

414915



rb.

BUTHERUS, A. D. - 6-1-2

414915

Int. Cl.: <i>B01K//H01M</i>

F. P. 31-5-75

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

WESTERN ELECTRIC COMPANY, INCORPORATED, de nacionalidad es
padounidense, domiciliado en 195, Broadway - NEW YORK, N.Y.
(EE.UU.)

por:

"Perfeccionamientos en los dispositivos electroquímicos pro
ductores de corriente eléctrica".

-----oOo-----

M e m o r i a d e s c r i p t i v a

La presente invención se refiere a fuentes de
alimentación electroquímicas de electrólito sólido.

Durante los últimos años las fuentes de alimen



tación han efectuado un gran esfuerzo en la producción de baterías de electrólito sólido. Tales baterías son deseables, por ejemplo, por su estabilidad mecánica y por la ausencia de problemas de pérdida de fluido. Uno de los primeros aislantes electrónicos que presentó suficiente conductividad iónica para servir como un electrólito sólido fue el yoduro de plata. A esto hace referencia el trabajo. "Proceedings of 19th Annual Sources Conference", edición de mayo de 1965, página 86, de la que son autores Mrgudich y otros. La conductividad iónica de este material a temperatura ambiente, aunque importante, es de magnitud inferior que la conductividad de los electrólitos comunes. Sin embargo, se han utilizado baterías de yoduro de plata a temperaturas elevadas en las que la conductividad iónica es mayor. Más recientemente, se ha descubierto que el compuesto $RbAg_4I_5$ posee una conductividad iónica de la misma magnitud que los electrólitos de baterías comunes. (Patente estadounidense nº 3.519.404 concedida con fecha 7 de julio de 1970 de G.R.Argue y otros). Las baterías que emplean este material junto con un electrodo negativo de plata y un electrodo positivo que contiene yodo presentan un voltaje en circuito abierto de aproximadamente 0,6 volts. Tales células han sido producidas, por ejemplo, para su empleo en material de guerra. Si bien son útiles, estas células poseen un voltaje relativamente bajo y comportan componentes relativamente caros.

Se ha producido una nueva clase de baterías de electrólito sólido en las que el ion transportado es el elemento magnesio, relativamente barato. Los electrólitos

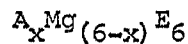
414915



litos empleados pueden estar representados por la fórmula
 composicional $A_xMg_{(6-x)}E_6$, donde A puede ser calcio, es-
 troncio o bario, E puede ser azufre o selenio y x oscila
 entre 0,8 a 1,2. El elemento preferido de esta clase des-
 5 de el punto de vista de una mayor conductividad es $Ba_xMg_{(6-x)}Se_6$. Este electrólito junto con un electrodo negati-
 vo que contiene magnesio elemental y un electrodo positi-
 vo que contiene yodo produce un voltaje en circuito abeir-
 to de aproximadamente 1,7 volts. La densidad de energía de
 10 las baterías y secundaria en este sistema equivale aproxi-
 madamente al triple de la densidad de energía de las baterías
 de construcción equivalente en el sistema de $RbAg_4I_5$.

La única figura adjunta es una vista en
 sección de un ejemplo de fuente de alimentación de electrólito
 15 lito sólido.

Los materiales que aquí se describen co-
 mo electrólitos sólidos pueden ser representados por la fór-
 mula composicional.



20 donde A es bario, calcio o estroncio, E es azufre o sele-
 nio y x varía entre 0,8 y 1,2. También se consideran los
 materiales que contienen combinaciones de los elementos "A"
 y "E". En tales materiales el ion móvil es magnesio que se
 cree se halla en el estado doblemente ionizado (Mg^{++}). El
 25 sistema cristalino en el que se encuentran dichos materia-
 les posee un gran número de átomos por célula unitaria (del
 orden de 50). Se cree que la conductividad iónica elevada
 de dichos materiales resulta del hecho de que solamente es
 ocupado en cualquier momento aproximadamente un 30% de los



lugares de magnesio posible y que la migración de un ion de magnesio desde un lugar a un lugar próximo no ocupado se consigue tan sólo con pequeñas energías.

De las diversas variantes de muestras
5 posibles dentro de la clase, se consideran preferibles las que contienen bario y selenio ($Ba_xMg_{(6-x)}Se_6$). Se cree que esto es debido al hecho de que para dichos materiales, el radio iónico del ion A y el ion E es el mayor con relación al radio iónico del ion de magnesio. Con fines de ilustra
10 ción, los ejemplos que se presentan más adelante se hallan entre dichas variantes. Cuando se emplean combinaciones de constituyentes "A" y combinaciones de constituyentes "E", se ajusta la cantidad de cada constituyente de manera que se conserve la proporción molar de "A" y "E" total.

15 El electrodo negativo de la fuente de alimentación en cuestión contiene magnesio en un estado de menor oxidación que el ion móvil. El material preferido para empleo en contacto con el cuerpo de electrólito es magnesio metálico. Si se emplea un compuesto de magnesio, el mismo
20 debe poseer suficiente movilidad para el ion magnesio para permitir al magnesio la migración a través del electrodo negativo a la superficie del electrólito con el fin de reponer el magnesio retirado del electrodo negativo por migración a través del electrólito. El magnesio metálico puede
25 de estar presente, por ejemplo, en forma de cuerpos trabajados tales como láminas o alambres, empleándose estos últimos, por ejemplo, como una malla o fieltro. El magnesio puede estar también incorporado en forma de capa, metalizada o depositada de otro modo sobre otro material, o como un

414915³ MAYO



cuerpo de polvo comprimido. En la construcción de una fuente de alimentación, el electrodo negativo es puesto en contacto íntimo con el electrólito sólido.

5 El electrodo positivo de la fuente de alimentación en cuestión contiene un material capaz de combinarse con el ion transportado con consumo de electrodos. El material puede presentarse en forma elemental, en forma compleja o como un compuesto. La clase preferida debido a su potencial de reducción bajo y a la existencia de varias formas fácilmente tratadas es el yodo. Se conocen muchos compuestos que forman complejos de transferencia de carga con el yodo. Algunos ejemplos de compuestos de esta clase son poli-N-vinilcarbazol, poli-2-vinilquinolina, perfleno y fenotiacina, (ver el artículo de "Electrochemical science" escrito por Gutman y otros, en su número 114 y página 323 de la edición de 1967). Otro compuesto que contiene iodo en forma fácilmente disponible es yoduro de rubidio (RbI_3). Este compuesto ha sido empleado como un electrodo positivo junto con el electrólito sólido de yoduro de rubidio y plata citado. (Ver la publicación Journal of the Electrochemical Society nº 116, pág. 1642, edición de 1969, escrita por De Rossi y otros). El compuesto $NbSe_2$ también retiene I_2 en una forma disponible. También son eficientes otros elementos tales como S, Se y Te, si bien dan células con un voltaje un tanto menor.

10

15

20

25

La única figura de la hoja de dibujos ilustra un ejemplo de una fuente de alimentación de electrólito sólido constituida por una célula electroquímica única. La invención tiene por objeto la construcción de células sim-



ples y combinaciones en serie, en paralelo o en serie-para-
lelo de más de una célula en una batería. En la figura el
electrólito sólido -1- se ilustra en contacto íntimo con
el electrodo negativo -2- y el electrodo positivo -3-. La
5 conexión de esta fuente de alimentación al dispositivo de
consumo de alimentación exterior se lleva a cabo a través
de los conductores eléctricos -4- y -5-. En el estado com-
pletamente cargado el electrodo negativo -2- contiene mag-
nesio como se ha dicho y el electrodo positivo contiene un
10 material capaz de combinarse con el ion transportado (por
ejemplo, yodo). A medida que la fuente es descargada, es
transportado magnesio desde el electrodo negativo -2- a tra-
ves del electrólito -1- y se combina químicamente en o cer-
ca de la superficie de contacto entre el electrólito -1-
15 y el electrodo positivo -3-. En el estado completamente des-
cargado, todo el magnesio disponible en el electrodo negati-
vo -2- o todo el material de combinación disponible en el
electrodo positivo -3- ha sido consumido, dejando una capa
de compuesto de magnesio en la superficie de contactos en-
20 tre el electrólito y el electrodo positivo. La fuente de
alimentación puede haber sido construida originalmente en
el estado totalmente cargado, el estado descargado total-
mente o en algún estado intermedio.

Ejemplos

25 Se pusieron BaSe y MgSe en un
mortero de ágata en una proporción molar de una parte del
primer constituyente y seis partes del segundo constituyen-
te. Se hicieron crecer juntos en una atmósfera de argón se-
ca (≤ 10 ppm H_2O y ~ 10 ppm O_2), lo cual dió por resultado
un polvo completamente mezclado de aproximadamente 400 ma-



llas (37 micromallas). La mezcla fué comprimida y convertida en una pastilla de un diámetro de 1,26 cm. y de un grueso aproximado de 0,5 cm en una prensa con la que se aplicó una presión de 1.000 Kg por cm^2 . La pastilla fué colocada en un receptaculo de carbono contenido en un tubo de reacción de cuarzo y desgaseada a 200°C al vacío durante cuatro horas aproximadamente. Luêgo el tubo fué sellado aunque en vacío y fué colocado en un horno. La temperatura del horno se fué elevando lentamente hasta llegar aproximadamente a 1000°C durante un período de aproximadamente dos días y se mantuvo a esa temperatura durante 12 días aproximadamente. Luego se hizo descender la temperatura lentamente hasta la temperatura ambiente. La resistencia específica iónica de la pastilla resultante fué de 200 ohm cm. Estas mediciones se efectuaron sobre un puente de resistencia empleando dos electrodos de magnesio. Una investigación de la pastilla, efectuada mediante difracción de rayos X, demostró la presencia de materia cristalina no presente en las materias primas.

20

Ejemplo 2

Se formó una pastilla de un diámetro de 1,2 cm y un grueso de 2 mm aproximadamente de magnesio en polvo que fué comprimido mediante una compresión de polvo de 400 mallas (37 micromallas) a una presión de 500 Kg/cm^2 . Esto fué colocado sobre un lado de una pastilla de electrolito formada como en el Ejemplo 1. Sobre el lado positivo del electrolito fué colocada una pastilla comprimida de partes molares iguales de NbSe_2 y I_2 y la célula electroquímica resultante fué colocada en un portacélulas. La celula



presentó un voltaje en circuito abierto de 1,74 voltios. La célula fué descargada durante 14 horas a 26 microamperios y presentó un voltaje en circuito abierto al final de este tiempo de 1,26 voltios.

5

Ejemplo 3

Una célula construída como en el Ejemplo 2, pero con una pastilla de electrólito de un grueso de 2 mm. Se sometió a 25 microamperios en un ciclo de carga de 30 segundos y descarga de 30 segundos durante 350 ciclos sin degradación apreciable. Luego esta célula estuvo en circuito abierto a la izquierda durante tres días sin cambio apreciable en el voltaje en circuito abierto al fin de ese período de tiempo, indicando ello que la fuga electrónica a través del electrólito fué pequeña.

15

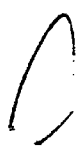
N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:

20

25

1.- Perfeccionamientos en los dispositivos electroquímicos productores de corriente eléctrica, de electrolito sólido, que comprenden un electrodo negativo que contiene un primer elemento capaz de suministrar iones del mismo, un cuerpo de un electrolito sólido en cuyo interior pueden moverse los iones del primer elemento, y un electrodo positivo que contiene un segundo elemento capaz de combinarse químicamente con los iones del primer elemento, estando dichos electrodos en contacto con respectivos lados opuestos de dicho cuerpo de electrolito sólido, caracterizados por hacer el electrolito sólido según la expresión $A_x Mg_{(6-x)} E_6$, donde A es por lo menos un miem-





bro seleccionado del grupo constituido por Ca, Ba y Sr, E es por lo menos un miembro seleccionado del grupo constituido por S y Se, y x tiene un valor variable entre 0,8 y 1,2 y por emplear magnesio como dicho primer elemento.

5

2.- Perfeccionamientos en los dispositivos electroquímicos productores de corriente eléctrica, según la reivindicación 1, caracterizados por constituir el electrólito de $Ba_x Mg_{(6-x)} Se_6$.

10

3.- Perfeccionamientos en los dispositivos electroquímicos productores de corriente eléctrica, según la reivindicaciones 1 ó 2 caracterizados por constituir el electrodo negativo esencialmente de magnesio metálico.

15

4.- Perfeccionamientos en los dispositivos electroquímicos productores de corriente eléctrica, según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizados por constituir el segundo elemento de yodo.

20

5.- Perfeccionamientos en los dispositivos electroquímicos productores de corriente eléctrica, según las reivindicaciones 1, 2, 3, ó 4, caracterizados porque estando en estado de descarga al menos parcial el electrodo positivo contiene un compuesto químico de magnesio y el segundo elemento.

25

6.- Perfeccionamientos en los dispositivos electroquímicos productores de corriente eléctrica, según la reivindicación 5, caracterizados porque dicho compuesto químico consiste en MgI_2 .

- 10 - 414915



7.- Perfeccionamientos en los dispositivos electroquímicos productores de corriente eléctrica.

Esta memoria consta de diez hojas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 3 MAYO 1973

P.A.

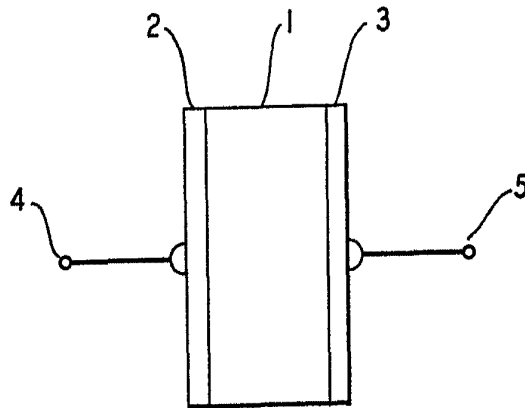
A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name "P.A.". The signature consists of several sweeping, interconnected strokes.

A small, handwritten mark or signature located in the lower-left quadrant of the page. It appears to be a simple, stylized character or symbol.

414915



1973



FOR AUTHORIZATION