efectuado los depósitos 19. Esta obstrucción puede ser ejecutada, por ejemplo, rellenando estos poros con un material o comprimiendo la cara 10 de la membrana 7, llevándose entonces, preferentemente esta cara a una temperatura que permita la fusión o el reblandecimiento del material que constituye esta cara.

La estructura del dispositivo 1 permite obtener líneas E 1 de campo eléctrico prácticamente para-

lelas entre el ánodo 2 y el cátodo 6. Esta orientación paralela de las líneas del campo eléctrico es preferible, puesto que permite tener un reparto prácticamente homogéneo de las líneas del campo sobre la cara 10 de la membrana 7 y, como consecuencia, un reparto óptimo de los depósitos 19.

La fijación entre el depósito filamentosario 19 y el soporte 6 se realiza, en general, en las mejores condiciones, cuando el metal de este depósito 19 es idéntico al metal que constituye el soporte 6, pero esta condición de operación no es necesaria, pudiéndose utilizar, en efecto, para el depósito 19 y el soporte 6, metales diferentes. El metal utilizado para realizar el depósito 19 se escoge entonces, preferentemente en función de la naturaleza del soporte 6, para evitar la formación de pares galvánicos en el momento de la utilización de la unión 5.

Además del níquel, los metales que permiten realizar el depósito 19 pueden ser muy variados, por ejemplo, el cobre, el hierro, la plata, el oro, el platino. Es evidente, por otra parte, que se pueden depositar varios metales en el curso de la misma operación de electrolisis, y que el soporte 6 puede ser realizado con una aleación metálica que comporta eventualmente el mismo metal que el del depósito, o incluso con cualquier otra

sustancia no metálica conductora de electrones, por ejemplo, carburos o nitruros. No es necesario, por otra parte, que toda la masa del soporte 6 conduzca los electrones, pudiéndose utilizar soportes 6 constituidos por un material no conductor de electrones, por ejemplo, un vidrio, un material cerámico, un material macromolecular, estando este material recubierto total o parcialmente, por un material que conduce los electrones, efectuándose el depósito 19 entonces sobre este material conductor.

Las mejores fijaciones entre la membrana 7 y el soporte 6 se obtienen, efectuando la electrólisis con una corriente pulsante, como se describe en el ejemplo. Esto proviene, probablemente, del hecho de que cuando la membrana es gruesa o cuando sus poros abiertos son finos, la utilización de una corriente continua, no pulsante, provoca un empobrecimiento de iones del metal depositado en los poros abiertos, lo que favorece la acumulación en estos poros de productos que provienen de la reacción parásita de la electrolisis del disolvente. Entonces se perturba la formación del depósito 19.

En el ejemplo descrito, el soporte 6 se presenta en forma de una rejilla, pero es evidente que podría utilizarse cualquier otra forma de soporte, por ejemplo, una hoja agujereada o desprovista de aberturas.

Por otra parte, es claro que el soporte 6

y la membrana 7 no tienen necesariamente una forma general plana. Se pueden prever otras formas, por ejemplo tubulares, teniendo entonces el ánodo 2, de preferencia igualmente, una forma tubular, como en el dispositivo 30 representado en la figura 4. En este dispositivo 30, el ánodo 32 tiene la forma de un cilindro de revolución de eje  $XX'$ , siendo este  $XX'$ , por ejemplo, vertical. En el interior de este cilindro 32 está dispuesto el conjunto 35 constituido por el soporte 36 por la membrana 37, en contacto uno con la otra, teniendo este soporte 36 y esta membrana 37 la forma de cilindros de revolución de eje  $XX'$ . La membrana 37 está dispuesta entre el ánodo 32 y el soporte 36, conductor de electrones, que sirve de cátodo. El conjunto 35 y el ánodo 32 están sumergidos en un electrolito (no representado) contenido en un recipiente (no representado). Los bordes superior e inferior del conjunto 35 están fijados, preferentemente, en marcos aislantes (no representados), de manera análoga al marco 9 de la figura 1, de forma que las líneas del campo eléctrico esquematizadas por las flechas E 4 entre el ánodo 32 y la membrana 37, sean prácticamente radiales, es decir orientadas hacia el eje  $XX'$  y perpendiculares a este eje. Las líneas del campo se reparten entonces de manera homogénea sobre la superficie 38 de la membrana 37, estando esta superficie 38 opuesta al soporte 36.

Después de la electrolisis se obtiene así una unión 35; que comporta los cilindros 36 y 37, fijados uno al otro gracias a los depósitos 19 precedentemente descritos, estando situado el cilindro de soporte 36 en el interior de la unión 35. Esta unión 35 puede utilizarse tal cual. También se puede, por ejemplo, deformarla o extenderla, después de haberla cortado, de manera que se obtenga una unión plana análoga a la unión 5. Es evidente que disponiendo el soporte 36 y la membrana 37 en el exterior del ánodo 32, estando dispuesta la membrana 37 entre el ánodo 32 y el soporte 36, siendo estos constituyentes todavía cilindros de revolución del mismo eje, se obtiene entonces una unión constituida por cilindros 36 y 37 y por depósitos 19, estando situado el soporte 36 en el exterior de la membrana 37.

Es claro que se puede prever la utilización de más de un ánodo en los dispositivos de electrolisis que permiten poner en práctica el procedimiento conforme a la invención, o que se pueden realizar simultáneamente varias uniones conformes a la invención, en un mismo dispositivo. Por otra parte, es evidente que las uniones conforme a la invención pueden comportar eventualmente, cada una de ellas, varios soportes y/o varias membranas.

En la figura 5 se ve un dispositivo 40,

que utiliza por lo menos una unión 5 representada en la figura 1. Este dispositivo 40 es un generador electroquímico de corriente eléctrica, que comporta una célula 41. Esta célula 41 comporta un compartimiento anódico 42 y un compartimiento catódico 43. Este compartimiento catódico 43 comporta un cátodo 44 de forma general prácticamente plana, que es por ejemplo un electrodo de difusión de aire o de oxígeno, estando esquematizadas respectivamente por las flechas F4 y F5 la entrada y la salida de gas en el compartimiento catódico 43.

El colector catódico 45, destinado a liberar en el cátodo 44 los electrones necesarios para la reducción del oxígeno, material activo catódico, está conectado al borne positivo P del generador.

La célula 41 utiliza una unión idéntica a la unión 5, dispuesta de tal manera que la membrana 7 está dispuesta contra el cátodo 44, siendo esta membrana porosa ensamblada gracias a la presencia de poros abiertos desprovistos de depósito 19. El soporte 6 en forma de rejilla, de la unión 5, está dispuesto al lado opuesto del cátodo 44 con relación a la membrana 7. Esta rejilla 6 sirve de colector anódico y está conectada al borde negativo N del generador 40. Los depósitos 19 de la unión 5 son tales que no atraviesan totalmente la membrana 7, de manera que se evite todo cortocircuito con las partes conducto-

5 ras de electrones del cátodo 44, atravesando estos depósitos 19 por ejemplo entre el 10% y el 90% y de preferencia aproximadamente un 50%, del espesor "e" de la membrana 7, siendo este espesor "e", superior preferentemente a 50 micras, por ejemplo de 0,1 a 1,5 mm.

Las características principales de la unión 5 son, por ejemplo, las siguientes:

10 a) membrana 7: membrana de "PCV" de la Sociedad AMERACE, estando constituida esta membrana hidrófila, de poros abiertos, esencialmente por policloruro de vinilo y sílice; espesor de aproximadamente 0,6 mm, diámetro medio de los poros inferior a 5 micras, por ejemplo, del orden de 0,1 micras;

15 b) rejilla 6 realizada a partir de una hoja metálica desplegada, especialmente una hoja de cobre, que comporta unos 60 nudos  $23 \text{ por cm}^2$ ; cada cara principal 160, 161 de la rejilla 6 (figuras 1 y 3) comporta de aproximadamente un 20% a un 50%, por ejemplo aproximadamente un 30%, de superficie libre correspondiente a las aberturas 600 de la rejilla 6 (figuras 3 y 5); de 50% a 20 80% de cada cara 160, 161 corresponden, por lo tanto, a una superficie metálica;

25 c) la membrana 7 está aplicada sobre la rejilla 6, de manera que las caras principales 160 de la rejilla 6 y 100 de la membrana 7 estén en contacto una

con otra, durante la electrolisis; los depósitos 19 están realizados en cobre; después de la electrolisis, aproximadamente de un 20% a un 50%, por ejemplo aproximadamente 30% de la superficie metálica de la cara 160 de la rejilla 6 en contacto con la membrana 7, está recubierta de depósitos arborescentes 22, recubriendo estos depósitos únicamente las porciones 220 de la superficie de los nudos 23 de la rejilla 6, sobre la cara 160 de la rejilla 6 en contacto con la membrana 7 (figura 3), estando las ramas 24 de la rejilla desprovistas de tales depósitos; la fracción de superficie de la rejilla 6 recubierta por los depósitos 22 corresponde, por lo tanto, a las porciones 220 que están determinadas macroscópicamente, es decir, que engloban a la vez las secciones efectivas de los depósitos 19 y la superficie del soporte 6 situada entre los depósitos 19 que se encuentran en la proximidad unos de otros; suponiendo que el reparto de los poros abiertos 15, 17 sobre la superficie 100 de la membrana 7 sea prácticamente homogénea, estos porcentajes corresponden prácticamente a los porcentajes de poros abiertos 15 que desembocan sobre el soporte 6, que comportan depósitos 19, comportando depósitos 19 solamente un número limitado de tales poros abiertos 15; el depósito electrolítico no recubre por lo tanto como máximo, más que un 40% aproximadamente de las caras de enfrente 160 y 100 del

soporte 6 y de la membrana 7, puesto que las porciones de la cara 100 de la membrana enfrente de las aberturas 600 no comportan depósito 19; este reparto de los depósitos arborescentes 22 se obtiene verosímilmente gracias a un efecto denominado "de punta" durante la electrolisis, provocando este efecto un depósito preferencial sobre las protuberancias del metal desplegado 6 situadas esencialmente en los nudos 23;

d) absorción de solución acuosa de potasa 8 N (8 moles de hidróxido potásico por litro) en la membrana 7, estando efectuadas las medidas a la temperatura ambiente, o sea a unos 20°C, después de una impregnación de 24 horas : la relación  $R = \frac{P_1 - P_0}{P_0} \times 100$  es igual a aproximadamente 170, antes de la realización de la unión 5, y a aproximadamente 160 después de la realización de esta unión, representando  $P_1$  y  $P_0$  respectivamente, el peso de la membrana 7 después y antes de la absorción de la solución de potasa; esta relación, que varía por lo tanto poco en el momento de la realización de la unión, proporciona una imagen fiel de la permeabilidad de la membrana 7 para esta solución, obteniéndose esta permeabilidad gracias a los poros abiertos 15, 17 desprovistos de depósito 19;

e) medidas eléctricas practicadas sobre la membrana 7: la resistencia transversal por unidad de

superficie de esta membrana es prácticamente la misma, antes y después de la realización de la unión 5, o sea aproximadamente  $0,16 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , efectuándose esta medida por conducción iónica con una corriente pulsante en una solución acuosa de potasa 8 N a unos 20°C, después de una impregnación de 24 horas; esta resistencia, para un espesor de la membrana 7 igual a 0,6 mm, corresponde a una resistividad específica de aproximadamente  $2,66 \Omega \cdot \text{cm}$ , cuando la potasa acuosa 8 N tiene una resistividad específica de aproximadamente  $1,80 \Omega \cdot \text{cm}$  a 20°C.

El cátodo 44 puede comportar eventualmente una membrana porosa 46 en contacto con la membrana 7 de la unión 5, de manera que se reducen aún más los riesgos de cortocircuitos entre el colector anódico 6 y el cátodo 44, pudiendo prepararse esta membrana 46, por ejemplo, directamente sobre el cuerpo del cátodo 44, conforme a la solicitud de patente francesa 7538242 citada precedentemente, a partir de una solución de por lo menos un polímero orgánico en un disolvente o en una mezcla de disolventes. El contacto entre la membrana 7 y el electrodo 44, con o sin membrana 46, puede efectuarse por compresión y/o con ayuda de un aglutinante.

El compartimiento anódico 42 está lleno de un electrolito 47, por ejemplo, un electrolito alcalino, especialmente potasa acuosa, por ejemplo una solución de

potasa 4 N a 12 N, que contiene de 4 a 12 moles de hidróxido potásico por litro.

5 Este electrolito 47 contiene partículas 48 constituidas por lo menos en parte, por un metal activo anódico, siendo estas partículas 48 por ejemplo partículas de zinc que se oxidan en el compartimiento anódico 42, perdiendo electrones recogidos por el colector 6 anódico. Conforme a la solicitud de patente francesa n.º 7624465, las partículas 48 pueden formar, por ejemplo, 10 un lecho 49 de sedimentación, contiguo al colector anódico 6, que está dispuesto entonces en la parte inferior del interior del compartimiento anódico 42.

15 Los movimientos de las partículas 48 en este lecho 49, arrastrado por el electrolito según la dirección media esquematizada por la flecha F6, favorecen en este caso la difusión de los productos de reacción en el electrolito.

20 El dispositivo de alimentación esquematizado por la flecha F 7, permite introducir en el compartimiento anódico 42, el electrolito 47 y las partículas 48. Este dispositivo F 7 puede ser, por ejemplo, uno de los dispositivos de alimentación descritos en la solicitud de patente francesa 7624466, permitiendo estos dispositivos la provocación de una divergencia de las líneas de corriente del paso. 25 El dispositivo esquematiza-

do por la flecha F 8 permite evacuar del compartimiento anódico 42 el electrolito 47 y las partículas 48, que no han sido enteramente consumidas durante su paso por el compartimiento, pudiendo ser este dispositivo F 8, por ejemplo, uno de los dispositivos de evacuación descritos en la solicitud previamente citada de patente francesa 7624466, permitiendo estos dispositivos la provocación de una convergencia de las líneas de corriente del paso. El dispositivo F 8 de evacuación está conectado al dispositivo F 7 de alimentación por un tramo 50 exterior a la célula 41, comportando este tramo la bomba 51, que permite la circulación de electrolito 47 y de las partículas 48 por el compartimiento anódico 42, por el tramo 50 y por los dispositivos F 7 y F 8, y el depósito de compensación 52 de electrolito 47 y de partículas 48. El dispositivo 53 que desemboca en el tramo 50, permite mantener constante, si se desea, el porcentaje en peso de partículas 48 en el electrolito 47. La membrana porosa 7, impermeable a las partículas 48, y la membrana porosa 46 si se utiliza ésta, tienen un carácter hidrófilo, lo que facilita la difusión del electrolito 47 a través de estas membranas y, como consecuencia, los cambios iónicos, a través de las aberturas 600 de la rejilla 6, entre el electrolito 47 y el cátodo 44, cuyo cuerpo está constituido por ejemplo, esencialmente, como se sabe, por

níquel, por carbón activo, por plata y por un polímero fluorado.

5 Se mantiene la concentración de zinc disuelto en el electrolito, inferior a un límite por encima del cual las partículas 48 se volverían pasivas, siendo tal límite, por ejemplo, del orden de 120g/litro de electrolito cuando el electrolito 47 es potasa 6 N (6 moles de hidróxido potásico por litro).

10 Durante el funcionamiento del generador, no se comprueba ninguna separación entre la rejilla 6 y la membrana 7 y, en consecuencia, ninguna acumulación de burbujas de gas, así como ninguna acumulación de partículas 48 entre la rejilla 6 y la membrana 7, cuando el diámetro medio de las partículas 48 es inferior a las dimensiones de las aberturas 600 de la rejilla 6.

15 Este resultado es sorprendente, dado que solamente una pequeña parte de la cara 100 de la membrana 7 está conectada con la cara 160 de la rejilla 6 por depósitos arborescentes 22. El generador 40 puede funcionar, por lo tanto, de manera continua, sin que se pasiven las partículas 48 y sin que se obstruya el compartimiento anódico 42, funcionando el cátodo 44 de manera prácticamente homogénea, gracias a la buena permeabilidad de la membrana 7 para el electrolito, en la unión 5.

25 Es preciso señalar que se pueden prever

otras realizaciones de la unión 5, por ejemplo una realización tal que los depósitos arborescentes 22 recubran prácticamente toda la superficie de la rejilla 6 en contacto con la membrana 7.

5

La célula 41 puede tener eventualmente una estructura simétrica. Comprende entonces otro compartimiento catódico 54, por ejemplo idéntico al compartimiento catódico 43 y dispuesto paralelamente a este compartimiento 43 y por encima, teniendo las referencias F 4, F 5, 44, 45, 46 relativas al compartimiento catódico 54, los mismos significados que para el compartimiento catódico 43. Se dispone entonces otra unión 55, idéntica por ejemplo a la unión 5, de tal manera que su membrana 7 esté dispuesta contra el cátodo 44 del compartimiento catódico 54, eventualmente por intermedio de la membrana 46 de este compartimiento 54, estando dispuesta la rejilla 6 de esta unión 55 del lado opuesto a este cátodo 44 con relación a esta membrana 7, jugando así esta rejilla 6 el papel de colector anódico superior.

10

15

20

El electrolito 47 y las partículas 48 circulan entonces entre las dos rejillas anódicas 6. Esta disposición permite prácticamente doblar la potencia de la célula 41, permaneciendo idénticas las otras condiciones de funcionamiento.

25

La figura 6 representa un generador elec-

troquímico 60 análogo al generador 40, pero utilizando la unión 35 cilíndrica representada en la figura 4. Este generador 60 comprende una célula 61 de forma general cilíndrica, en el centro de la cual se encuentra la unión 35.

El interior de la unión 35 constituye el compartimiento anódico 62 por donde circulan el electrolito 47 y las partículas 48, teniendo el soporte 36 la forma de una rejilla que conduce los electrones, dispuesta del lado del electrolito 47 y de las partículas 48. Un cátodo tubular 64, del mismo eje  $XX'$  que el de la unión 35, estando situado este eje  $XX'$  en el plano de la figura 6, está aplicado al exterior de la unión 35 y alrededor de la membrana porosa 37, comportando eventualmente este cátodo 64 una membrana porosa 66 en contacto con la membrana 37. La entrada y la salida de gas en el compartimiento catódico 63, donde se encuentra el cátodo 64 con su colector 65, conectado al borne positivo  $P_{de}$  la célula 61, están esquematizados respectivamente por las flechas F 4 y F 5. El conducto 67 permite introducir el electrolito 47 que contiene las partículas 48, en el compartimiento anódico 62, sirviendo el conducto 68 para evacuar el electrolito 47 y las partículas 48 que no han sido enteramente consumidas durante su paso por el compartimiento anódico 62. La circulación del electrolito 47

y de las partículas 48 por el compartimiento 62, se efectúa de manera turbulenta, para que las partículas 48 experimenten repetidos contactos con toda la superficie de la rejilla tubular 36, que juega el papel de colector anódico conectado al borne negativo N de la célula 61.

Los generadores 40 y 60 descritos precedentemente, no comportan más que una célula, pero es posible concebir generadores electroquímicos que comporten varias células, utilizando cada una de ellas, por lo menos una unión conforme a la invención.

Es evidente que en los generadores electroquímicos 40 y 60 descritos precedentemente, se pueden emplear cátodos, cuyo material activo no sea gaseoso, por ejemplo, cátodos que comporten por lo menos un compuesto del oxígeno, especialmente un óxido metálico. Igualmente es evidente que estos generadores pueden eventualmente funcionar incluso si las membranas 7 y 37 no están aplicadas contra los cátodos correspondientes 44 y 64, estando entonces estas membranas eventualmente separadas de los cátodos respectivos, por un electrolito.

Bien entendido que la invención no está limitada a los ejemplos de realización descritos anteriormente. Se puede, en efecto, a partir de estos, prever otros modos y otras formas de realización, sin salirse por ello del marco de la invención.

1

REIVINDICACIONES

5

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

10

1<sup>a</sup>.- Disposición de unión que comprende al menos un soporte y al menos una membrana eléctricamente aislante, en donde por lo menos una parte de la superficie del soporte conduce los electrones y dicha membrana comprende poros, de los cuales por lo menos una parte son poros abiertos, caracterizada porque comporta un depósito electrolítico de por lo menos un metal en una parte de los poros abiertos, adhiriéndose este depósito a por lo menos una parte de la superficie conductora del soporte, siendo la membrana ensamblada porosa gracias a la presencia de poros abiertos desprovistos de depósito.

15

20

2<sup>a</sup>.- Disposición según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizada porque la membrana está constituida por fibras que forman un tela "no tejida".

25

3<sup>a</sup>.- Disposición según una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> y 2<sup>a</sup>, caracterizada porque la superficie conductora del soporte está constituida por un metal o por una aleación.

1                   4<sup>a</sup>.- Disposición según la reivindicación 3<sup>a</sup>,  
caracterizada porque el metal del depósito es el mismo  
que el metal que constituye la superficie del soporte, o  
que un metal de la aleación que constituye esta superfi-  
5                   cie.

                  5<sup>a</sup>.- Disposición según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, caracterizado porque el metal  
del depósito pertenece al grupo constituido por el níquel,  
cobre, hierro, plata, oro, platino.

10                  6<sup>a</sup>.- Disposición según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 5<sup>a</sup>, caracterizada porque el depósito  
no se encuentra más que en una parte del espesor de la  
membrana.

                  7<sup>a</sup>.- Disposición según la reivindicación 6<sup>a</sup>,  
15                  caracterizada porque el depósito se encuentra en aproxima-  
damente 50% del espesor de la membrana.

                  8<sup>a</sup>.- Disposición según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 7<sup>a</sup>, caracterizada porque la membrana  
es hidrófila.

20                  9<sup>a</sup>.- Disposición según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 8<sup>a</sup>, caracterizada porque el soporte  
está agujereado.

                  10<sup>a</sup>.- Disposición según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 9<sup>a</sup>, caracterizada porque el depósito  
25                  no recubre más que una parte de la superficie del soporte

1 en contacto con la membrana.

11<sup>a</sup>.- Disposición según la reivindicación 10<sup>a</sup>,  
caracterizada porque el depósito no recubre más que de un  
20 a un 50% de la superficie del soporte en contacto con  
5 la membrana.

12<sup>a</sup>.- Disposición según una cualquiera de las  
reivindicaciones 9<sup>a</sup> a 11<sup>a</sup>, caracterizada porque la cara  
principal del soporte en contacto con la membrana comprende  
de 20% a 50% de superficie libre.

10 13<sup>a</sup>.- Disposición según una cualquiera de las  
reivindicaciones 10<sup>a</sup> a 12<sup>a</sup>, caracterizada porque el soporte  
comporta protuberancias.

15 14<sup>a</sup>.- Dispositivo que utiliza por lo menos una  
unión conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup>  
a 13<sup>a</sup>.

15<sup>a</sup>.- Dispositivo según la reivindicación 14<sup>a</sup>,  
caracterizado porque es un generador electroquímico de corriente  
eléctrica.

20 16<sup>a</sup>.- Dispositivo según la reivindicación 15<sup>a</sup>,  
caracterizado porque comporta por lo menos un compartimiento  
anódico y por lo menos un compartimiento catódico, conteniendo  
el compartimiento anódico un electrolito, en el cual se encuentran  
partículas constituidas, por lo menos en parte, por un metal activo  
anódico, el soporte agujereado y  
25 dispuesto del lado del electrolito que juega el papel de

1 colector anódico, estando dispuesta la membrana del lado del o de un compartimiento catódico.

5 17<sup>a</sup>.- Dispositivo según la reivindicación 16<sup>a</sup>, caracterizado porque el metal activo anódico es el zinc, el electrolito es un electrolito alcalino, el material activo catódico es oxígeno o, por lo menos, un compuesto del oxígeno.

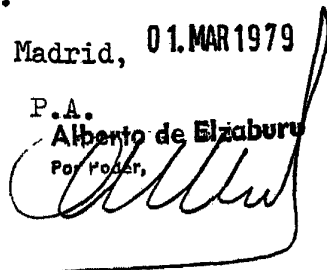
10 18<sup>a</sup>.- Disposición de unión que comprende al menos un soporte y al menos una membrana eléctricamente aislante, y dispositivo correspondiente.

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

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

Madrid, 01.MAR.1979

P.A.  
Alberto de Elizaburu  
Por Poder,



20

25

28029

JL/.

