

24 7432



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

a favor de YARDNEY INTERNATIONAL CORP., entidad norteamericana, domiciliada en New York (Estados Unidos de America) 40-48 Leonard Street, por "NUEVO SISTEMA DE CÉLULA ELECTROQUÍMICA".

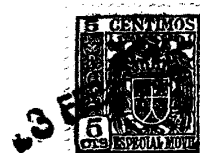
- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a baterías electroquímicas, y más particularmente a un sistema electroquímico basado en un electrolito anhidro.

- Ya es conocido desde hace tiempo el utilizar metanol con sales en solución. Tales soluciones han sido utilizadas principalmente para rebajar los puntos de congelación de los sistemas acuosos de manera muy similar a como se utilizan las soluciones anticongelantes en los radiadores de automóvil. Tales sistemas electrolíticos "anticongelantes" tienen sus características de tensión y corriente permis-
- 5.
 - 10.

24 7432



5. ble limitadas inherentemente, incluso a temperatura ambiente. A las temperaturas más bajas de sus alcances admisibles esto es, a -10° hasta -30°C , los pares convencionales dan tensiones de aproximadamente 0.7 a 1.5 Volt a corrientes de menos de un mA por dm^2 . También se han utilizado sistemas electrolíticos basados en alcoholes polihidroxílicos. Aquellos sistemas en los que se utiliza glicoles y glicerol son únicamente aptos para las descargas de corriente más limitadas incluso a temperatura ambiente.

10. Un objeto de esta invención es el proporcionar una célula electrolítica perfeccionada, que contiene un electrolito anhidro.

Otro objeto es el proporcionar una célula productora de corriente, la cual contiene electrodos de pares de potenciales electroquímicos superiores a los posibles en los electrolitos acuosos.

15.

Un objeto ulterior de esta invención es el proporcionar una célula electrolítica capaz de trabajar con descargas de corriente normales dentro de una extensa gama de temperaturas, por ejemplo entre $+80^{\circ}\text{C}$ y -80°C .

20.

También es un objeto de esta invención el proporcionar componentes y estructuras de célula diseñados para tal funcionamiento a bajas temperaturas.

Y un objeto ulterior es el proporcionar un método conveniente de hacer electrodos a utilizar en electrolitos anhidros capaces de funcionar a bajas temperaturas.

25.

El sistema electrolítico de esta invención incluye un electrolito substancialmente anhidro, consistente en un

24 7432



- líquido orgánico altamente conductor en forma de un disolvente no acuoso, en el cual se ha disuelto un compuesto inorgánico que constituye un ácido Lewis en relación con dicho disolvente, y un juego de electrodos positivos y negativos compatibles que constituyen un par electroquímico efectivo. Con este sistema, como es natural, están asociados los accesorios usuales que forman parte de una batería completa, incluyendo conductores, rejillas colectoras de corriente, sistemas separadores y dispositivos irrigadores de electrodos en los casos en que sean necesarios.

- Los electrolitos anhidros que han resultado ser operantes en una célula que incorpore esta invención están basados en soluciones que contiene líquidos orgánicos no iónicos como disolventes, las cuales tienen constantes dieléctricas superiores a 12. En la tabla 1 se relacionan algunos de los compuestos más adecuados de esta clase. Los más adecuados desde un punto de vista general están basados en nitrilos y cetonas. Dentro de esta clase los disolventes preferidos son el acetonitrilo, propionitrilo y mezclas de estos compuestos. En los disolventes son disueltas una o más sales inorgánicas y/o orgánicas, una de las cuales por lo menos tiene la característica inherente de ser un ácido Lewis en relación con el disolvente, y forma con facilidad complejos iónicos en dicho disolvente y con el mismo. Tales ácidos Lewis tienen adicionalmente, la característica inherente de rebajar la resistencia eléctrica del disolvente y de deprimir los puntos de congelación de las soluciones resultantes por debajo de esta clase es el $AlCl_3$.

24 7432



T A B L A 1.

Compuesto	Formula	PM	PF	Constan- te die- léctrica	Conducti- bilidad, mhos
Acetonitrilo	CH_3CN	31	-44	37.5	5.9×10^{-8}
Propionitrilo	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	55	-98	27.2	8.5×10^{-8}
5. Iso-butironitrilo	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \cdot \text{CN} \\ \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$				
n-Butironitrilo	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	69	-112	20.3	
Acetona	$(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$	58	-95	20.7	5.8×10^{-8}
10. Metil-etil-cetona	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{CHO}$	72	-86	18.5	10×10^{-8}
Dietil-cetona	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHO}$	86	-42	17.0	
Ciclopentanona	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CO}$	84	-58		
Ciclohexanona	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	98	-45	18.2	

15. A las anteriores soluciones se les puede añadir aditivos especiales en forma de materiales orgánicos e inorgánicos, y cada uno de ellos puede modificar favorablemente, de su manera propia, la solución, tal como reduciendo la viscosidad a baja temperatura, favoreciendo la detergencia del electrolito, mejorando las características de conductibilidad e inhibiendo la formación de compuestos polarizantes en los electrodos.

20. La tabla 2 es una relación de los ácidos "Lewis" representativos que han resultado poseer características favorables en los disolventes relacionados en la tabla 1. Resultará evidente que ciertos de los ácidos Lewis no serán adecuados en todos los disolventes. Algunos de ellos no se disolverán en ciertos disolventes, otros reaccionarán con algu-

25.

24 7432

3 FEB



nos de los disolventes activos químicamente, pero, como un grupo general, todos los ácidos Lewis relacionados, los cuales pueden ser clasificados generalmente como "ácidos Lewis fuertes" con referencia al disolvente, serán eficaces al grado en que son compatibles con el disolvente.

5.

T A B L A 2.

- B Cl₃
- B Br₃
- Al Cl₃
- 10. Al₂(SO₄)₃
- Al Br₃
- Zr Cl₄S
- Sn Cl₄
- B F₃
- 15. Fe Cl₃
- Zn Cl₂
- Mo Cl₅

La característica única del electrolito con que funciona el electrolito de esta invención, es que consiste en una solución de un ácido Lewis en un electrolito substancialmente anhidro, en una concentración tal que la solución resultante tiene una resistividad específica de menos de 500 Ohm-centímetro a la temperatura ambiente.

20.

Por el término "substancialmente anhidro" se entiende que la solución contiene menos de 0.5% de agua y, además, que la presencia del agua no es necesaria para su funcionamiento. La tabla 3 es una lista de electrolitos de acuerdo con esta invención, y de la conductibilidad de tales electrolitos.

25.

24 7432

3 FEB



T A B L A 3.

Disolvente	Soluto	Concentración de soluto	PF	Resistividad en Ohm-cm	
	Al Cl ₃	20%	-51°C	24.0	
	Al Cl ₃	42	-49	32.5	
	Al Cl ₃	20	-76	47.0	
5.	Iso-butironitrilo	Al Cl ₃	20	-56	62.0
	Propuinitrilo-acetronitrilo, 1:1	Al Cl ₃	20	-76	34.2
	Acetronitrilo	Al Cl ₃	5	-46	28.0
	Acetona	Al Cl ₃	20	-95	39.6
	Acetonitrilo	Fe Cl ₃	Sat.	-50	28.0
10.	Acetronitrilo	Al Br ₃	20.	-53	44.5
	Acetronitrilo	Zn Cl ₂	Sat.	-48	350.0
	Acetronitrilo	BF ₃ (en solución etérea)	20	-63	333.0
	Acetronitrilo	Mo Cl ₅	15	-49	273.0
15.	Acetronitrilo	Zr Cl ₄	25	-50	160.0

Los ácidos Lewis relacionados anteriormente son aquellos compuestos, inorgánicos y orgánicos, que son capaces de actuar en el disolvente seleccionado como aceptores de electrones. De acuerdo con el concepto Lewis o electrónico de los ácidos y bases, muchas sustancias que contienen hidrógeno no activo (ionizable) pueden actuar como ácidos e intervienen en reacciones de neutralización. El concepto básico está establecido en la literatura química, por ejemplo en Lewis GN, JACS 46 2027 (1924), etc.

Estos ácidos forman complejos iónicos solubles con ciertos disolventes que poseen constantes dieléctricas elevadas. Los disolventes que no poseen esta cualidad tienden a formar complejos "covalentes" que no se ionizan substan-

24 7432 FEB.



5. cialmente y son capaces de conducir corrientes apreciables. Se prefiere los disolventes de peso molecular más bajo. La razón de la preferencia por el peso molecular bajo con respecto al disolvente es comprendida mejor considerando los fenómenos de movilidad y difusión de los iones, pero esta preferencia no ha de ser restrictiva.

10. Un ejemplo de tal electrolito es el complejo ionizable formado por acetronitrilo (CH_3CN) que contiene un 20% de cloruro de aluminio (anhidro) disuelto. Se ha demostrado químicamente que esta combinación forma complejos iónicos con el disolvente, cuyos complejos se disuelven luego en un exceso del nitrilo.

15. De las tablas se aprecia que también serán utilizables otras combinaciones de disolvente y soluto. La elección de una combinación particular es llevada a cabo en grado considerable de acuerdo con la función particular para la que está destinada la célula completa. Esto implica, no sólo la elección del electrolito, sino también la elección de los electrodos, separadores, etc., determinados todos ellos por los requisitos de trabajo finales, tales como capacidad, régimen de descarga, periodo de almacenamiento, gama de temperatura de funcionamiento, y así sucesivamente.

20. E l e c t r o d o s

25. Los electrodos operativos con las células anhidras de esta invención incluyen los pares metálicos, así como aquéllos basados en la despolarización por oxidación y reducción. Se prefiere estos últimos sistemas ya que la acción despolarizante de los compuestos oxidados permite superiores descargas de corriente.

24 7432 3 FEB



El electrolito es no-acuoso, lo que hace posible alcanzar diferencias de potencial entre los electrodos más grandes que las que resultan posibles cuando está presente agua. Esto es debido al hecho de que cuando la fuerza electromotriz es suficientemente alta (esto es, 2.1 Volt) un electrolito acuoso sufre la electrólisis del agua contenida. Esta electrólisis destructiva no puede tener lugar a las tensiones proporcionada por los pares electroquímicos en los electrolitos anhidros de esta invención.

5.

10.

La tabla 4 es una recopilación de los varios sistemas de electrodos que funcionan satisfactoriamente a regímenes de descarga medios para periodo de tiempo cortos.

T A B L A 4.

	Par	Disolvente	Soluto	Concen- tración de soluto	Tensión del compuesto oxidado
15.	Ca/Ag ₂ O	Acetonitrilo	Al Cl ₃	20%	3.13
	Ca/Ag Cl	"	"	"	2.40
	Li/Ag ₂ O ₂	"	"	"	3.40
	Al/Ag ₂ O ₂	"	"	"	.90
	Ng/Ag ₂ O ₂	"	"	"	1.90
20.	Zn/Ag ₂ O ₂	"	"	"	1.25
	Cu/Ag ₂ O ₂	"	"	"	.72
	Al/Ag ₂ O ₂	"	Zn Cl ₂	"	.60
	Zn/Ag ₂ O ₂	"	"	"	1.00
	Cu/Ag ₂ O ₂	"	"	"	.70
25.	Ca/Mg	"	Al Cl ₃	"	.70
	Ca/Al	"	"	"	1.10
	Ca/Fe	"	"	"	2.10
	Ca/Zn	"	"	"	1.50

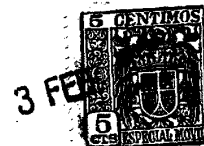
24 7432

3 FEB



	Ca/inoxidable	Acetonitrilo	Al Cl ₃	20%	2.10
	Ca/Pb	"	"	"	1.90
	Ca/Cu	"	"	"	1.90
	Ca/Ti	"	"	"	3.20
5.	Mg/Al	"	"	"	1.20
	Ca/Ag	"	"	"	1.20
	Mg/Ag	"	"	"	1.75
	Al/Ag	"	"	"	0.40
	Zn/Ag	"	"	"	0.82
10.	Al/Zn	"	"	"	0.50
	Cn/Ag	"	"	"	0.37
	Ca/Si	"	"	"	1.20
	Mg/Si	"	"	"	0.90
	Ca/CaSi	"	"	"	2.20
15.	Al/Ag	"	Zn Cl ₃	"	0.50
	Al/Zn	"	"	"	0.25
	Cn/Ag	"	"	"	0.45
	Zn/Ag	"	"	"	0.75
	Sr/AgCl	"	Al Cl ₃	"	2.70
20.	Ba/AgCl	"	"	"	2.20
	Li/AgCl	"	"	"	3.40
	Ca/PbO ₂	"	"	"	3.65
	Ca/Fo ₂ O ₃	"	"	"	2.42
	Ca/Hg ₂ Cl ₂	"	"	"	2.55
25.	Ca/Hg ₂ O	"	"	"	2.62
	Ca/Ag Cl	Metil-etil-cetona	"	"	2.50
	Ca/Ag ₂ O ₂	"	"	"	3.15
	Ca/AgCl	Acetona	"	"	2.45

24 7432



	Ca/Ag ₂ O ₂	Acetona	Al Cl ₃	20%	3.10
	Ca/PbO ₂	Metil-etil-cetona	"	"	3.60
	Ca/Ag Br	"	"	"	2.47
	Ca/PbCl ₂	Acetonitrilo	"	"	2.35
5.	Ca/HgCl	"	"	"	2.55
	Ca/HGO	"	"	"	2.62
	Ca/Ag ₂ O	"	"	"	1.05
	Ca/Ni ₂ O ₃	"	"	"	2.95

10. Para los fines de divulgación el invento será descrito específicamente con respecto a un sistema de electrodos Calcio/cloruro de plata. No obstante, con respecto a este sistema es de notar que se puede utilizar como electrodo negativo para pares de alto potencial, no sólo el calcio, sino también el estroncio, bario, litio y magnesio. Como que
15. se utiliza un sistema de electrolito anhidro, es posible utilizar incluso sodios, potasio, cesio y rubidio, todos ellos altamente activos como electrodos negativos si se aplica tratamiento de pasivación a estos metales para impedir el exceso de reacción con el electrolito, en el estado de reposo.
20. Mientras que el sistema es descrito específicamente con respecto a positivos de cloruro de plata, hemos encontrado que los óxidos de plata, dióxido de plomo, los cloruros de plomo superiores, los óxidos y halogenuros de mercurio (de los que el calomelano o cloruro mercurioso es particularmente eficaz), el óxido y los halogenuros de cerio, así
25. como los compuestos de cromo de valencia más alta rinden, todos ellos, tensiones útiles. Todos los sistemas de electrodos positivos anteriore, cuando son combinados con nega-

24 7432 3 FEB



- tivos de calcio, rinden potenciales que exceden de 2 Volt. Tales potenciales, según se comprenderá fácilmente, no pueden ser producidos en ningún sistema de electrolito que contenga agua en cantidades que excedan de trazas. En este momento se puede mencionar otros sistemas de electrodos que proporcionan tensiones inferiores y en los que el componente positivo es óxido de níquel, óxido de hierro, o uno de los óxidos del cobre o del cobalto. Como que las tensiones de estos sistemas son relativamente bajas, se obtiene muy pocas ventajas prácticas al utilizar tales sistemas bajo condiciones normales, pero los mismos encuentran empleos especiales en el trabajo a temperaturas extremadamente bajas, por ejemplo dentro de una gama de -65 a -100°C , en las que el sistema electrolítico de esta invención es capaz de permitir la generación electrolítica de corriente.
- 5.
- 10.
- 15.

Electrodo negativo

- El electrodo negativo citado a título de ejemplo para su empleo en una célula de acuerdo con esta invención, está hecho de calcio en escamas obtenible comercialmente, comprimido alrededor de un bastidor soporte, colector de corriente. En general, el calcio en escamas es comprimido alrededor de ambos lados de un soporte de plata, magnesio, cobre o hierro, en la forma llamada de metal "extendido". Se coloca una capa de escamas de calcio en la cavidad de una matriz, la hoja de metal extendido es colocada encima de esta capa, y luego se distribuye el resto del calcio encima del metal extendido. Entonces el contenido de la cavidad del molde es comprimido por medio de una prensa hidráulica u otra a una presión comprendida entre 500 y 10.000 Kg/cm^2 . Mante-
- 20.
- 25.

24 74322



niéndose más o menos dentro de este alcance de presiones es posible prepara electrodos que tienen suficiente resistencia para el manejo y montaje normal con cuidado, así como suficiente área superficial para proporcionar regímenes de descarga apropiados incluso a bajas temperaturas.

5.

Los electrodos de sodio, estroncio y otros metales blandos pueden ser hechos mediante variaciones del método anterior, basadas sobre presiones adecuadas, ajustadas al punto de fluencia del metal en cuestión.

10.

Electrodo positivo

Un electrodo positivo apto para utilizarlo a título de ejemplo de una célula que incorpora esta invención es un nuevo electrodo de cloruro de plata hecho de una mezcla de polvo de plata/cloruro de plata y una red soporte colectora de corriente, preferiblemente en forma de una hoja de plata extendida y perforada. Se prensa ligeramente una mezcla de 20% de polvo de plata y 8% de cloruro de plata (ambos con una granularidad de 80 a 150 mallas) alrededor de ambos lados de un soporte de chapa de plata extendida, de una manera similar a la divulgada anteriormente en relación con el electrodo negativo. La cantidad de presión necesaria es únicamente la suficiente para asegurar que se obtenga la adecuada compacidad del material sobre el soporte, de manera que resulte autoportante y capaz de ser manejado en la operación siguiente, que es un tratamiento térmico. Este tratamiento térmico tiene lugar, de la mejor manera posible, dentro de la gama de temperaturas de 200 a 425°C esto es, por debajo del punto de fusión del cloruro de plata

15.

20.

25.

247432

3 FEB



(455°C). La tostación requiere desde unos 15 minutos a menos de 1 minuto a las temperaturas más elevadas. En general se ha preparado electrodos más que adecuados para los fines de esta invención, tostando mezclas compactas de plata-cloruro de la naturaleza indicada, a una temperatura de 350°C durante 5 minutos. Tales electrodos tienen áreas superficiales mucho más grandes que los electrodos preparados por la convencional fusión y laminado del cloruro de plata.

5. La mezcla activa es hecha preferiblemente de cloruro de plata y polvo de plata en una proporción de 0 - 40% de polvo de plata, ya que no existe ninguna tendencia a la formación de un para auto-descargable entre el cloruro de plata y la plata. Se puede utilizar otros conductores, incluyendo grafito y metales distintos de la plata, siempre y cuando tampoco sean capaces de iniciar la autodescarga del cloruro de plata. La cantidad de polvo de plata es dependiente de la razón de descarga que se desea conseguir con la célula particular. Mientras que el cloruro de plata es ligeramente conductor, su conductibilidad es demasiado baja para permitir su empleo sin aditivos conductores cuando la célula ha de ser utilizada a bajas temperaturas, o bajo condiciones de fuerte régimen. Por este motivo la plata es incorporada preferiblemente en la mezcla, pero de esta adición se deriva un beneficio concomitante que es la facilidad de tratamiento térmico o sinterización del cloruro de plata como resultado de la rápida transmisión del calor a través de la masa del electrodo en tratamiento.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Los otros materiales activos positivos adecuados, pue-

24 7432



- den ser elaborados, siempre que sea posible, de la manera descrita anteriormente; en los casos en que el tratamiento térmico nó sea posible, pueden ser compactados junto con polvos conductores adicionados, alrededor de miembros colectores de corriente. Cuando el material activo particular sea suficientemente electroconductor se puede omitir las adiciones conductoras.
- 5.

Accesorios de la célula

- Separadores: El requisito principal de los separadores en células de este tipo, aparte del aislamiento interelectrónico, es que permitan un acceso adecuado del electrolito a las caras de los electrodos y permitan la circulación del electrolito a través de su cuerpo. Los tipos de materiales que son adecuados están restringidos por las características del disolvente activo, del, electrolito, sobre-entendiéndose que el separador no debe disolverse en el electrolito. Las fibras de madera impregnadas de resinas de fenol-formadehído se han demostrado como adecuadas para esta finalidad, así como también el polietileno enlazado transversalmente, perforado; fieltros celulósicos, tales como papeles de filtro; napas de fibra de vidrio; polímeros de hidrocarburos fluorados, porosos; polietilenos perforado; cloruro de polivinilideno (Saran) poroso, y varios materiales plásticos enlazados transversalmente, del tipo termoendurente, perforados. El separador puede ser ondulado, de algún modo bien conocido per se, a fin de proporcionar amplio espacio para el licor de electrolito en contacto con los electrodos.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



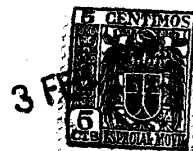
24 7432

- Cajas: Se puede utilizar todo material resistente a la acción del electrolito y de los electrodos. Las cajas metálicas pueden ser utilizadas siempre que sean revestidas apropiadamente y aisladas de los electrodos. Entre los materiales que se han encontrado satisfactorios para la fabricación de cajas para el funcionamiento a temperaturas ambientes y a baja temperatura en las células de esta invención se encuentran el vidrio, Saran, resinas de fenol-formaldehino; resinas alquídicas de polietileno, de hidrocarburos fluorados, así como materiales cerámicos. También se ha preparado cajas del tipo de envoltorio, de polietileno sellado en caliente.
- 5.
 - 10.

- Una característica que requiere consideración al proyectar células de acuerdo con esta invención, es la provisión de una circulación adecuada de electrolito en la cara de los electrodos. Para asegurar una circulación satisfactoria del electrolito son eficaces la ondulación y perforación del separador y/o la agitación mecánica del electrolito.
- 15.

- Adiciones al electrolito: Mediante una dosificación juiciosa de los disolventes para los ácidos Lewis es posible conseguir electrolitos que continúen siendo flúidos a temperaturas tan bajas como de hasta -100°C. La tabla 1 relaciona los puntos de congelación del acetonitrilo, propionitrilo, isobutironitrilo, n-butironitrilo, etc. Como es natural, ciertas mezclas de estos compuestos pueden tener puntos de congelación más bajos. La adición del ácido Lewis también deprimirá el punto de congelación del electrolito final, pero, por regla general, el efecto del ácido Lewis no es dema-
- 20.
 - 25.

24 7432



siado significativo a este respecto ya que la adición de 20% de AlCl_3 rebajada el punto de congelación del acetonitrilo en 8°C únicamente.

5. Se puede añadir al electrolito varios "perácidos" y sus sales (tales como el $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) en pequeñas cantidades, para mejorar la velocidad de las reacciones que tienen lugar en la superficie de los electrodos y que parecen estar entre los factores determinantes que gobiernan los regímenes de descarga.

10. Se ha encontrado que, bajo ciertas circunstancias, a fin de conseguir la mayor capacidad posible en un sistema de célula dado, la relación entre el peso del material activo positivo total y el del electrólito, debe ser de aproximadamente 2 a 1. Por la adición de materiales que pueden

15. ser clasificados como donadores de protones es posible, no obstante, conseguir altas capacidades con una proporción menor de electrolito. Tales materiales incluyen compuestos orgánicos no-ionizados que tengan un hidrógeno fácilmente oxidable; entre ellos se encuentran los alcoholes y éteres. La adición de 0.1% a 1% de un alcohol y/o un éter al electrolito ha elevado marcadamente la capacidad de los sistemas de células.

25. Las adiciones capaces de favorecer la capacidad de almacenamiento de una célula de acuerdo con la invención, que contiene un electrolito y/o propionitrilo, incluyen las siguientes: éter dietílico $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, óxido de etileno $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, óxido de propileno $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{O}$, óxido de trimetileno $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$.

24 7432



E J E M P L O I

- Se prepara de la manera descrita anteriormente un juego de electrodos, de estroncio como negativo y de peróxido de plomo como positivo. El soporte para cada placa de estroncio es una hoja extendida de magnesio, mientras que como elementos colectores de corriente para las placas de óxido de plomo se utiliza hojas extendidas de plata. Los electrodos son insertados en cajas rígidas de polietileno, y se añade un electrolito anhidro consistente en 20% de
- 5.
- 10.
- $AlCl_3$ disuelto en una mezcla a partes iguales de propionitrilo y n-butironitrilo. La tensión en circuito abierto de este par, a temperatura ambiente, es de 3.6 Volt. A $-90^{\circ}C$ la tensión en circuito abierto es de 2.55 Volt.

- De las anteriores ilustraciones específicas se puede apreciar que los compuestos (principalmente los halogenuros) de metales anfóteros constituyen, para los fines de esta invención un grupo particularmente interesante entre las sales que forman ácidos Lewis.
- 15.

- . -

N O T A

- Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:
- 20.

1. Nuevo sistema de célula electroquímica que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito consistente esencialmente en una solución orgánica

24 7432

3 FEB



nica anhidra de un ácido Lewis.

5. 2. Nuevo sistema de célula electroquímica que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito consistente esencialmente en una solución orgánica anhidra de un ácido Lewis, conteniendo dicha solución un donador de protones orgánico.

10. 3. Nuevo sistema de célula electroquímica que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito consistente esencialmente en una solución orgánica anhidra de un ácido Lewis, conteniendo dicha solución un donador de protones orgánico seleccionado del grupo que consiste en alcoholes y éteres.

15. 4. Nuevo sistema de célula electroquímica que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito anhidro, consistiendo dicho electrolito en una solución anhidra de un ácido Lewis en un disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica superior a 12.

20. 5. Nuevo sistema de célula electroquímica que se caracteriza por ir dotada de un electrolito que comprende un complejo iónico anhidro de un ácido Lewis en un disolvente orgánico.

25. 6. Nuevo sistema de célula electroquímica que se caracteriza por ir dotada de un electrolito que comprende un complejo iónico anhidro de una sal de un metal anfótero en un disolvente orgánico.

7. Nuevo sistema de célula electroquímica que se caracteriza por ir dotada de un electrolito que comprende un complejo iónico anhidro de un halogenuro de metal anfótero,

24 7432

3F



disuelto en un disolvente orgánico que tiene una constante dieléctrica superior a 12.

8. Nuevo sistema de célula electroquímica que se caracteriza por ir dotada de un electrolito que comprende una solución anhidra de cloruro de aluminio en un nitrilo.

5. 9. Nuevo sistema de célula electroquímica que se caracteriza por ir dotada de un electrolito que comprende una solución de cloruro de aluminio en un nitrilo, teniendo dicha solución un punto de congelación substancialmente inferior a -40°C .

10. 10. Nuevo sistema de célula electroquímica que se caracteriza por ir dotada de un electrolito que comprende una solución anhidra de cloruro de aluminio en un nitrilo en la que el cloruro de aluminio comprende a lo menos 5% en peso de dicho electrolito.

15. 11. Nuevo sistema de célula electroquímica que comprende un electrodo negativo, un electrodo positivo y un electrolito orgánico anhidro, teniendo dicho electrolito una tensión de disociación superior a la tensión de disociación del agua.

20. 12. Nuevo sistema de célula electroquímica que comprende un electrodo negativo, un electrodo positivo y un electrolito anhidro orgánico, comprendiendo dicho electrodo negativo un material activo negativo capaz de desplazar hidrógeno de una solución acuosa.

25. 13. Nuevo sistema de célula electroquímica que comprende un electrodo negativo, un electrodo positivo y un electrolito orgánico anhidro conteniendo dicho electrodo negativo calcio metálico como material activo.

14. Nuevo sistema de célula electroquímica que com-

24 7432



prende un electrodo negativo, un electro positivo y un electrolito orgánico anhidro, teniendo dichos electrodos positivo y negativo una fuerza electromotriz combinada mayor que la tensión de disociación del agua.

5. 15. Nuevo sistema de célula electroquímica que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito orgánico anhidro, comprendiendo dicho electrodo negativo calcio como material activo, incluyendo dicho electrodo positivo plata como material activo.
10. 16. Nuevo sistema de célula electroquímica que comprende un electrodo negativo, un electrodo positivo y un electrolito orgánico anhidro, incluyendo dicho electrodo positivo un despolarizante que contiene plata.
15. 17. Nuevo sistema de célula electroquímica según la reivindicación 16, en la que dicho despolarizante es cloruro de plata.
18. Nuevo sistema de célula electroquímica que comprende un electrodo negativo de calcio, un electrodo positivo que contiene plata y un electrolito anhidro.
20. 19. Nuevo sistema de célula electroquímica que comprende un electrodo negativo de calcio, un electrodo positivo que contiene plata y un electrolito anhidro que comprende una solución de cloruro de aluminio en nitrilo.
25. 20. Nuevo sistema de célula electroquímica que comprende un electrodo negativo de calcio, un electrodo positivo de cloruro de plata y un electrolito orgánico que tiene un punto de fusión inferior a -40°C , consistiendo dicho electrolito en una solución de un ácido Lewis, en un electro-

24 7432



lito orgánico seleccionado del grupo consistente en nitrilos y cetonas.

21. Nuevo sistema de célula electroquímica.

Todo ello según queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de 21 hojas foliadas escritas a máquina por una sóla cara.

Barcelona, a 3 de febrero de 1959

YARDNEY INTERNATIONAL CORP.

p.a.

I. PONTI