

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

452.691

(10) ES	(11) NUMERO 452.691	(10) A 1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 25.10.76	

(30) PRIORIDADES: (41) NUMERO 653.865	(32) FECHA 30.1.76	(33) PAIS Estados Unidos
---	-----------------------	-----------------------------

(43) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL H01M	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION MEJORAS INTRODUCIDAS EN UNA BATERIA O EN UN ELEMENTO DE ACUMULADOR

(71) SOLICITANTE (S) FORD MOTOR COMPANY
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE The American Road, Dearborn, Michigan; Estados Unidos.

(72) INVENTOR (ES) Frank Arno Ludwig, estadounidense, el cual ha cedido sus derechos a la Cia. solicitante

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU
--

RESUMEN DEL INVENTO

Se describe un elemento o una batería de acumulador del tipo que está dotado de: (A) una o varias zonas de reacción anódica que contienen un ánodo reactivo de metal alcalino fundido en contacto eléctrico con un circuito externo; (B) una o varias zonas de reacción catódica que contienen (1) un reactivo catódico el cual, cuando dicha batería o dicho elemento está por lo menos parcialmente descargado, se elige en el grupo que consiste (i) una composición monofásica que incluye sales de polisulfuro fundido de dicho reactivo anódico y (ii) una composición bifásica que incluye azufre fundido y sales de polisulfuro de dicho reactivo anódico saturadas con azufre fundido y (2) un electrodo que está parcialmente lleno de dicho reactivo catódico ; y (C) una barrera permeable a los cationes para efectuar la transferencia másica del líquido interpuesto entre dichas zonas de reacción anódica y catódica y en contacto con ellas, estando dicho electrodo en contacto eléctrico al mismo tiempo con dicha barrera permeable a los cationes y con un circuito externo. La mejora consiste en utilizar un electrodo que está constituido esencialmente por un material conductor, el cual, durante el funcionamiento de dicha batería o de dicho elemento de acumulador, presenta un ángulo de contacto con dichas sales de polisulfuro fundidas que es inferior al ángulo de contacto que presenta con dicho azufre fundido.

ESPECIFICACION

El invento que se describe aquí ha sido realizado en el marco de un contrato o de un subcontrato con la National Science Foundation.

La presente solicitud de patente se refiere a un elemento de acumulador o a una batería de acumulador de tipo mejorada

do que incluye por lo menos un ánodo de metal alcalino fundido, por lo menos un cátodo, un electrolito líquido reactivo de manera reversible electroquímicamente con dicho metal alcalino y en contacto con dicho cátodo, y una barrera permeable a los cationes para asegurar la transferencia másica del líquido interpuesto entre dicho ánodo y dicho electrolito líquido y en contacto con ellos.

Más particularmente, esta solicitud de patente se refiere a una batería o a un elemento de acumulador mejorado del tipo de metal alcalino/azufre, que presenta una capacidad en amperios-horas más elevada.

ANTECEDENTES DEL INVENTO

Un dispositivo de conversión eléctrico secundario o recargable de un tipo recientemente desarrollado incluye: (A) una zona de reacción anódica que contiene un ánodo reactivo de un metal alcalino fundido, por ejemplo sodio, en contacto eléctrico con un circuito externo; (B) una zona de reacción catódica que contiene (i) un reactivo catódico constituido por azufre o una mezcla de azufre y de polisulfuro fundido, que es reactiva de manera electroquímicamente reversible con dicho reactivo anódico, y (ii) un electrodo conductor que está por lo menos sumergido parcialmente en dicho reactivo catódico; y (C) un electrolito sólido que constituye una barrera permeable a los cationes para asegurar la transferencia másica del líquido interpuesto entre dichas zonas de reacción anódica y catódica y que está en contacto con ellas. Tal y como se utiliza aquí, el término "reactivo" sirve para designar tanto los reactivos como los productos de reacción.

Durante el ciclo de descarga de un aparato de este tipo, los átomos de metal alcalino fundido tal como sodio sumi-

nistran un electrón a un circuito externo, y el catión resultante atraviesa la barrera de electrolito sólido y penetra en el electrolito líquido para unirse a los iones de polisulfuro. Los iones de polisulfuro se forman mediante transferencia de cargas en la superficie del electrodo por reacción del reactivo catódico con los electrones conducidos a través del electrodo a partir del circuito externo. Debido a que la conductividad iónica del electrolito líquido es inferior a la conductividad electrónica del material del electrodo, es conveniente durante la descarga que tanto los electrones como el azufre sean aplicados y distribuidos a lo largo de la superficie del material conductor en la proximidad del electrolito sólido permeable a los cationes. Cuando se suministran de este modo azufre y electrones, unos iones de polisulfuro pueden formarse cerca del electrolito sólido y los cationes de metal alcalino pueden salir del electrolito sólido, y los cationes de metal alcalino pueden salir del electrolito sólido para penetrar en electrolito líquido y combinarse para formar polisulfuro de metal alcalino cerca del electrolito sólido.

Durante el ciclo de carga de un aparato de este tipo, cuando se aplica al ánodo un potencial negativo superior a la tensión del elemento en circuito abierto, se produce el proceso inverso. Por tanto, los electrones son extraídos del polisulfuro de metal alcalino mediante transferencia de cargas en la superficie del electrodo y son conducidos a través del material del electrodo hasta el circuito externo, y el catión de metal alcalino es conducido a través del electrolito líquido y del electrolito sólido hasta el ánodo donde recibe un electrón procedente del circuito externo. En razón de las conductividades relativas mencionadas más arriba de las fases iónica y elec

trónica, este proceso de carga se produce preferentemente en la proximidad del electrolito sólido y da como producto residual azufre elemental fundido. Como puede verse fácilmente, la producción de grandes cantidades de azufre cerca de la superficie de la membrana permeable a los cationes tiene un efecto de limitación sobre la posibilidad de recargar la batería. Esto se debe a que el azufre no es conductor de la electricidad, y cuando cubre la superficie del electrodo, se inhibe la transferencia de cargas y el proceso de carga es obstaculizado de manera importante o se acaba. Por consiguiente, para mejorar la capacidad de recarga de un acumulador de este tipo, es necesario no solamente suministrar polisulfuro a la superficie del electrodo poroso en la proximidad de la membrana permeable a los cationes, sino también eliminar el azufre de la misma.

En la patente de los Estados Unidos, número 3.811.493 y en la solicitud de patente de los Estados Unidos, número de serie 545.048 del 29 de enero de 1975, se describen unos modelos de aparato de conversión de energía que permiten o facilitan el transporte másico de reactivos y productos de reacción hacia o a partir de la proximidad del electrolito sólido y del electrodo durante la descarga y durante la carga. En el aparato descrito en la patente, un electrolito sólido iónicamente conductor está situado entre un primer reactivo en un recipiente y un segundo reactivo en otro recipiente. Un electrodo para uno de los reactivos está constituido por una capa de material poroso electrónicamente conductor que tiene una superficie en contacto con un lado del electrolito sólido iónicamente conductor mientras que su otra superficie está en contacto con un elemento electrónicamente conductor estructuralmente macizo que es permeable a la circulación másica de su reactivo y que está co

nectado eléctricamente con el circuito externo. Un volumen abierto existe entre el elemento conductor estructuralmente macizo y la pared del recipiente para facilitar la libre circulación y el mezclado del reactivo. Los reactivos circulan también fácilmente a través del elemento conductor hasta la capa de material poroso electrónicamente conductor. El elemento conductor distribuye los electrones en el material poroso conductor, el cual transfiere a su vez los electrones hacia o a partir de los reactivos.

La mejora descrita en la presente solicitud de patente consiste en diseñar la zona de reacción catódica del aparato de tal manera que existan una multiplicidad de canales y/o espacios en el interior de dicha zona que están exentos de electrodos porosos conductores y por tanto están adaptados para facilitar la libre circulación de los reactivos catódicos fundidos durante el funcionamiento del aparato. Esta circulación resulta de la libre convección en el interior de los canales y/o espacios, y del efecto de mecha de los reactivos catódicos en el interior del material conductor poroso.

En la solicitud de patente de los Estados Unidos, número de serie 567.464 del 14 de abril de 1975, se describe un método mejorado para recargar baterías o elementos de acumulador del tipo descrito más arriba. El procedimiento consiste en mantener un gradiente de temperatura en el interior de la zona de reacción catódica durante la recarga, de tal manera que la temperatura de los reactivos catódicos en una primera reacción adyacente al electrolito sólido o la barrera permeable a los cationes sea suficientemente más elevada que la temperatura de dichos reactivos en una segunda región no adyacente a la barrera para que el azufre situado en la primera re-

gión se vaporice y sea transportado hasta dicha segunda región donde se condensa.

En la solicitud de patente de los Estados Unidos, número.605.941 del 20 de agosto de 1975, se describe una batería o un elemento de acumulador mejorado del tipo descrito más arriba que presenta una mayor capacidad de amperios-horas debido a la mejora que consiste en: (a) utilizar un material poroso conductor de la electricidad capaz de absorber por efecto de mecha tanto el azufre como los polisulfuros de metal alcalino y que, en diferentes regiones de dicha zona de reacción catódica presente diferentes grados de mojabilidad por dichos polisulfuros de metal alcalino, mojándose más fácilmente dicho material situado en una región adyacente a dicha barrera permeable a los cationes por dichos polisulfuros que el material contenido en una región más alejada de dicha barrera, de tal manera que el azufre pueda hervir cerca de dicha barrera y condensarse lejos de ella; (b) disponer dicho material conductor poroso en el interior de dicha zona de reacción catódica de manera que forme uno o varios canales que se extienden a partir de dicha región adyacente a dicha barrera permeable a los cationes hacia el exterior en el interior de dicha región de dicha zona de reacción catódica más alejada de dicha barrera; y (c) mantener la cantidad de reactivo catódico fundido en el interior de dicha zona de reacción catódica de tal manera que dichos canales permanezcan exentos de dicho reactivo fundido y por tanto estén adaptados para el transporte del vapor de azufre.

En la solicitud de patente de los Estados Unidos, número de serie 605.942 del 20 de agosto de 1975 se describe otra batería o elemento de acumulador mejorado del tipo descrito

to más arriba que presenta una mayor capacidad en amperios-horas debido a la mejora que consiste en: adaptar la zona de reacción catódica para que funcione como electrodo de elemento de combustible gaseoso mediante la utilización de una cámara de almacenado de azufre conteniendo azufre fundido que está conectada con dicha zona de reacción catódica de modo que los vapores de azufre puedan pasar entre ellas, estando la cámara de almacenado adaptada para que se mantenga a una temperatura (i) superior a la temperatura de dicha zona de reacción catódica cuando dicho elemento está descargándose de modo que el azufre se destile de dicha zona de reacción catódica y (ii) inferior a la temperatura de dicha cámara de almacenado.

Los aparatos de las solicitudes de patentes números de serie 605.941 y 605.942 utilizan cada uno unos materiales de electrodo que pueden preferentemente ser mojados por las sales de polisulfuro como es el caso del invento descrito aquí. Sin embargo, contrariamente al invento de la presente solicitud de patente, en cada una de estas solicitudes de patente de la técnica anterior, se indica la utilización de un material de este tipo conjuntamente con un material de electrodo que puede preferentemente ser mojado por el azufre. Igualmente, cada uno de estos aparatos, contrariamente al aparato de la presente solicitud de patente, utiliza el transporte en forma de vapor para eliminar el azufre perjudicial de la región del electrodo situada cerca de la barrera permeable a los cationes. El procedimiento de la solicitud de patente, número de serie 567.464 utiliza también la transferencia de azufre en forma de vapor y exige que se mantenga un gradiente de temperatura utilizando elementos de calefacción externos.

En la solicitud de patente de los Estados Unidos,

número de serie 605.943 del 20 de agosto de 1975, se indica la manera de aumentar la capacidad en amperios-horas de una batería o de un elemento de acumulador del tipo descrito utilizando algunos metales, sales metálicas y otros compuestos metálicos en el reactivo catódico. El mecanismo gracias al cual estos materiales aumentan la capacidad en amperios-horas del aparato es desconocido. Una de las varias teorías que se mencionan en la solicitud de patente consiste en que los materiales pueden revestir en cierto grado el fieltro de grafito, haciendo que sea mojable preferentemente por el polisulfuro, lo que aumenta así el rendimiento de la carga. Dicho mecanismo, constituye solamente una entre varias posibilidades y no ha sido demostrado. Igualmente es posible que, cuando estos materiales están disueltos en el polisulfuro fundido o mezclados con él imparten una conductividad electrónica general o localizada al baño fundido, aumentando así la superficie eficaz del electrodo, cambiando la cinética del electrodo y mejorando la capacidad de carga. Otra teoría sugiere que los materiales se dispersan en la masa fundida en fase sólida y por tanto aumentan la superficie eficaz del electrodo, lo que aumenta su capacidad. En cualquier caso, la batería o el elemento de acumulador descrito en la solicitud de patente número de serie 605.943, contrariamente a la batería o al elemento de acumulador realizado de acuerdo con la mejora según el invento, exige la adición de materiales al reactivo catódico.

Los modelos de la técnica anterior descritos y reivindicados en la solicitud de patente de los Estados Unidos mencionada más arriba y en la solicitud de patente, número de serie 545.048 son eficaces para facilitar la distribución de los reactivos tanto durante la descarga, como durante la carga. Sin embargo, incluso con estos modelos mejorados, resulta difícil

recargar las baterías o los elementos de acumulador a gran velocidad.

Se ha comprobado que utilizando la mejora según el invento, que puede combinarse eficazmente con las mejoras de la solicitud de patente número de serie 545.048, es posible obtener un elemento de acumulador el cual, sin necesidad de calentamiento o enfriamiento externo ni de otras modificaciones, presenta un elevado rendimiento de carga, aumentando así la capacidad en amperios-horas de la batería o del elemento acumulador.

BREVE DESCRIPCION DEL INVENTO

La mejora según el invento consiste en utilizar como electrodo en la batería o en el elemento de acumulador un material que consiste esencialmente en una materia conductora porosa la cual, durante el funcionamiento del aparato, es mojada preferentemente por las sales de polisulfuro y no por el sulfuro, es decir que el material presenta un ángulo de contacto con las sales de polisulfuro fundido inferior al ángulo de contacto que presenta con el azufre fundido.

El invento se entenderá más claramente leyendo la siguiente descripción detallada del mismo, tomada conjuntamente con los dibujos, en los cuales:

la figura 1 es una vista en sección vertical de un modelo de elemento y acumulador adecuado para ser utilizado con la mejora según el invento;

la figura 2 es una vista en sección transversal del elemento de acumulador representado en la figura 1;

las figuras 3, 4 y 6 son secciones verticales abiertas de una porción del elemento de acumulador que representa otros modelos que incorporan la mejora según el invento;

la figura 5 es un gráfico que representa las caracte

terísticas de funcionamiento de un elemento de acumulador que incluye la mejora según el invento.

DESCRIPCION DETALLADA DEL INVENTO

Descripción del Aparato al cual se Aplica la Mejora

5 Los aparatos de transformación eléctrica secundarios o recargables a los cuales se aplica la mejora según el invento, se describen en las patentes de los Estados Unidos de América, números 3.404.035; 3.404.036; 3.446,677; 3.458.356; 3.468.709; 3.468.719; 3.475.220; 3.475.223; 3.475.225; 3.535.163; 10 3.719.531 y 3.811.493, y estas descripciones se incorporan aquí a título de referencia.

 Como se ha indicado más arriba, las baterías o los elementos de acumulador a las cuales se aplica la mejora según el invento, incluyen generalmente: (1) una zona de reacción 15 anódica que contiene un ánodo reactivo de metal alcalino fundido en contacto eléctrico con un circuito externo; (2) una zona de reacción catódica que contiene: (a) un reactivo catódico constituido por un electrolito líquido elegido entre azufre o una mezcla de azufre y de polisulfuro saturado con azufre de dicho reactivo metálico alcalino fundido que es reactivo de mane- 20 ra electroquímicamente reversible con dicho reactivo anódico y (b) un electrodo que está por lo menos parcialmente sumergido en dicho reactivo catódico y (3) una barrera permeable a los cationes para asegurar la transferencia másica del líquido inter- 25 puesto entre dichas zonas de reacción anódica y catódica y en contacto con las mismas, estando dicho electrodo en contacto eléctrico al mismo tiempo con dicha barrera permeable a los cationes y con el circuito externo.

 El reactivo anódico utilizado en estos aparatos 30 es un metal alcalino que se mantiene a una temperatura superior

a su punto de fusión cuando el aparato está funcionando. El reactivo anódico se calienta por cualquier medio convencional que incluye, sin carácter limitativo, el calentamiento por efecto Joule, el calentamiento por inducción y el intercambio térmico con un fluido adecuado. El reactivo anódico puede también considerarse como ánodo propiamente dicho o conductor a través del cual se efectúa la circulación de los electrones hasta el circuito externo. Un componente de elemento de acumulador de este tipo se llama convencionalmente en esta técnica electrodo sacrificial, porque mientras sirve como conductor está igualmente sometido a una reacción electroquímica. Se utiliza sodio fundido como reactivo anódico en los modos de realización preferidos de estos aparatos. Sin embargo, pueden utilizarse potasio, litio, otros metales alcalinos, mezclas de estos metales alcalinos, o aleaciones conteniendo estos metales alcalinos.

El reactivo catódico de la batería o del elemento de acumulador completamente cargado es azufre fundido que es reactivo de manera electroquímicamente reversible con el reactivo anódico. Cuando el aparato empieza a descargarse, la fracción molar del azufre elemental disminuye, mientras que la tensión en circuito abierto permanece constante. Durante esta parte del ciclo de descarga, cuando la fracción molar del azufre disminuye desde 1,0 hasta aproximadamente 0,72, el reactivo catódico forma dos fases, estando una de ellas constituida esencialmente por azufre puro, mientras que la otra está constituida por un polisulfuro de metal alcalino saturado con azufre en el cual la relación molar del azufre respecto al metal alcalino es de aproximadamente 5,2:2. Cuando el aparato se ha descargado hasta el punto de que la fracción molar del azufre sea aproximadamente de 0,72, el reactivo catódico pasa a ser de na

turalidad monofásica ya que todo el azufre elemental ha formado sales de polisulfuro. Cuando el dispositivo se ha descargado todavía más, el reactivo catódico sigue siendo de naturaleza monofásica y cuando la fracción molar del azufre disminuye, la
5 tensión en circuito abierto hace otro tanto, en correspondencia con el cambio de la reacción que determina el potencial. De este modo, el aparato sigue descargándose a partir de un punto en el cual las sales de polisulfuro contienen azufre y metal alcalino con una relación molar de aproximadamente 5,2:2 hasta el punto en el cual las sales de polisulfuro contienen
10 azufre y metal alcalino con una relación de aproximadamente 3:2. En este momento el aparato está completamente descargado.

Ya que en el estado completamente descargado del elemento el polisulfuro fundido es de naturaleza monofásica,
15 la actividad del azufre en el baño fundido es sustancialmente inferior a la unidad cuando la fracción molar del azufre es aproximadamente de 0,60 y se acerca a la unidad cuando la fracción molar se acerca a 0,72, punto en el cual el polisulfuro está saturado de azufre. Cuando se carga nuevamente el elemento de acumulador, se forma momentáneamente azufre elemental so
20 bre las superficies del electrodo en la proximidad del electrodo lito cerámico sólido. Ya que el azufre no es conductor, la presencia de azufre elemental sobre el electrodo podría crear dificultades para continuar el proceso de recarga. Sin embargo,
25 cuando la reacción molar del azufre del baño fundido está incluida aproximadamente entre 0,60 y 0,72, es decir en la región monofásica, el azufre que se forma sobre la superficie del electrodo tiende a reaccionar inmediatamente con el polisulfuro fundido en la proximidad del mismo para formar un se
30 gundo polisulfuro en el cual la relación molar entre azufre y

metal alcalino es superior a 3:2. Este proceso se produce hasta que la relación molar entre azufre y metal alcalino sea aproximadamente de 5,2:2. Este es el punto en el cual la fracción molar del azufre es aproximadamente a 0,72 y la tensión del circuito abierto pasa a ser constante.

Si se sigue cargando el elemento o la batería de acumulador, el polisulfuro saturado de azufre deja de reaccionar con el azufre elemental depositado en el electrodo para formar polisulfuro que tiene una relación molar entre azufre y metal alcalino más elevada. Por tanto, cuando el ciclo de carga continúa, el reactivo catódico pasa a ser de naturaleza bifásica. Una fase está constituida por azufre elemental y la otra por polisulfuro de metal alcalino saturado con azufre, siendo la relación molar entre azufre y metal alcalino de 5,2:2 aproximadamente, y aumentando continuamente la fracción molar de azufre en la zona de reacción catódica mientras progresa el ciclo de recarga. Esta región del ciclo de recarga es la región donde se presentan dificultades importantes debido a la formación de grandes cantidades de azufre elemental no conductor sobre las superficies porosas del electrodo. De hecho, es extremadamente difícil recargar estos elementos o baterías de acumulador en un grado importante más allá del punto en el cual el polisulfuro pasa a ser saturado con azufre y por tanto el depósito de azufre elemental tiene un efecto de limitación sobre la capacidad de recarga.

El reactivo anódico está separado del reactivo catódico por una barrera sólida que se opone a la transferencia másica del líquido y que es conductora iónicamente de manera selectiva con respecto a los cationes del reactivo anódico y sustancialmente impermeable a los otros iones que pueden estar in

cluidos en el reactivo catódico. Por tanto, el separador de zonas de reacción o electrolito sólido es un material que permite la transferencia de los iones del reactivo anódico a través del separador hasta el reactivo catódico durante el funcionamiento del aparato. El reactivo catódico, conjuntamente con el separador proporciona una barrera suficiente para la libre circulación de los electrones en la porción interna del circuito eléctrico con el objeto de permitir que se desarrolle una diferencia de potencial en los electrodos respectivos de los aparatos durante su funcionamiento. Es preferible que el separador sea tan delgado como sea posible sin mermar indebidamente su resistencia. Aunque el espesor óptimo pueda variar con la utilización prevista, se ha comprobado que los separadores que tienen un espesor incluido en la gama de 20 a 2.000 micrones aproximadamente y preferentemente en la gama de 100 a 1.000 micrones aproximadamente, son eficaces.

Tanto los vidrios como los materiales cerámicos policristalinos han demostrado ser adecuados para su utilización en estos aparatos como electrolito sólido o separadores de zona de reacción. Entre los vidrios que pueden emplearse con estos aparatos y que han demostrado presentar una resistencia excepcionalmente elevada al ataque por los metales alcalinos fundidos, se hallan los que tienen la siguiente composición: (1) un porcentaje molar de óxido de sodio incluido entre 47 y 58, un porcentaje molar de óxido de aluminio incluido aproximadamente entre 0 y 15 y preferentemente entre 3 y 12, un porcentaje molar de dióxido de silicio incluido aproximadamente entre 34 y 50; y (2) un porcentaje molar de óxido de sodio incluido aproximadamente entre 35 y 65, y preferentemente entre 47 y 58 aproximadamente, un porcentaje molar de óxido de aluminio incluido aproximadamente entre 0 y 30 y preferentemente entre 20 y 30, y un porcentaje molar

de óxido de boro incluye aproximadamente entre 20 y 50 y preferen-
temente entre 20 y 30. Estos vidrios pueden prepararse mediante
procedimientos de fabricación de vidrios convencionales utilizan-
do los ingredientes enumerados y calentándolos a temperaturas de
aproximadamente 1.482°C (2.700°F).

Los materiales cerámicos policristalinos útiles como
separadores de zonas de reacción de los electrolitos sólidos son
óxidos bi o multi-metales. Entre los óxidos policristalinos bi o
multi-metales más útiles en los aparatos a los cuales se aplica
el procedimiento según el invento, están los de la familia del
beta-aluminio, que presentan todos una estructura cristalina ge-
nérica fácilmente identificable mediante difracción por rayos X.
Por tanto, la alumina tipo beta o alumina tipo beta conteniendo
sosa es un material que puede ser considerado como estando consti-
tuido por una serie de capas de óxido de aluminio separadas por
unas columnas de cadenas de unión lineales Al-O ocupando los iones
de sodio unos lugares situados entre las capas y las columnas en
cuestión. Entre los numerosos materiales de alumina policristali-
na tipo beta útiles como separadores de zonas de reacción o elec-
trolitos sólidos se hallan los siguientes:

(1) La alumina tipo beta standard que presenta la es-
tructura cristalina descrita más arriba que incluye una serie de
capas de óxido de aluminio mantenidas separadas por unas capas
de cadenas lineales de unión de Al-O, ocupando el sodio unos em-
plazamientos entre las capas y columnas mencionadas más arriba.
La alumina tipo beta está hecha a partir de composiciones que in-
cluyen por lo menos aproximadamente 80% en peso y preferentemen-
te por lo menos 85% en peso aproximadamente de óxido de aluminio,
y entre 5 y 15% en peso aproximadamente, y preferentemente entre
8 y 11% en peso aproximadamente, de óxido de sodio. Existen dos

formas cristalinas de alumina tipo beta perfectamente conocidas, las cuales presentan ambas la estructura cristalina generica de la alumina tipo beta descrita mas arriba y ambas pueden identificarse facilmente por su propia configuracion caracteristica de difraccion por rayos X. La alumina beta es una forma cristalina que puede ser representada por la formula $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. La segunda forma cristalina es alumina beta" que puede representarse por la formula $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. Se observara que la forma cristalina beta" de la alumina tipo beta contiene aproximadamente el doble de sosa (oxido de sodio) por unidad de peso de material, en comparacion con la alumina beta. La estructura cristalina de la alumina beta" es la preferida para la formacion del electrolito solido o de los separadores de zona de reaccion del aparato al cual se aplica el invento. De hecho, si la forma beta menos adecuada esta presente en cantidades apreciables en la ceramica final, se perjudicaran ciertas propiedades electricas del cuerpo.

(2) Alumina tipo beta modificada con oxido de boro B_2O_3 , en la cual se ha añadido a la composicion aproximadamente 0,1 a 1% en peso de oxido de boro.

(3) Alumina tipo beta sustituida en la cual los iones de sodio de la composicion han sido sustituidos parcialmente o en totalidad por otros iones positivos que son preferentemente iones metalicos.

(4) Alumina tipo beta modificada por la adiccion de una pequena proporcion en peso de iones metalicos que tienen una valencia no superior a 2 de tal manera que la composicion de alumina tipo beta modificada incluye una mayor proporcion en peso de iones de aluminio y de oxigeno y una menor proporcion en peso de iones metalicos en combinacion de reticulos cristalinos con unos cationes que emigran con relacion al reticulo cristalino como re

sultado de un campo eléctrico, siendo el modo de realización preferido destinado a ser utilizado en estos aparatos de conversión eléctrica el modo de realización en el cual el ión metálico que tiene una valencia no superior a 2 es ya sea litio, ya sea magnesio, ya sea una combinación de litio y de magnesio. Estos metales pueden incluirse en la composición bajo la forma de óxido de litio o de óxido de magnesio o de mezclas de estos elementos en cantidades variables entre 0,1 y 5% en peso aproximadamente.

El electrodo catódico está en contacto eléctrico con la barrera permeable a los cationes y con un circuito externo. El material conductor tiene una superficie notablemente superior a la del cátodo sólido y puede incluir cualquier material poroso electrónicamente conductor y resistente al ataque por los reactivos contenidos en la zona de reacción catódica.

Aunque los elementos o las baterías de acumulador a las cuales la mejora del invento es aplicable pueden tener un cierto número de configuraciones diferentes, de las cuales varias se describen en las patentes incorporadas más arriba, una configuración preferida incluye: (1) un recipiente preferentemente tubular; (2) una barrera permeable a los cationes que se opone a la transferencia másica del líquido, de forma preferentemente tubular, que está dispuesta en el interior de dicho recipiente para crear una zona de reacción anódica dentro de dicha barrera y una zona de reacción catódica entre dicha barrera y dicho recipiente; (3) un reactivo anódico de metal alcalino fundido dentro de dicha zona de reacción en contacto eléctrico con un circuito eléctrico externo; (4) un reactivo catódico que incluye un electrolito líquido que es reactivo de manera electroquímicamente reversible con dicho reactivo anódico y que, por lo menos en estado de descarga parcial se elige en el grupo que con

sisten en (a) una composición monofásica que incluye sales fundidas de polisulfuro de dicho reactivo anódico y (b) una composición bifásica que incluye azufre fundido y sales fundidas de polisulfuro de dicho reactivo anódico saturadas con azufre; y (5) un electrodo que está dispuesto dentro de dicha zona de reacción catódica, parcialmente lleno con dicho reactivo catódico y en contacto eléctrico a la vez con dicha barrera y dicho circuito externo. Dichos elementos secundarios que son preferentemente tubulares o cilíndricos, constituyen por tanto zonas de reacción catódica que rodean completamente el electrolito sólido o el separador de zona de reacción.

MEJORA SEGUN EL INVENTO

Las baterías o los elementos de acumulador mejorados según el invento sirven para superar las dificultades producidas por la formación de azufre elemental en la superficie del electrodo cerca de la barrera permeable a los cationes. La mejora consiste en utilizar como electrodo de la batería o del elemento un material conductor poroso el cual, durante el funcionamiento del aparato, es preferentemente mojado por las sales de polisulfuro en lugar de serlo por el azufre. La medida de la mojabilidad de un sustrato por un material líquido es el ángulo de contacto formado entre el líquido y el sustrato. Si el líquido moja completamente el sustrato, el ángulo de contacto es de 0° . Si el líquido forma perlas completamente en la superficie del sustrato, el ángulo de contacto es de 180° . Por tanto, cuanto más pequeño es el ángulo de contacto entre el líquido y el sustrato; tanto más importante es la mojabilidad del sustrato por el líquido. Por ejemplo, en helio a 318°C , el ángulo de contacto formado por el Na_2S_4 fundido en el grafito es aproximadamente de 100° , mientras que el ángulo de contacto formado por el azufre

fundido en el grafito es aproximadamente de 25° . Por tanto, el grafito es mojado preferentemente por el azufre en lugar de ser lo por la sal de polisulfuro y, por consiguiente, es inaceptable para ser utilizado en la mejora según el invento salvo si se modifica para que sea mojado preferencialmente por el polisulfuro.

Se ha comprobado que utilizando materiales conductores que son preferentemente mojados por sales de polisulfuro, es posible reducir sustancialmente o eliminar la polarización del electrodo mientras se efectúa la carga en la región bifásica (azufre y $\text{Na}_2\text{S}_5 \cdot 2$) con densidades de corriente de hasta 545 ma/cm^2 . Esto contrasta con los materiales que son preferentemente mojados por el azufre, tales como los electrodos de fieltro de grafito, los cuales durante la carga se bloquean por el sulfuro a temperaturas incluidas entre 300° y 350° con elevadas densidades de corriente.

Aunque los materiales mojables por el polisulfuro, útiles como materiales conductores en las mejoras según el invento pueden resultar en una polarización apreciable del electrodo durante la descarga, ésta no llega a ser importante hasta el punto de perjudicar seriamente el funcionamiento del aparato. Las baterías secundarias o los elementos de acumulador en los que se incorpora la mejora según el invento son particularmente adecuados para ser utilizados en aplicaciones de nivelación de carga de instalaciones eléctricas ya que estas aplicaciones exige que la carga se efectúe durante aproximadamente la mitad del tiempo disponible para la descarga y por tanto necesita una corriente de carga doble de la corriente de descarga.

Entre los numerosos materiales que son preferentemente mojados por las sales de polisulfuro y que conocen perfectamente los peritos en la materia, se hallan:

(1) Metales, los cuales tal y como se utilizan aquí in-

cluyen aleaciones, así como metales o aleaciones que presentan una o varias superficies oxidadas. Un metal preferido para ser utilizado en el invento es el acero inoxidable. Se ha comprobado, por ejemplo, que no se produce ninguna polarización en un electrodo de acero inoxidable AISI # 446 a 330°C durante una carga en la región bifásica. El ángulo de contacto en el helio a 318°C formado por el Na_2S_4 fundido en acero inoxidable AISI # 446 está incluido entre 0 y 5°, mientras que el ángulo de contacto formado por el azufre en el acero inoxidable es aproximadamente de 25°. Estos ángulos de contacto permanecen idénticos cualquiera que sea el espesor de la capa de oxígeno en el acero inoxidable (por ejemplo, el acero inoxidable virgen puede ser esmerilado para eliminar el óxido antiguo, puede ser oxidado en ácido nítrico caliente, puede ser atacado con HCl, puede ser oxidado en aire a 800°C, o puede ser utilizado sin tratamiento). Por tanto, en todos los casos el acero inoxidable es mojado preferentemente por el polisulfuro de sodio. Todos los metales que han sido expuestos al contacto con el aire se recubren en un grado más o menos importante según el metal particular, con un revestimiento de óxido. Ya que los óxidos son particularmente estables en presencia de azufre fundido y de polisulfuros de metal alcalino fundidos, tales como los polisulfuros de sodio, es ventajoso oxidar todavía más las superficies metálicas, ya sea mediante oxidación a temperaturas elevadas o mediante ataque por ácidos oxidantes. Se entiende que los metales y las aleaciones que se utilizan aquí pueden bien revestirse con óxido debido al contacto normal con la atmósfera ambiente o bien pueden tratarse especialmente para reforzar su revestimiento de óxido.

(2) Materiales que tienen una superficie que incluye materiales constituidos completamente por una composición de carác

ter polar o iónico o con d-orbital no relleno. Estas composiciones incluyen óxidos o sulfuros de metales elegidos en el grupo que consiste en a) metales de los grupos I, II y III de la tabla periódica de elementos, b) metales de serie de transición y c) estaño, plomo, antimonio y bismuto. Preferentemente, las sales metálicas o los óxidos metálicos son fuertemente insolubles en las fases de azufre y polisulfuro. Los materiales preferidos son: el óxido de aluminio (Al_2O_3), el disulfuro de molibdeno (MoS_2), el trióxido de cromo (Cr_2O_3), el cromito de lantano ($LaCrO_3$), el cromito de lantano dopado con calcio ($La_{1-x}Ca_xCrO_3$), el óxido de estaño dopado con pentóxido de antimonio ($Sb_2O_5-SnO_2$), el óxido de níquel dopado con litio ($Li_xNi_{1-x}O$), el óxido de hierro dopado con titanio ($Ti_xFe_{2-x}O_3$), y el óxido de titanio dopado con tántalo ($Ta_2O_5-TiO_2$). La mayoría de estos materiales son conductores electrónicos y por tanto pueden servir como electrodo o pueden reducir completamente el electrodo. Otro de estos materiales, tales como el óxido de aluminio o el trióxido de cromo son aislantes y por tanto deben cubrir tan solo de manera parcial la superficie del electrodo.

(3) Grafito oxidado superficialmente. El óxido de grafito puede ser preparado mediante los métodos normales (es decir grafito en una mezcla de 1:2 en volumen de ácidos nítrico y sulfúrico concentrados con adición de clorato de potasio sólido, o grafito en ácido sulfúrico conteniendo nitrato de sodio y permanganato de potasio. El tratamiento del grafito debe ser breve para que se oxide solamente la superficie. Cuando se utiliza este material como electrodo en un elemento de acumulador de metal alcalino/azufre y cuando se calienta en presencia del reactivo catódico a las temperaturas de funcionamiento, la superficie de óxido gráfítico se transforma en sulfuro de grafito que

és preferentemente mojado por el polisulfuro.

(4) Grafito intercalado conductor de la electricidad. Se forma bromuro de grafito mediante exposición de los electrodos de fieltro de grafito ya sea a bromo líquido o a vapor de bromo.

5 Una cantidad considerable de bromo permanece en el grafito a la temperatura de funcionamiento del elemento de acumulador. La superficie de bromo del grafito es más fácilmente mojable por los polisulfuros que el grafito no tratado.

10 Numerosos materiales pueden intercalarse de manera reversible en el grafito. Estos materiales tienden todos a hacer que el grafito sea más fácilmente mojado por los polisulfuros. El grafito intercalado se prepara calentando los materiales con el grafito. Algunos de los materiales de intercalación más deseables son: FeCl_3 , CrO_3 , V_2S_3 , MoO_3 , Sb_2S_5 , $\text{FeCl}_3/\text{AlCl}_3$ y CoCl_3 .

15 (5) Grafito que soporta un revestimiento continuo o discontinuo de uno o varios de los materiales de los párrafos (1), (2), (3), (4) o (5). En las patentes números 2.615.932, 2.669.598 y 3.077.507 se describen métodos de descomposición térmica y de oxidación para substratos de revestimiento, por ejemplo grafito con óxidos metálicos. Otros métodos, tales como los métodos de pulverización en llama o de depósito químico de vapor son bien conocidos en la técnica. Se observará que, como se ha
20 indicado más arriba cuando el revestimiento que ha de ser aplicado es de naturaleza aislante, debe aplicarse de manera discontinua.

25 (6) Una combinación o una mezcla de los materiales de los párrafos (1), (2), (3), (4), ó (5), los elementos particularmente preferidos de esta categoría son los metales del párrafo (1) que han sido oxidados de manera complementaria y dopados por la clase de materiales indicada en el párrafo (2). Por
30

ejemplo, un electrodo de níquel metálico puede oxidarse a temperatura elevada en presencia de nitrato de níquel y de nitrato de litio, dando lugar a un electrodo de níquel-óxido de níquel dopado con litio.

5 Cualesquiera de los materiales conductores elegidos para ser utilizados como electrodo puede situarse en el interior de la zona de reacción catódica en una variedad de configuraciones y formas. A título de ejemplo de estas numerosas configuraciones y formas pueden indicarse las que se eligen en el grupo que
10 consiste en:

(1) Material poroso conductor que está dispuesto en el interior de la zona de reacción catódica de la manera descrita en la solicitud de patente de los Estados Unidos de América, número de serie 545.048 mencionada más arriba, de tal manera que
15 la zona de reacción catódica contenga una multiplicidad de canales o espacios exentos de dicho material conductor poroso y que, en combinación con dicho material conductor poroso están adaptados para facilitar la circulación en el interior de dicha zona de reacción catódica de dicho reactivo catódico durante el funcionamiento de la batería o del elemento de acumulador. El término
20 "material poroso conductor" que se utiliza en esta solicitud de patente significa cualquiera de las composiciones incluidas en el alcance del invento y que tienen la forma de un material perforado, de un material expansionado, de un fieltro, de una tela tejida o no tejida, de un material sinterizado, de un material
25 pulverizado con llama, así como otras formas bien conocidas por los peritos en la materia.

(2) Material conductor poroso que está dispuesto en el interior de dicha zona de reacción catódica de modo que esté
30 confinado en una superficie de la zona de reacción catódica ad-

yacente a la barrera permeable a los cationes. Por ejemplo, una chapa metálica perforada o expansionada, por ejemplo de acero inoxidable, puede situarse de modo que sea contigua a dicha barrera, pero no a la pared externa del recipiente. Por tanto, en las configuraciones tubulares preferidas de los elementos de acumulador del tipo al cual se refiere la mejora, la chapa metálica perforada o expansionada puede enrollarse alrededor de la barrera permeable a los cationes. Una ventaja que se consigue situando el electrodo en un punto adyacente o contiguo a la barrera permeable a los cationes consiste en que se mejora el efecto de mojado por el polisulfuro debido a la capilaridad entre el material del electrodo y la barrera.

(3) Material conductor que está dispuesto de tal manera que existan dos porciones de electrodo principales, estando la primera porción constituida por un material poroso conductor confinado en una superficie de dicha zona de reacción catódica adyacente a dicha barrera permeable a los cationes y estando la segunda porción constituida por un material conductor que está conectado eléctricamente con dicha primera porción, pero que está separado de dicha primera porción para crear un canal entre ellas. En un modo de realización preferido, ambas porciones pueden formarse de un metal, tal como el acero inoxidable. Por tanto, en la configuración tubular preferida que se ha descrito más arriba, se enrolla una chapa metálica perforada o expansionada alrededor de la barrera permeable a los cationes y se sitúa un cilindro metálico que puede o no estar perforado, concéntricamente alrededor de la barrera así recubierta y a una cierta distancia de la misma.

Todos los modelos preferidos mencionados más arriba, así como otros, podrán entenderse más claramente leyendo la si-

guiente descripción detallada de los dibujos:

DESCRIPCION DETALLADA DE LOS DIBUJOS

5 La figura 1 representa una vista en sección vertical completa del elemento de acumulador de tipo tubular preferido, al cual puede aplicarse la mejora según el invento. Las figuras 3, 4 y 6 son simplemente secciones verticales abiertas de la porción inferior del elemento de acumulador para representar varios ejemplos de modelos adecuados del material conductor poroso. La figura 2 es una vista en sección transversal de la figura 1, tomada a lo largo de la línea 2-2. Cada vez que la pieza o el material descrito se representa en cada una de las figuras, se designa el mismo número de referencia que el que se emplea en la figura 1. El elemento de acumulador ilustrado en la figura 1 incluye: un recipiente tubular 4 que puede estar en contacto eléctrico con un circuito externo por medio del terminal 2; una barrera tubular permeable a los cationes que se opone a la transferencia másica del líquido 6 que está dispuesto dentro de dicho recipiente tubular 4 con el objeto de crear una zona de reacción anódica dentro de la barrera tubular conteniendo un ánodo 8 de reactivo metálico alcalino fundido en contacto eléctrico por medio del terminal 10 con un circuito externo; una zona de reacción catódica entre la barrera tubular 6 y el recipiente tubular 4; un reactivo catódico fundido 12 y un electrodo poroso 14 que está dispuesto dentro de la zona de reacción catódica.

25 La figura 1 y la sección transversal de la figura 2 representan el tipo de modelo de elemento de acumulador descrito en la solicitud de patente, número de serie 545.048 mencionada más arriba, en la cual el material conductor poroso 14 está dispuesto dentro de la zona de reacción catódica de modo que dicha zona contenga una multiplicidad de canales o espacios 16 exentos

30

de material poroso conductor y que, en combinación con dicho material conductor poroso están adaptados para permitir la circulación en el interior de dicha zona de reacción catódica de dicho reactivo catódico durante el funcionamiento de la batería o del elemento de acumulador.

5

Las figuras 3 y 4 representan todos unos modelos en los cuales el material poroso conductor 14 está confinado en una zona adyacente a la barrera 6 permeable a los cationes. El material 14 se ilustra bajo la forma de un fieltro en la figura 3, y bajo la forma de una chapa metálica perforada con unos orificios en la figura 4.

10

La figura 6 representa un modelo de elemento de acumulador en el cual, además de una primera porción de material poroso conductor 14 confinada en la zona adyacente a la barrera 6, se halla un segundo material conductor 20 que puede o no ser poroso. En el modo de realización ilustrado, el material 14 es una chapa metálica perforada y el material 20 es un cilindro macizo de metal que está dispuesto de tal manera que el reactivo catódico pueda circular alrededor de él en la parte superior y en la parte inferior de la zona de reacción catódica. El material 20 puede también ser poroso o estar perforado para facilitar la circulación del reactivo a través de él. Sin embargo, en cualquier caso, la disposición de los materiales 14 y 20 que se ilustra, crea realmente un canal vertical en el elemento de acumulador, de modo que se obtiene un efecto de chimenea, lo que aumenta la libre circulación de los reactivos por convección. Naturalmente, el material 20 del electrodo y el material 14 del electrodo están conectados eléctricamente, por ejemplo, por unos hilos 22.

15

20

25

30

Para ilustrar más claramente la mejora según el invento, se describirá en lo que sigue un ejemplo de realización

particular. Sin embargo, se observará que el modelo del aparato descrito en este ejemplo tiene un carácter meramente ilustrativo y no debe considerarse como limitativo.

EJEMPLO

5 Un elemento de acumulador de sodio/azufre del tipo descrito, ha sido construido con un electrodo de chapa perforada de acero inoxidable AISI # 446, de 0,635 mm de espesor (0,025 pulgada). Las perforaciones dieron lugar a la supresión del 40% de la superficie de la chapa. Se dió a la chapa la forma de un
10 cilindro y éste se adaptó de manera ajustada alrededor de un tubo de alumina β " de 1,0 cm de diámetro exterior. Un cilindro de acero inoxidable AISI con un diámetro interno de 2 cm se situó concéntricamente alrededor de dicho tubo de alumina β ". El elemento es esencialmente el que se representa parcialmente en la
15 figura 6. Las características de funcionamiento del elemento de acumulador se indican en la figura 5. El detalle de las pérdidas internas del elemento de acumulador se da en la tabla que sigue la cual indica que cuando se efectúa la carga en la región bifásica todas las pérdidas internas están constituidas por caídas de tensión IR debidas a la resistencia de la cerámica, a la resistencia del electrodo de acero inoxidable # 446, y a la resistencia del baño fundido entre la cerámica y el electrodo. Estas
20 pérdidas pueden ser reducidas tan solo mejorando la conductancia de la cerámica, la conductividad del electrodo metálico o acercando todavía más la superficie del electrodo a la cerámica, para
25 reducir la longitud media del baño fundido entre la cerámica y el metal. Ya que el metal está ya en contacto íntimo con la cerámica, esta mejora puede producirse solamente utilizando metal poroso o fieltro metálico, lo que permitirá acercar a la cerámica
30 una mayor superficie de metal. La característica importante es

la polarización de los electrodos que disminuye el rendimiento de la mayoría de las baterías de acumulador.

TABLA

Polarización de los Electrodos y Caída IR en el
Elemento Metálico a 330°C (Capacidad Teórica - 5,11 AH)

5	Amperios-horas cargados a 125 ma/cm ² a partir <u>de la descarga completa</u>	IR* (Voltios)	Polarización de los Electrodos (Voltios)	Tensión final del <u>elemento</u>
	Región monofásica y da- tos de polarización to- avía no disponibles			
	0,50	-	-	2,150
	<hr/>			
	Región bifásica			
	<hr/>			
	2,10	0,183	0	2,260
	4,80	0,213	0	2,290
	<hr/>			
	Amperios-horas descarga dos a 78 ma/cm ² a par- tir de la carga completa			
	<hr/>			
	Región bifásica			
	<hr/>			
	0,88	0,103	0,149	1,825
	<hr/>			
	Región monofásica			
	<hr/>			
	4,03	0,118	0,216	1,586
	4,34	0,118	0,634	1,118
	<hr/>			
30	<hr/>			

* Incluye resistencia del baño fundido, del electrodo metálico y de la cerámica.

5 Durante la carga a 125 ma/cm^2 , la cerámica da lugar a una pérdida de tensión de aproximadamente 0,090 V. Durante la descarga a 78 ma/cm^2 , la cerámica da lugar a una pérdida de tensión de aproximadamente 0,056 V.

10 A la vista de la descripción que antecede, los peritos en la materia podrán realizar numerosas modificaciones en la mejora según el invento. Se entiende que todas aquellas modificaciones que caen dentro del alcance del invento están incluidas dentro de los términos de las reivindicaciones adjuntas.

En resumen, la presente patente de invención que se solicita deberá recaer en las siguientes:

REIVINDICACIONES

15 1. - Mejoras introducidas en una batería o en un elemento de acumulador que incluye:

(A) una o varias zonas de reacción anódica que contienen un ánodo reactivo de metal alcalino fundido en contacto eléctrico con un circuito externo;

20 (B) una o varias zonas de reacción catódica que contienen (1) un reactivo catódico el cual, cuando dicha batería o dicho elemento de acumulador está parcialmente descargado, se elige en el grupo que consiste en (i) una composición monofásica que incluye sales fundidas de polisulfuro de dicho reactivo anódico y (ii) una composición bifásica que incluye azufre fundido y sales fundidas de polisulfuro de dicho reactivo anódico saturadas con azufre y (2) un electrodo que está por lo menos parcialmente sumergido en dicho reactivo catódico; y

25 (C) una barrera permeable a los cationes que se opone a la transferencia másica del líquido interpuesto entre dichas
30

zonas de reacción anódica y catódica y en contacto con ellas, estando dicho electrodo en contacto eléctrico al mismo tiempo con dicha barrera permeable a los cationes y con dicho circuito externo, estando esta mejora caracterizada porque consiste en:

5 utilizar un electrodo que consiste esencialmente en un material conductor, el cual, durante el funcionamiento de dicha batería o de dicho elemento de acumulador, presenta un ángulo de contacto con dichas sales de polisulfuro fundidas inferior al ángulo de contacto que presenta con dicho ángulo fundido.

10 2. - Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque dicho material conductor se elige en el grupo que consiste en:

(1) un metal;

15 (2) materiales que tienen una superficie que consiste en un óxido o sulfuro de metal elegido en el grupo que consiste en (i) metales de los grupos I, II y III de la tabla periódica de elementos (ii) metales de serie de transición y (iii) estaño, plomo, antimonio y bismuto;

(3) grafito oxidado superficialmente;

20 (4) grafito intercalado;

(5) grafito revestido con materiales de (1), (2), (3) o (4), y

(6) una mezcla de materiales de (1), (2), (3), (4), o (5).

25 3. - Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque dicho material conductor está constituido por un material que tiene una superficie elegida en el grupo que consiste en: óxido de aluminio (Al_2O_3), disulfuro de molibdeno (MoS_2), óxido crómico (CrO_3), cromito de lantano ($La_{1-x}Ca_xCrO_3$), óxido de estaño dopado con pentóxido de antimonio ($Sb_2O_5-SrO_2$), óxido de ní-

30

quel dopado con litio ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$); óxido de hierro dopado con ti
tanio ($\text{T}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$), y óxido de titanio dopado con tántalo
($\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$).

5 4. - Mejoras según la reivindicación 1, caracteriza
das porque dicho material conductor se elige en el grupo que con
siste en:

(A) material conductor poroso dispuesto en el inte-
rior de dicha zona de reacción catódica de modo que dicha zona
contenga una multiplicidad de canales o espacios exentos de di-
10 cho material conductor poroso, y adaptados para permitir la cir
culación en el interior de dicha zona, de dicho reactivo catódi-
co durante el funcionamiento de dicha batería o de dicho elemen
to de acumulador;

(B) material conductor poroso que está confinado en
15 una región de dicha zona de reacción catódica adyacente a dicha
barrera permeable a los cationes; y

(C) dos porciones de electrodo principales, estando
la primera constituida por un material conductor poroso que está
confinado en una región de dicha zona de reacción catódica adya-
cente a dicha barrera permeable a los cationes, y estando la se-
20 gunda constituida por un material conductor que está conectado
eléctricamente con dicha primera porción, pero que está separado
de dicha primera porción con el objeto de crear un canal entre
ellas.

25 5. - Mejoras según la reivindicación 4, caracteriza
das porque dicho material conductor se elige en el grupo que con
siste en:

(1) un metal;
(2) materiales que tienen una superficie que consis-
30 te en un óxido o sulfuro del metal elegido en el grupo que consis

te en (i) metales de los grupos I, II y III de la tabla periódica de elementos, (ii) metales de serie de transición y (iii) estaño, plomo, antimonio y bismuto;

(3) grafito oxidado superficialmente;

5 (4) grafito intercalado;

(5) grafito revestido con materiales de (1), (2),

(3) o (4); y

(6) una mezcla de (1), (2), (3), (4) o (5).

10 6. - Mejoras según la reivindicación 5, caracteriza das porque dicho material conductor está constituido por un material que tiene una superficie elegida en el grupo que consiste en: óxido de aluminio (Al_2O_3), disulfuro de molibdeno (MoS_2), óxido crómico (CrO_3), cromito de lantano ($La_{1-x}Ca_xCrO_3$), óxido de estaño dopado con pentóxido de antimonio ($Sb_2O_5-SrO_2$), óxido de níquel dopado con litio ($Li_xNi_{1-x}O$), óxido de hierro dopado con titanio ($Ti_xFe_{2-x}O_3$), y óxido de titanio dopado con tántalo ($Ta_2O_5-TiO_2$).

20 7. - Mejoras según la reivindicación 5, caracteriza das porque dicho material conductor está constituido por una chapa metálica perforada que está confinada en una región adyacente a dicha barrera permeable a los cationes.

8. - Mejoras según la reivindicación 7, caracteriza das porque dicha chapa metálica perforada es una chapa de acero inoxidable.

25 9. - Mejoras según la reivindicación 5, caracteriza das porque dicho material conductor está constituido por dos porciones principales ambas metálicas.

10. - Mejoras introducidas en una batería o en un elemento de acumulador que incluye:

30 (A) un recipiente;

(B) una barrera permeable a los cationes para impedir la transferencia másica del líquido que está dispuesto en el interior de dicho recipiente de modo que se cree una zona de reacción anódica en el interior de dicha barrera y una zona de reacción catódica entre dicha barrera y dicho recipiente;

(C) un reactivo anódico de metal alcalino fundido en el interior de dicha zona de reacción anódica en contacto eléctrico con un circuito externo;

(D) un reactivo catódico que incluye un electrolito líquido que es reactivo de manera electroquímicamente reversible con dicho reactivo anódico y que, cuando dicho elemento o dicha batería de acumulador está por lo menos en estado parcialmente descargado, se elige en el grupo que consiste en (a) una composición monofásica constituida por sales fundidas de polisulfuros de dicho reactivo anódico y (b) una composición bifásica constituida por azufre fundido y sales fundidas de polisulfuro de dicho reactivo anódico saturadas con azufre; y

(E) un electrodo situado en el interior de dicha zona de reacción, parcialmente llena con dicho reactivo catódico y en contacto eléctrico al mismo tiempo con dicha barrera y dicho circuito externo, estando esta mejora caracterizada porque consiste en:

utilizar un electrodo que consiste esencialmente en un material poroso conductor el cual, durante el funcionamiento de dicha batería o de dicho elemento de acumulador, presenta un ángulo de contacto con dichas sales fundidas de polisulfuro inferior al ángulo de contacto que presenta con dicho azufre fundido.

11.- Mejoras según la reivindicación 10, caracterizadas porque dicho material conductor se elige en el grupo que consiste en:

(A) un material conductor poroso situado en el interior de dicha zona de reacción catódica de modo que dicha zona contenga una multiplicidad de canales o espacios exentos de dicho material conductor poroso y que en combinación con dicho material conductor poroso, están adaptadas para facilitar la circulación en dicha zona de dicho reactivo catódico durante el funcionamiento de dicha batería o de dicho elemento de acumulador;

5

(B) un material conductor poroso que está confinado en una región de dicha zona de reacción catódica adyacente a dicha barrera permeable a los cationes;

10

(C) dos porciones de electrodo principales, estando la primera constituida por un material conductor poroso que está confinado en una región de dicha zona de reacción catódica adyacente a dicha barrera permeable a los cationes, estando la segunda constituida por un material conductor que está conectado eléctricamente con dicha primera porción, pero que está separado de dicha primera porción para crear un canal entre ellas.

15

12. - Mejoras según la reivindicación 11 caracteriza das porque dicho material conductor se elige en el grupo que consiste en:

20

(1) un metal;

(2) materiales que tienen una superficie que consiste en un óxido o sulfuro de un metal elegido en el grupo que consiste en (i) metales de los grupos I, II y III de la tabla periódica de elementos, (ii) metales de serie de transición y (iii) estaño, plomo, antimonio y bismuto;

25

(3) grafito oxidado superficialmente;

(4) grafito intercalado;

(5) grafito revestido con materiales de (1), (2),

30

(3) o (4); y

(6) una mezcla de (1), (2), (3), (4) o (5).

13. - Mejoras según la reivindicación 12 caracteriza-
das porque dicho material conductor está constituido por un mate-
rial que tiene una superficie elegida en el grupo que consiste
5 en: óxido de aluminio (Al_2O_3), disulfuro de molibdeno (MoS_2),
óxido crómico (CrO_3), cromito de lantano ($La_{1-x}Ca_xCrO_3$), óxido
de estaño dopado con pentóxido de antimonio ($Sb_2O_5-SnO_2$), óxido
de níquel dopado con litio ($Li_xNi_{1-x}O$), óxido de hierro dopado
con titanio ($Ti_xFe_{2-x}O_3$) y óxido de titanio dopado con tántalo
10 ($Ta_2O_5-TiO_2$).

14. - Mejoras según la reivindicación 12, caracteri-
zadas porque dicho material conductor está constituido por una
chapa metálica perforada que es contigua a dicha barrera permea-
ble a los cationes y que la envuelve.

15 15. - Mejoras según la reivindicación 14, caracteri-
zadas porque dicha barrera permeable a los cationes es de forma
tubular y dicha chapa de metal perforada es una chapa de acero
inoxidable.

20 16. - Mejoras según la reivindicación 12, caracteri-
zadas porque dicho material conductor incluye dichas primera y se-
gunda porciones, estando dicha primera porción contigua a dicha
barrera permeable a los cationes y enrollada alrededor de ella, y
estando dicha segunda segunda porción constituida por un cilin-
dro que rodea dicha primera porción.

25 17. - Mejoras según la reivindicación 16, caracteri-
zadas porque dicha barrera permeable a los cationes y dicho reci-
piente son de forma tubular.

18.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: MEJORAS INTRODUCIDAS EN UNA BATERIA O EN UN ELEMENTO DE ACUMULADOR.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y siete páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 25 Octubre de 1976

BERNARDO UNGRIA

P.P.



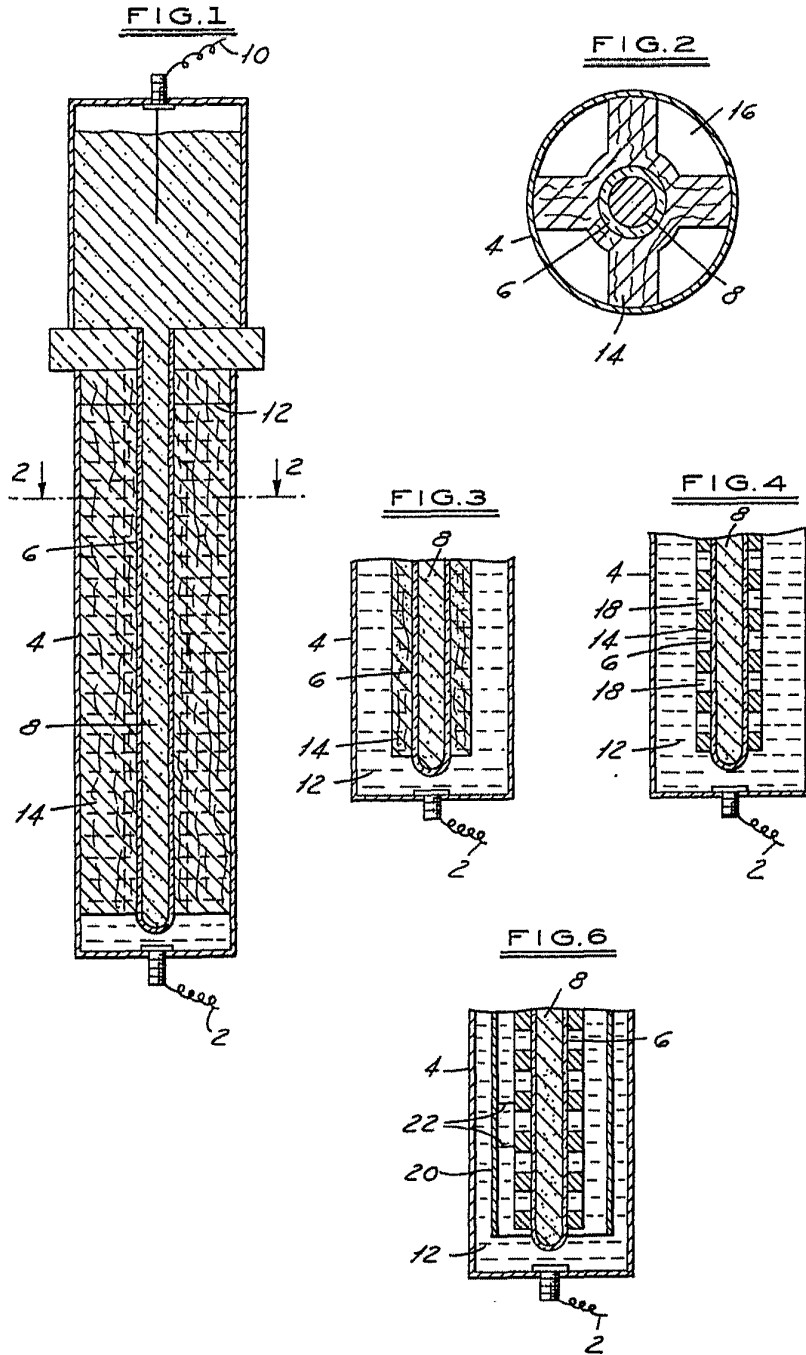
10

15

20

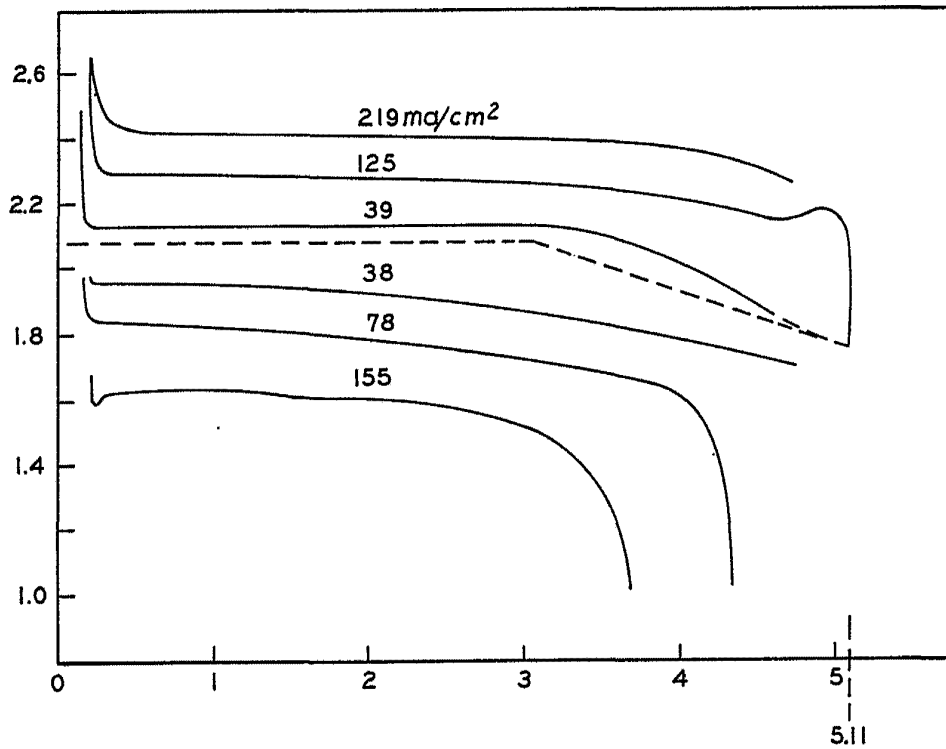
25

30



ESCALA VARIABLE
Madrid, 25 Octubre de 1976
BERNARDO UNGRIA
p.p.

FIG.5



ESCALA VARIABLE
Madrid, 25 Octubre de 1976
BERNARDO UNGRIA
p.p.