

341186



(Como divisional de la patente No. 330.460 del
20 de Agosto 1966)

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un^a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: FORD MOTOR COMPANY

RESIDENCIA: The American Road -DEARBORN- Michigan
Estados Unidos.

ENUNCIADO: "BATERIA SECUNDARIA PARA GENERAR ENER
GIA ELECTRICA ELECTROQUIMICAMENTE"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 507.624 del 22-10-1.965

341186

30



1 Esta invención se relaciona con un método para -
generar energía eléctrica electroquímicamente y con una nue
va batería secundaria para dicho método.

5 Aunque en la presente memoria descriptiva se des
criba tanto el método como la batería sólo se hace para una
mejor comprensión del objeto del invento, puesto que lo úni
co que en realidad se reivindica es la batería.

10 En particular, esta invención se relaciona con -
un método para generar energía eléctrica electroquímicamen
te, que comprende el mantenimiento de (1) un ánodo reactivo
metálico alcalino y (2) un reactivo-electrolito catódico --
que (a) sea electroquímica y reversiblemente reactivo con -
cationes de dicho metal alcalino y (b) esté en contacto con
un cátodo, a lados opuestos y en contacto con un separador
15 semicelular sólido, que separe el ánodo-reactivo y las reac
ciones semicelulares anódicas del mismo del reactivo-elec--
trolito catódico y sus reacciones semicelulares catódicas,
y comprende un electrolito sólido que es selectiva e iónica
mente conductor respecto a cationes del metal alcalino, ---
20 cuando se establece una diferencia de potencial eléctrico -
entre el ánodo reactivo y el cátodo, la conexión eléctrica -
del ánodo-reactivo y el cátodo con un conductor que forme -
una porción de un circuito eléctrico y proporcione medios -
para el flujo electrónico entre el ánodo-reactivo y el cáto
25 do mencionados, completándose dicho circuito eléctrico me--
diante conducción iónica entre el ánodo-reactivo y el cáto
do a través del reactivo catódico-electrolito y el electro
lito sólido, y el mantenimiento del ánodo reactivo y el reac
tivo catódico-electrolito a una temperatura suficiente para
30 mantener a ambos en estado fundido y efectuar dichas reaccio



341186

1 nes semicelulares.

Un objeto de esta invención es proporcionar en -
una pila recargable una nueva unidad semicelular anódica --
que puede formarse en cualquiera de un número ilimitado de
5 configuraciones, incrementando así grandemente la flexibili-
dad de diseño de la pila total y permitiendo nuevos conjuntos
de baterías que empleen dos o más de tales pilas en conexión
eléctrica en serie y/o en paralelo.

Otro objeto de la invención es la provisión, en -
10 una pila recargable, de una nueva semicélula anódica cuyos -
límites tienen una configuración constante y una resistencia
estructural sustancialmente constante a través de repetidos
ciclos electroquímicos, que incluyen las reacciones de carga
y descarga, eliminando así la distorsión de los electrodos
15 en la recarga y permitiendo el agotamiento de un mayor por-
centaje del reactivo anódico en el semiciclo de descarga.

Otro objeto de la invención es proporcionar una -
pila recargable adaptada para proporcionar un elevado ritmo
de liberación de energía por unidad de peso, es decir vatios
20 por libra, al tiempo que proporciona una elevada capacidad -
de almacenamiento de energía por unidad de peso.

Otro objeto de la invención, es proporcionar una -
pila recargable que comprende un ánodo metálico alcalino fun-
dido, un cátodo, un electrolito iónicamente reducible, metáli-
25 co alcalino, fundido y que comprende azufre, cuyo electrolito
es electroquímica y reversiblemente reactivo con los cita-
dos iones metálicos alcalinos y está en contacto con dicho -
cátodo, y un electrolito sólido conductor de cationes entre
el ánodo y el electrolito líquido mencionados y en contacto
30 con ellos, caracterizándose dicho electrolito sólido por una

341186



1 baja resistividad iónica respecto a cationes del citado me-
tal alcalino y demostrando una superior resistencia al ata-
que físico y/o químico por metal alcalino fundido, eviden-
ciado por la retención de conductividad iónica.

5 El uso de electrolitos sólidos en dispositivos de
conversión de energía para la generación de energía eléctri-
ca, es bien conocido en el arte. Véase, por ejemplo, "Galva-
nic Cells with Solid Electrolytes Involving Ionic and Elec-
tronic Conduction", C. Wagner, Departamento de Metalurgia,
10 Instituto de Tecnología de Massachussetts, páginas 361-377,
en el Comité International de Termodinámica y Cinética Elec-
troquímicas, Sesiones de la Séptima Reunión en Lindau de ---
1.955, Butterworth Scientific Publications, Londres, Inglate-
rra 1.957 y "Solid Electrolyte Fuel Cells", J. Weissbart y
15 R. Ruka, Fuel Cells, G.J. Young Editor, Reinhold Publishing
Corporation, Nueva York Nueva York 1.963

 El adjunto dibujo ilustra esquemáticamente versio-
nes variantes típicas en las que los separadores de pilas o
electrolitos sólidos de esta invención pueden emplearse. En
20 el dibujo:

 La figura 1 es una vista esquemática en sección
transversal de una pila simple de acuerdo con esta invención,
que presenta una unidad anódica comprendiendo un tubo cati-
nicamente conductor que contiene un reactivo anódico fundi-
do y está sustancialmente rodeado por un reactivo catódico
25 fundido.

 La figura 2 es una vista esquemática de un diseño
de pila más complejo de acuerdo con esta invención, que in-
cluye una unidad anódica de tubos múltiples suministrada por
30 un depósito común.

341186

30



1 La figura 3 es una vista en planta de otra ver--
sión de una pila según la presente invención, que ilustra -
la flexibilidad de diseño que puede emplearse en la configu-
ración y colocación de recipientes para el ánodo fundido; y

5 La figura 4 es una vista esquemática de una pila
según la presente invención, pero ilustrando una diferente
versión de la misma, en la que los reactivos fundidos están
separados por un separador en forma de placa y se confrontan
entre sí a lo largo de un solo plano.

10 Las pilas que emplean reactivos anódicos metáli--
cos alcalinos fundidos son conocidas en el arte. Vease, por
ejemplo, la patente estadounidense número 3.345.836, de ---
Agruss, que utiliza un separador poroso impregnado de elec-
trolito líquido, por ejemplo alúndum poroso (Al_2O_3) impreg-
15 nado de cloruro sódico; la patente estadounidense número --
3.031.518, de Werner y colaboradores, que describe una pila
galvánica provista de dos electrodos consumibles que forman
iones que se combinan constituyendo un compuesto que se deg-
compone por calor a una temperatura superior a la de funcio-
20 namiento de la pila, para regenerar los materiales de los -
electrodos; y la patente estadounidense número 2.102.701, -
de Gyuris, que describe una pila que emplea un filtro o fre-
no poroso, por ejemplo cemento poroso, al flujo de metal al-
calino hacia su contacto con el electrolito líquido. Esta -
25 pila es químicamente regenerada. Robinson describe en la pa-
tente estadounidense número 2.631.180 una pila primaria en
la que un reactivo metálico alcalino va encerrado en una en-
voltura de vidrio sellada. Según el autor de esta última pa-
tente citada, el vidrio de la envoltura es un electrolito -
30 barrera en la pila de dicha patente y en razón a la resis--



341186

1 tencia relativamente elevada del vidrio, sólo son suministra
das pequeñas corrientes por la pila, aún cuando se encuentre
un cortocircuito. Esta pila primaria se dice que funciona co
mo pila seca o bien el material catódico puede estar humede
5 cido con agua o una adecuada solución acuosa.

En el funcionamiento de las baterías secundarias
o recargables de esta invención, se consigue una elevada pro
ducción eléctrica manteniendo al ánodo metálico alcalino en
estado fundido y separando al ánodo fundido del electrolito -
10 fundido con separadores semicelulares relativamente delga--
dos, es decir electrolitos sólidos dotados de una composi---
ción física y química resistente al ataque por metal alcali-
no fundido y caracterizada por una baja resistividad a la --
conductancia iónica de cationes del metal alcalino.

15 .De acuerdo con esta invención, el reactivo o reduc
tor anódico es un metal alcalino mantenido por encima de su
punto de fusión cuando la pila está en funcionamiento. El --
reactivo anódico se calienta por cualquier medio convencio--
nal incluyendo, pero sin carácter limitativo, un calentamien
20 to por inducción mediante dispositivo eléctrico, cambio de -
calor indirecto con un medio de cambio de calor fluido ade--
cuadamente calentado, o mediante calentamiento directo. El -
reactivo anódico puede considerarse también como el ánodo --
propriadamente dicho o conductor a través del cual se efectúa -
25 el flujo de electrones al circuito externo. Un componente ce
lular de este tipo se denomina convenientemente en el arte -
electrodo sacrificable, en el sentido de que mientras cumple
la finalidad de conductor, está experimentando también una -
reacción electroquímica.

30 Como reactivo anódico se emplea sodio fundido en



341186

1 una versión preferida de las pilas en adelante empleadas pa
ra ilustrar esta invención. Pueden emplearse el potasio, li
tio u otros metales alcalinos o mezclas de ellos, si el reac
tivo catódico y separador, más adelante descritos, son elegi
5 dos entre materiales compatibles.

En todas las versiones de esta invención, el reac
tivo catódico es un material electroquímica y reversiblemen
te reactivo con el reactivo anódico. El reactivo catódico u
oxidante se emplea igualmente en estado fundido y es preferi
10 blemente un material que experimentará todas las fases de la
reacción reversible antes mencionada, permaneciendo todos sus
componentes en estado líquido, es decir sin desprendimiento
de gas. El reactivo catódico es ventajosamente una sal metá
lica y preferiblemente un sulfuro del metal empleado como --
15 reactivo anódico. Así cuando el reactivo anódico es sodio, -
el reactivo catódico contiene preferiblemente sodio y azufre.
El funcionamiento de tal pila puede iniciarse sin sodio en -
el reactivo catódico si el azufre se mezcla minuciosamente -
con un material adecuadamente conductor, tal como partículas
20 carbónicas finamente divididas. En una versión particularmen
te preferida el ciclo de descarga se inicia con una concen--
tración de cinco equivalentes aproximadamente de azufre por
cada dos equivalentes de sodio y la operación de descarga se
termina cuando la relación atómica entre sodio y azufre es -
25 de 2:3 aproximadamente. Las concentraciones relativas de so
dio y azufre determinan el punto de fusión del reactivo cató
dico. Esta relación ha de considerarse por consiguiente rela
cionada con la temperatura de funcionamiento de la pila y vi
ceversa. Si se usan otras sales metálicas, tales como óxidos,
30 nitratos, etc., metálicos, deberá tenerse un cuidado espe--

341186



30 MAY 1967

1 cial en evitar o controlar el desprendimiento de gas en los
semiciclos de carga y descarga.

El término "reactivo catódico que contiene sodio
y azufre" no está limitado por ninguna teoría de ionización
5 o combinación y por consiguiente puede incluir iones, compues
tos y elementos eléctricamente satisfechos.

El reactivo anódico es separado del reactivo cató
dico por una barrera sólida a la transferencia de líquidos -
en masa es decir un separador semicelular que comprende elec
10 trolito sólido, es decir selectivamente conductor respecto a
cationes del reactivo anódico y sustancialmente impermeable
a otros iones que puedan formarse en el reactivo catódico. -
Así, el separador es un material que admitirá la transferen-
cia de los iones del reactivo anódico a través del separador
15 y al reactivo catódico durante la reacción de descarga y ad-
mitirá su retorno selectivo cuando se pasa una corriente eléc-
trica a través de la pila en la recarga. El reactivo catódico
junto con este separador, proporciona una suficiente barrera
al libre flujo de electrones en la porción interna del circui
20 to eléctrico permitiendo que se forme una diferencia de poten-
cial en los respectivos electrodos cuando la pila está en fun-
cionamiento. Es preferible que el separador sea tan delgado -
como sea posible, sin sacrificar indebidamente su solidez es-
tructural. Aunque el espesor óptimo puede variar según el uso
25 que se pretenda, los separados de un espesor del orden de 20
a 2000 micras y preferiblemente de 100 a 1000 micras, aproxi-
madamente, han resuelto ser efectivos. La transferencia de -
material anódico se inicia cuando se cierra el circuito exter-
no.

30 Las pilas anterior y ulteriormente descritas fue--

341186

30



1 ron utilizadas primeramente con un vidrio de sosa-alúmina-
sílíce, en el que la relación entre Al_2O_3 y Na_2O es sustan-
cialmente de 1:1, es decir de 80 a 100 partes aproximadamen-
te de Na_2O por 80 a 100 partes aproximadamente de Al_2O_3 y en
5 el que la relación molar entre Na_2O , Al_2O_3 y SiO_2 era sustan-
cialmente de 1:1:3-6. Vidrios de este tipo se describen con
detalle en la patente estadounidense número 2.829.090 de Ein-
senman y colaboradores, y por Isard, J.O. en "Electrical Con-
dición in the Aluminosilicate Glasses" 43 Journal of the So-
10 ciety of Glass Technology, 113T (1959). Aunque utilizables -
para tal fin estos vidrios exhiben inicialmente una resisti-
vidad a la conductancia que es relativamente elevada. Tales
vidrios tienen una corta duración de funcionamiento en con--
tacto con sodio fundido antes de que fallen mecánicamente.

15 Se descubrió luego que otras determinadas composi-
ciones vítreas, más adelante descritas con detalle, muestran
una resistencia sorprendentemente elevada al metal alcalino
fundido, así como una resistividad notablemente baja a la --
transferencia iónica.

20 Aunque las composiciones de vidrio tienen ciertas
ventajas en relación con la configuración, que son caracte-
rísticas del vidrio, se han descubierto otros materiales que
exhiben una superior resistencia al ataque químico y/o físi-
co por los reactivos de la pila y que muestran una inferior
25 resistividad eléctrica a la conducción catiónica.

Los materiales cristalinos y/o cerámicos, conduc-
tores de cationes, de desusada resistividad al metal alcali-
no fundido y que exhiben unas resistividades extremadamente
bajas, son utilizables para este fin. Ejemplos de tales mate-
30 riales cristalinos se expondrán más adelante.

341186



1 Un vidrio que puede utilizarse con las pilas de -
esta invención y que muestra una resistencia desusadamente -
elevada al ataque por el metal alcalino fundido, contiene --
aproximadamente del 47 al 58% molar de Na_2O , del 0 al 15% y
5 preferiblemente del 3 al 12% molar de Al_2O_3 y del 34 al 50%
molar de SiO_2 .

Otro vidrio que puede emplearse con pilas de esta
invención y que muestra una elevada resistencia al ataque por
metal alcalino fundido, contiene aproximadamente del 35 al -
10 65% y preferiblemente del 47 al 58% molar de Na_2O , del 0 al
30% y preferiblemente del 20 al 30% molar de Al_2O_3 y del 20
al 50% y preferiblemente del 20 al 30% molar de B_2O_3 .

Los vidrios descritos en los dos párrafos precedentes
pueden prepararse mediante procedimiento convencional de
15 producción de vidrio, usando los ingredientes citados en las
concentraciones señaladas y cociéndolas a temperaturas de --
2700°F aproximadamente. (1.426,7°C).

En el presente uso, los vidrios mencionados, que
son resistentes al ataque por metal alcalino fundido, pueden
20 emplearse en combinación con los separadores cristalinos an-
tes mencionados.

El reactivo anódico y en muchas versiones, el reactivo
catódico, deberán mantenerse en una atmósfera libre de
oxígeno. Puede emplearse ventajosamente un gas inerte tal co
25 mo helio, argón o nitrógeno en los respectivos recipientes -
para este fin.

Aunque el reactivo anódico y el catódico pueden -
conectarse eléctricamente sólo mediante los conductores de -
alambre de un circuito externo, en una versión preferida el
30 reactivo catódico se pone en contacto con un cátodo no sacri

341186

301



1 ficable de área superficial notablemente mayor. Este electrodo
deberá ser un buen conductor y estar constituido por un -
material capaz de resistir un contacto continuado con el reac-
tivo catódico fundido. Electrodo carbónicos convencionales
5 que ordinariamente comprenden una mezcla de grafito y carbo-
no amorfo, son adecuados. Tales electrodos se preparan con-
vencionalmente mezclando finas partículas de grafito, coque,
etc., con un adecuado aglutinante tal como brea y sometiendo
la mezcla a elevadas temperaturas y presiones durante un período
10 prolongado de tiempo. Los electrodos que constan esencial-
mente de grafito han resultado ser también eficaces en estas
pilas.

La pila se utiliza a temperaturas superiores al
punto de fusión del reactivo anódico y el reactivo catódico
15 y por debajo de la temperatura a que se produce un notable -
reblandecimiento del separador cuando este último es un vi-
drio. Los separadores cristalinos están adaptados para resis-
tir temperaturas aún mayores. Tales pilas se utilizarán ordi-
nariamente a temperaturas comprendidas entre 200 y 600°C ---
20 aproximadamente y más comunmente del orden de 250 a 450°C ---
aproximadamente. La temperatura de los reactivos pueden man-
tenerse mediante dispositivos calentadores externos, como an-
teriormente se indica, pudiéndose aprovechar la resistencia
interna de la pila para el calentamiento.

25 El semiciclo de descarga puede terminarse automáti-
camente colocando el conductor dirigido al ánodo fundido de
manera que se interrumpa automáticamente la conexión eléctri-
ca cuando ha reaccionado una cantidad predeterminada de mate-
rial anódico, disminuyéndose así el nivel superior de ánodo
30 sin reaccionar. También pueden emplearse los cambios en el -



1 punto de fusión o resistencia eléctrica del reactivo catódico para indicar un nivel deseado de descarga junto con otros medios más convencionales.

De acuerdo con la nomenclatura habitual, los términos "ánodo" y "cátodo", tal como se emplean en la presente descripción y en las reivindicaciones, se refieren a los -- electrodos en los que la reacción electroquímica que ocurre dentro de la pila desarrolla potenciales negativos y positivos, respectivamente.

10 Con referencia ahora a la figura 1, se muestra en ella un recipiente de pila 11 que puede ser de cualquier materia o materiales adecuados que proporcionen aislamiento -- térmico y eléctrico, por ejemplo materiales refractarios, -- ciertos polímeros resistentes al calor y a los agentes químicos, materiales cerámicos, materiales cristalinos o un vidrio adecuado, etc., etc. Dentro del recipiente 11 se sitúa un cilindro de grafito 12 cerrado por el extremo inferior. El cilindro 12 forma un recipiente para el reactivo catódico 13 u oxidante que comprende metal, por ejemplo Na_2S_5 y -- un separador 14 conductor de cationes, que también sirve de recipiente para el reactivo anódico 15, por ejemplo sodio -- fundido. El separador y recipiente 14 de esta versión está abocinado cerca de su extremo superior para proporcionar un exceso de espacio para el reactivo anódico fundido. Esto --
25 sirve para evitar que el nivel superior del sodio fundido, descienda por debajo del nivel superior del reactivo catódico durante la operación de descarga. Los conductores de alambre 16 y 17 proporcionan medios para cerrar el circuito y -- son conectados para iniciar la reacción en la pila. Por encima del reactivo anódico fundido 15 del separador o reci--
30



341186

i piente 14, hay un gas inerte 19, por ejemplo argón.

En la figura 2 se muestra una modificación de la pila mostrada en la figura 1. En esta versión, una serie de tubos de vidrio 24, cerrados por un extremo y provistos de
5 unos lados relativamente rectos, contienen un reactivo anódico fundido 25 que puede ser igual o diferentes al mostrado en la figura 1. Cada uno de los tubos 24 es de vidrio de sosa-alúmina-sílice que contiene aproximadamente del 47 al 58% molar de Na_2O del 3 al 12% molar de Al_2O_3 y del 34 al 50% molar de SiO_2 ó un vidrio de óxido de boro que contiene aproximadamente del 47 al 58% molar de Na_2O , del 20 al 30% molar de Al_2O_3 y del 20 al 30% molar de B_2O_3 . Cada uno de los tubos 24 es alimentado desde un depósito común 28 parcialmente
10 lleno de reactivo anódico fundido 25, es decir, un metal alcalino que puede ser el mismo empleado en la versión mostrada en la figura 1, o diferente, por ejemplo potasio. El depósito 28 puede estar revestido del mismo vidrio usado en los tubos 24, pero pueden emplearse otros materiales adecuados. Un conductor 22 forma un recipiente para el reactivo catódico 23. Tanto el conductor 22 como el reactivo 23, pueden estar constituidos por los mismos materiales que los correspondientes componentes de la pila mostrada en la figura 1 ó bien pueden ser diferentes, por ejemplo aluminio para el recipiente y una mezcla de potasio y azufre para el reactivo catódico. El aislador 21 forma un recipiente para la totalidad de
15 la pila. Los conductores 26 y 27 proporcionan medios para conectar la pila a un circuito externo y cerrar dicho circuito.

En la figura 3 se muestra una vista superior de una pila en la que el separador de vidrio o recipientes anódicos 34 son de tamaño y configuración variables y están ---
20

341186 30 7/53



1 agrupados dentro de la pila en relación escalonada. Los tu-
bos 34 contienen también un metal alcalino fundido 35 y están
separados del cátodo de carbono 32, que también sirve de re-
cipiente para la pila, mediante un reactivo catódico 33 de --
5 sal metálica. En esta vista no se muestran conexiones eléctri-
cas y el recipiente 32 se deja sin cubrir para la conexión -
por contacto con otras pilas, a fin de formar una batería de
pilas múltiples. En la figura 4, se muestra una versión de -
la pila que difiere de las anteriores pilas en el sentido de
10 que el reactivo anódico 45 no está sustancialmente encerrado
por el separador 44. En esta versión se forma un comparti-
miento anódico a modo de caja por el recipiente 41 de la pi-
la y el separador 44. El recipiente de vidrio 41 puede ais-
larse del separador 44 si el vidrio empleado en 41 es sufi-
15 cientemente conductor a las temperaturas de funcionamiento
para poner en cortocircuito a la pila. El recipiente de vi-
drio 41 está protegido aquí por una camisa metálica 48. Un -
compartimiento catódico formado de igual modo por el recipien-
te 41 de la pila y el separador 44 contiene al reactivo cató-
20 dico fundido 43 y al cátodo de carbono, 42. Los conductores
46 y 47 cumplen la misma función que sus equivalentes en las
pilas precedentes. Así, en esta pila los reactivos anódicos
y catódico se confrontan entre sí desde lados opuestos de -
un vidrio extendido esencialmente en un solo plano. Aunque -
25 pierde gran parte de la eficiencia volumétrica de los otros
diseños, esta versión tiene utilidad cuando la duración de -
la operación de descarga es más importante que la cantidad -
de energía suministrada por unidad de peso y unidad de tiem-
po.

30

Se verá que, en vista de la flexibilidad de diseño

341186



1 posible con la unidad anódica, es decir el reactivo anódico
fundido y su recipiente inmediato, las versiones anteriores
proporcionan sólo algunas de entre un número practicamente -
ilimitado de posibles diseños de pilas dentro del ámbito de
5 esta invención.

Aunque en el curso del funcionamiento normal tan-
to el separador de vidrio como el reactivo catódico propor-
cionan conductancia iónica, función normal de un electrolit--
to, esta invención no se limita por ninguna teoría en cuanto
10 cual de diversas funciones es la más importante y por consi-
guiente se describe la composición de cada una de ellas ade-
más de las funciones operantes del componente.

Se comprenderá mejor la invención con los siguien-
tes ejemplos específicos, en los que los detalles indicados
15 se ofrecen a título ilustrativo y no deberán considerarse co-
mo limitaciones al ámbito de la invención.

Ejemplo 1

Se construyó una pila de acuerdo con esta invención
que incluía un tubo de vidrio conteniendo sodio y una barra
20 de grafito espaciada y sumergida en Na_2S_5 . Un circuito exter-
no establecía conexión eléctrica entre el sodio y el grafito.
El circuito externo incluía un voltímetro, un amperímetro y
una resistencia variable. La pila se colocó dentro de un hor-
no eléctricamente calentado en una atmósfera de argón a una
25 temperatura superior al punto de fusión del sodio y del --
 Na_2S_5 .

El vidrio para el tubo que contenía al ánodo de
sodio se preparó mezclando equivalentes químicos de SiO_2 , -
30 Al_2O_3 y CO_3Na_2 en una relación de 4:1:1 y calentando la re-
sultante mezcla en un crisol de platino a 1650°C. El tubo de



341106

1 vidrio empleado estaba cerrado por un extremo y tenía un diámetro exterior medio de 2 mm aproximadamente. El espesor medio de pared de este tubo era aproximadamente de 0,1 mm ó 100 micras. El Na_2S_5 se preparó calentando $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ hasta
5 que quedó esencialmente anhidro. Se burbujeó sulfuro de hidrógeno a través de este sulfuro sódico formando SHNa . Este fué pesado y se añadió azufre en una cantidad necesaria para convertirlo en Na_2S_5 . La mezcla fué calentada en nitrógeno para separar sulfuro de hidrógeno y dejar Na_2S_5 . La profundidad de
10 inmersión en el Na_2S_5 fundido fué de 6 cm aproximadamente. Esta era también la distancia de confrontación o longitud operante del tubo, puesto que éste estaba lleno de sodio a un nivel por encima del nivel superior del Na_2S_5 en que estaba sumergido. El tubo que contenía al ánodo se colocó aproximadamente de 1 a 2 cm del elemento catódico de grafito. La barra
15 de grafito tenía un diámetro medio de 0,25 pulgada (6,350 mm) y se sumergió en el Na_2S_5 en una distancia de 6 cm.

Como sólo se usaron un tubo anódico y una barra de grafito, no se consiguió la eficaz utilización de espacio
20 ilustrada en los dibujos. Esto tiene por resultado el uso de una mayor cantidad de Na_2S_5 que la que podría usarse en los diseños más eficientes de pila mostrados en los dibujos e incrementa la resistencia interna. Para completar el circuito externo, se conectaron mediante un alambre de cobre un alambre de tungsteno sumergido en el sodio y un alambre de platino conectado al grafito. Los alambres empleados fueron de calibre 24.

La pila se conectó mediante un interruptor automático a una fuente de corriente de carga, de manera tal que la
30 pila fuese continua y alternamente cargada y luego descarga-

341186



1 da durante un período de 48 horas aproximadamente, sin nota-
ble cambio en la capacidad de suministro de la corriente de
voltaje. El aspecto de los componentes de la pila permaneció
inalterado al cabo de dicho período. El intervalo de tiempo
5 para cada período de descarga fué de 10 minutos. El período
de carga fué el mismo.

Se comprobó el rendimiento de la pila a temperatu-
ras variables superiores al punto de fusión de los reactivos.
Los siguientes datos son ilustrativos. A temperaturas de 310,
10 340 y 387°C, el potencial del circuito abierto era esencial-
mente el mismo, es decir de 2 a 2,1 voltios. Cuando se conec-
taron directamente los conductores anódico y catódico con la
única interposición de la resistencia de los alambres y un -
amperímetro de baja resistencia, la corriente varió brusca-
15 mente con la temperatura, por ejemplo a 310°C correspondieron
175 miliamperios, a 340°C, 240 miliamperios y a 387°C, 430 -
miliamperios.

Al pasarse corriente a través de la pila durante
las operaciones de carga y descarga, el potencial de la pila
20 difería respecto al valor teórico en una cantidad esencialmen-
te igual a la calculada caída de la resistencia ohmica, signi-
ficando la ausencia de una notable polarización en uno u otro
electrodo. La caída ohmica medida a través de la membrana de
vidrio a 300°C fué de 0,2 voltio cuando la densidad de co-
25 rriente a través del vidrio era de 5,0 miliamperios por centí-
metro cuadrado.

Se efectuaron ensayos utilizando un cátodo de pla-
tino en lugar de la barra de grafito. Los resultados obteni-
dos fueron esencialmente los mismos.

341186

30 MAY 1967



1 Se ensayaron separadores de vidrio de sosa-alúmi-
na-sílice, de las siguientes concentraciones de componentes,
en cuanto al ataque por sodio fundido y en cuanto a resisti-
vidad eléctrica:

5

Vidrio número	% Molar			Log de resistividad (ohmios-cm)		
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	200°C	300°C	400°C
31	49,8	7,5	42,7	3,47	2,42	1,75
33	49,5	10,25	40,25	3,57	2,60	1,87
37	49,0	4,0	47,0	3,35	2,44	1,77

10 Al calentarse en contacto con sodio líquido a --
350°C, los anteriores vidrios ganaron menos de 0,1 mg/cm² --
1000 horas y no mostraron ninguna de las características co-
loraciones pardas, desescamado u otra evidencia de ataque -
por el sodio.

15

Ejemplo 3

Se ensayaron los siguientes vidrios, que contenían B₂O₃, en cuanto al ataque por sodio fundido y en cuanto a re-
sistividad eléctrica dentro de una gama de temperaturas con
los siguientes resultados:

20

Vidrio número	% Molar			Log de resistividad (ohmios-cm)		
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	200°C	250°C	350°C
48	50	23	27	4,65	4,00	3,00
49	45	27,5	27,5	5,00	4,35	3,32
50	35	30	35	- - -	5,35	4,25

25

Estos vidrios no mostraron ningún deterioro visi-
ble por ataque de sodio fundido a 350°C después de una expo-
sición superior a dos meses.

30

El término "vidrio" tal como se emplea aquí, tie-

341186



1 ne un significado adaptado a la definición de tal término ex
puesta en la designación C-162-45¹, A.S.T.M. Véase también -
"Physical Properties of Glass" de J.E. Stanworth, páginas 1
a 8, Oxford University Press, Londres 1950, y "Glass Industry"
5 (1945) 26 417.

Ejemplo 4

Se construyó una batería secundaria de pila simple
en la que el interior de un primer tubo de vidrio y el interior
de un segundo tubo de vidrio estaban separados por una plan--
10 cha de beta-alúmina sódica fijada a aquéllos en relación her-
mética a los líquidos mediante cierres herméticos de vidrio.

Los tubos tenían un diámetro interno de 12 mm apro-
ximadamente. Estos tubos y los cierres de vidrio estaban cons-
truidos de un vidrio que tenía un coeficiente de dilatación--
15 próximo al de la beta-alúmina, por ejemplo Corning 7052, Kowar.
El primer tubo, que formaba el compartimento anódico, se lle-
nó de sodio fundido y el segundo se llenó parcialmente de ---
reactivo que contenía sodio y azufre fundidos, tal como penta-
sulfuro sódico (Na_2S_5). El sodio y el Na_2S_5 se mantuvieron en
20 estado fundido mediante calentamiento convencional. El aire
de los tubos puede evacuarse esencialmente y sellarse aque--
llos o bien utilizarse la pila en una atmósfera inerte, por -
ejemplo argón. La plancha de beta-alúmina era de 12 mm de diá-
metro y 2 mm de espesor aproximadamente, con un área frontal
25 expuesta al reactivo en cada uno de los tubos, de 1,13 cm² --
aproximadamente, suponiendo una superficie completamente pla-
na.

En esta pila, el sodio fundido sirve de reactivo -
anódico y de electrodo, mientras que el reactivo de sodio y -
30 azufre sirve de reactivo catódico y de electrolito líquido.



341186

1 Ordinariamente, se iniciaría la reacción con el
 reactivo catódico presentando una relación entre sodio y azu
 fre de 2:5 aproximadamente y terminaría la descarga de la pi
 la cuando esta relación fuese por lo menos de 2:3 aproxima
 5 mente. Un conductor de alambre de cobre se extiende al inte
 rior del electrodo de sodio (ánodo) y un electrodo de acero
 inoxidable (cátodo) se extiende al interior del pentasulfuro
 sódico. Se conectan eléctricamente mediante un circuito exte
 rno que puede incluir un voltímetro, amperímetro, etc. En el
 10 semiciclo de descarga de esta pila, el sodio es atraído al -
 azufre situado frente a la membrana de beta-alúmina, a la que
 anteriormente se ha hecho referencia por plancha, cede un --
 electrón, pasa a través de la membrana como ión sódico y se
 combina con un ión sulfuro formado en el cátodo con acepta--
 15 ción de un electrón, causando así el flujo de una corriente
 eléctrica a través del circuito antes mencionado. La recarga -
 se efectúa imprimiendo una fuente externa de energía eléctri
 ca sobre el circuito con un flujo electrónico inverso en re
 lación con el semiciclo de descarga.

20 El voltaje en circuito abierto de la pila anterior
 mente descrita, es de dos voltios aproximadamente. A una tem
 peratura aproximada de 312°C, esta pila muestra las siguien--
 tes características de carga-descarga:

	<u>Descarga</u>		<u>Carga</u>	
25	E ¹	I ²	E ¹	I ²
	2,1	0	2,1	0
	1,75	10	2,45	10
	1,42	20	2,77	20
30	1,1	30	3,14	30



1	<u>Descarga</u>	<u>Carga</u>	
	,84 40	3,45	40
	,38 60	4,1	60

1 - Voltios

5 2 - Miliamperios.

Se somete una pila como la anteriormente descrita a ensayo de duración, consistente en ciclos de carga y descarga de media hora, a una temperatura de 312°C aproximadamente. En esta pila, la plancha de beta-alúmina sódica se prepara -

10 de la siguiente manera:

Se trituran y/o muelen ladrillos refractarios de beta alúmina comercialmente obtenibles, en un polvo cuyas -- partículas son inferiores a una micra aproximadamente y preferiblemente no muy superiores a 1/3 de micra aproximadamente, en su diámetro máximo. Al resultante polvo se añade polvo de CO_3Na_2 ó Al_2O_3 de tamaño similar, si fuese necesario, para poner la concentración de Na_2O en el 5 al 6% en peso de la mezcla y por consiguiente proporcionar una composición casi estequiométrica para el $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$. El polvo se prensa en pastillas a 9000 lpc ($632,76 \text{ Kg/cm}^2$) aproximadamente, por ejemplo pastillas de 3/4 de pulgada (19,05 mm) de diámetro, 1/2 pulgada de longitud (12,7 mm) y una densidad en crudo de 1,98 g/cm³, aproximadamente. La sinterización de las pastillas se lleva a cabo en un crisol cerrado de platino y rodio, en presencia de un polvo basto de beta-alúmina, es decir partículas de más de una micra de diámetro, a una temperatura del orden de 2900 (1593,3°C) a 3300°F (1.797,7°C) aproximadamente, durante un tiempo del orden de unos cinco minutos a una hora aproximadamente. La pastilla sinterizada tiene una densidad aproximadamente de 3,0 g/cm³ y se corta en delgadas

15

20

25

30

341186

30



1 planchas que se usan como electrolitos sólidos en las pilas
anteriormente descritas.

5 Se ensaya una pila del tipo usado en los anteriores ensayos a 294°C, para determinar sus características de
carga y descarga. En esta pila, el electrolito de plancha de
beta-alúmina se prepara de la siguiente manera:

10 Se mezclan polvos de CO_3Na_2 y Al_2O_3 en proporciones
tales que se establezca una mezcla equivalente al 60% en
peso de NaAlO_2 y un 40% en peso de Na_2O_3 . Esta mezcla se ca-
lienta aproximadamente a 2900°F (1593,3°C) aproximadamente y
15 forma un eutectico fundido que al enfriarse a temperatura am
biente da un producto formado por partículas de beta-alúmina
sódica empotradas en NaAlO_2 . Este último se disuelve en agua,
dejando la beta-alúmina sódica pulverizada, que es luego tri
turada y molida.

20 El tamaño de partícula antes de la sinterización
es aproximadamente de 0,16 micra. Las pastillas crudas son
sinterizadas a 3250°F (1.770°C) durante 5 minutos en un reci-
piente cerrado y en presencia de un polvo basto de beta-alú-
mina sódica. La plancha usada en esta pila tiene aproximada-
mente 2,8 mm de espesor y presenta una superficie de 1,5 cm²
a cada reactivo. El contenido en Na_2O de la plancha termina-
da es aproximadamente del 5,75% en peso aproximadamente (9,1%
molar aproximadamente). El contenido en SiO_2 es aproximadamen-
25 te del 0,05% en peso. Las características de carga y descarga
de esta pila son las siguientes:

	<u>Descarga</u>		<u>Carga</u>	
	E ¹	I ²	E ¹	I ²
	1,95	0	1,95	0
30	1,80	20	2,06	10



341186

1	<u>Descarga</u>	<u>Carga</u>	
	1,62 40	2,40	50
	1,13 100	2,61	75
	0,03 200		

- 5 1 - Voltios
- 2 - Miliamperios

Se preparan planchas de beta-alúmina sódica a --
partir del eutectico como anteriormente se describe. El pol-
vo de beta-alúmina tiene antes de la sinterización un tamaño
medio de partícula de 0,16 micra aproximadamente. La sinteri-
zación se efectúa aproximadamente a 3285°F (1.789,9°C) duran-
te media hora aproximadamente. La resultante pastilla tiene
una densidad aproximada de 3,05 g/cm³ y contiene aproximada-
mente 5,75% en peso (9,1% molar aproximadamente) de Na₂O y
0,05% en peso de SiO₂, siendo el resto esencialmente en su to-
talidad Al₂O₃.

Los electrolitos de beta-alúmina preparados de es-
ta manera son ensayados para determinar la resistencia eléc-
trica de las placas a diversas temperaturas, observándose los
siguientes resultados:

<u>Temperatura</u>	<u>Resistividad (ohmios-cm)</u>
25	750
100	168
150	8 8,0
200	5 2,0
300	.. 2 7,5
400	1 8,5

Ejemplo 5

Se preparan planchas de beta-alúmina sustituidas
con litio, en las que este último sustituye al sodio, prepa-

341186 30



1 rando primeramente planchas de beta-alúmina sódica de acuer-
do con los métodos anteriormente descritos. Las planchas de
beta-alúmina sódica son sumergidas durante toda la noche en
5 nitrato de plata líquido bajo una capa de argón y luego reti-
radas del baño. Las resultantes planchas de beta-alúmina só-
dica sustituidas por plata son sumergidas durante toda la no-
che en cloruro de litio líquido bajo una capa de argón y lue-
go retiradas del baño.

Se pone en funcionamiento una pila construida y -
10 dispuesta de la manera ilustrada en la figura 1, con un elec-
trolito sólido de beta-alúmina sustituida por litio. El reac-
tivo anódico de esta pila es litio fundido y el reactivo ca-
tódico es azufre y grafito.

Se utiliza una pila construida y dispuesta de la
15 manera ilustrada en las pilas correspondientes a las figuras
1 y 2 de los dibujos, con una mezcla eutéctica de dos meta-
les alcalinos, por ejemplo sodio y potasio, como reactivo anó-
dico. El reactivo catódico es inicialmente polvo de azufre y -
grafito fundido.

20 Ejemplo 6

Se construye otra pila de ensayo que comprende un
tubo de vidrio montado dentro de un pozo calentado. En dicho
tubo de vidrio hay un suministro de pentasulfuro sódico lí-
quido. Se sitúa un tubo de vidrio más pequeño dentro del pri-
25 mero, que contiene sodio fundido. El extremo inferior del tu-
bo más pequeño es sellado y cerrado por un disco cortado de
un cilindro preparado de la siguiente manera:

Se prepararon cilindros cristalinos que medían --
aproximadamente 1 cm. de longitud y 1,2 cm. de diámetro, del
30 siguiente modo. .

341186



- 1 1.- Se preparó óxido magnésico calcinando carbonato magnésico básico a una temperatura de 816°C aproximadamente.
- 5 2.- El óxido magnésico es mezclado con Al_2O_3 (Linde B) finamente dividido como suspensión en benceno.
- 3.- El benceno se separa por evaporación.
- 4.- Luego se cuece la mezcla de óxido magnésico y alúmina aproximadamente a 1427°C durante unos 30 minutos.
- 10 5.- El producto del apartado 4 es mezclado con carbonato sódico como suspensión en benceno.
- 6.- Se separa el benceno por evaporación.
- 7.- Luego se cuece la mezcla de óxido magnésico-alúmina-carbonato sódico aproximadamente a 1427°C, durante unos 30 minutos.
- 15 8.- El producto en polvo del apartado 7 es mezclado luego con un lubricante céreo convencional (Carbowax) y se prensa en cilindros, hidrostáticamente a 100.000 lpc. -- (7.031. Kg/cm²).
- 9.- Se separa el lubricante céreo calentando los cilindros en aire, elevando la temperatura durante un período de dos horas a 600°C aproximadamente y manteniendo tal temperatura durante una hora más.
- 20 10.- Luego se sinterizan los cilindros empaquetándolos en crisoles de MgO con polvo empaquetador de la misma composición, es decir el producto en polvo del apartado 7, y calentando a 1900°C en aire durante 15 minutos.
- 25 La composición de estos cilindros se determina como del 6,3% en peso de Na_2O , 2,18% en peso de MgO y 91,52% en peso de Al_2O_3 . La composición se determina mediante análisis químico convencional, es decir el sodio mediante fotometría a
- 30

341186



1 la llama, el magnesio mediante titulación usando negro de -
eriocromo T como indicador, y el aluminio mediante diferen-
cia.

5 Se establece conexión eléctrica mediante un circui-
to externo entre el sodio y el pentasulfuro sódico. Se esta-
blece la conexión eléctrica con un circuito de carga. Esta -
conexión inicia un ciclo de carga en virtud del cual el so-
dio de la cámara que contiene inicialmente Na_2S_5 es pasado a
través del disco al tubo más pequeño. Controlando la entrada
10 eléctrica, es decir el voltaje de carga, de la operación de
recarga y el resistor de carga durante la operación de des-
carga, se utilizó la pila de manera que la diferencia entre
la carga retirada de la pila y la carga suministrada a la --
misma fuese nula durante un ciclo completo.

15 El potencial en circuito abierto de esta pila, me-
día dos voltios, La pila fué alternativamente cargada y des-
cargada con intervalos de 30 minutos. La corriente de carga
y descarga se mantuvo a 10 miliamperios aproximadamente.

20 Se prepararon también cilindros cristalinos de -
acuerdo con este método, empleándose I_2O en lugar de MgO .
Se utilizaron inferiores temperaturas de sinterización.

25 Se prepararon mediante este método cilindros cris-
talinos que medían aproximadamente 1 cm. de longitud y 1,2 cm
de diámetro, cambiándose las cantidades relativas de los in-
gredientes como más adelante se expone. Cuando las temperatu-
ras de sinterización fueron diferentes, también se indica es-
te detalle.

30 Se prepararon cilindros de este modo a partir de
ingredientes que inmediatamente antes de la sinterización pre-
sentaban los siguientes valores:

341186⁹⁰



1	Na ₂ O	-	7,93 % en peso
	MgO	-	3,44 % en peso
	Al ₂ O ₃	-	88,63 % en peso

Los cilindros fueron sinterizados aproximadamente a 1850°C durante 30 minutos. Luego se sometieron cilindros representativos a análisis químico y se determinó que la composición sinterizada era como sigue:

	Na ₂ O	-	7,71 % en peso
	MgO	-	3,81 % en peso
10	Al ₂ O ₃	-	89,42 % en peso

Se efectuaron mediciones de resistividad eléctrica (corriente continua) de estos cilindros como en los ejemplos anteriores. Tales menciones corresponden al orden de 318 a 500 ohmios-cm aproximadamente.

15 Se formó otro grupo de cilindros de manera análoga con la excepción de las cantidades relativas de ingredientes. El análisis químico de cilindros representativos, después de la sinterización, mostró que estos cilindros contenían aproximadamente un 3,94% en peso de MgO, 8,49% en peso de Na₂O y un resto de Al₂O₃. Se apilaron verticalmente 11 de estos cilindros para su sinterización con el punto más caliente del horno situado en el área del cilindro número 4. La temperatura en este punto era de 1900°C. Los pesos y resistividades eléctricas medidos para estos cilindros se exponen seguidamente:

	<u>Cilindro número</u>	<u>Peso, gramos</u>	<u>Resistividad eléctrica (ohmios-cm)</u>
	1	3,03	468
	2	2,91	317
	3	2,91	284
30	4	2,98	190



341186

	<u>Cilindro número</u>	<u>Peso, gramos</u>	<u>Resistividad eléctrica (ohmios-cm)</u>
1	5	2,94	475
	6	3,02	604
	7	3,96	510
5	8	2,98	695
	9	2,93	640
	10	3,02	595
	11	2,83	730

Se produjo otro grupo de cilindros de manera análoga, se prensaron a troquel a 4000 lpc ($281,23 \text{ Kg/cm}^2$) y se prensaron hidrostáticamente a 110.000 lpc. (7.734 Kg/cm^2). Se analizaron muestras representativas, con los siguientes resultados:

	Na_2O	-	7,77 % en peso
15	MgO	-	3,81 % en peso
	Al_2O_3	-	resto

Estos cilindros fueron calentados a 1950°C y ensayados en cuanto a resistividad eléctrica (corriente continua), como en los ejemplos anteriores. Las determinaciones efectuadas se exponen seguidamente:

	<u>Cilindro número</u>	<u>Resistividad eléctrica (ohmios-cm)</u>
	1	470
	2	318
	3	370
25	4	338
	5	430
	6	500

La estructura cristalina de cilindros representativos de óxido aluminico óxido sódico-óxido magnésico del -

341186³⁰



1 ejemplo 8 se sometió a análisis de difracción por rayos X y
se obtuvo repetidamente un espectro que es similar pero dis-
tinguible del notificado por Thery y Briancon en "Comptes --
Rendu", 254 2782, 1962, que atribuyen a un compuesto NaAl_5O_8 .
5 El compuesto que describen no es estable por encima de 1500
a 1600°C aproximadamente.

La estructura cristalina de cilindros representa-
tivos de óxido aluminico óxido sódico-óxido magnésico del -
ejemplo 1 revela un espectro de difracción de rayos X que es
10 completamente diferente. Este espectro es del tipo obtenido
del Na_2O . Al_2O_3 .

Se comprenderá que esta invención no se limita a
los ejemplos aquí mostrados y descritos, sino que pueden --
efectuarse cambios y modificaciones sin apartarse del espí-
15 ritu y ámbito de la misma.

En resumen: La patente de Invención que se solici-
ta, recaerá sobre las siguientes

- REIVINDICACIONES -

1.- Batería secundaria para generar energía eléc-
20 trica, electroquímicamente, caracterizada porque comprende
combinadamente (1) un ánodo-reactor metálico alcalino fundi-
do que produce cationes (2) un reactor-electrolito catódico
y líquido que produce aniones y que es electroquímica y re-
versiblemente reactivo con cationes de dicho metal alcalino
25 a una temperatura superior al punto de fusión del citado me-
tal alcalino, (3) un cátodo en contacto con dicho reactor--
electrolito catódico (4) un separador semicelular sólido en
contacto con el ánodo-reactor y el reactor-electrolito cató-
dico e interpuesto entre ellos y que separa al ánodo-reactor
30 y a sus reacciones semicelulares anódicas respecto al citado

341186



1 reactor-electrolito catódico y a sus reacciones semicelulares
catódicas y comprende un electrolito sólido que es selectiva
e iónicamente conductor respecto a cationes de dicho metal al
calino cuando se establece una diferencia de potencial eléc-
5 trico entre el ánodo-reactor y el cátodo mencionados, (5) me-
dios conductores que conectan eléctricamente el ánodo-reactor
y el cátodo y forman una porción de un circuito eléctrico que
proporciona medios para el flujo de electrones entre el áno-
do-reactor y el cátodo citados, siendo completado dicho cir-
10 cuito eléctrico mediante conducción iónica entre el ánodo--
reactor y el cátodo citados a través de dicho reactor-electro-
lito catódico y el referido electrolito sólido y (6) medios
calentadores en relación de cambio de calor con el ánodo--
reactor y el reactor electrolito catódico, caracterizada por
15 tener una capacidad de cambio de calor suficiente para mante-
ner al ánodo-reactor y al reactor-electrolito catódico en es-
tado fundido.

2.- Batería secundaria según la reivindicación 1
en la que dicho metal alcalino es sodio.

20 3.- Batería secundaria según la reivindicación 1
en la que dicho metal alcalino es litio.

4.- Batería secundaria según la reivindicación 1,
en la que dicho metal alcalino es sodio y el citado reactor
electrolito catódico comprende azufre e iones de azufre y so-
25 dio.

5.- Batería secundaria según la reivindicación 1,
en la que dicho electrolito sólido es una estructura crista-
lina, cuya estructura consta esencialmente de iones de alumi-
nio y oxígeno en combinación de enrejado cristalino y cationes
30 de dicho metal alcalino que emigran en relación con el mencio



1 nado enrejado cristalino bajo la influencia de un campo eléc
trico.

5 6.- Bateria secundaria, según la reivindicación
5, en la que dicho electrolito sólido consta esencialmente
de beta-alúmina sódica.

10 7.- Bateria secundaria según la reivindicación
5, en la que dicho electrolito sólido consta esencialmente
de una beta-alúmina sódica sustituida, en la que por lo me-
nos una notable porción de los iones sódicos de la beta-alú-
mina sódica son sustituidos por iones de otro metal alcali-
no.

15 8.- Bateria secundaria según la reivindicación 1
en la que dicho electrolito sólido es una estructura crista
lina que consta esencialmente de una proporción mayor de --
iones de aluminio y oxígeno y una proporción menor de iones
de un metal de una valencia no superior a 2 en combinación
de enrejado cristalino y cationes de dicho metal alcalino -
que emigran en relación con el citado enrejado cristalino ba
jo la influencia de un campo eléctrico.

20 9.- Bateria secundaria según la reivindicación 8,
en la que el citado metal que tiene una valencia no superior
a 2 es magnesio.

25 10.- Bateria secundaria según la reivindicación 8
en la que el citado metal que tiene una valencia no superior
a 2 es litio.

11.- Se reivindica por último, como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
"BATERIA SECUNDARIA PARA GENERAR ENERGIA ELECTRICA ELECTROQUI-
MICAMENTE".

30 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la

341186



1 presente memoria que consta de treinta y dos páginas mecano-
grafiadas, y dibujos que se acompañan.

Madrid, 30 de mayo de 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

8

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "Bernardo Ungria".

10

15

20

25

30

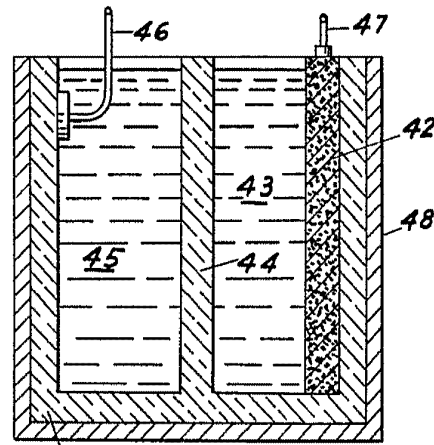
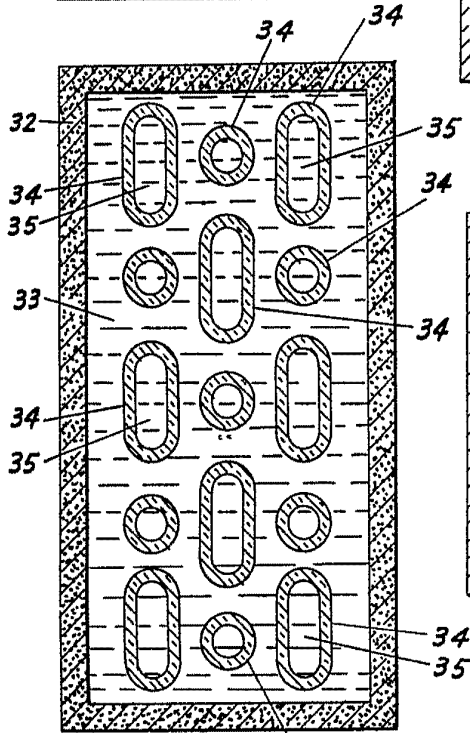
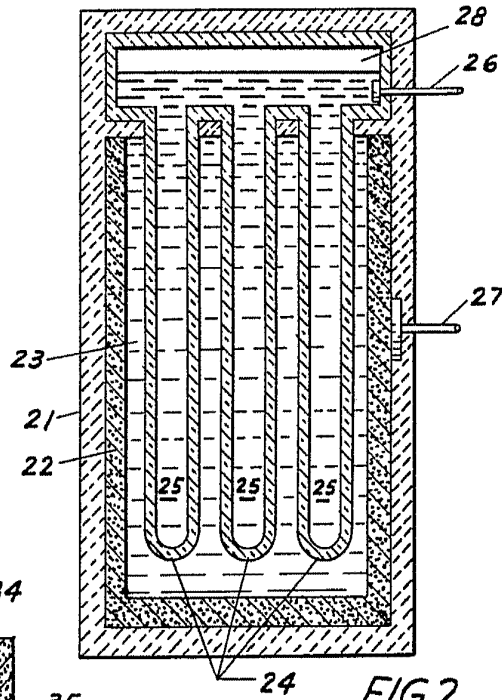
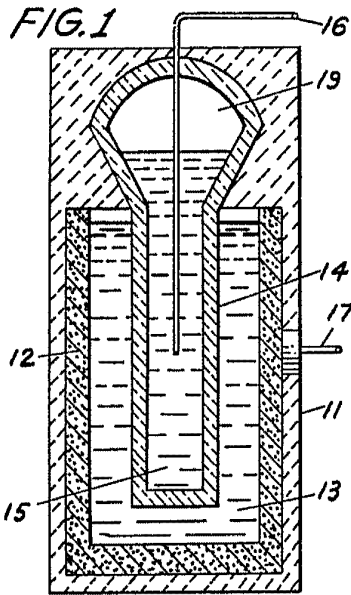


FIG. 3

FIG. 2

FIG. 4

ESCALA VARIABLE
 MADRID, 20 DE mayo DE 1907
 BERNARDO UNGRÍA
 P. P.