

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO 451.238	(10) AT
	(22) FECHA DE PRESENTACION 3-9-76	

451.238

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 610,518	(32) FECHA 3-9-75	(33) PAIS USA
---	----------------------	------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL H01M	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION
MEJORAS INTRODUCIDAS EN UNA PILA ELECTROQUIMICA.

(71) SOLICITANTE (S)
P.R. MALLORY & CO., INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
3029, East Washington Street, Indianapolis,
Indiana 46206, Estados Unidos.

(72) INVENTOR (ES)

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1 Esta invención se refiere a los electrolitos empleados
en pilas electrolíticas no acuosas y más especialmente a
pilas que utilizan un sistema de cátodo soluble en el que
5 un oxihaluro o un óxido no metálico o un haluro no metálico
fluido o mezclas de los mismos es o son a la vez el disolvente
del electrolito y la sustancia del cátodo activo primario.

 Se conocen pilas electroquímicas para uso como fuentes
de energía, especialmente en combinación con auxiliares del
oído y otros dispositivos de tipo médico que emplean cátodos
10 solubles o líquidos en lugar de las pilas de cátodo sólido
más convencionales. En estas pilas de cátodo soluble, el ma-
terial catódico activo es habitualmente el disolvente del
electrolito o uno de los codisolventes. Durante la descarga,
el disolvente o los codisolventes son electroquímicamente re-
15 ducidos en un colector de corriente tal como una rejilla a
la que se ha aplicado una mezcla de un material inerte y
eléctricamente conductor tal como negro de humo, grafito u
otros conductores eléctricos de elevada superficie especí-
fica y, preferiblemente, conteniendo agentes absorbentes y
20 ligantes. El ánodo de estas células es preferiblemente de
litio metálico aunque pueden utilizarse, solos o en combi-
nación, otros metales activos por encima del hidrógeno en la
escala de actividades o escala electromotriz, entre los que
se encuentran el sodio, potasio, rubidio, calcio, magnesio,
25 estroncio, bario y cesio.

 Las pilas de cátodo soluble basadas en la utilización
de litio como metal activo del ánodo y cloruro de tionilo
(SOCl_2) como disolvente del electrolito y como cátodo solu-
ble y cloruro de litio y aluminio (LiAlCl_4) como la sal del
30 electrolito han sido preparadas con las dimensiones aproxima

1 das de las pilas convencionales de los tamaños "D" y "C",
utilizando una estructura arrollada en espiras. Se ha obser-
vado que las pilas "C" desarrollan alrededor de 156 watios-
hora por libra (0,343 watios-hora/g), alrededor de 11,6 wa-
5 tios-hora por pulgada cúbica (0,71 watios-hora/cm³) y hasta unos
93 watios por libra (205 watios/kg) a un potencial de unos
3 voltios por pila para las pilas recién preparadas. Estos
elevados potenciales y capacidades hacen que este tipo de
pilas sea especialmente útil en los dispositivos que requie-
10 ren una reposición poco frecuente de las pilas tales como en
los marcapasos cardiacos. Sin embargo, existen varios proble-
mas con esta pila que actualmente impiden que se extienda su
uso práctico.

15 Una deficiencia de las pilas antes descritas, que utili-
zan LiAlCl_4 como sal del electrolito, es que las pilas lle-
nas o activadas que han sido almacenadas, especialmente a
temperaturas elevadas durante periodos prolongados de tiem-
po, presentan un periodo de iniciación o retraso cuando se
intenta su descarga. Este periodo de iniciación o retraso
20 es debido a la pasivación del ánodo de litio, es decir, a la
formación de una película o capa eléctricamente aislante so-
bre el litio y su gravedad depende de las condiciones de alma-
cenamiento. Se ha observado que un almacenamiento a unos
25 72°C durante 4 días aproximadamente es suficiente para pasi-
var el ánodo de litio hasta el punto de que pueda ser neces-
aria una polarización invertida de la pila durante varios mi-
nutos para eliminar suficientemente la película o capa aislan-
te y reactivar el ánodo.

30 Una característica de esta invención es proporcionar
una sal electrolítica como método para el transporte de iones,

1 que comprende un catión de un metal y un anión de clovoborato
(para nomenclatura, véase R. Adams, Inorg. Chem. 2, 1087,
5 (1963)). Otra característica de esta invención es que la sal
electrolítica es suficientemente soluble y estable en un oxihaluro u óxido no metálico o haluro no metálico fluido y en
sus mezclas, para funcionar en una pila electroquímica. To-
10 davía otra característica de esta invención es que la sal
electrolítica, cuando se utiliza en las pilas electroquímicas, contribuye a reducir las pérdidas de capacidad a bajas
temperaturas de operación, contribuye a reducir la pasiva-
ción del ánodo metálico y por lo tanto contribuye a reducir
el retraso del voltaje asociado con la puesta en marcha des-
15 pués del almacenamiento a temperaturas elevadas. Otra caracte-
rística de esta invención es proporcionar una pila electro-
química que contiene como sal electrolítica un compuesto que
contiene (a) un catión de un metal y (b) un anión clovoborato
de fórmula $(B_m X_n)^{-k}$, donde m, n y k son números enteros, B
20 es boro y X está seleccionado entre el grupo formado por H,
F, Cl, Br, I y OH, donde por lo menos algunos de los sustitu-
yentes son haluros y combinaciones de los mismos. El clovoborato metálico puede ser utilizado en combinación con un disol-
vente del electrolito seleccionado entre un oxihaluro o un
30 óxido metálico o un haluro no metálico fluido o mezclas de
los mismos. Otra característica de la invención es una composi-
ción de materia que comprende un catión de un metal y un anión
clovoborato como sal electrolítica y un material selecciona-
do entre un oxihaluro o un óxido no metálico o un haluro no
metálico o mezclas de los mismos.

30 La invención será descrita además, a título de ejemplo,
haciendo referencia a los dibujos que acompañan a esta memo-

1 ria, en los cuales:

5 La Figura 1 es una estructura de una pila experimental que comprende un ánodo de litio, disolvente del electrolito/ despolarizador del cátodo de cloruro de tionilo y un sistema de sal electrolítica de clovoborato;

Las Figuras 2 y 3 muestran los valores de la polarización para las pilas de tamaño C con sal electrolítica de clovoborato con diferentes separadores, poco después del llenado, durante la descarga a la temperatura ambiente;

10 La Figura 4 es una curva de descarga de las pilas de la técnica anterior que utilizan LiAlCl_4 como sal electrolítica en condiciones de baja temperatura después de un almacenamiento a alta temperatura;

15 La Figura 5 es una curva de descarga de pilas que utilizan la sal electrolítica de clovoborato de la invención bajo las mismas condiciones que las pilas de la técnica anterior mostradas en la Figura 4 y

20 La Figura 6 es un esquema de una estructura de clovoborato.

25 En términos generales, esta invención se refiere a una sal electrolítica que contiene un anión clovoborato, cuya estructura de jaula cerrada está ilustrada en la Figura 6, y un metal como catión. El metal del catión está seleccionado entre los metales Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr y Ba de los grupos IA y IIA del Sistema Periódico. Habitual pero no necesariamente, este metal es igual al metal del ánodo del sistema eléctrico del que el electrolito es un componente. Por lo tanto, en las pilas de alta densidad de energía, actualmente existentes, los metales preferidos serían litio (Li), sodio (Na), potasio (K), magnesio (Mg) y calcio (Ca). El

30

1
5
10
15
20
25
30

anión clovoborato responde a la fórmula general $(B_m K_n)^{-k}$, donde B es el elemento boro, m, n y k son números enteros y X puede estar seleccionado entre una amplia gama de elementos y grupos de elementos que también pueden contener grupos orgánicos solos o en combinación. Esta amplia gama de posibilidades puede ser atribuida esencialmente a la estructura del anión clovoborato que, debido a su estructura de jaula, es estable y resistente a la degradación. Los grupos sustituyentes en la estructura de boro enjaulado pueden controlar hasta cierto punto la utilidad de la sal como sal electrolítica. Como ejemplos de varias sales de clovoborato útiles en las pilas electroquímicas y similares, X en la fórmula anterior está seleccionado preferiblemente entre los halógenos (F, Cl, Br e I) pero también puede ser H y OH, preferiblemente en combinación con un halógeno o halógenos. Al parecer, la forma halogenada del anión clovoborato da resultados más ventajosos que la forma hidruro porque, cuando X es hidrógeno en lugar de un halógeno, el enlace B-X parece menos estable pero no obstante todos ellos realizan los conceptos de la invención. Con las formas halogenada e hidrogenada del anión clovoborato que acabamos de mencionar, las formas preferibles serían aquellas donde m y n en la fórmula anterior son números enterados seleccionados entre 6 y 20 para m y 6 y 18 para n. Más preferiblemente, m y n son ambos 6, 9, 10, 11 o 12. En general m y n son iguales pero en algunos casos pueden diferir debido a los enlaces de la jaula. El número entero k puede oscilar entre 1 y 4 pero preferiblemente es 2. Como realización individual, una composición actualmente preferida es aquella donde X es cloro y m y n son ambos 10. Esta composición es bastante útil como sal electrolítica en las pilas

1 electroquímicas. En particular, la composición es especialmen-
te útil cuando se emplea como sal electrolítica en una pila
electroquímica que contiene un ánodo metálico tal como litio
5 y un material despolarizador del cátodo y disolvente del elec-
trolito tal como cloruro de tionilo. Cuando la composición
se utiliza en una pila electroquímica, actualmente se prefie-
re que el metal del catión sea igual al metal activo del áno-
do con objeto de contribuir a evitar, entre otras cosas, la
10 formación de sales extrañas por descarga eléctrica. Así,
por ejemplo, cuando se utiliza un ánodo de litio, se prefie-
re que la composición empleada como sal electrolítica contenga
el catión litio.

15 El uso de una sal electrolítica que responda a los
conceptos de la invención en una pila electroquímica con un
ánodo de litio y un disolvente del electrolito/despolarizador
del cátodo soluble formado por cloruro de tionilo proporciona
una pila capaz de operar bajo pesadas condiciones de carga a
bajas temperaturas con un retraso mínimo de la puesta en mar-
20 cha incluso después de prolongados periodos de almacenamien-
to a temperaturas elevadas.

25 La concentración preferida de sal electrolítica en
un disolvente del electrolito/despolarizador del cátodo de
cloruro de tionilo es tal que la conductividad permanece
dentro de un intervalo útil. Una realización preferida sería
un porcentaje comprendido aproximadamente entre 10 % y 25 %
en peso, calculado sobre el peso total de la combinación de
sal electrolítica y despolarizador del cátodo. La concentra-
ción actualmente más preferida es alrededor de 12 % en peso
de sal electrolítica. A 20°C, la conductividad del SOCl_2 pu-
30 ro es de $3,5 \times 10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Así, la relación de SOCl_2 a

1 la sal electrolítica debe ser tal que la conductividad de la
solución electrolítica preferida se encontraría de esta forma
comprendida entre $4,0 \times 10^{-9}$ y $1,0 \times 10^{-1} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a -20°C .

5 En las pilas del tipo de tionilo con ánodos de litio,
las sales específicas actualmente preferidas, conocidas y ca-
racterizadas en la bibliografía química, son $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$,
 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Br}_{10}$, $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{I}_{10}$, $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$, $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Br}_{12}$, $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{I}_{12}$,
 $\text{Li}_2\text{B}_6\text{Br}_6$ y $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Br}_3\text{F}_4$. Son sales menos preferidas el $\text{Li}_2\text{B}_9\text{Cl}_6\text{H}_3$,
10 $\text{Li}_2\text{B}_9\text{Br}_6\text{H}_3$, $\text{Li}_2\text{B}_{11}\text{Br}_9\text{H}_2$, $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_8\text{F}_4$, $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_7\text{F}_5$, $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_6\text{F}_6$ y
 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{OH}$.

Las sales electrolíticas de esta invención también son
útiles en las pilas electroquímicas que utilizan un disolven-
te seleccionado entre un oxihaluro o un óxido no metálico o
un haluro no metálico fluido y mezclas de los mismos, tales
15 como oxiclورو de fósforo (POCl_3), oxiclورو de selenio
(SeOCl_2), dióxido de azufre (SO_2), trióxido de azufre (SO_3),
oxitricloruro de vanadio (VOCl_3), cloruro de cromilo (CrO_2Cl_2),
oxiclورو sulfúrico (SO_2Cl_2), cloruro de nitrilo (NO_2Cl),
cloruro de nitrosilo (NOCl), dióxido de nitrógeno (NO_2), mon-
20 cloruro de azufre (S_2Cl_2) y monobromuro de azufre (S_2Br_2).
Todos y cada uno de los compuestos anteriores pueden ser uti-
lizados junto con el cloruro de tionilo (SOCl_2) como disol-
vente del electrolito /despolarizador del cátodo o indepen-
dientemente. Los codisolventes o disolventes distintos del
25 SOCl_2 también pueden ser electroquímicamente reducidos en el
cátodo pero esta reducción no se produce al mismo potencial
que la del SOCl_2 . Los codisolventes alterarían de esta forma
la densidad de corriente de estas pilas, ya sea reduciendola
o elevándola de acuerdo con el disolvente o codisolvente se-
30 leccionado. Sin embargo, los codisolventes pueden ser neces-

1 rios o útiles para mejorar las características de alta y baja temperatura de la pila o para modificar las propiedades del sistema.

5 Los oxihaluros fluidos, como el oxiclorigo de fósforo (POCl_3), los óxidos no metálicos fluidos o los haluros no metálicos fluidos o mezclas de los mismos pueden sustituir por completo al clorigo de tionilo (SOCl_2) para los fines de esta invención incluso aunque el voltaje de descarga puede ser en general menor.

10 El anión clovoborato halogenado y en especial el anión de fórmula $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$ se prepara generalmente por halogenación de la forma hidruro del correspondiente anión de fórmula general $(\text{B}_n\text{H}_n)^-$. La preparación del anión clovoborato $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^-$ ha sido descrita por Hawthorne y Muetterties y sus colaboradores en una serie de artículos aparecidos en J. Am. Chem. Soc. 81, 5519 (1959); 84, 1056 (1962); 84, 1057 (1962). La formación de $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^-$ ha sido indicada y descrita por Ellis, Gaines y Schaeffer (J. Am. Chem. Soc. 85, 3885 (1963), por Miller, Miller y Muetterties (idem) y por Adams, Siedle y Grant (Inorg. Chem. 3, 461 (1964)). El $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^-$ y $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^-$ han sido descritos por Muetterties y colaboradores en Inorg. Chem. 3, 159 (1964). Son ejemplos de aniones halogenados el $(\text{B}_{12}\text{X}_{12})^-$, $(\text{B}_{10}\text{X}_{10})^-$ y $(\text{B}_6\text{Br}_6)^-$ (observación por W.R. Hertler en los artículos de Klanberg y Muetterties, Inorg. Chem. 5, 1955 (1966)), donde X es un halógeno, es decir, flúor, clorigo, bromo o yodo. Los aniones donde $n = 6, 10$ o 12 son más resistentes a la degradación como resultado de los enlaces más estables y por lo tanto son los preferidos para los fines de esta invención.

30 La Figura 6 muestra la estructura de jaula del anión

1 clovoborato B₁₀ estable con los átomos de boro descritos y
numerados. La estructura de jaula permanece esencialmente
igual con otros constituyentes tales como halógenos sustituyendo a parte o a la totalidad de los hidrógenos originales.

5 Las pilas que utilizan el nuevo electrolito de acuerdo con esta invención pueden ser construídas con uncs colectores de la corriente catódica de negro de acetileno con un ligante de "Teflon" (ligante de politetrafluoretileno) aplicado a una rejilla de níquel. El "Teflon" es una marca registrada de E.I. du Pont de Nemours Company, Wilmington, Delaware, Estados Unidos. Después de tratar la rejilla para asegurar la adherencia adecuada del negro de acetileno, se montan las pilas. Pueden construirse pilas típicas con las configuraciones "C" y "D" utilizando ánodos metálicos planos de litio y separadores de fibras de vidrio de borosilicato. Los colectores de corriente catódica de una pila de la configuración "C" deben medir preferiblemente alrededor de 8,5" x 1,5" (21,6 x 3,8 cm) y cada uno contener de 1 a 1,6 g de negro de acetileno aplicado a la rejilla de níquel. A continuación el sistema en tira constituido por el ánodo, el separador y el colector de corriente catódica se arrolla en espiras para su inserción en un contenedor de la pila.

15 Debido a diversas propiedades descubiertas en las pilas que utilizan el nuevo electrolito de esta invención, se utilizan varias pilas experimentales para determinar con más precisión estas propiedades. Así, se utilizan unas pilas experimentales del tamaño normal D para ensayar las capacidades a baja temperatura de las pilas después de prolongados almacenamientos a alta temperatura mientras que se emplean pilas del tamaño normal C para las determinaciones de las ca

1 racterísticas de puesta en marcha a la temperatura ambiente.
Ambos tamaños se construyen como se ha dicho, teniendo las
pilas del tamaño C unos vasos de "Teflon" y unas juntas de
goma y las pilas D vasos metálicos y juntas de vidrio. Sin
5 embargo, el tamaño de la pila no afecta a su funcionamiento
salvo en la capacidad total.

La invención será descrita con más detalle mediante
los siguientes ejemplos: el Ejemplo 1 describe la prepara-
ción de $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ como ilustrativo de las sales halogenadas
10 de esta invención. El Ejemplo 2 describe la preparación y la
manipulación de un electrolito que contiene el $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$
disuelto en cloruro de tionilo para la utilización en pilas
generadoras de energía electroquímica. El Ejemplo 2 además
pone de manifiesto el carácter estable de la sal cuando se
15 disuelve en el cloruro de tionilo. Se postula que la sal es
esencialmente soluble y se disocia iónicamente en el clo-
ruro de tionilo mediante la formación de un complejo entre
el anión y el SOCl_2 . El anión es el principio activo de esta
invención y también se cree que es el agente que contribuye
20 a evitar la pasivación del ánodo de litio.

El Ejemplo 3 describe la preparación de pilas de ta-
maño C de acuerdo con esta invención (las pilas de tamaño D
se preparan fundamentalmente de la misma manera) y las carac-
terísticas de descarga inicial de las pilas C. El Ejemplo 3
25 pone de manifiesto que el electrolito de esta invención,
cuando se agrega a la pila antes mencionada, funciona a la
vez como electrolito útil y como cátodo soluble o despolariz-
ador.

30 El Ejemplo 4 pone de manifiesto las características
a baja temperatura de la pila D utilizando el nuevo electro-

1 lito de esta invención, comparada con el funcionamiento de las pilas de la técnica anterior.

5 El Ejemplo 5 muestra, en forma tubular, las características de descarga de las pilas de acuerdo con esta invención y las de la técnica anterior después de prolongados períodos de almacenamiento a 72°C. El Ejemplo 5 pone de manifiesto que el retraso en la puesta en marcha de las pilas de acuerdo con esta invención es menor y menos grave que las pilas que utilizan LiAlCl_4 como especie conductora disuelta para el electrolito.

10 Se sobreentiende que la descripción que sigue es meramente ilustrativa y que pueden utilizarse todos los materiales equivalentes admitidos. Además puede observarse que la invención puede ser practicada con otros ánodos metálicos. En estas circunstancias, es preferible emplear las sales metálicas activas específicas de los metales activos con los aniones clovoborato halogenado pero también pueden emplearse las sales de litio.

15 EJEMPLO 1

20 La preparación de nuevas sales de clovoborato halogenado de litio, electrolíticamente conductoras, es ilustrada mediante la preparación de $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$.

25 El anión $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$ se prepara a partir de decaborano $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$. Se disuelven alrededor de 5 g de $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (41 milimoles) en unos 30 ml de benceno anhidro en un matraz de fondo redondo de 200 ml. En una vasija distinta, se mezclan alrededor de 14,5 ml de trietilamina destilada (104 mm) y unos 35 ml de benceno anhidro. Después la mezcla se agrega lentamente al matraz que contiene la solución de decaborano y
30 la mezcla total se calienta a reflujo durante unas 16 a 24

1 horas. Transcurrido este tiempo, se ha separado un sólido
blanco cuya composición es $(\text{NEt}_3\text{H})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, es decir, la sal
de bi-trietilamonio del anión $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^-$. El procedimiento has-
5 ta este punto ha sido descrito por M.F. Hawthorne y A.R.
Pitochelli (J.Am.Chem.Soc. 81, 5519 (1959)).

El anión $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^-$ es después clorado en solución
acuosa y el $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^-$ es transformado en $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$ por el si-
10 guiente procedimiento, que difiere del descrito por Muetter-
ries y colaboradores (Inorganic Chem. 3, 159 (1964)) en que
se utilizan concentraciones más altas del orden de $2,5 \times$
 10^{-1} M y la sal sódica (en lugar de la sal amónica y concen-
traciones más bajas del orden de $4,3 \times 10^{-4}$ M).

Se disuelven alrededor de 6,45 g (40 mm) de $(\text{NEt}_3\text{H})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$
15 en una solución de alrededor de 3,52 g de NaOH (88 mm, un ex-
ceso del 10 %) en unos 60 ml de agua. La trietilamina libe-
rada se separa primero utilizando un embudo de decantación
y después empleando el embudo y lavando la solución con va-
rias porciones de 30 ml de benceno. La solución residual se
ajusta después a pH aproximadamente 5 empleando ácido acéti-
20 co y se diluye hasta unos 160 ml con agua. Después se intro-
duce lentamente cloro gaseoso en la solución agitada. Al ca-
bo de unas 12 a 15 horas, se separa el exceso de cloro hir-
viendo la solución verde intensa resultante. Después se agre-
ga a la vasija de reacción una solución acuosa de unas 12,3
25 ml de trietilamina (88 mm) en un ligero exceso de ácido clor-
hídrico 6M. Precipita la sal ligeramente soluble $(\text{NEt}_3\text{H})_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$
que después se filtra y se lava para separar el cloruro sódico,
el acetato sódico, el ácido clorhídrico y el agua.

30 A continuación se prepara y purifica la sal de litio
por el siguiente método.

1 Se disuelven unos 2,11 g de hidróxido de litio (88 mm)
en 50 ml de agua. Después se introducen y disuelven alrededor
de 26,7 g (40 mm) de $(\text{NET}_3\text{H})_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$. La trietilamina libe-
rada se extrae con unas 3 porciones de 50 ml de benceno. Des-
5 pués la solución acuosa se acidula con ácido clorhídrico con-
centrado mientras se agita. La amina residual precipita y se
filtra para separarla prácticamente de la solución. Después
la solución se alcaliniza de nuevo con un ligero exceso de
 LiOH sólido. A continuación se disuelven unos 4,2 g (100 mm)
10 de cloruro de litio en la solución básica y esta última se
mezcla con alrededor de 50 ml de tetrahidrofurano (THF) en
un embudo de separación. Entonces la fase más ligera contie-
ne esencialmente la totalidad del producto deseado junto con
algo de agua y cloruro de litio. Esta fase se mezcla con 1 g
15 de cloruro de litio sólido. La sal separa la mayor parte del
agua de la solución etérea, formando una fase acuosa más
densa que se separa. Se repite el proceso hasta que queda
cloruro de litio sólido después de mezclar y permanecer en
reposo. La fase más ligera después de la separación de todos
20 los sólidos y de las gotitas de fase acuosa se transfiere
después a un matraz de 100 ml que contiene una pequeña colum-
na de fraccionamiento, quedando una mezcla azeotrópica de
THF y agua con el producto deseado disuelto. La destilación
fraccionada de la mezcla da lugar a la separación del azeó-
25 tropo húmedo del THF y el agua a una temperatura de 64°C , vo-
viendo la solución gradualmente más seca. Se forman cristales
del producto a medida que el líquido destilado del matraz se
sustituye por tetrahidrofurano seco. Estos cristales se fil-
tran y se lavan con tetrahidrofurano seco y después se secan
30 a unos 160°C (temperatura de la estufa disponible) durante

1 unas 48 horas. Se comprueba la pureza de los cristales resultantes de $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ por espectroscopía infrarroja.

EJEMPLO 2

5 Preparación de electrolito conteniendo material catódico soluble en cloruro de tionilo

Se prepara una solución disolviendo alrededor de 3 g de $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ en unos 12 ml de cloruro de tionilo destilado, refluendo en una vasija de vidrio con tiras de litio recién cortadas durante unas 2 horas y después añadiendo cloruro de tionilo destilado hasta un volumen total de unos 25 ml. La mezcla resultante es de color violeta intenso y no contiene ningún precipitado. Las sales de bi-trietilamonio de los aniones clovoborato sustituidos son solo ligeramente solubles en agua y pueden ser fácilmente recuperadas por precipitación.

10 Se prepara una muestra de esta sal amónica en agua a partir del $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_2$ original y otra a partir de una parte alícuota hidrolizada de la solución de $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ en cloruro de tionilo. Las dos muestras producen espectros infrarrojos esencialmente idénticos, demostrando que no se ha producido ninguna sustitución o alternación perjudicial de los aniones durante el reflujo en SOCl_2 con litio metálico presente. Después de la hidrólisis, la solución de $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ en agua es incolora, sugiriendo que el color es producido por la formación de un complejo entre el anión y el SOCl_2 .

25 EJEMPLO 3

La Figura 1 es una sección transversal de un sistema de pila electroquímica experimental para ensayar el generador electroquímico de esta invención. Las pilas experimentales con una configuración de tamaños de pila C y D son esencialmente iguales a las pilas C descritas a continuación y las pi-

30

1 las D difieren en que los vasos son metálicos y las juntas son de vidrio en lugar de los vasos de "Teflon" y las juntas de goma utilizadas en las pilas experimentales de tamaño C.

5 El sistema mostrado en la Figura 1 está constituido con un soporte de pila 2 que soporta los elementos de la pila constituidos por un cuerpo de pila 3 de "Teflon" y una capa 4 de "Teflon" que circunda y cierra herméticamente mediante una junta tórica 6 de neopreno y una pila de electrodos 5 arrollada en espiras. La pila de electrodos 5 está
10 constituida por una lámina colectora catódica 8 de malla metálica de níquel expandido y una cinta 9 de litio separadas entre sí por esterillas separadoras 7. La pila de electrodos está arrollada espiralmente. Las dimensiones se seleccionan de manera que la pila arrollada 5 tenga las dimensiones aproximadas de una pila comercial C, es decir, 0,90"
15 (22,9 mm) de diámetro y 1,75" (44,4 mm) de altura. Como el electrodo y el ánodo son sensibles al aire, la pila y sus elementos están aislados herméticamente del ambiente externo mediante la junta tórica 6 y los diafragmas electródicos 15 para un terminal catódico 12 y un terminal anódico 13 respectivamente, que llegan al exterior de la pila a través de tornillos aislantes 14. Los terminales están conectados a través de un conductor catódico 10 y un conductor anódico 11 respectivamente a los elementos catódico y anódico 8 y 9.

25 El electrolito se introduce en la pila por un portico 16 de llenado del electrolito a través de un diafragma de neopreno 18 auto-sellador y se emplean alrededor de 25 ml del electrolito para llenar la pila.

30 La pila experimental va provista de un electrodo de referencia de litio 17, de forma similar a los tornillos 14,

1 para controlar la polarización del electrodo. El ánodo 9 de
la pila experimental contiene alrededor de 6 amperios-hora
de litio.

5 El potencial del circuito abierto de las pilas de
Li/SOCl₂ de la técnica anterior y de esta invención es alre-
dedor de 3,62 ± 0,05 voltios.

10 Cuando se introduce el electrolito del Ejemplo 2 en
la pila antes descrita con separadores de fibra de vidrio en-
tre el ánodo 9 y el colector catódico 8, estas pilas presen-
tan los potenciales de polarización bajo carga indicados en
la Figura 2. Cuando se emplean separadores de polipropileno
15 en lugar de los separadores de fibra de vidrio, estas pilas
presentan a las diferentes cargas los potenciales de polari-
zación indicados en la Figura 3. En las Figuras 2 y 3, el eje
vertical muestra el potencial final en voltios y el eje ho-
rizontal representa el tiempo en minutos.

EJEMPLO 4

Características a baja temperatura de las pilas que utilizan
el nuevo electrolito de esta invención comparadas con las pi-

20 las de la técnica anterior

25 Todas las pilas utilizadas eran pilas herméticas
del tamaño normal D y fueron almacenadas durante un mes (pi-
las de la invención) o 4 semanas (pilas de la técnica ante-
rior) a 72°C. Las pilas se enfriaron a -30°C durante 2 ho-
ras antes de la descarga. Los resultados se encuentran en
las Figuras 4 y 5, en cada una de las cuales el eje vertical
muestra el voltaje de la pila en voltios y el eje horizontal
la capacidad de la pila en amperios-hora.

30 Las pilas de la técnica anterior A y B utilizando
LiAlCl₄ como electrolito se comportan en la forma descrita

1 en la Figura 4 a diversas cargas de corriente constantes. El
electrolito está constituido por LiAlCl_4 aproximadamente 1M
en SOCl_2 como único disolvente.

5 La curva de descarga de la pila A fué tomada bajo
una carga de alrededor de 0,25 amperios.

La curva de descarga de la pila B fué tomada bajo
una carga de alrededor de 1,00 amperios.

10 Como muestra la Figura 4, la pila B requirió alrede-
dor de 0,8 amperios-hora, alrededor de 0,8 horas, o 48 minu-
tos, antes de que su potencial final se recuperara por enci-
ma de 0 voltios. La pila A se retrasó hasta unos 2,4 voltios
durante varios segundos y este retraso no está mostrado en
la Figura 4.

15 En comparación, unas pilas C y D esencialmente idénti-
cas, utilizando un electrolito de esta invención con
 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 0,4333N en SOCl_2 solamente, se descargan después
de un almacenamiento a unos 72°C durante un mes.

20 La pila D, que se descarga a una velocidad de 1 ampe-
rio, se retrasa hasta unos 2,6 voltios pero se recupera has-
ta unos 3,3 voltios en menos de 1 segundo. La pila C, que se
descarga a una velocidad de unos 0,25 amperios, no desciende
por debajo de 3 voltios al ponerse en marcha. La Figura 5
muestra las pilas antes mencionadas con el electrolito de
25 clovoborato durante el resto de su descarga. La curva de des-
carga de la pila C indica que esta pila, que funciona a unos
0,25 amperios, realiza alrededor de 4,8 amperios-hora antes
de que el potencial de salida descienda a 2 voltios. Esta
pila tiene un potencial de funcionamiento superior a 2,75
30 voltios. Por el contrario, la pila A de la técnica anterior
descargada a esta velocidad realiza solamente 3,5 amperios-

1 hora hasta unos 2 voltios y presenta una curva de descarga
pendiente menos deseable (Figura 4). La pila que contiene
5 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ funciona bien a 1 amperio en marcado contraste
con el funcionamiento de la pila B que utiliza LiAlCl_4 (Fi-
gura 4).

EJEMPLO 5

Características de descarga a la temperatura ambiente des-
pués de almacenamiento a unos 72°C, comparadas con las pilas
de la técnica anterior

10 Se construyeron unas pilas experimentales en la con-
figuración de tamaño C para el material de la técnica ante-
rior que contenía LiAlCl_4 1,5M en SOCl_2 solamente, como elec-
trolito y disolvente del electrolito respectivamente, y las
15 pilas utilizando un electrolito de esta invención a una con-
centración de aproximadamente 0,50N de $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ en SOCl_2
solamente. Todas las pilas se descargaron a una corriente
constante de 0,50 amperios aproximadamente, a la temperatura
ambiente, después de mantenerlas en almacenamiento.

20 Las siguientes tablas ilustran las ventajas de las
pilas que utilizan el electrolito de esta invención, en espe-
cial cuando se comparan con las pilas que utilizan el electro-
lito LiAlCl_4 de la técnica anterior. La Tabla I muestra el
tiempo de recuperación cuando se descarga a la temperatura
ambiente para las pilas de la técnica anterior almacenadas
25 a unos 72°C durante periodos de tiempo variables, sin ninguna
descarga antes del almacenamiento.

30 La Tabla II muestra el tiempo de recuperación de las
pilas de la técnica anterior después de ser descargadas a
una corriente constante de aproximadamente 0,5 amperios, du-
rante una hora antes de ser almacenadas a unos 72°C.

La Tabla III muestra el tiempo de recuperación de las pilas que utilizan el electrolito que contiene el anión clovoborato de esta invención, después de un corto periodo de descarga mostrado en las Figuras 2 y 3 antes del almacenamiento, cuya descarga se realizó para obtener la curva de polarización de las Figuras 2 y 3.

TABLA I*

Sal electrolítica de LiAlCl_4 en SOCl_2

<u>Pila</u>	<u>Tiempo de almacenamiento</u>	<u>Temperatura de almacenamiento</u>	<u>Tiempo para recuperarse hasta 2 voltios</u>
1	4 días	72°C	15 segundos
2	4 días	72°C	200 segundos
3	5 días	72°C	40 segundos
4	6 días	72°C	300 segundos

TABLA II*

Sal electrolítica LiAlCl_4 en SOCl_2 con almacenamiento después de una hora de descarga

<u>Pila</u>	<u>Tiempo de almacenamiento</u>	<u>Temperatura de almacenamiento</u>	<u>Tiempo para recuperarse hasta 2 voltios</u>	<u>Tiempo de recuperación hasta 3 voltios</u>
5	3 días	72°C	70 segundos	295 segundos
6	4 días	72°C	25 segundos	-
7	6 días	72°C	50 segundos	-

TABLA III*

Sal electrolítica $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ en SOCl_2 con almacenamiento después de un corto tiempo de descarga

<u>Pila</u>	<u>Tiempo de almacenamiento</u>	<u>Temperatura de almacenamiento</u>	<u>Tiempo para recuperarse hasta 2 voltios</u>	<u>Tiempo para recuperarse hasta 3 voltios</u>
8	11 días	72°C	0	280 segundos
9	4 días	72°C	0	1 segundo

* La descarga de las Tablas I, II y III se realizó a la temperatura ambiente y a una corriente constante de 0,5 amperios.

1 Comparando las Tablas I y II, es evidente que la des-
carga antes del almacenamiento mejora el tiempo necesario pa-
ra la recuperación de estas pilas hasta 2 voltios. Sin embar-
go, comparando las Tablas II y III se observa que, aunque
5 ambas han sido descargadas antes del almacenamiento, la capa-
cidad de recuperación de las pilas que utilizan el electroli-
to de esta invención es mucho mayor que las de la técnica ante-
rior. De hecho, la única pila con LiAlCl_4 que se recupera más
allá de 3 voltios es la pila 5, que ha sido la almacenada du-
rante menos tiempo. La pila 5 todavía necesita 295 segundos
10 para recuperarse mientras que la pila 9 con $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, aunque
almacenada un día más, requiere solamente alrededor de 1 se-
gundo para recuperar más de 3 voltios.

15 Por lo tanto, es evidente que, después de almacenamien-
to a temperaturas elevadas, las sales electrolíticas que con-
tienen aniones clovoborato con SOCl_2 como disolvente del elec-
trolito y cátodo soluble producen un retraso de puesta en mar-
cha esencialmente menor que las pilas comparables que utilizan
un sistema de $\text{LiAlCl}_4 - \text{SOCl}_2$ y esto no es el resultado de la
20 descarga antes del almacenamiento.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

25 1. Mejoras introducidas en una pila electroquímica
que contiene un ánodo metálico, un cátodo y un electrolito,
caracterizadas porque el electrolito es una sal que contiene
un catión metálico y un anión clovoborato.

30 2. Mejoras según la reivindicación 1, caracteriza-
das porque el ánodo metálico está constituido por como míni-
mo un metal seleccionado entre el grupo formado por Li, Na,

1 K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr y Ba.

3. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el citado metal del ánodo es litio.

5 4. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el cátodo contiene un despolarizador catódico.

10 5. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el despolarizador catódico está constituido por un material seleccionado entre el grupo formado por oxihaluros fluidos, óxidos no metálicos fluidos, haluros no metálicos fluidos y mezclas de los mismos.

15 6. Mejoras según la reivindicación 4, caracterizadas porque el despolarizador catódico comprende un material seleccionado entre SO_2 , SO_3 , $VOCl_3$, CrO_2Cl_2 , SO_2Cl_2 , NO_2Cl , $NOCl$, NO_2 , $SeOCl_2$, $POCl_3$, $SOCl_2$, S_2Cl_2 y S_2Br_2 .

15 7. Mejoras según la reivindicación 4, caracterizadas porque dicho despolarizador catódico es $SOCl_2$.

20 8. Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas porque el catión metálico es un catión de un metal seleccionado entre el grupo formado por Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr y Ba, solos o en combinación.

9. Mejoras según la reivindicación 8 caracterizadas porque dicho metal es litio.

25 10. Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizadas porque el anión clovoborato responde a la fórmula $(B_m X_n)^{-k}$, donde m, n y k son números enteros, oscilando m entre 6 y 20, n entre 6 y 18 y k entre 1 y 4, B es boro y X está seleccionado entre el grupo formado por H, F, Cl, Br, I, OH y combinaciones de los mismos.

30

11. Mejoras según la reivindicación 10, caracterizadas porque X es por lo menos halógeno (F, Cl, Br, I).

1 12. Mejoras según la reivindicación 11, caracteri-
zadas porque el anión clovoborato es $B_{10}Cl_{10}$.

5 13. Mejoras según cualquiera de las reivindicacio-
nes 1 a 12, caracterizadas porque dicha sal electrolítica es
5 $Li_2B_{10}Cl_{10}$.

10 14. Mejoras según la reivindicación 13, caracteri-
zadas porque dicho cátodo es $SOCl_2$ y el cátodo y la sal elec-
trolítica se encuentran presentes en una relación tal que
la conductividad de la solución electrolítica resultante a
20°C está comprendida entre 4×10^{-9} y $1,0 \times 10^{-1} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

15 15. Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:
MEJORAS INTRODUCIDAS EN UNA PILA ELECTROQUIMICA.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria descriptiva, que consta de veintitres pági-
nas mecanografiadas.

Madrid, 3 Septiembre 1.976

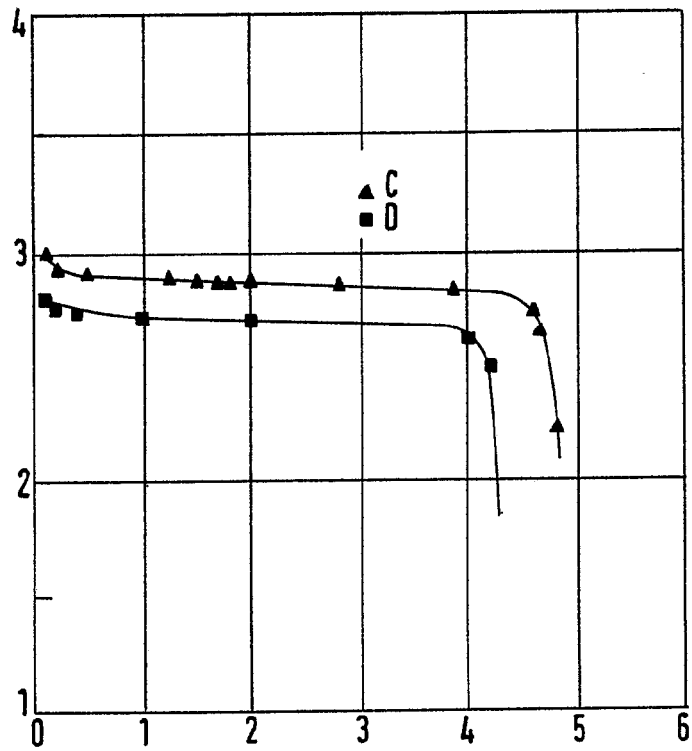
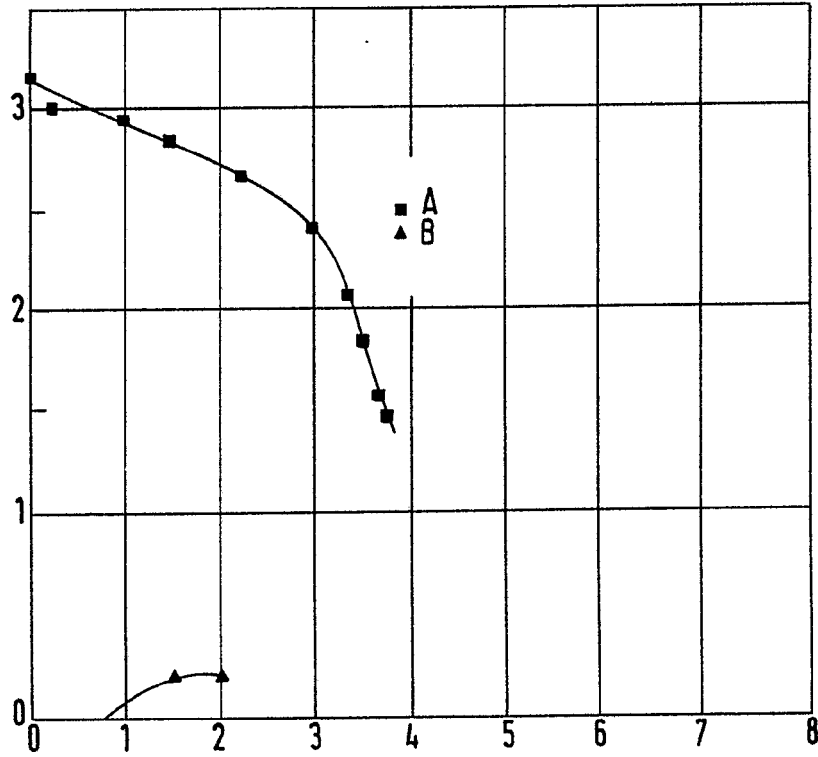
BERNARDO UNGRIA

p.p.

20

25

30



ESCALA VARIABLE
Madrid, 4 Septiembre 1957
Escalera 1957

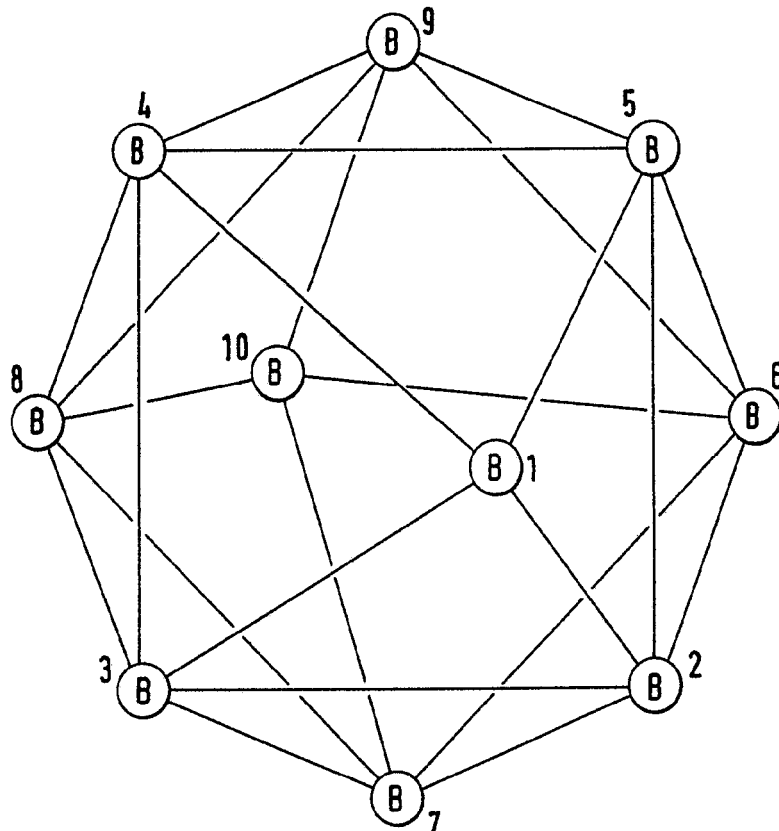


FIG. 6

RECALA VERDINE
Madrid, 3 Septiembre 1977
BERNARDINO VERDINE
P.P.