

414695



P.- 54.354

N/Dossier

No. 257/73

414695

F. e. 9-12-75

Int. Cl.: H01M

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años
a nombre de MOSKOVSKY ORDENA LENINA ENERGETICHESKY INSTITUT
entidad soviética

con domicilio en Krasnokazarmennaya ulitsa, 14, Moscú,
U.R.S.S.

por: "UN METODO PARA FABRICAR UN GENERADOR DE ENERGIA
ELECTROQUIMICA"

(Clase Internacional H01m)

27.6.73

- 1 -



414695

5

La presente invención se refiere al sector de la ergotecnia, y más en particular a generadores de energía electroquímica, conocidos también como "generadores de energía química", y a un método para producir los mismos.

10

La invención que se propone en esta memoria puede utilizarse con gran ventaja como fuente de energía para diversos equipos de automatización, telemecánicos, de radio, de comunicaciones, electrónicos, médicos, mecánicos y de otros tipos.

15

El generador de energía electroquímica que se propone en la presente invención puede presentar particular interés cuando se utiliza como la fuente principal de energía eléctrica para accionar el mecanismo motor de vehículos, en especial el de los automóviles propulsados por energía eléctrica que están siendo desarrollados actualmente por los principales fabricantes de automóviles del mundo entero.

20

Por generadores de energía electroquímica se entienden dispositivos en los cuales la energía química de las sustancias reaccionantes se convierte directamente en energía eléctrica en la forma de una corriente continua de voltaje sustancialmente bajo.

25

El funcionamiento de cualquier generador de energía electroquímica está determinado por la

414695



5 reacción electroquímica que tiene lugar en él. La combinación de las sustancias reaccionantes que intervienen, esto es, el reductor, el electrolito y el oxidante, forma el sistema electroquímico del generador de energía de que se trate.

 Se suelen dividir los generadores de energía electroquímica en las categorías siguientes: pilas galvánicas, baterías de acumuladores, y pilas de combustible.

10 Una pila galvánica es un generador de energía electroquímica cuyas sustancias reaccionantes electroquímicas pueden utilizarse una sola vez para la producción de energía eléctrica.

15 En una batería de acumuladores, las sustancias reaccionantes pueden volver a ser utilizadas. Esto se consigue haciendo pasar la corriente de carga en sentido opuesto al de la corriente de descarga.

20 Una pila de combustible es un generador de energía eléctrica que puede utilizarse durante un período de tiempo indefinidamente largo, en la cual las sustancias electroquímicas reaccionantes se van reponiendo a medida que se consumen en el curso de la reacción.

25 Común a la totalidad de los tres tipos de generadores de energía electroquímica es un recipiente que acomoda el sistema electroquímico. Los electro-

23



414695

dos del sistema están conectados a un circuito de carga para formar un circuito externo. Cuando se cierra el circuito, pasa la corriente por el mismo.

5 A través de la interfase electrodo-electrolito, existe una diferencia de potencial eléctrico que se conoce también como potencial de electrodo. La suma algebraica de los potenciales de electrodo determina el potencial del generador de energía electroquímica considerado como un conjunto o, en otros términos, su fuerza
10 electromotriz (FEM).

Los componentes del sistema electroquímico, uno de los cuales actúa como reductor y el otro como oxidante, se denominan usualmente sustancias reaccionantes.

15 La sustancia reaccionante del electrodo positivo (cátodo) actúa aquí como oxidante y se reduce durante la reacción. La sustancia reaccionante del electrodo negativo (ánodo) actúa como agente reductor y se oxida durante la reacción.

20 La reacción electroquímica común arriba considerada se compone de reacciones parciales caracterizadas por una oxidación de intercambio de iones del reactivo anódico y por una reducción de intercambio de iones del reactivo catódico.

25 Cada tipo de generador de energía elec-



414695

troquímica se caracteriza por sus sustancias reaccionantes electródicas particulares. No obstante, como regla general, en todos ellos se utilizan como sustancia reaccionante anódica elementos químicos (o sustancias que se componen de elementos químicos) que poseen valores de electronegatividad inferiores, mientras que como sustancia reaccionante catódica se utilizan aquéllas que poseen valores de electronegatividad mayores.

En las pilas galvánicas o en las baterías de acumuladores (o acumuladores, simplemente), la sustancia reaccionante anódica puede ser magnesio (Mg), zinc (Zn), cadmio (Cd), hierro (Fe) o plomo (Pb); la sustancia reaccionante catódica puede ser óxidos de plata (Ag_2O , AgO), dióxido de plomo (PbO_2), dióxido de manganeso (MnO_2), así como óxidos de níquel (NiO), de mercurio (HgO), o de cobre (CuO); el electrolito puede ser, por ejemplo, una solución acuosa de bases (KOH, NaOH), ácidos (H_2SO_4) y sales (MgCl_2 , MgBr_2).

En las pilas de combustible, la sustancia reaccionante anódica puede estar constituida, por ejemplo, por hidrógeno gaseoso (H_2), monóxido de carbono (CO), propano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$), butano (C_4H_{10}), metano (CH_4), líquidos tales como etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), hidrazina (H_2NNH_2), metanol (CH_3OH), metales líquidos tales como litio (Li), sodio (Na), potasio (K); la sustancia reac-

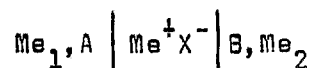
414695



cionante catódica puede estar constituida, por ejemplo,
por oxígeno gaseoso (O_2); y por los metales líquidos plom
mo (Pb), estaño (Sn), bismuto (Bi) y mercurio (Hg); el
electrolito puede estar constituido, por ejemplo, por
5 soluciones acuosas de bases (KOH, NaOH), masas fundidas
de carbonato (Na_2CO_3 , K_2CO_3), halogenuros de metal alcali
lino (LiCl, NaCl, KCl, LiF, NaF, LiBr, NaBr, KBr).

El sistema electroquímico se escribe usual
mente como sigue:

10



15

donde Me_1, A es el ánodo, A es la sustancia reaccionante
anódica, $Me^+ X^-$ es el electrolito, B, Me_2 es el cátodo, y
B es la sustancia reaccionante catódica.

20

Si la sustancia reaccionante anódica A
o la sustancia reaccionante catódica B son conductores
de primera clase, el ánodo y el cátodo se designan como
A y B, respectivamente.

25

Si la sustancia reaccionante anódica
A o la sustancia reaccionante catódica B son electroliti
tos, entonces el ánodo y el cátodo se designan como Me_1
y Me_2 , respectivamente.

Los generadores de energía electroquí-

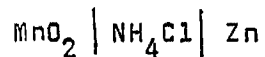


414695

mica más avanzados técnicamente se pueden representar por los sistemas electroquímicos siguientes.

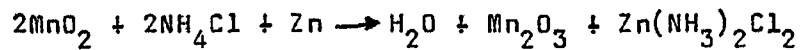
Es conocida en la técnica una pila galvánica basada en el sistema electroquímico

5



10 en el cual Zn es la sustancia reaccionante anódica, NH_4Cl es el electrolito, y MnO_2 es la sustancia reaccionante catódica. El proceso de trabajo de este sistema electroquímico se caracteriza por la siguiente reacción electroquímica común:

15



20 mostrándose los productos de la reacción en el lado de la derecha de la misma.

Las características de trabajo de esta pila son: FEM = 1,5 a 1,8 V, densidad de corriente de descarga $I = 0,005$ a $0,01 \text{ A/cm}^2$, temperatura de trabajo

25

$T = 20$ a 40°C , capacidad de almacenamiento $W = 0,03$

414695

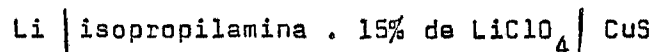


a 0,05 kWh/kg.

5 La pila arriba indicada comprende normalmente un cuerpo hueco que es el electrodo positivo, estando dispuesto el electrodo negativo en el interior de aquél y coaxialmente con el mismo. Los electrodos están separados por un diafragma poroso impregnado con el electrolito. La pila comprende también una cámara para retener los gases desprendidos.

10 Las desventajas principales inherentes a esta pila galvánica son su baja FEM y su escasa capacidad de almacenamiento, su limitado intervalo de temperaturas de trabajo y su escasa fiabilidad. Estas desventajas son debidas al hecho de que, durante su funcionamiento, la sustancia reaccionante anódica aumenta de volumen y tiene lugar un intenso desprendimiento de gases, lo que da como resultado el deterioro de los contactos eléctricos de la pila y, finalmente, la destrucción de la pila causada por la presión interna.

15
20 Se conoce también en la técnica otra pila galvánica que utiliza el esquema electroquímico siguiente:



414695

28



en el cual Li es la sustancia reaccionante anódica, isopropilamina . 15% de LiClO_4 es el electrolito, y CuS es la sustancia reaccionante catódica. Esta pila se caracteriza por la siguiente reacción electroquímica común:

5



10

indicándose los productos de la reacción en el lado derecho de la misma.

Las características de trabajo de esta pila son: $\text{FEM} = 1,8$ a $2,1$ V, $I = 0,0003$ a $0,0035$ A/cm², $T = 20$ a 30°C , y $\text{W} = 0,2$ a $0,3$ kWh/kg.

15

Esta pila particular comprende un recipiente de plástico herméticamente cerrado que acomoda placas catódicas delgadas (de 1,5 mm) fabricadas a partir de sulfuro cúprico (CuS) prensado y placas anódicas de litio (Li), separadas en 0,3 mm y en contacto con el electrolito, el cual es una solución al 15% de perclorato de litio (LiClO_4) en isopropilamina, un disolvente inerte con respecto al litio.

20

25

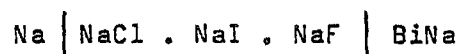
Las desventajas principales de esta pila galvánica son su FEM, su densidad de corriente de descarga y su capacidad de almacenamiento relativamente bajas, así como su intervalo limitado de temperaturas de

414695



5 trabajo y su escasa fiabilidad. Las dos últimas desventajas son debidas al bajo punto de ebullición de la isopropilamina (+34°C) y a la expansión de la sustancia reaccionante catódica durante el funcionamiento, lo que conduce al deterioro de los contactos eléctricos de la pila y, finalmente, a la puesta en corto-circuito de los electrodos.

10 Se conoce asimismo en la técnica otra pila galvánica que utiliza el sistema electroquímico siguiente:



15 en el cual Na es la sustancia reaccionante anódica, NaCl . NaI . NaF es el electrolito, y BiNa es la sustancia reaccionante catódica. La reacción electroquímica común de este sistema es como sigue:

20



25 indicándose el producto de la reacción en el lado de la derecha de la misma.

414695

23



Las características de trabajo de la pila son: FEM = 0,5 a 0,7 V, I = 0,2 a 0,3 A/cm², T = 500 a 600°C, y W = 0,005 a 0,007 kWh/kg.

5 Esta pila tiene un recipiente de acero inoxidable herméticamente cerrado que acomoda un ánodo de sodio (Na) y un cátodo fabricado a partir de una aleación de bismuto-sodio (Bi-20% de Na), separados por un diafragma poroso de alúmina (Al₂O₃) de 6,3 mm de espesor impregnado con el electrolito, que es una masa fundida eutéctica de sales de sodio (NaCl . NaI . NaF).

10

Las desventajas principales de esta pila son su baja FEM y su capacidad de almacenamiento asimismo baja, su elevada temperatura de trabajo y su escasa fiabilidad. La última desventaja se debe a la gran actividad corrosiva de las sustancias reaccionantes anódica y catódica y del electrolito con respecto a los materiales de construcción de la pila, y a la inevitable obstrucción gradual del diafragma poroso con los metales líquidos, que conduce finalmente a la puesta en

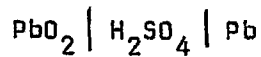
15

20 corto-circuito de los electrodos.

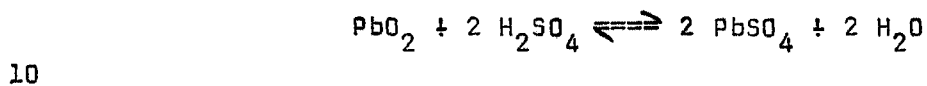
Por lo que se refiere a otro tipo de generadores de energía electroquímica, a saber, acumuladores o baterías de acumuladores, se conoce, por ejemplo, una batería de acumuladores que posee el sistema electroquímico siguiente:

25

414695



5 en el cual Pb es la sustancia reaccionante anódica,
H₂SO₄ es el electrolito, y PbO₂ es la sustancia reaccio-
nante catódica. Dicho sistema electroquímico se caracte-
riza por la siguiente reacción electroquímica:



mostrándose los productos de la reacción en el lado de
la derecha de la misma.

15 Las características de trabajo de esta
batería de acumuladores son: FEM = 1,8 a 2,1 V, I = 0,007
a 0,01 A/cm², T = 40 a 60°C, y W = 0,02 a 0,03 kWh/kg.

20 La batería de acumuladores comprende un
recipiente fabricado a partir de un material dieléctrico,
que acomoda una solución de ácido sulfúrico. El recipien
te acomoda también electrodos producidos aplicando una
pasta compuesta de óxidos de plomo, ácido sulfúrico y
agua a una rejilla de malla fina de aleación de plomo-
-antimonio (placas empastadas o placas Faure).

25 Desventajas básicas de esta batería de
acumuladores son su FEM y su capacidad de almacenamien-

414695

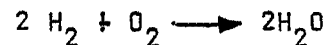


to, relativamente bajas.

En los años recientes, las pilas de combustible han encontrado una aplicación mucho más extensa en comparación con otros generadores de energía electroquímica. Se conoce una pila de combustible que posee el sistema electroquímico siguiente:



en el cual H_2 es la sustancia reaccionante anódica, KOH es el electrolito, y O_2 es la sustancia reaccionante catódica. La reacción electroquímica común de este sistema es



mostrándose el producto final de la reacción en el lado derecho de la misma.

Las características de trabajo de esta pila de combustible son: FEM = 0,8 a 0,9 V, $I = 0,1$ a $0,15 \text{ A/cm}^2$, $T = 80$ a 120°C , y $W = 0,8$ a $1,0 \text{ kWh/kg}$.

La pila de combustible comprende un recipiente herméticamente cerrado que contiene una solu

414695



5 ción acuosa al 30% del álcali y de las sustancias reac-
cionantes gaseosas de los electrodos. Para asegurar el
funcionamiento continuo de la pila de combustible, las
sustancias reaccionantes gaseosas que constituyen los
electrodos, hidrógeno y oxígeno, se introducen por tu-
berías procedentes de botellas, a medida que se van con-
sumiendo. El producto de la reacción, agua, se evapora
del electrolito y se deriva a un condensador. El siste-
ma de abastecimiento de hidrógeno y oxígeno a la pila de
10 combustible comprende conducciones de gas completas con
bombas, distribuidores, reguladores y dispositivos de con-
trol, así como dispositivos de conmutación, un regenera-
dor de electrolito, equipo criogénico, un sistema de con-
trol automático, etc.

15 Las desventajas inherentes a esta pila
de combustible son una FEM relativamente baja, un tiempo
de funcionamiento activo limitado, y una escasa fiabili-
dad, siendo debida ésta última a la complejidad e imper-
fección de los electrodos de pila de combustible conoci-
dos, así como a la complicación del sistema de suminis-
tro de la pila de combustible, que incluye el equipo crio-
génico para almacenamiento de las sustancias reaccionan-
tes que constituyen los electrodos. Además, la pila de
20 combustible consume energía eléctrica, la cual se preci-
sa para accionar el sistema de suministro incluyendo bom

414695



bas, el regenerador del electrolito, el sistema de control automático, el regulador de la temperatura de trabajo, etcétera, lo cual, en un análisis final, reduce la potencia de salida total.

5 De una manera general, los generadores de energía electroquímica arriba descritos se caracterizan por una FEM relativamente baja (hasta de 2 V) y una capacidad de almacenamiento asimismo relativamente baja (hasta de 1 kWh/kg), corta vida útil de almacenamiento y un período de funcionamiento activo reducido (unas pocas semanas), incapacidad total de funcionamiento a temperaturas inferiores a cero grados y, como regla general, escasa fiabilidad.

10 Debe tenerse presente que, actualmente, la técnica no conoce ningún sistema electroquímico simple que sea capaz de servir como base para pilas galvánicas, baterías de acumuladores y pilas de combustible, y que posea características de trabajo de alta calidad. Esto es debido principalmente al hecho de que no se ha encontrado hasta ahora solución alguna al problema de la reposición en las pilas de combustible de las sustancias reaccionantes electródicas sólidas que se utilizan normalmente en las pilas galvánicas y a veces incluso en las baterías de acumuladores. Las sustancias reaccionantes electródicas utilizadas en las pilas de combus-

414695



tible de la técnica anterior son inadecuadas para ser utilizadas en las pilas galvánicas y en las baterías de acumuladores, debido a su baja densidad relativa y a su carácter no conductor.

5 Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar un generador de energía electroquímica con características eléctricas sustancialmente mejoradas en comparación con los generadores de energía electroquímica de la técnica anterior.

10 Otro objeto de la invención es proporcionar un generador de energía electroquímica capaz de funcionar a temperaturas considerablemente más bajas que los generadores de energía electroquímica de la técnica anterior.

15 Otro objeto adicional de la invención es aumentar la vida útil de almacenamiento y el período de funcionamiento activo del generador de energía electroquímica.

20 Objetos adicionales de la invención son mejorar la fiabilidad, simplificar la estructura, haciéndola tan compacta como sea posible, y hacer que el funcionamiento del generador de energía electroquímica propuesto sea sencillo. La invención tiene todavía otro objeto, que es reducir al mínimo el coste de fabricación
25 del generador de energía electroquímica propuesto.

414695



5 Teniendo presentes estos y otros objetos, el objeto fundamental de la invención es seleccionar un sistema electroquímico y unas sustancias reaccionantes electródicas tales que garanticen, variando únicamente la cantidad de y la proporción entre las mismas sustancias reaccionantes, el funcionamiento del generador de energía electroquímica como pila galvánica, al igual que como batería de acumuladores y como pila de combustible.

10 Este objeto se logra por el hecho de que en un generador de energía electroquímica con un recipiente herméticamente cerrado que acomoda un sistema electroquímico constituido por un electrolito, un ánodo y un cátodo, iniciando la conexión de los dos últimos a un circuito de carga una reacción rédox en el sistema para producir una corriente eléctrica a lo largo del circuito de carga, el sistema electroquímico de acuerdo con la invención comprende un oxidante electrolítico esencialmente anhidro que sirve al mismo tiempo como electrolito y como sustancia reaccionante catódica, y un metal alcalino que sirve como sustancia reaccionante anódica y que está cubierto, en la superficie que está orientada hacia el oxidante electrolítico, con una capa polimolecular densa de separación formada por los productos de interacción entre el oxidante electrolítico y un metal alcali-

15

20

25

414695



no en el momento de su puesta en contacto.

El generador de energía electroquímica propuesto difiere radicalmente de los generadores de energía electroquímica de la técnica anterior en el sentido de que se utilizan en él simultáneamente como sustancia reaccionante catódica y como electrolito potentes oxidantes electrolíticos, a saber, ácidos concentrados, masas fundidas de nitritos, nitratos, cloratos, percloratos, etc., y de que se utilizan como sustancia reaccionante anódica metales alcalinos.

El empleo de tales sustancias reaccionantes en combinación en un generador de energía electroquímica es incompatible con la práctica actual. Es bien sabido que los metales alcalinos constituyen un grupo de elementos altamente activos y reactivos. Dichos metales reaccionan fácilmente con elementos no metálicos, compuestos inorgánicos y ciertos compuestos orgánicos. Las reacciones transcurren enérgicamente con intenso desprendimiento de calor, y usualmente acaban en explosión. Los metales alcalinos reaccionan de modo sumamente vigoroso con nitritos, nitratos, cloratos, percloratos, etc., así como con los ácidos diluidos y concentrados. Tan pronto como las sustancias reaccionantes se ponen en contacto, tiene lugar una explosión o una fuerte detonación con intenso desprendimiento de calor.

414695

23



De acuerdo con los conceptos clásicos, el empleo de metales alcalinos en contacto con oxidantes energéticos (en especial con oxidantes líquidos) en generadores de energía electroquímica se considera imposible.

5

El generador de energía electroquímica propuesto está basado en la utilización de dos propiedades, que antes eran desconocidas, de los metales alcalinos y en el efecto termoelectroquímico, que han sido descubiertos por E.A. Tkachenko, y que consisten en lo siguiente:

10

1. Cuando los metales alcalinos se ponen en contacto con oxidantes anhidros, por ejemplo, ácidos concentrados y masas fundidas de nitritos, nitratos, cloratos y percloratos en un medio inerte y con evacuación del calor producido por desprendimiento pulsante del mismo como resultado de la reacción de contacto instantánea (microexplosión), reaccionan químicamente con estos oxidantes hasta que los productos de su interacción forman una fina capa polimolecular de separación (de varios

15

20

Ångströms) que tiene una estructura densa, pasando a un estado de pasividad química estable. Estas son las propiedades de pasivación y de pasividad química de los metales alcalinos.

25

2. Los metales alcalinos y los oxidantes anhidros, por ejemplo, los ácidos concentrados, las

414695

23



5 masas fundidas de nitritos, nitratos, cloratos y perclo-
ratos, reaccionan electroquímicamente, en un medio iner-
te, a través de la fina capa polimolecular densa de se-
paración (de varios Ångströms) formada en el instante de
su contacto, debido a las propiedades antes citadas de
pasivación y pasividad química de los metales alcalinos,
hasta que se alcanza un equilibrio químico. Esta es la
propiedad de pasividad electroquímica de los metales al-
calinos pasivados.

10 3. En la superficie de un conductor,
existe una diferencia de potencial termoelectroquímico
entre lugares que se encuentran a temperaturas diferen-
tes. Esto es lo que se conoce en esta memoria como efec-
to termoelectroquímico.

15 Estas propiedades de los metales alcali-
nos han abierto el camino para la creación de siste-
mas electroquímicos radicalmente nuevos, desconocidos has-
ta ahora, basados en metales alcalinos y en los oxidan-
tes electrolíticos enérgicos arriba mencionados, con la
20 posibilidad de utilizar estos sistemas en pilas galváni-
cas, baterías de acumuladores y, sobre todo, en pilas
de combustible.

25 Otra ventaja de tales generadores de
energía electroquímica reside en el hecho de que los
mismos poseen mejores características eléctricas espe-

414695



5 cíficas y de rendimiento que los generadores de energía electroquímica de la técnica anterior, lo cual se debe a la selección de las sustancias reaccionantes que forman pares termodinámicos a partir de los caracterizados por una alta capacidad de energía, a saber, metales alcalinos y oxidantes electrolíticos enérgicos tales como ácidos concentrados y masas fundidas de nitratos, nitritos, cloratos, percloratos, etc.

10 Además, tal generador de energía electroquímica posee una vida útil de almacenamiento más larga y, al mismo tiempo, períodos de funcionamiento activo de mayor duración, así como una fiabilidad mucho mayor que la de los generadores de energía electroquímica conocidos, lo cual es debido a la presencia de una
15 capa densa de separación que permanece intacta a lo largo de dicha vida útil de almacenamiento larga y que protege al generador de energía electroquímica contra una posible auto-descarga.

20 El generador de energía electroquímica propuesto es compacto y de funcionamiento sencillo, lo cual se consigue haciendo que ciertos elementos de la unidad realicen más de una función. Así, por ejemplo, el oxidante electrolítico en el generador de energía electroquímica propuesto sirve al mismo tiempo como electrolito y como sustancia reaccionante catódica.
25



414695

5 Como el oxidante electrolítico se puede emplear ácido sulfúrico esencialmente anhidro, óxido de azufre licuado, una solución de anhídrido sulfúrico en ácido sulfúrico, piro-sulfurilo, ácido sulfónico, o una masa fundida de oxidantes de sales anhidras. En algunos casos, es oportuno introducir ácido nítrico en el oxidante.

10 La sustancia reaccionante anódica se puede preparar no sólo a partir de metales alcalinos, sino también a partir de sus aleaciones con magnesio o zinc.

15 Empleado diversas combinaciones de la sustancia reaccionante anódica y del oxidante electrolítico seleccionadas del grupo anterior, se pueden obtener generadores de energía electroquímica con diversos parámetros eléctricos de rendimiento y que funcionan en condiciones de temperatura diversas.

20 Como el cátodo del generador de energía electroquímica propuesto opera en un medio relativamente agresivo que es el oxidante electrolítico, debería construirse a base de un material que sea inerte con relación al oxidante, tal como molibdeno, aleación de molibdeno-wolframio, grafito, acero inoxidable, platino, o un metal amalgamado o recubierto con galio.

25 El generador de energía electroquímica

414695



propuesto se construye, de acuerdo con la invención,
como sigue: después de que la sustancia reaccionante
anódica de un metal alcalino se introduce en el medio
inerte del recipiente, se introduce también en el inte-
5 rior del mismo un oxidante electrolítico esencialmente
anhidro, y el calor liberado en la zona de interacción
entre el metal alcalino y el oxidante electrolítico se
evacua intensivamente al mismo tiempo, de tal modo que
la temperatura del metal alcalino se mantenga en un ni-
10 vel inferior a su punto de fusión, con el resultado de
que una capa polimolecular densa de separación forma-
da por los productos de interacción entre el metal al-
calino y el oxidante electrolítico cubre la superficie
del metal alcalino que está orientada hacia el oxidan-
15 te.

En una de las realizaciones del genera-
dor de energía electroquímica propuesto, prensado en el
fondo de un recipiente fabricado a base de un material
dieléctrico, con una conexión de salida ya fijada sóli-
20 damente a él, se encuentra un metal alcalino que sirve
como sustancia reaccionante anódica, y se cierra luego
herméticamente el recipiente con una tapa que lleva fi-
jado sólidamente a ella el cátodo y una abertura a tra-
vés de la cual se introduce un oxidante electrolítico.
25 Al mismo tiempo, se evacúa calor de la zona de interac-



23

414695

ción entre el oxidante electrolítico y el metal alcalino hasta que se forma una capa polimolecular densa de separación. Una vez que se ha introducido completamente el oxidante electrolítico en el recipiente, se cierra herméticamente la abertura.

5

A continuación se describirá la invención con mayor detalle con referencia a realizaciones de la misma que se representan en los dibujos que se adjuntan, en los cuales:

10

La Fig. 1 es una vista en corte transversal de un generador de energía electroquímica, de acuerdo con la invención;

la Fig. 2 ilustra la preparación de una sustancia reaccionante anódica;

15

la Fig. 3 ilustra la introducción de la sustancia reaccionante anódica en el alojamiento del generador de energía electroquímica;

la Fig. 4 ilustra la operación de cerrado hermético de la conexión de salida del cátodo;

20

la Fig. 5 ilustra la introducción de un oxidante electrolítico en el alojamiento del generador de energía electroquímica;

25

la Fig. 6 muestra un generador de energía electroquímica con un calentador catódico y un refrigerante anódico.



414695

Haciendo ahora referencia a la Fig. 1, el generador de energía electroquímica comprende un recipiente 1 cerrado herméticamente, construido a base de un material dieléctrico, por ejemplo, vidrio, que acomoda el sistema electroquímico del generador de energía, constituido por un ánodo 2, un oxidante electrolítico 3 que sirve como electrolito, y una sustancia reaccionante catódica 4.

El ánodo 2 del generador de energía electroquímica está formado por su sustancia reaccionante 5 y una conexión de salida 6. La sustancia reaccionante anódica 5 puede prepararse, como se describirá con mayor detalle más adelante, a partir de cualquier metal alcalino o de una aleación del mismo con magnesio o zinc. La conexión de salida 6 está en contacto con la sustancia reaccionante anódica 5 y su extremo libre queda fuera del recipiente 1.

El cátodo 4 del generador de energía electroquímica está también en contacto con el oxidante electrolítico 3, el cual sirve al mismo tiempo como la sustancia reaccionante de dicho cátodo.

De entre todos los oxidantes electrolíticos anhidros conocidos, a saber, óxidos, ácidos, bases, sales y otros compuestos polimoleculares basados en hidrógeno, oxígeno, halógenos, metaloides y metales, los



414695

más prometedores para su uso como sustancia reaccionante electrolítica del cátodo de la presente invención son oxidantes electrolíticos enérgicos basados en azufre (S): ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido piro-sulfúrico ($H_2S_2O_7$), ácidos sulfónicos (HSO_3Cl , HSO_3F , etc.), piro-sulfurilos ($S_2O_5Cl_2$, $S_2O_5F_2$, etc), y análogos.

El cátodo 4 está fabricado a base de un metal, aleación de metales o metal amalgamado inerte con respecto a los oxidantes electrolíticos, tal como platino (Pt), molibdeno (Mo), aleación de molibdeno-wolframio (Mo.W), acero inoxidable no magnético, grafito (C), cobre amalgamado (HgCu), plata (HgAg), oro (HgAu), etcétera.

El cátodo 4 se dispone de tal modo que sobresalga al exterior del recipiente 1, y se cierra herméticamente el orificio a través del cual sale al exterior. El cátodo 4 se conecta a su conexión de salida 7 (representándose el plano que separa la conexión de salida 7 y el cátodo 4 como una línea de trazos 8).

La superficie de la sustancia reaccionante anódica 5, orientada hacia el oxidante electrolítico 3, está cubierta con una capa polimolecular densa de separación 9 que tiene un espesor del orden de varios Ångströms. La capa 9 está formada por los productos de interacción entre la sustancia reaccionante anó



414695

dica 5 y el oxidante electrolítico 3 en el momento de su contacto inicial. La formación de esta capa se comprenderá mejor a partir de la consideración del método de producción del generador de energía electroquímica propuesto.

5

Para la introducción del oxidante electrolítico en el recipiente 1, se dispone una abertura 10 que se representa por líneas de trazos, debido a que, una vez que se ha introducido el oxidante electrolítico, se cierra herméticamente dicha abertura.

10

La porción del recipiente 1 que no está ocupada con el oxidante electrolítico sirve como una cámara de gas 11.

La polaridad de los terminales del generador de energía, cuando éste se halla conectado a una red de electricidad, será la representada en la Fig. 1 con los símbolos + y -. La Fig. 1 representa también convencionalmente la conexión de un circuito de carga Z al generador de energía electroquímica a través de un interruptor K. En contraste con los procedimientos de trabajo que tienen lugar en los generadores de energía electroquímica de la técnica anterior, en este caso, el procedimiento de oxidación por intercambio de iones de la sustancia reaccionante del ánodo metálico, esto es, el metal alcalino, se verifica a través de la capa polímero-

15

20

25



23 1973

414695

lecular de separación 9 que posee una estructura densa (Fig. 1).

5 Los productos de interacción entre las sustancias reaccionantes anódica y catódica se forman alternativamente sobre las superficies de contacto entre el oxidante electrolítico con la capa polimolecular sobre la sustancia reaccionante del ánodo metálico y el cátodo, dependiendo del grado de descarga (agotamiento) de la cantidad disponible de dichas sustancias reaccionantes en el generador de energía electroquímica.

10 La mayor parte de las veces, los productos de interacción son hidruros, nitruros, sulfuros, óxidos, cloruros, fluoruros y otros, los cuales son, por regla general, solubles en oxidantes electrolíticos y, por consiguiente, no forman residuo sólido alguno sobre los electrodos. Consideraremos ahora con mayor detalle un método de producción del generador de energía electroquímica propuesto, en el que se hace uso de litio y ácido sulfúrico anhidro.

20 Todas las etapas del procedimiento tecnológico de fabricación de un generador de energía electroquímica deben llevarse a cabo en una cámara de vacío de cualquier diseño apropiado en un medio inerte con respecto a la sustancia reaccionante anódica y al oxidante electrolítico así como a las superficies internas del

25

414695



alojamiento del generador de energía. La cámara de vacío deberá estar provista de manipuladores para el montaje del generador de energía electroquímica y para la introducción de la totalidad de las sustancias reaccionantes requeridas en su interior. La cámara de vacío deberá estar provista también de medios para calentamiento y enfriamiento, así como de dispositivos automáticos de control y medición. En la cámara de vacío (no representada) está dispuesta una placa de plomo 12 (Fig. 2), sobre la cual se coloca un disco virgen de litio 13 y, por medio de una corona cortante 14 con un pistón 15 se corta una tableta 16 del disco virgen, siendo el diámetro de la tableta ligeramente menor que el diámetro interior del recipiente 1 a fin de que cuando se introduzca la tableta 16 en el recipiente 1, aquélla no toque las paredes de este último. Seguidamente, un cilindro 17 de vidrio abierto (Fig. 3) con la conexión de salida 6 ya fijada sólidamente al mismo se dispone sobre una base 18 en un calentador eléctrico 19. La tableta de litio 16 se introduce en el cilindro 17, se conectan las bobinas 20 del calentador para calentar la tableta 16 a una temperatura de 100 a 170°C, y por medio de una matriz 21 de pistón de cobre se comprime la tableta hasta que se haya extendido contra el fondo y las paredes del cilindro de vidrio 17. A continuación, se enfría lentamente el cilin



414695

dro junto con el litio moldeado, hasta una temperatura de 20 a 40°C. Después de ello, el cilindro de vidrio 17 se dispone en el interior de un soporte 22 (Fig. 4) provisto de un refrigerante 23. El cilindro 17 está listo para recibir el cátodo y para ser llenado con un oxidante electrolítico (ácido sulfúrico). Se cierra el cilindro con una tapa 24 en la cual ya están fijados sólidamente la conexión de salida 7 y el cátodo 4, y que tiene una abertura 10 para la introducción del oxidante electrolítico. Después de ello, se utiliza un soplete 25 de arco eléctrico en atmósfera de argón para soldar la tapa 24 al cilindro 17. Haciendo girar el soporte 22 en la dirección indicada por la flecha (Fig. 4), se elimina calor, de modo que el litio no puede calentarse a una temperatura que exceda de su punto de fusión, que es de 186°C.

Una vez que se ha enfriado el litio a una temperatura de aproximadamente 20°C, se inyecta el oxidante electrolítico deshidratado 3 a través de la abertura 10 introduciéndolo en el recipiente 1 de tal modo que una pequeña porción de éste (11) quede libre, y, al mismo tiempo, se emplea el refrigerante 23 para eliminar intensamente calor de modo que la temperatura a lo largo de la interfase entre el oxidante electrolítico y el

25 ,

414695



litio no sobrepase el punto de fusión del último. Con
ello, a medida que se pone en contacto el oxidante elec-
trolítico con el litio, se forma entre ambos la capa po-
limolecular densa de separación 9 a partir de los produc-
5 tos de interacción entre dichas sustancias reaccionantes.

A continuación, se utiliza de nuevo el
soplete de arco eléctrico en atmósfera de argón 25 (Fig.
5) para cerrar herméticamente la abertura 10, y se eli-
mina calor intensamente una vez más a fin de que las tem-
10 peraturas del metal alcalino y del oxidante electroquí-
co no sobrepasen el punto de fusión del metal alcalino.
Y, finalmente, se deja que el generador de energía elec-
troquímica así preparado se enfríe a la temperatura am-
biente.

15 El método arriba indicado de fabricación
de un generador de energía electroquímica implicaba el
empleo de ácido sulfúrico anhidro y litio. Es igualmente
adecuado para la fabricación de generadores de energía
electroquímica en los que se utilicen otros materiales.
20 Por consiguiente, en lo que sigue, se darán ejemplos de
la utilización de diversos materiales sin describir el
método tecnológico.

La realización que se muestra en la Fig.
1 puede utilizarse como referencia para fabricar, de acuer-
25 do con el mismo patrón, diversos generadores de energía

414695



electroquímica, a saber, pilas galvánicas, baterías de acumuladores y pilas de combustible con diversa capacidad de almacenamiento y potencia.

5 A continuación se da una descripción de algunas otras realizaciones del generador de energía electroquímica propuesto, utilizando primeramente diferentes oxidantes electrolíticos, luego diferentes sustancias reaccionantes anódicas metálicas y, finalmente, diferentes sustancias reaccionantes catódicas.

10 De todos los oxidantes electrolíticos anhidros conocidos, a saber, óxidos, ácidos, bases, sales y otros compuestos polimoleculares basados en hidrógeno, oxígeno, halógenos, metaloides y metales, son, con mucho, los más prometedores para utilización práctica como sustancia reaccionante electrolítica del cátodo, oxidantes electrolíticos enérgicos basados en azufre (S):
15 ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido piro-sulfúrico ($H_2S_2O_7$), ácidos sulfónicos (HSO_3Cl , HSO_3F , etc.), piro-sulfurilos ($S_2O_5Cl_2$, $S_2O_5F_2$, etc.), y análogos.

20 Los oxidantes electrolíticos arriba indicados están enumerados por orden creciente de los valores de su fuerza electromotriz, de su capacidad de almacenamiento y del límite inferior del intervalo de temperatura de trabajo, obtenidos experimentalmente en el generador de energía electroquímica propuesto.
25



414695

Para uso como sustancia reaccionante anódica metálica se recomiendan los metales alcalinos: litio (Li), sodio (Na), potasio (K), y aleaciones basadas en ellos.

5 Las sustancias reaccionantes anódicas metálicas arriba indicadas están dispuestas por el orden decreciente de su coste.

10 Como material del cátodo se pueden utilizar metales, aleaciones de metales, metaloides y metales amalgamados, esencialmente inertes con respecto a los oxidantes electrolíticos, tales como platino (Pt), molibdeno (Mo), aleación de molibdeno-wolframio (Mo.W), acero inoxidable no magnético, grafito (C), cobre amalgamado (HgCu), plata amalgamada (HgAg), oro amalgamado (HgAu), y análogos.

15 Los materiales catódicos arriba mencionados están enumerados por el orden creciente de sus características eléctricas (FEM, densidad de corriente, capacidad de energía).

20 En las realizaciones que se describen a continuación, uno u otro componente del sistema electroquímico puede ser reemplazado por algún otro componente, en caso de necesidad.

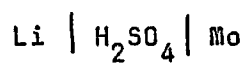
25 Un generador de energía electroquímica comprende un sistema electroquímico utilizado, en el que



414695

la sustancia reaccionante anódica es un metal alcalino, por ejemplo, litio (Li), el cátodo es de un material inerte, por ejemplo, molibdeno (Mo), y el oxidante electrolítico es ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄).

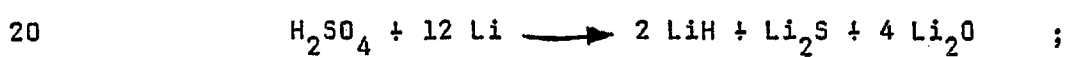
5 El sistema electroquímico de este generador de energía se puede escribir como:



10

en el cual Li es la sustancia reaccionante anódica, H₂SO₄ es el oxidante electrolítico, y Mo es el cátodo.

15 Cuando el circuito externo del generador de energía se cierra a través de un circuito de carga, el procedimiento de trabajo de su sistema electroquímico viene determinado por la siguiente reacción electroquímica común:



25 en el lado derecho de dicha reacción se representan los productos de la misma: hidruro de litio (LiH), sulfuro de litio (Li₂S) y óxido de litio (Li₂O).



414695

El material del cátodo, molibdeno (Mo), no participa directamente en la reacción, sirviendo únicamente como el lugar (electrodo inerte) en el que se reduce el oxidante electrolítico.

5 Esta reacción electroquímica hace que sea posible determinar teóricamente la cantidad de sustancias reaccionantes electródicas requeridas para el funcionamiento normal del generador de energía electroquímica, así como su FEM, su capacidad de energía y su intervalo de temperaturas de trabajo.

10 Experimentos llevados a cabo en una pila isotérmica basada en este sistema electroquímico, han revelado las características de trabajo siguientes:

- 15 1. FEM máxima = 3,7 V;
2. Densidad de corriente de descarga real = 0,01 a 0,02 A/cm²;
3. Capacidad total de producción de energía de 1 kg de las sustancias reaccionantes electródicas = 5,6 kWh/kg;
- 20 4. Signo del coeficiente de calor = positivo;
5. Desprendimiento de gases durante la descarga = nulo;
6. Interacción química entre las sustancias reaccionantes durante el almacenamiento (tiempo de
- 25



414695

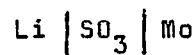
almacenamiento: 1 año a $\pm 20 \pm 5^\circ\text{C}$) = nula;

7. Intervalo de temperaturas de trabajo
= -20 a $\pm 186^\circ\text{C}$.

5 Más adelante, en la parte descriptiva
de la presente memoria, se dan datos experimentales ob-
tenidos en sistemas electroquímicos isoterms.

10 Con vistas a mejorar las características
eléctricas específicas y de rendimiento del generador de
energía electroquímica propuesto, principalmente la FEM
y la capacidad de energía, es deseable que se utilicen
como oxidante electrolítico en el generador de energía elec-
troquímica anterior óxidos licuados de azufre (S_xO_{1-x} ,
donde x es una fracción molar), por ejemplo, anhídrido
sulfúrico (SO_3).

15 El sistema electroquímico de este gene-
rador de energía electroquímica será:



20

donde Li es la sustancia reaccionante anódica, SO_3 es el
oxidante electrolítico, y Mo es el cátodo.

La reacción electroquímica común de es-
te sistema es:

25



414695



5 mostrándose los productos de la reacción en el lado de la derecha de la misma.

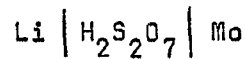
Al contrario que los generadores de energía electroquímica anteriores éste posee mayores valores de FEM (3,8 V) y mayor capacidad de energía (5,8 kWh/kg).

10 Para aumentar la vida útil de almacenamiento, mejorar la fiabilidad y mejorar también en cierto grado las características eléctricas específicas y de rendimiento del generador de energía electroquímica propuesto, es conveniente que se utilice como oxidante electrolítico una solución de anhídrido sulfúrico en ácido sulfúrico (H₂SO₄.nSO₃, en la que n>0), por ejemplo, ácido piro-sulfúrico (H₂S₂O₇). En este caso, la mayor vida útil de almacenamiento y la mayor fiabilidad se deben a la cristalización parcial del oxidante electrolítico durante el almacenamiento. Las mejores características eléctricas específicas y de rendimiento se deben a un contenido mayor de oxígeno en una molécula de dicho oxidante electrolítico y a la menor energía de enlace en una molécula que en los dos oxidantes electrolíticos previos.

25 Este generador de energía electroquímica se puede representar por el sistema electroquímico si

414695

guiente:

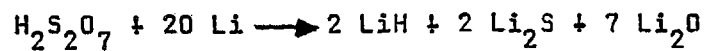


5

en el cual Li es la sustancia reaccionante anódica, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ es el oxidante electrolítico, y Mo es el cátodo.

10

El proceso de funcionamiento de este sistema electroquímico viene determinado por la siguiente reacción común:



15

mostrándose los productos de la reacción en el lado derecho de la misma.

20

Este sistema posee mayores valores de FEM (4 V) y capacidad de energía (6,7 kWh/kg) cuando se compara con los cristales del oxidante electrolítico de la técnica anterior que funden a una temperatura de + 35°C; y la vida útil de almacenamiento de este generador de energía electroquímica a temperaturas inferiores a + 35°C resulta aumentada.

25

Si, en un generador de energía electro

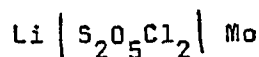


414695

5 química, se añade al oxidante electrolítico, ácido sulfúrico (H_2SO_4) o ácido piro-sulfúrico ($H_2S_2O_7$), una cantidad muy pequeña (del orden de 0,5%) de ácido nítrico (HNO_3), la FEM se incrementará a 4,3 V y la capacidad de energía a 6,8 kWh/kg. Además, esta adición hace que disminuyan acusadamente la viscosidad y la temperatura de solidificación del oxidante electrolítico, haciendo así posible el empleo de este generador de energía electroquímica a temperaturas inferiores a cero grados.

10 La prolongación de la temperatura de trabajo del generador de energía electroquímica propuesto hasta un intervalo de temperatura inferior a cero grados (que puede llegar hasta $-30^{\circ}C$), lo cual es de especial importancia para los automóviles propulsados por energía eléctrica, con un aumento simultáneo en la FEM (por encima de 4 V) y en la capacidad de almacenamiento (hasta 7 kWh/kg), puede lograrse si se utiliza como oxidante electrolítico un piro-sulfurilo, por ejemplo, cloruro de piro-sulfurilo ($S_2O_5Cl_2$).

20 El sistema electroquímico de este generador de energía es como sigue:



25



414695

donde Li es la sustancia reaccionante anódica, $S_2O_5Cl_2$ es el oxidante electrolítico, y Mo es el cátodo.

La composición del oxidante electrolítico en el sistema electroquímico se modifica, a medida que se va agotando, de acuerdo con el patrón siguiente.

5 A partir de cloruro de piro-sulfurilo ($S_2O_5Cl_2$, $T_1 = -39^\circ C$, $T_2 = +140^\circ C$) \longrightarrow oxiclорuro ($SO_3SO_2Cl_2$, $T_1 = -37^\circ C$, $T_2 = +153^\circ C$) y cloruro de azufre (S_2Cl_2 , $T_1 = -80^\circ C$, $T_2 = 106^\circ C$) \longrightarrow cloruro de sulfurilo (SO_2Cl_2 , $T_1 = -54^\circ C$, $T_2 = +69^\circ C$) \longrightarrow cloruro de tionilo ($SOCl_2$, $T_1 = -105^\circ C$, $T_2 = +75^\circ C$), y así sucesivamente, siendo los productos de las reacciones óxido de litio (Li_2O), sulfuro de litio (Li_2S), cloruro de litio ($LiCl$), y siendo T_1 y T_2 los puntos de fusión y ebullición, respectivamente.

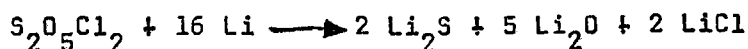
10

Debe tenerse en cuenta que, en algunos casos, todas y cada una de las etapas del oxidante electrolítico alterado pueden utilizarse como la etapa inicial.

15

La reacción electroquímica común de este sistema es:

20



25

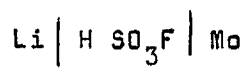


414695

mostrándose los productos de la reacción en el lado de-
recho de la misma.

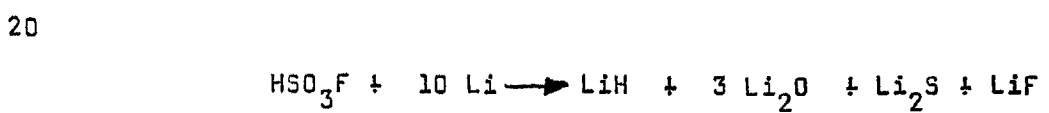
5 El empleo de un ácido sulfónico, por
ejemplo, ácido fluosulfónico (HSO₃F) permite ampliar el
intervalo de temperatura de trabajo todavía más por deba-
jo de cero (hasta -87°C), aumentando la FEM por encima
de ... V y la capacidad de almacenamiento por encima de
7 kWh/kg.

10 En este caso, el generador de energía
electroquímica está basado en el sistema electroquímico
siguiente:



15 en el cual Li es la sustancia reaccionante anódica, HSO₃F
es el oxidante electrolítico, y Mo es el cátodo.

La reacción electroquímica común de es-
te sistema es:



25 mostrándose los productos de la reacción, hidruro de li-
tio (LiH), óxido de litio (Li₂O), sulfuro de litio (Li₂S),



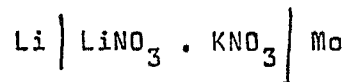
414695

y fluoruro de litio (LiF), en el lado de la derecha de aquélla.

5 La introducción de masas fundidas de oxidantes del tipo de sales esencialmente anhidras tales como nitratos ($\text{LiNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$) como el oxidante electro-
lítico en el generador de energía electroquímica propuesto, da como resultado un aumento sustancial en la densidad de corriente de descarga (hasta 10 A/cm^2 y superior) con una ampliación simultánea del intervalo de temperaturas de trabajo hacia las temperaturas altas (hasta 500°C y superiores).
10

El generador de energía electroquímica está basado, en este caso, en el sistema electroquímico siguiente:

15



20 en el cual Li es la sustancia reaccionante anódica, LiNO_3 y KNO_3 es el oxidante electrolítico, y Mo es el cátodo.

El procedimiento de trabajo de este sistema electroquímico está determinado por la siguiente reacción electroquímica común: $0,6 \text{ LiNO}_3 + 0,4 \text{ KNO}_3 + 8 \text{ Li} \longrightarrow 2,8 \text{ Li}_2\text{O} + 0,2 \text{ K}_2\text{O} + \text{Li}_3\text{N}$, mostrándose los productos de la reacción, óxido de litio (Li_2O), óxido de
25

414695



potasio (K_2O), y nitruro de litio (Li_3N), en el lado de la derecha de la misma.

5 Con mucha diferencia, el mejor material para la utilización práctica como reactivo anódico es el litio (Li). Además de características energéticas notables, el litio posee la densidad relativa mínima ($0,53 \text{ g/cm}^3$) entre las de los metales. De todos los metales alcalinos, el litio posee el punto de fusión más elevado ($+186^\circ\text{C}$) lo cual le hace sumamente adecuado para uso en
10 generadores de energía electroquímica.

Por otra parte, el sodio (Na) es el metal alcalino más barato y más abundante. Por consiguiente, en la fabricación a gran escala de los generadores de energía electroquímica propuestos, en particular en
15 la industria de fabricación de automóviles propulsados por energía eléctrica, el sodio es más preferible para su uso como la sustancia reaccionante anódica.

En los generadores de energía eléctrica compuestos de pilas de combustible de gran potencia (centenares de kW), habrán de utilizarse sustancias reaccionantes electródicas en estado líquido en condiciones de temperatura normal (15 a 20°C). Las propiedades de los oxidantes arriba propuestos (con la excepción de las sales) se adaptan a estas exigencias. El empleo de una masa fundida de sodio con potasio (Na.K), cuyo punto de
20
25

414695

23 JUN 1963



eléctricas específicas de un generador de energía electro-
química que utilice una sustancia reaccionante anódica
basada en una aleación de un metal alcalino con otros me-
tales puedan mejorarse a expensas de su densidad de co-
rriente de descarga, es conveniente que el otro metal de
5 dicha aleación sea zinc (Zn).

Si, en un generador de energía electro-
química cuya sustancia reaccionante anódica esté basada en
una aleación de un metal alcalino con zinc, el factor de-
terminante lo constituyen sus características eléctricas
10 específicas y de rendimiento en lugar del coste de fabri-
cación, es aconsejable que el metal alcalino de dicha alea-
ción sea litio (Li).

Finalmente si el factor determinante en
15 un tal generador de energía electroquímica es el coste de
su fabricación, deberá utilizarse preferiblemente sodio
(Na) como metal alcalino en la aleación en la que esté
basada la sustancia reaccionante anódica.

La exigencia principal a satisfacer por
20 el material del cátodo de un generador de energía electro-
química es por lo general su resistencia a la disolución
química y electroquímica en los oxidantes electrolíticos
arriba indicados. Además de ello, el material del cátodo
deberá ser de bajo precio y fácil de fabricar, así como
25 cómodo de utilizar.

27.6.73



414695

Cuando el alojamiento de un generador de energía electroquímica de la presente invención está hecho de vidrio, el cátodo deberá ser preferiblemente de molibdeno (Mo), el cual es fusionable con el vidrio.

5

Para mejorar la solidez y la resistencia a la corrosión del cátodo, es conveniente que se utilicen como material del mismo aleaciones de molibdeno-wolframio (Mo . W).

10

El cátodo tendrá una mejor resistencia a la corrosión, en un generador de energía electroquímica que trabaje a temperaturas elevadas, si está fabricado a base de grafito (C).

15

En generadores de energía electroquímica de grandes dimensiones, pilas de combustible de gran capacidad de almacenamiento y gran potencia, es conveniente que el cátodo, que en este caso sirve también como el alojamiento del generador de energía, esté fabricado a base de acero inoxidable.

20

Para aumentar la estabilidad de las características eléctricas de rendimiento de un generador de energía electroquímica, proyectado, por ejemplo, para usarse con equipo de control y de medición, el cátodo de aquél deberá estar fabricado preferiblemente de platino (Pt).

25

Con vistas a fabricar un generador de

414695



energía electroquímica más barato y a mejorar sus características eléctricas específicas y de rendimiento, es aconsejable que el cátodo esté fabricado a base de metales amalgamados. La mejora en las características eléctricas se consigue en gran parte debido a un aumento sustancial en la densidad de corriente de descarga y en la fuerza electromotriz, lo cual, a su vez, se debe a la participación del mercurio y de la amalgama, que recubren el cátodo, en el proceso electroquímico.

10 Un cátodo barato para un tal generador de energía electroquímica puede hacerse a partir de cobre amalgamado con mercurio (HgCu).

15 Para aumentar los parámetros eléctricos tales como la densidad de corriente, la FEM y la capacidad de almacenamiento, del generador de energía electroquímica, es preferible que su cátodo esté fabricado a base de plata amalgamada (HgAg).

20 Una mejora adicional de las características eléctricas específicas y de rendimiento de un generador de energía electroquímica con un cátodo de amalgama se conseguirá si se utiliza oro como el metal amalgamado que forma parte del cátodo (HgAu).

25 En algunos casos, el empleo de galio (Ga) como el material de recubrimiento del cátodo hará que aumente su temperatura de trabajo.

414695



5 Se alcanza una mejora sustancial de las características eléctricas específicas y de rendimiento del generador de energía electroquímica propuesto, a saber, una capacidad de almacenamiento superior a 7 kWh/kg, una densidad de corriente de descarga superior a 1 A/cm² y una FEM superior a 4,5 V, si se calienta el cátodo, por ejemplo, a la temperatura del punto de ebullición del oxidante electrolítico, y se enfría el ánodo, por ejemplo, hasta una temperatura inferior al punto de fusión del metal alcalino utilizado.

10

La Fig. 6 muestra un generador de energía electroquímica que comprende un calentador 26 para el ánodo 4 y un refrigerante 27 para la sustancia reaccionante anódica 5. El calentador 26 es un radiador cónico metálico (construido de aluminio o cobre), con su base orientada hacia un flujo térmico Q_1 y soldado (fijado a presión) a la conexión de salida 7 del cátodo 4. Las superficies del radiador se pintan de negro.

15

Conectado a la conexión de salida 6 se encuentra el refrigerante 27, que es también un radiador cónico metálico con su base vuelta hacia un flujo térmico Q_2 . El área de la superficie de ambos radiadores es tal que asegura el logro de los parámetros establecidos previamente de calentamiento del cátodo 4 y de enfriamiento de la sustancia reaccionante anódica 5. Un gene-

20

25



414695

rador de energía electroquímica cuya sustancia reaccionante anódica es de litio y cuyo oxidante electrolítico es ácido sulfúrico, tiene los parámetros siguientes cuando está provisto con el calentador 26 y el refrigerante 27:

5

1. FEM máxima = 4,5 V.

2. Densidad de corriente de descarga real = De 1 a 1,5 A/cm².

10

3. Capacidad de energía total de 1 kg de las sustancias reaccionantes electródicas = 7,4 kWh/kg.

4. Signo del coeficiente de temperatura de la FEM = Positivo.

5. Desprendimiento de gases durante la descarga = Nulo.

15

6. Temperatura de refrigeración del ánodo = De 40 a 50°C.

7. Temperatura de calentamiento del cátodo = De 350 a 400°C.

20

El generador de energía electroquímica propuesto ofrece capacidad de producción de energía durante largo plazo (años), así como una vida útil de almacenamiento prácticamente ilimitada. Por lo que se refiere a su fiabilidad de trabajo. El generador de energía electroquímica propuesto sobrepasa a todos los generadores de energía electroquímica de la técnica ante-

25



414695

rior.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en la U.R.S.S., el 11 de Mayo de 1972, bajo el Nº 1 783 355, el 5 de Julio de 1972, bajo el Nº 1 805 391, el 6 de Julio de 1972, bajo el Nº 1 811 501, el 7 de Julio de 1972, bajo el Nº 1 813 227, el 10 de Julio de 1972, bajo el Nº 1 807 655, el 9 de Marzo de 1973, bajo los Nºs. 1 890 680 y 1 890 681 y el 28 de Abril de 1973, bajo el Nº 1 905 549 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

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

1ª.- Un método para fabricar un generador de energía electroquímica que comprende un reci-



414695

5 piente herméticamente cerrado que acomoda un sistema electroquímico que incluye un electrolito, un ánodo y un cátodo, iniciando la conexión de los dos últimos a un circuito de carga una reacción rédox en dicho sistema como resultado de la cual aparece una corriente eléctrica en el circuito de carga, con lo cual el cátodo y el ánodo se ponen en contacto con sus sustancias reaccionantes, caracterizado por el hecho de que la sustancia reaccionante anódica basada en un metal alcalino está situada en el seno del medio inerte anhidro de un recipiente, por el hecho de que se introduce también en aquél un oxidante electrolítico esencialmente anhidro con eliminación intensa simultánea del calor desprendido en la zona de interacción entre el metal alcalino y el oxidante electrolítico, y por el hecho de que la temperatura del metal alcalino se mantiene en un nivel inferior a su punto de fusión, como resultado de lo cual la superficie del metal alcalino orientada hacia el oxidante electrolítico se cubre con una capa polimolecular de separación formada por los productos de la interacción entre el metal alcalino y el oxidante electrolítico, después de lo cual se cierra herméticamente el recipiente.

25 2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que un metal alcalino a utilizar como sustancia reaccionante anódica

ml



414695

se comprime contra el fondo de un cilindro fabricado a base de un dieléctrico con una conexión de salida ya fijada sólidamente a aquél, después de lo cual se cierra herméticamente el cilindro con una tapa en la cual está ya fijado sólidamente el cátodo y que está provista de una abertura a través de la cual se introduce en el cilindro un oxidante electrolítico, y, al mismo tiempo, el calor desprendido en la zona de reacción del oxidante electrolítico con el metal alcalino se elimina intensamente hasta que se forma la capa polimolecular de separación, y, una vez que se ha introducido en el cilindro el oxidante electrolítico, se cierra herméticamente la abertura de admisión.

3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª ó 2ª, caracterizado por el hecho de que se utiliza ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) como oxidante electrolítico.

4ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª ó 2ª, caracterizado por el hecho de que se utiliza como oxidante electrolítico un óxido licuado de azufre (S_xO_{1-x} , donde x es una fracción molar).

5ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª ó 2ª, caracterizado por el hecho de que se utiliza como oxidante electrolítico una solución de anhídrido sulfúrico en ácido sulfúrico ($H_2SO_4 \cdot n SO_3$, don-

ante

414695



de $n > 0$).

5 6ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3ª a 5ª, caracterizado por el hecho de que se añade a dicho oxidante electrolítico ácido nítrico concentrado (HNO_3).

7ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª ó 2ª, caracterizado por el hecho de que se utiliza un piro sulfurilo como oxidante electrolítico.

10 8ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª ó 2ª, caracterizado por el hecho de que se utiliza un ácido sulfónico como oxidante electrolítico.

15 9ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª ó 2ª, caracterizado por el hecho de que se utiliza como oxidante electrolítico una masa fundida de oxidantes constituidos por sales esencialmente anhídras.

10ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado por el hecho de que se utiliza litio (Li) como el metal alcalino de la sustancia reaccionante anódica.

20 11ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado por el hecho de que se utiliza sodio (Na) como el metal alcalino de la sustancia reaccionante anódica.

25 12ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado por el

m/c

27.6.73

414695

23



hecho de que se utiliza una aleación de sodio-potasio (Na-K) como la sustancia reaccionante anódica.

5 13ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado por el hecho de que se utiliza como la sustancia reaccionante anódica una aleación de un metal alcalino con magnesio (Mg).

10 14ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado por el hecho de que se utiliza como la sustancia reaccionante anódica una aleación de un metal alcalino con zinc (Zn).

15 15ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado por el hecho de que el cátodo está fabricado a base de un material inerte con respecto al oxidante electrolítico.

16ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado por el hecho de que el cátodo está fabricado a base de molibdeno (Mo).

20 17ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado por el hecho de que el cátodo está fabricado a base de aleación de molibdeno-wolframio (Mo-W).

25 18ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado por

mle

414695

23



el hecho de que el cátodo está fabricado a base de grafito (C).

5

19ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado por el hecho de que el cátodo está fabricado a base de acero inoxidable.

10

20ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado por el hecho de que el cátodo está fabricado a base de platino (Pt).

15

21ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado por el hecho de que el cátodo está fabricado a base de un metal amalgamado con mercurio (Hg).

22ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado por el hecho de que el cátodo está fabricado a base de cobre amalgamado con mercurio (HgCu).

20

23ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado por el hecho de que el cátodo está fabricado a base de plata amalgamada con mercurio (HgAg).

25

24ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado por el hecho de que el cátodo está fabricado a base de oro amal-

mg

27.6.73

- 55 -

414695



gamado con mercurio (HgAu).

5 25ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado por el hecho de que el cátodo está fabricado a base de metales recubiertos con galio (Ga).

10 26ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 24ª, caracterizado por el hecho de que el generador de energía está provisto de un calentador catódico y un refrigerante anódico.

15 27ª.- Un método para fabricar un generador de energía electroquímica.

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

20 Esta Memoria consta de cincuenta y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 JUL. 1973
P.A.

25 *mto*
20 Alberto de Elizaburu
Per Rodas
Arde

25

27.6.73

- 56 -

EAS.-

АИДЕО ДИ ТЕХНИКА
FOR PUBLICATION

FIG. 6

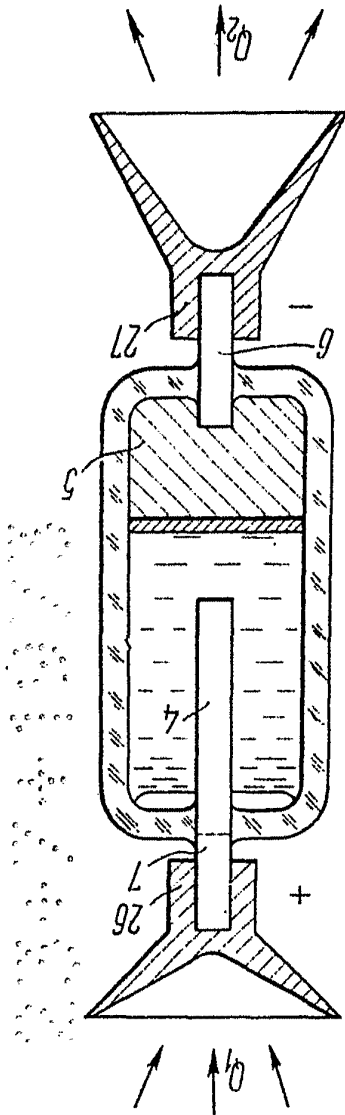
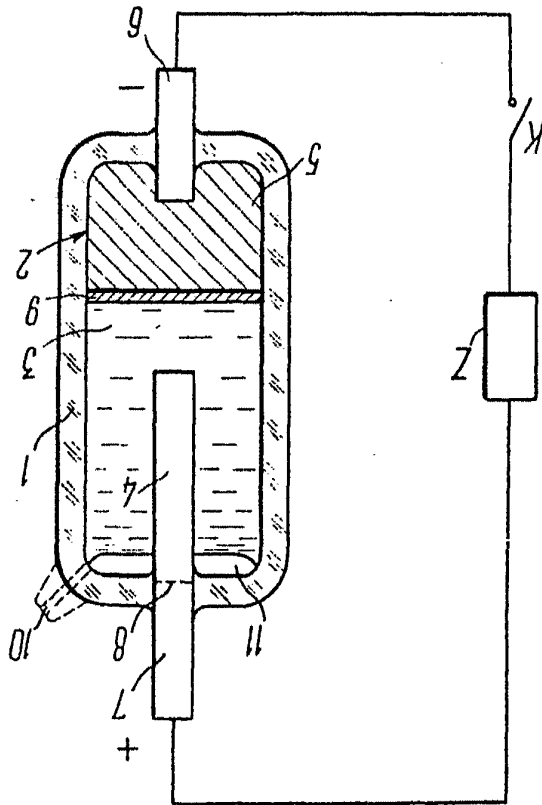


FIG. 1



23

414695

РВУЗУУ

414695

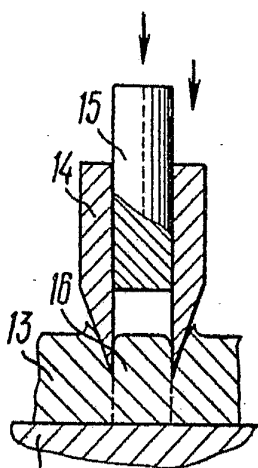


FIG. 2

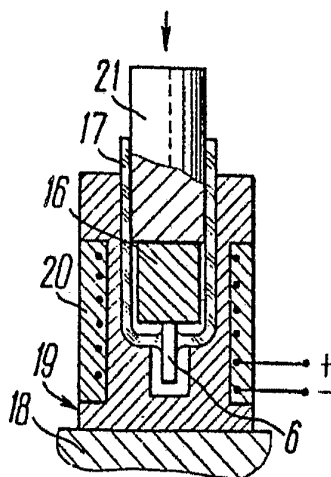


FIG. 3

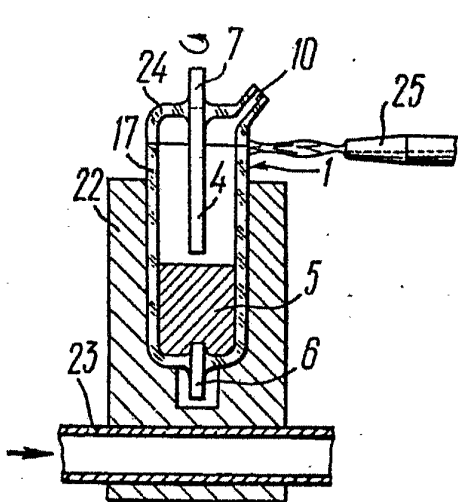


FIG. 4

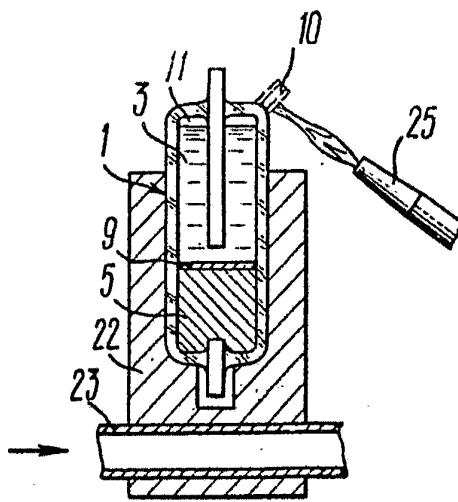


FIG. 5

Alberto de ...
Per ...
Alberto de ...