

S/Ref: A-1822.-  
N/Ref: O.G. nº 22.948.-MCN.-



15 AB

PATENTE DE INVENCION

401784

Int. Cl.: H01M

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE \_\_\_\_\_  
~~NO~~CLASE \_\_\_\_\_

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"BATERIA ELECTRICA DE ELEVADA DENSIDAD ENERGETICA"

-----

Solicitante: La Compañía norteamericana TEXTRON INC., do  
miciliada en 10 Dorrance Street, PROVIDENCE,  
RHODE ISLAND (E.E.U.U.)

-----

Inventores: D. Harvey N. Seiger )  
D. Eugene L. Ralph ) ( ingenieros, norteamericanos.

-----

401784

15



Es un hecho bien demostrado que la contaminación de la atmósfera tiene lugar en gran medida como resultado del funcionamiento de motores de combustión interna para automóviles. Se ha sugerido la sustitución de tales motores por otros eléctricos accionados por baterías incorporadas en el vehículo. Sin embargo, las bajas densidades energéticas de las baterías actuales hacen impracticables tales automóviles eléctricos como sustitutivos de los de motor de combustión interna. En esfuerzos realizados para vencer estas deficiencias, se han creado una serie de pilas electroquímicas de diseño no ordinario, dotadas de densidades energéticas de un orden de magnitud superior al de las baterías comunes de plomo-ácido. Entre ellas figuran la pila de combustible de hidrógeno-oxígeno, que es demasiado costosa para un uso práctico, las baterías de plata-zinc, que tienen una duración limitada y son muy costosas, y las baterías de sodio-azufre, que son costosas, funcionan en caliente y han de ser selladas contra la atmósfera. También se han creado baterías de níquel-cadmio y plomo-ácido de diseño perfeccionado. Algunas de estas baterías, tales como la de plomo-ácido, tienen una eficiencia de recarga muy baja a elevados regímenes de carga y son sólo útiles en sistemas híbridos en los que las baterías son recargadas durante su funcionamiento. Otros sistemas que han sido expuestos en la técnica anterior son los de aluminio-cloro que utilizan un electrolito fundido, por ejemplo una sal eutéctica fundida de cloruro de aluminio - cloruro - potásico - cloruro sódico. Se han sugerido una serie de sistemas acuosos que utilizan gas halógeno en un cátodo de difusión en solución electrolítica acuosa y un ánodo de zinc o metal alcalino-térreo. Algunas patentes más.

401784



antiguas se refieren a electrodos acumuladores que utilizan un catión electrolítico idéntico al componente del ánodo activo. Entre las patentes que aquí interesan pueden citarse las estadounidenses Nos. 3.294.586, 3.421.994, 3.285.781, 3.408.232, 3.445.292, 1.716.461, 1.588.608 y 2.796.456. Ofrecen también cierto interés las patentes de la misma nacionalidad Nos. 3.040.115, 3.073.884, 3.455.744, 3.459.596, 3.507.700 y 3.514.334.

Incluso las baterías que pueden recargarse eficientemente a elevados regímenes presentan serios inconvenientes, puesto que una recarga práctica requeriría estaciones de recarga especialmente construídas, con capacidades muy desusadas. Por ejemplo, para recargar en menos de 10 minutos, la estación de carga habría de ser de grandes dimensiones y los cables deberían ser grandes y costosos. Para recargar un sistema de 20 kilowatios-hora en 10 minutos, se precisaría un suministro de 120 kilowatios. Si la salida de la batería es de 80 voltios, la corriente-requerida sería de 1500 amperios.

La presente invención proporciona una batería de elevada densidad energética que puede ser mecánicamente "recargada", es decir, sustituir simplemente los componentes reactivos. Los componentes que constituyen la batería son materiales comunes y económicos, sin embargo la producción de energía es suficientemente elevada para que aquella resulte útil como fuente de energía para un vehículo-eléctrico. Específicamente, la presente invención proporciona un conjunto de batería de elevada densidad energética que utiliza un ánodo de aluminio consumible y halógeno difundido a través de un electrodo permeable y eléctrica-

30.

401784



mente conductor, en una solución electrolítica acuosa. El sistema corresponde a la ecuación:



5. en la que X representa halógeno, por ejemplo flúor, cloro, bromo o yodo. El electrolito acuoso se hace conductor mediante disolución de una sal fuertemente ionizada. Aunque pueden utilizarse halógenos en general, en las versiones preferidas el oxidante es cloro y el electrolito es una sal conductora de cloro, preferiblemente cloruro amónico.
10. El halógeno se dosifica de acuerdo con los requisitos de carga, hasta que el ánodo de aluminio queda efectivamente agotado. Entonces, el ánodo puede ser simplemente sustituido. Como se forma un haluro de aluminio soluble como resultado de la reacción, el electrolito es también sustituido. Ulteriormente pueden recuperarse aluminio y haluro de la solución electrolítica para establecer un ciclo ecológico cerrado. En otras versiones, se dispone un mecanismo para alinear simultáneamente una serie de ánodos junto a respectivos electrodos de difusión para una rápida inserción de los ánodos en una batería, facilitándose así el reaprovisionamiento.
15. 20.

Se ha calculado que un suministro de energía requeriría unas características de 135 watios-hora por cada 0,454 kg. y 2 watios-hora por cada 16,386 cm<sup>3</sup>., para su uso en un vehículo totalmente eléctrico. Una batería construída de acuerdo con la presente invención satisface estos requisitos.

25.

La figura 1 es una vista esquemática en sección-transversal de una batería construída de acuerdo con la presente invención; y

30.



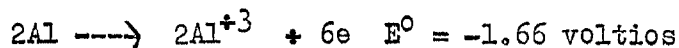
La figura 2 es una vista esquemática en sección transversal de otra versión de la invención, que ilustra una serie intercalada de ánodos y cátodos para facilitar la sustitución simultánea de los ánodos.

5. Con referencia a la figura 1, se ilustra esquemáticamente una batería que incluye una caja 10 en la que se dispone una lámina 12 de aluminio, un electrodo catódico inerte 14 permeable a los gases y eléctricamente conductor, de carbono poroso, y una solución electrolítica 16. El electrodo catódico 14 es cilíndrico y presenta un orificio axialmente central 18 en su extremo superior 20. Una tubería 22 conecta un conductor eléctrico 24 al extremo superior 20 del electrodo catódico y está provista de un tubo de caucho 26 que se fija a un tanque de cloro o suministro de otro halógeno, de manera que pueda entrar halógeno dosificado en el electrodo catódico 14, como se indica por la flecha 28. Si se usa bromo o yodo, se disponen medios para calentar el halógeno por encima de su punto de ebullición (59°C y 185°C, respectivamente) a fin de darle una forma gaseosa. Un conductor eléctrico 30 está conectado al ánodo de aluminio 12 y, a través de una carga 32, al conductor catódico 24. El electrodo de aluminio 12 se consume como resultado de su reacción con iones haluros que son repuestos por migración a través del electrolito, produciendo una corriente eléctrica. La reacción continua hasta que el ánodo de aluminio queda efectivamente consumido, utilizando generalmente del 80 al 85% aproximadamente del aluminio. En este punto, el ánodo puede ser simplemente sustituido

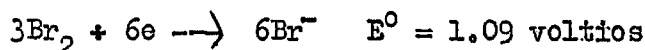
30. La reacción anódica que tiene lugar durante el-

401784 15 

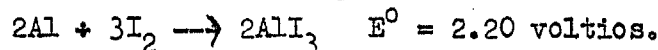
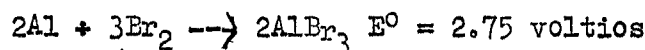
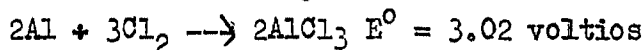
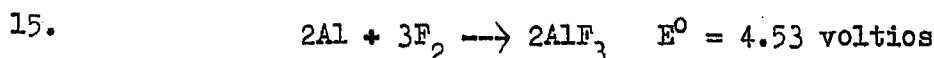
proceso electroquímico y el potencial standard de oxidación-reducción ( $E^0$ ), en la escala standard de hidrógeno con la convención Gibbs-Stockholm, son como sigue:



5. Cuando se usa en el cátodo fluor, cloro, bromo o yodo, la reacción de reducción que tiene lugar en aquel y los potenciales standard de oxidación-reducción son como sigue:



Las reacciones netas de los sistemas aluminio-halógeno y sus potenciales calculados son como sigue:



20. Aunque el flúor produce un mayor potencial, es preferible utilizar cloro, pues es más fácil de manejar y más asequible.

Las anteriores reacciones electroquímicas se efectúan poniendo en contacto los componentes aluminio y halógeno en un electrolito acuoso. Puede utilizarse alumi-

25. nio con purezas comprendidas entre el 99,999% y el 99% ó inferiores, o bien aleaciones de aluminio. Tales aleaciones pueden contener pequeñas proporciones, del 0,001 al 2%

30. en peso aproximadamente, de componentes aleadores, tales como zinc, estaño, bismuto, magnesio, compuestos intermetálicos tales como  $Mg_2Si$  y similares. Veáanse por ejemplo las



- aleaciones de aluminio a que se hace referencia en la patente de Stokes, Jr., nº 2.796.456, incorporada aquí como referencia. Puede obtenerse una lámina de aluminio comercial, tal como la utilizada en la fabricación de capacitores, dotada de una pureza del 99,99%. Son fácilmente obtenibles grados comerciales de aluminio de una pureza del 99%. En lugar de la lámina ilustrada en la figura 1, puede utilizarse aluminio pulverizado o en pastillas contenido en una adecuada estructura de electrodo.
- 5.
10. Antes de su uso, el aluminio contiene una capa exterior de óxido de aluminio que disminuye el voltaje de carga. Sin embargo, catodizando el aluminio durante unos segundos mediante una carga, puede eliminarse la capa de óxido superficial.
15. El oxidante halógeno se combina con un electrodo para constituir el cátodo de la batería. En general, puede utilizarse cualquier estructura de electrodo acoplada a un mecanismo para suministrar halógeno a la interfase existente entre el electrodo y el electrolito. Convenientemente se usa un electrodo permeable a los gases con el halógeno que se difunde a través del material del electrodo. El electrodo catódico se construye preferiblemente de carbono poroso, pero pueden utilizarse otros materiales. Por ejemplo, puede utilizarse un electrodo catódico construido de titanio poroso u otro metal refractario o grafito poroso, como es bien sabido en la técnica. En la pila ilustrada en la figura 1, el electrodo catódico 14 está construido de carbono poroso, vendido por la Speer Carbon-División de Airco con el nombre comercial de Speer Carbon
- 20.
- 25.
30. 37, de una porosidad del 31,5%, basada en la impregnación

401784 15 ABR



de agua. Puede utilizarse halógeno comercialmente obtenible; por ejemplo, puede suministrarse desde un cilindro de 68,04 kg. cloro de una pureza del 99,5%. Pueden utilizarse fácilmente grados comerciales de bromo, flúor y yodo.

5.

Como electrolito, se obtienen resultados particularmente buenos cuando se emplea una solución acuosa -- de haluro amónico correspondiente al haluro usado en el -- cátodo. Sin embargo, pueden emplearse otros electrolitos-

10.

acuosos con buenos resultados y a tal respecto puede -- emplearse una solución acuosa de cualquiera de la amplia -- variedad de electrolitos comunes bien conocidos. Por ejem-

15.

pló, puede utilizarse una sal fuertemente ionizada que ten- ga como catión  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  ó  $\text{R}_4\text{N}^+$ , donde R es un radical orgánico (tal como metilo, - etilo, bencilo, etc.), para producir un compuesto amónico

20.

cuaternario. Puede utilizarse una sal fuertemente ioniza- da que tenga como anión un halógeno (por ejemplo,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ),  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BO}_2^-$ , un sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ , -  $\text{HSO}_4^-$ ), un fosfato ( $\text{PO}_4^{-3}$ ,  $\text{HPO}_4^{-2}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) o un ácido -- dibásico (por ejemplo, oxalato, succinato, tartrato). Una concentración electrolítica del 5 al 30% en peso aproxima-

25.

Cuando se utiliza cloro en el cátodo, la salida de voltaje de cada pila es aproximadamente de 1,2 voltios a 300 miliamperios por centímetro cuadrado. Con referen-- cia a los criterios requeridos para un coche eléctrico, -- tal como anteriormente se indican, para obtener 80 vol---

30.

tios para su funcionamiento, se requieren por consiguiente 65 pilas. Con una estructura en la que electrodos de cloro

401784



- rodeen a electrodos de aluminio, el aluminio se descargaría a 600 miliamperios por centímetro cuadrado. Un sistema aluminio-cloro tiene una relación watios-hora por cada 0,454 kg. Calculado sobre la base de los pesos de aluminio y cloro, una batería construída de acuerdo con la invención supera los requisitos anteriormente señalados, presentando unas características calculadas en 140 watios-hora por cada 0,454 kg aproximadamente y 2 watios-hora por cada 16,386 cm<sup>3</sup>.
- 5.
10. Una importante ventaja del sistema de la presente invención es la de que el ánodo de aluminio puede reponerse con gran facilidad. El sistema es mecánicamente "recargado" mediante simple inserción de una serie alineada de ánodos de aluminio intercalados con cátodos de
15. difusión permanentemente colocados. Con referencia a la figura 2, se ilustra esquemáticamente una estructura destinada a obtener este resultado. Se dispone una caja 34 que encierra una solución electrolítica 36 e incluye una válvula de drenaje 38 en su fondo y una abertura 40 a
20. través de la cual se inserta un tubo colector 42. Dentro de la caja 34 se alinea una serie de cátodos 44 de difusión de gas espaciados entre sí, por ejemplo a 5,08 mm.- Cada cátodo 44 presenta una abertura cilíndrica 46 orientada hacia abajo. El tubo colector 42 incluye una serie
25. de racores 48 que ajustan sobre los extremos abiertos de los cátodos cilíndricos 44 para comunicar con las aberturas 46 de los mismos. A través del tubo colector hay un conducto 50 en comunicación con cada uno de los racores 48. Por tales medios puede introducirse cloro o
30. bromo a través de una válvula 52 que se gradúa (por un

401784 15



mecanismo no mostrado) para proporcionar cloro o bromo en la medida deseada. El mecanismo de graduación puede conectarse eléctricamente a la salida de manera que cuando no haya carga alguna en la batería no se dosifique cloro alguno a la pila, aumentando la cantidad de cloro al incrementarse la carga.

Un soporte de plástico 54, provisto de una empuñadura 56, sostiene una serie de ánodos de aluminio 58 que penden del fondo de aquel y están conectados por tiras metálicas 60 a una barra colectora 62, todas ellas empotradas en el soporte de plástico 54. La barra colectora 62 conduce a un espárrago empotrado 64 que se extiende a través de la parte superior del soporte 54 y está fileteado en su extremo y provisto de una tuerca hexagonal 66, constituyendo el terminal negativo de la batería.

El miembro de plástico 54 está configurado con unas cavidades 68 en su superficie inferior, que encajan las partes superiores de los cátodos 44, y con un reborde 70 destinado a ajustarse al borde superior de la pared de la caja. Las cavidades 68 están revestidas con botones de contacto eléctrico 69 que se conectan a una barra colectora mostrada con rayado en 71. La barra colectora 71 está empotrada en el soporte de plástico 54 espaciada de la barra colectora anódica 62 y está conectada a un espárrago eléctricamente conductor 72, también empotrado en el soporte 54 y extendido desde su parte superior. El extremo del espárrago 72 está fileteado y provisto de una tuerca hexagonal 74 que sirve de terminal positivo de la batería.

La batería ilustrada en la figura 2 proporciona

4017845



así una serie de superficies anódicas para incrementar --  
la producción de energía. Pueden disponerse otras bate- --  
rías de construcción análoga junto a cada lado de esta ba-  
tería, como se indica por las líneas discontinuas 76 y 78.

5. A este respecto, se forman unas ranuras 80 y 82 a través-  
del soporte 54 junto a los electrodos positivo y negativo  
respectivamente, en las que pueden ponerse las barras --  
eléctricamente conductoras 84 y 86 en contacto con los ter-  
minales 72 y 64 respectivamente y que conectan a través de  
10. ranuras análogamente formadas con los terminales opuestos  
de adyacentes baterías 76 y 78.

- Por medio de una disposición como la señalada --  
anteriormente, puede alinearse una serie de ánodos 58 si-  
multáneamente y disponerse junto a los respectivos cáto- --  
15. dos 44. En el funcionamiento, después de que se han consu-  
mido los ánodos de aluminio, puede cogerse simplemente el  
haz 56 y tirarse de él para retirar los ánodos consumidos  
58 y los terminales 64 y 72 de la caja 34. El electrolito  
que contiene cloruro aluminico disuelto desagua a través-  
20. de la válvula 38. Luego se cierra esta válvula y se intro-  
duce en el recipiente electrolito fresco 36 hasta una se-  
ñal o marca predeterminada. Seguidamente se coloca un nue-  
vo soporte 54 conteniendo ánodos nuevos 58 en la caja 34,  
alineándose automáticamente los ánodos 58 intercaladamen-  
25. te con los cátodos 44.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente  
la invención.

#### Ejemplo I

30. Se dispuso una pila como en la figura 1, emplean-  
do una solución acuosa de un 25% en peso de cloruro amóni

401784

15



5. co como electrolito, cloro gaseoso en un cátodo de carbono poroso y lámina de aluminio de elevada pureza (99,999%), como ánodo. Tanto la lámina de aluminio como el cátodo -- presentaban superficies efectivas de 10 cm<sup>2</sup>. Se utilizó -- la pila a 25°C y resultó poseer un potencial en circuitoabierto de 1,8 voltios. Los resultados obtenidos a varias cargas se indican en la siguiente Tabla I.

Tabla

| 10. | Voltaje de pila<br>(voltios) | Densidad de corriente<br>(amperios por cada --<br>929 cm <sup>2</sup> ) |
|-----|------------------------------|---|
|     | 1.8                          | --  |
|     | 1.0                          | 2   |
|     | 0.9                          | 11  |
|     | 0.7                          | 40  |
| 15. | 0.3                          | 300   |
|     | 0.02                         | 400   |

Ejemplo II

20. Puede construirse una pila utilizando como electrolito una solución al 20% en peso de bromuro amónico en la que se sumergen una lámina de aluminio de una pureza -- del 99,8%, que contiene un 0,2% de zinc como componente -- aleador, y un cátodo inerte y permeable de carbono poroso, como se describe en relación con la figura 1. Puede sumi--

25. nistrarse bromo desde un tanque, a través de conductos -- mantenidos por encima de 59°C, al cátodo para su reacción con el aluminio, generando energía a una carga.

En lugar del bromo, puede utilizarse yodo suministrado a través de conductos mantenidos a unos 185°C.

Ejemplo III

30. Puede construirse una pila de acuerdo con el --



Ejemplo I, pero utilizando como ánodo aluminio pulverizado contenido en una cápsula porosa de níquel.

Ejemplo IV

5. Puede construirse una pila según el Ejemplo I, pero utilizando como electrolito una solución al 20% de cloruro sódico.

10. En otra modificación de la pila del Ejemplo I, en lugar del cloro puede utilizarse flúor. En lugar del cloruro amónico, puede utilizarse una cantidad equivalente de bromuro amónico, cloruro potásico, cloruro cálcico, bromuro potásico, bromuro sódico, sulfato amónico, perclorato amónico, clorato amónico, metaborato sódico, fosfato amónico, cloruro tetrametil-amónico, oxalato sódico, succinato sódico, tartrato sódico, oxalato amónico o similares o mezclas de ellos.

15. Tal como se requiere, se han descrito versiones ilustrativas detalladas de la invención. Sin embargo, se entendera que estas versiones son simples ejemplificaciones de la invención, que puede presentar formas diferentes a las específicas versiones ilustrativas descritas. Por consiguiente, los detalles específicos estructurales y funcionales no han de interpretarse necesariamente como limitativos, sino simplemente como base de las reivindicaciones.

25. N O T A

30. La Patente de Invención que se solicita por veinte años para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "BATERIA ELECTRICA DE ELEVADA DENSIDAD ENERGETICA", con Prioridad de la Demanda de Patente en U.S.A. Serial Núm.: 141.906 de fecha 10 de Mayo de

MM

401784 15 ABR 1972



1.971, según las características esenciales de las siguientes:

REIVINDICACIONES

5. 1ª.- Batería eléctrica de elevada densidad energética, que comprende una solución electrolítica acuosa, un ánodo de aluminio consumible en dicha solución electrolítica y un cátodo eléctricamente conductor que comprende un electrodo en dicha solución electrolítica, y medios para suministrar halógeno a la interfase comprendida entre el electrodo y el electrolito mencionados.

10. 2ª.- Batería eléctrica de elevada densidad energética, según la reivindicación 1ª, en la que dicho cátodo comprende un electrodo permeable y eléctricamente conductor y medios para introducir fluido halógeno en dicho electrodo para su difusión a través del mismo.

15. 3ª.- Batería eléctrica de elevada densidad energética, según la reivindicación 1ª, en el que dicho halógeno es cloro.

20. 4ª.- Batería eléctrica de elevada densidad energética, según la reivindicación 3ª, en la que dicho electrolito comprende un componente diferente a uno u otro de los citados aluminio y cloruro.

25. 5ª.- Batería eléctrica de elevada densidad energética, según la reivindicación 1ª, en la que dicho electrolito comprende una sal soluble fuertemente ionizada.

6ª.- Batería eléctrica de elevada densidad energética, según la reivindicación 5ª, en el que dicho electrolito comprende una sal conductora de cloro.

30. 7ª.- Batería eléctrica de elevada densidad energética, según la reivindicación 6ª, en la que dicho elec-

401784 15



trolito es cloruro amónico.

8ª.- Bateria eléctrica de elevada densidad energética, según la reivindicación 1ª, que incluye medios -- para reponer mecánicamente dicho ánodo.

5. 9ª.- Bateria eléctrica de elevada densidad energética, según la reivindicación 1ª, que incluye medios -- para reponer el citado electrolito.

10. 10ª.- Bateria eléctrica de elevada densidad energética, según la reivindicación 2ª, que incluye una serie de ánodos de aluminio adyacentes a respectivos electrodos -- permeables a los gases y eléctricamente conductores, y medios para difundir gas halógeno a través de cada uno de -- los citados electrodos permeables.

15. 11ª.- Bateria eléctrica de elevada densidad energética, según la reivindicación 9ª, que incluye medios para alinear simultáneamente la citada serie de ánodos junto a los respectivos electrodos permeables mencionados.

12ª.- BATERIA ELECTRICA DE ELEVADA DENSIDAD ENERGETICA.

20. Según queda sustancialmente descrito en la presente Memoria Descriptiva, que consta de dieciseis hojas,-

...../.....

MM

401784



escritas a máquina por una sola cara y acompañada de dibujos.

Madrid, 15 ABR. 1972  
TEXTRON INC.

P.P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO  
P. P.

Firmado: M.ª Dolores Jorquera

5.



Fig. 1.

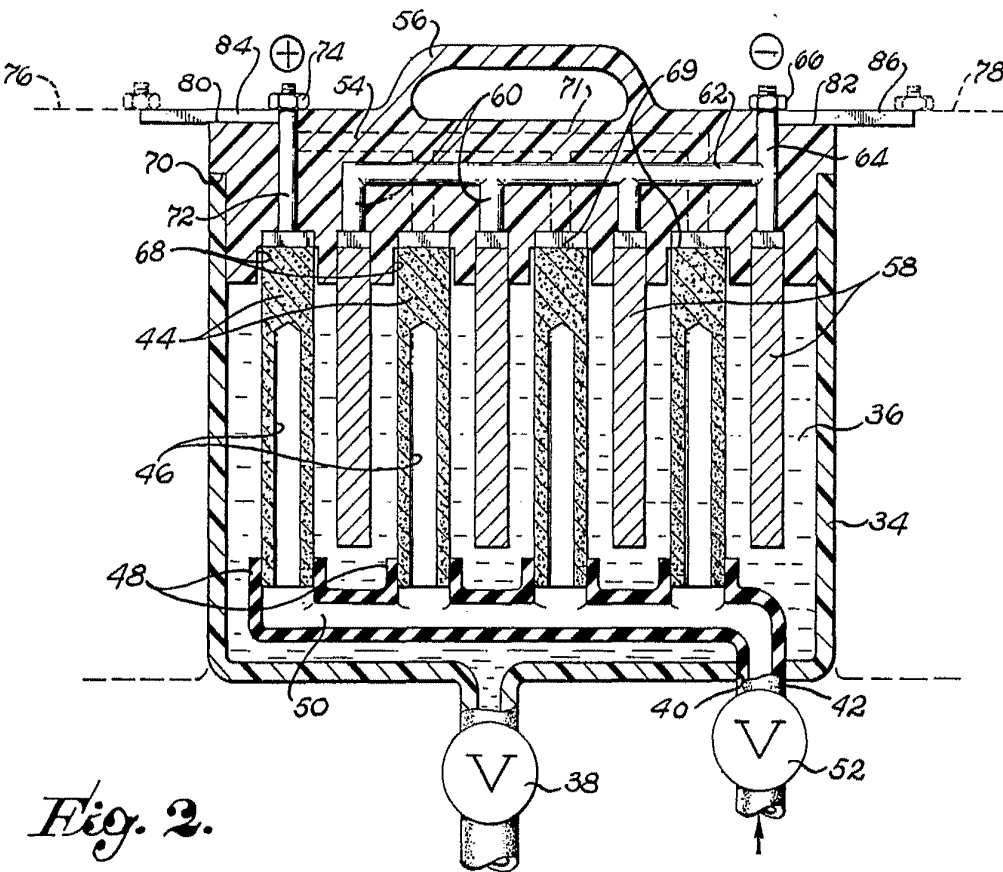
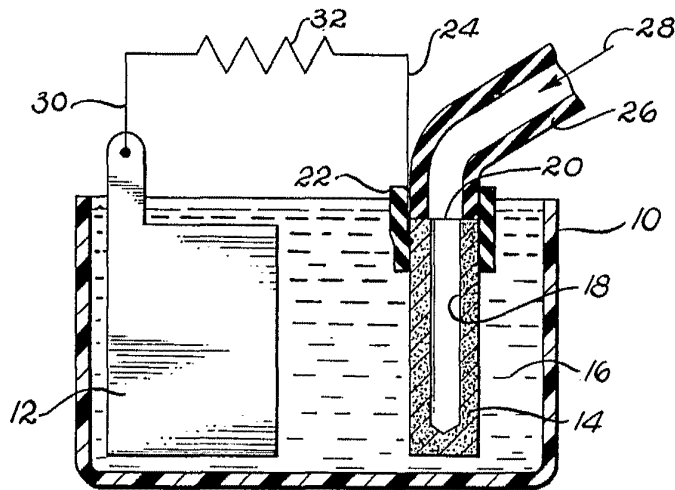


Fig. 2.

Escala variable

Madrid, 15 ABR. 1972  
TEXTRON INC.  
P. P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO  
P. P.

Firmado: M.<sup>a</sup> Dolores Jorquera