



Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(19) ES	(21) NUMERO 462.552	(10) A1
(22) FECHA DE PRESENTACION 13-9-1977		

20 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 722.548			(32) FECHA 13-9-1977	(33) PAIS EE.UU.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(34) CLASIFICACION INTERNACIONAL H01M	(32) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
(34) TITULO DE LA INVENCION "PERFECCIONAMIENTOS EN SISTEMAS ELECTROQUIMICOS PARA PRODUCIR CORRIENTE ELECTRICA"				
(71) SOLICITANTE (S) AMERICAN ENERGIZER CORPORATION y D. HORACE HORTON KOESSLER				
DOMICILIO DEL SOLICITANTE EL PASO, EE.UU., 8201 Montana Place, la primera y MISSOULA, EE.UU., 330 Connell, el segundo				
(72) INVENTOR (ES) RALPH EDWARD SCHWARTZ				
(73) TITULAR (ES)				
(74) REPRESENTANTE D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO				

La presente invención se refiere a unos perfeccionamientos en sistemas electroquímicos para producir corriente eléctrica, con un consumo insignificante de un agente cargador activo, con una mínima resistencia interna al flujo
5 de corriente y con una capacidad de almacenamiento de energía sustancialmente aumentada.

Es generalmente sabido que las pilas y baterías eléctricas primarias y secundarias convencionales, están sometidas a importantes limitaciones en su uso en lo que a
10 potencia substancial se refiere, por ejemplo, en el caso de proporcionar potencia para automóviles o para propulsión de ingenios marinos, tales como submarinos. Los acumuladores de plomo ampliamente utilizados en la industria del automóvil, son robustos y generalmente dignos de confianza, pero tienen
15 una relación potencia/peso que es todavía demasiado baja para las potencias substanciales que se requieren para la propulsión. Esto también resulta aplicable a las baterías del tipo de zinc o a otras pilas eléctricas obtenibles comercialmente. En general el problema es obtener unas relaciones
20 de densidad de energía y de densidad de potencia en una pila eléctrica o una batería, que puedan ser de tal orden que sean apropiados para los requerimientos de potencia necesarios.

Pueden obtenerse significativas mejoras en densidades de energía y potencia reemplazando los metales densos
25 de elevado peso atómico, tales como plomo, por los menos densos, de menor peso atómico, como son los metales alcali-

nos (litio, sodio, potasio) y alcalinotérreos (magnesio, calcio). Dichos metales activos reaccionan rápidamente con agua y puede utilizarse por tanto un disolvente no acuoso apropiado. Ello conduce a menudo a moderados ahorros en

5 peso, al ser la mayoría de disolventes no acuosos menos densos que el agua. Las pilas eléctricas basadas en el uso de dichos materiales, por lo menos teóricamente permiten obtener relaciones potencia/peso substancialmente mayores que en la mayoría de baterías convencionales. A título ilustrativo, una batería de litio completa debería ser capaz de

10 proporcionar relaciones de corriente y densidad de energía del orden de diez a veinte veces las que se obtienen con los convencionales acumuladores de plomo. Sin embargo, hasta la fecha, y a pesar de los obvios beneficios obtenidos,

15 no se han desarrollado con éxito demasiadas pilas o baterías eléctricas en las que se utilicen metales activos más ligeros. En general, dichos metales activos son tan reactivos, particularmente en presencia de humedad o de aire atmosférico (incluyendo nitrógeno y oxígeno), que no solamente

20 presentan peligros sino que también requieren equipamientos y procedimientos de manipulación costosos para su uso. A título de ejemplo, las conocidas baterías de dióxido de sulfuro y litio no solamente son excesivamente caras de fabricación (principalmente a causa de los problemas de la manipulación del litio metálico), sino también sufren la dificultad adicional de que no pueden ser recargables.

25

Otro problema adicional que se encuentra comúnmente

en las pilas y baterías eléctricas, consiste en un elevado grado de resistencia interna inherente al flujo de corriente. Dicha resistencia interna conduce a un sobrecalentamiento y una subsiguiente ineffectividad de la batería en uso, como se evidencia en el bien conocido "fundido" en condiciones de carga severa o continuada.

En base de lo anterior, parece deducirse que el desarrollo de un sistema electroquímico y una pila perfeccionados, es grandemente deseado, particularmente en lo que se refiere a las presentes limitaciones de energía máxima y densidad de potencia obtenibles en las pilas corrientes, a la relativamente baja relación potencia/peso conseguible, y a las dificultades asociadas con la manipulación de materiales altamente reactivos pero previsiblemente de gran éxito.

La presente invención se refiere de forma general a unos perfeccionamientos en sistemas electroquímicos para producir corriente eléctrica, mediante pilas de elevada energía de naturaleza primaria o secundaria, y más particularmente a una pila de metal activo de temperatura ambiente, en la que se utiliza como agente cargador una sal ditionito del metal activo. La invención se refiere específicamente a un sistema de batería secundaria que utiliza un disolvente anhidro que contiene ditionito de litio recientemente disuelto como parte del electrolito.

En general, un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar una pila perfeccionada primaria o secundaria, basada en el uso de ditionitos de metal activo o

mezclas de los mismos como agente cargador.

Otro objetivo de la presente invención consiste en proporcionar pilas primarias y secundarias del tipo descrito, que consigan relaciones máximas de potencia/peso, mediante el uso de metales activos de bajo peso atómico, tales como litio, sodio, potasio, magnesio y calcio.

Otro objetivo de la invención consiste en proporcionar nuevos métodos para la manufactura y el funcionamiento de dichas pilas primarias y secundarias perfeccionadas, que consigan un uso efectivo al tiempo que eviten los riesgos y dificultades de la manipulación de los citados metales altamente reactivos.

Otro objetivo adicional específico de la invención, consiste en proporcionar pilas perfeccionadas primarias o secundarias de las características citadas, que hagan posible obtener relaciones potencia/peso suficientemente apropiadas para satisfacer los requerimientos de potencia para la propulsión de vehículos primarios y de ingenios marinos, tales como automóviles, camiones, embarcaciones y submarinos.

Resumiendo la invención, puede decirse que se han desarrollado pilas de metal activo de naturaleza primaria y secundaria, haciendo uso de sales ditonito de un metal activo como agente cargador, las cuales no son solo capaces de ser utilizadas a temperatura ambiente, sino que también evitan los riesgos y dificultades que normalmente se encuentran en la utilización de metales altamente reactivos.

Más específicamente, el electrolito en contacto con el electrodo comprende un disolvente anhidro apropiado, en el que está disuelto el ditionito de metal activo. El electrolito puede contener adicionalmente una fuente adicional de iones en la forma de una sal del mismo metal activo y también puede estar saturado con dióxido de azufre.

En un sistema de batería secundaria particular según la invención, se hace circular el electrolito a través de un separador inerte altamente poroso por entre un electrodo negativo y un electrodo de acumulación de corriente positivo, en una pila en la que se ha efectuado el vacío y se ha sellado. El sistema es sometido a una corriente de carga de un nivel energético suficiente para electrodepositar el metal activo (por ejemplo litio) sobre el electrodo negativo, mientras que se desprende el dióxido de azufre en el electrodo positivo hasta la saturación del electrolito. Se obtiene un continuo suministro de electrolito conteniendo ditionito recién disuelto, mediante el uso de una cámara de disolución auxiliar, en conjunción con un separador de sólidos (por ejemplo, un separador centrífugo), permitiendo ello el uso de disolventes anhidros en los que el ditionito es solo ligeramente soluble (por ejemplo, acetonitrilo, dimetilsulfóxido). El funcionamiento del sistema de batería puede ser mejorado mediante la utilización de una sal del propio metal activo (por ejemplo perclorato de litio) como parte del electrolito, y como fuente de metal activo adicio-

nal. En otro sistema el ditonito de metal activo ligeramente soluble, es mantenido físicamente cerca o en un electrodo poroso, con el fin de estar pronto para su consumición durante la carga. En la descarga, la sal ditonito
5 es reformada en o cerca del electrodo poroso, para el subsiguiente consumo durante la recarga.

Las pilas secundarias tal y como se ha descrito hasta aquí (basadas en el uso de una sal ditonito de un metal activo como agente cargador) se caracterizan por una potencia
10 cía y una densidad de energía substancialmente incrementadas, si se comparan a las pilas secundarias convencionales. A título de ejemplo, son posibles relaciones de potencia/peso del orden de diez veces o más que aquellas obtenidas con los acumuladores de plomo convencionales. Debido a la baja
15 resistencia interna, el tiempo requerido para la recarga de la batería puede ser asimismo reducido en gran manera, por ejemplo, del orden de una quinta parte del tiempo requerido en un acumulador de plomo equivalente. Además de la extremadamente baja resistencia interna al flujo de corriente, otras
20 ventajas obtenidas son una inusualmente larga duración de conservación, un comportamiento excelente en un amplio campo de temperaturas altas y bajas, un consumo insignificante del ditonito activo, a pesar de un prolongado uso continuo del sistema de baterías.

25 La invención contempla además la conjunción y el uso satisfactorio de sistemas de pilas primarias, cargando las pilas que contienen ditonitos de metal activo en soluciones

electrolíticas no acuosas, electrodepositando así los metales activos en la pila. Ello elimina la necesidad de actuar con los metales activos como tales. El potencial de la pila final y las características de descarga pueden
5 modificarse reemplazando el electrolito cargador por otras disoluciones electrolíticas anhidras, por ejemplo, disoluciones electrolíticas que empleen o contengan, específicamente, cloruro de sulfurilo y cloruro de dionilo.

Otras características y ventajas de la presente invención se desprenderán de la descripción que a continuación se hace en relación con los dibujos adjuntos.
10

La Fig. 1 es una vista en alzado, seccionada de una forma de realización de un sistema y una pila secundaria, de acuerdo con la presente invención;

15 la Fig. 2 ilustra una vista en sección, según 2-2 de la Fig. 1:

la Fig. 3 muestra una vista en sección y a escala ampliada, según 3-3 de la Fig. 2;

20 la Fig. 4 es una vista en detalle a escala muy ampliada, de la porción indicada de la Fig. 3;

la Fig. 5 es una vista en detalle a escala ampliada, según 5-5 de la Fig. 1; y

la Fig. 6 es una vista en sección según 6-6 de la Fig. 5.

25 En el caso de una batería secundaria recargable, las reacciones del ánodo y del cátodo deben ser químicamente reversibles. En el caso de una pila secundaria real, estas

reacciones deben asimismo tener lugar rápidamente. Es sabido que la reducción de los iones de metal activo a metales y la subsiguientes oxidación de dichos metales, y particularmente la reacción litio metal/litio ión, satisface
5 ambas condiciones mencionadas y, además, debe llevarse a cabo en disolventes no acuosos, los cuales proporcionan la ventaja adicional de soluciones de densidad menor, en comparación a las soluciones acuosas. Las reacciones metal ión de otros metales alcalinos y alcalinotérreos, (veán-
10 se las columnas IA y IIA de la tabla periódica de los elementos, en la que aparecen "metales activos") satisfacen asimismo las condiciones deseadas.

Consideraciones teóricas referentes a una batería metal alcalino/dióxido de azufre, sugieren que el SO_2 será
15 reducido a S_2O_4^- (ditionito) cuando la batería se descarge. Otro postulado adicional dice que puede producirse una batería satisfactoria disolviendo un ditionito de metal activo (por ejemplo $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$) en un disolvente no acuoso, para producir el metal de metal activo y los iones ditionito en
20 la disolución (por ejemplo, Li^+ y S_2O_4^-). Haciendo pasar una corriente de carga a través de la disolución que contiene tales iones, el metal activo (por ejemplo, Li) se depositará en un electrodo y el SO_2 gaseoso se desprenderá en el otro. Es ventajoso utilizar un procedimiento para em-
25 plear los metales altamente reactivos en disolución sin riesgo apreciable o dificultades en la manipulación, mientras que al propio tiempo se desprende dióxido de azufre

gaseoso hasta saturar el electrolito.

Para comprobar el concepto anterior con respecto al metal activo preferido, el litio, se prepara ditionito de litio ($\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$) mediante la técnica de intercambio iónico. Específicamente, una columna de resina de intercambio de catión en forma de ión hidrógeno (H^+) se convierte por completo a la forma de ión litio (Li^+), haciendo pasar una solución acuosa concentrada de cloruro de litio a través de la columna, hasta que el efluente es esencialmente neutro. La columna es lavada con agua desionizada, hasta que desaparece el exceso de cloruro de litio, como indica la ausencia de color rojo del ión litio en un ensayo de llama del efluente. Una disolución acuosa de ditionito de sodio comercial ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), que ha sido desoxigenado por barboteo con nitrógeno u otro gas inerte, es entonces pasado a través de la columna. El efluente es recogido en etanol desoxigenado hasta que el ensayo de la llama del efluente indica la presencia de ión sodio. El ditionito de litio es seguidamente precipitado del etanol, y es además lavado con etanol desoxigenado, filtrado y secado en vacío. El ditionito de litio ($\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$) así producido es relativamente estable cuando está seco y está mantenido a temperatura ambiente. Sin embargo, se descompone rápidamente a temperaturas cercanas a los 200°C y también reacciona rápidamente con oxígeno cuando está húmedo o en disolución. El espectro ultravioleta del ión ditionito ($\text{S}_2\text{O}_4^{--}$) se utiliza para determinar la presencia y pureza del ditionito

de litio metal. Mientras se ha encontrado que los ditioni-
tos de metal activo son apreciablemente solubles solamente
en agua, puede alcanzarse una solubilidad limitada (menor
que aproximadamente el 5%) en disolventes anhidros tales
5 como acetonitrilo y dimetilsulfóxido, entre otros.

Para ensayar este concepto, puede ser preparada
una pila en la que el electrolito comprenda un disolvente
no acuoso apropiado, (por ejemplo acetonitrilo) y en el
que el ditionito de litio está presente como una suspensión
10 espesa. En una pila satisfactoria está también presente una
sal de litio, preferiblemente en la forma de una disolución
saturada, y funciona como un electrolito y como una fuente
de ión litio adicional. Como los ensayos en disolución acuo-
sa muestran que los iones ditionito y perclorato no reac-
15 cionan, se utiliza satisfactoriamente para tal fin una solu-
ción saturada de perclorato de litio en acetonitrilo, en las
pilas que acaban de describirse. Varios metales conductores
pueden ser utilizados para la realización del electrodo ne-
gativo, incluyendo los metales nobles (oro y plata), alumi-
20 nio, cobre y ciertos aceros inoxidable. Materiales conduc-
tores tales como carbono finamente dividido y aluminio sin-
terizado, pueden utilizarse en la realización del electro-
do de acumulación de corriente positivo. Cuando la corriente
pasa a través de dichas pilas, el litio se electrodeposita
25 en el electrodo negativo, en tanto que en el otro electrodo
se genera dióxido de azufre gaseoso. Cuando la corriente de
carga es discontinua, se observa un voltaje estable cons -

tante. Tales pilas con áreas de electrodo de cerca de 15 cm^2 , son capaces de alumbrar lámparas de 0,5 amperios durante algún tiempo. Cuando la lámpara se desconecta, el voltaje vuelve a su voltaje de circuito abierto. Cuando la pila es-
5 tá completamente descargada, puede ser recargada muchas veces. Aunque las pilas pueden ser operadas alternativamente con la adición de SO_2 gaseoso, la conducta de las pilas es esencialmente independiente de la presencia del gas SO_2 añadido. Sin embargo, cuando el ditionito de litio es su-
10 primido del electrolito, las pilas dejan de cargarse y producir corriente.

El éxito en el uso de la sal ditionito de un metal activo como agente cargador en una pila secundaria, ha llevado al desarrollo de una completa escala de pilas apropiadas para proporcionar potencias a un sistema de propulsión
15 primaria, por ejemplo, en un submarino o en un automóvil. Una forma de realización específica de tal pila, apta para ser utilizada en un sistema de batería según la invención, se describe a continuación.

20 Con referencia a la Fig. 1, con 10 se representa generalmente una pila o unidad de batería independiente de acuerdo con la presente invención. Esta pila es de configuración cilíndrica e incluye una envoltura cilíndrica externa 12 y dos platos laterales 14 y 16 de forma general
25 circular. Dichos platos laterales y envoltura cilíndrica, están conjuntados en forma estanca sobre un tubo axial 18 que constituye un núcleo central de la unidad. La conjun-

ción se realiza por medio de un par de arandelas de retención 20, 22, circulares internas, que están mantenidas en situación por apropiados medios de sujeción tales como el perno 24, y por un par de rebordes de retención 26 y 28
5 circulares externos, los cuales son mantenidos en posición por apropiados medios de fijación periféricos, tales como una serie de pernos 30. En la situación de conjunción la envolvente externa proporciona el espacio o cámara 32 anular interno, definido por los platos laterales 14 y 16, la
10 envoltura externa 12 y el núcleo interno 18. Apropriados elementos selladores inertes, tales como las juntas tóricas 34 y 36, se posicionan entre los descritos elementos envolventes para asegurar que el espacio anular 32 esté completamente sellado con respecto al contorno externo. Tal
15 y como se ha descrito hasta aquí, el espacio 32 forma generalmente una cámara de batería para una pila eléctrica que incluye unos electrodos activo (negativo) y acumulador de corriente (positivo).

Asociada con la cámara de batería o de la pila 10
20 y formando parte del sistema productor de corriente electroquímica según la presente invención, está dispuesta una cámara de circulación 40. Dicha cámara puede adoptar cualquier forma apropiada, tal como la de un tanque cilíndrico 42, y según se ha descrito hasta aquí funciona generalmente como
25 un depósito para la circulación de electrolito anhidro y ditionito de metal activo sin disolver o parcialmente disuelto. En el aparato ilustrado, la cámara de circulación 40

está en comunicación de fluido con la pila 10 a través de conductos 44 y 46 conectados a una salida 48 de la cámara de batería y a una entrada 50 de la cámara de circulación, y a través de conductos adicionales 52 y 54 conectados a una salida 56 de la cámara de circulación y a una entrada 58 de la cámara de batería. Como ya se ha descrito, la circulación del agente de transferencia de carga disuelto y del electrolito se realiza por unos medios de bombeo 60 que funcionan generalmente para retirar el electrolito gastado de la cámara de batería 10, para pasar la misma sobre un suministro de ditionito sólido 62 en la cámara de circulación 40, y para devolverlo al electrolito con ditionito recién disuelto de la cámara de circulación a la cámara de batería. Así, haciendo referencia específicamente a la Fig. 1, la bomba 60 está posicionada entre los conductos 44 y 46, que unen las cámaras de batería y circulación, y funciona para forzar la circulación de la suspensión espesa del electrolito y ditionito hasta el dispositivo de separación de sólidos 64, desde el que el electrolito y el ditionito disuelto es cargado a la cámara de batería a través del conducto 54. El ditionito sólido sin disolver separado en el dispositivo 64, es devuelto al tanque 42 a través del conducto 66 de la bomba 60 y del conducto 46. Aun cuando puede ser utilizado cualquier dispositivo de separación de sólidos satisfactorio (por ejemplo un filtro rotativo continuo) se utiliza más convenientemente un separador centrífugo, debido a que tal apa-

rato es capaz de actuar a través de la corriente de fluido tanto para "separar" y retornar el ditionito sin disolver a la cámara de circulación, como para proporcionar a la pila un claro "filtrado" del electrolito, conteniendo
5 ditionito disuelto.

Haciendo referencia a las Figs. 1 y 2, se dispone una pila eléctrica 70 en la cámara 10, de forma que llene substancialmente el espacio anular interno 32. En terminos generales, la pila 70 incluye un electrodo activo alargado
10 de material conductor (electrodo negativo) dispuesto contiguo a un electrodo acumulador de corriente pasivo alargado (electrodo positivo), tal que está dispuesto un paso entre ellos para el flujo de la disolución electrolítica. En el aparato de la ilustración, este paso entre los electrodos
15 alargados se mantiene posicionando medios separadores inertes altamente porosos entre los electrodos adyacentes, para asegurar un camino continuo desobstruido para la circulación del electrolito, y un agente de transferencia de carga disuelto. En terminos más específicos, los dos electrodos
20 y los medios separadores intermedios están dispuestos en una configuración de espiral creciente que avanza desde un terminal 72 del electrodo interno, adyacente al núcleo central 18, hasta un terminal 74 del electrodo externo, adyacente a la envoltura externa 12. El terminal interno 72
25 está conectado al electrodo activo (negativo) mientras que el terminal externo 74 está conectado al electrodo de acumulación de corriente (positivo). En cada caso, el terminal

es montado en un dispositivo sellador de estanquidad 76, para mantener la completa hermeticidad de la pila 10.

La construcción y configuración adyacente de los electrodos en la disposición espiral de la pila 70, se ilustra en la vista en sección de la Fig. 3. En general, el material conductor del electrodo activo, representado en 80, puede comprender cualesquiera materiales conductores apropiados, por ejemplo, un metal desnudo tal como cobre, ciertos aceros inoxidable, aluminio y metales nobles. Una tira alargada de cobre perforado o recubierta de una película de cobre, es particularmente apropiada para tal fin. El electrodo acumulador de corriente, representado en 82, puede asimismo comprender cualquier material conductor apropiado, por ejemplo, carbono finamente dividido o grafito, aluminio sinterizado, o análogos. En general, el electrodo 82 está formado por una tira alargada que está dispuesta generalmente contigua al electrodo 80. Como ya se ha dicho, un separador no conductor inerte, alargado y altamente poroso, representado en 84, se dispone entre los electrodos 80 y 82. La construcción del separador 84 debería ser tal que el electrolito circulara libremente a través de la pila y entre los electrodos separados, con la consiguiente reducción de la resistencia interna al flujo de corriente (y del potencial por aumento de temperatura). Aun cuando pueden utilizarse distintos materiales separadores inertes, son preferidos los materiales plásticos inertes de forma de malla abierta

(por ejemplo, fibras entrecruzadas de polipropileno o un plástico en forma de fibras resistente a los álcalis). En general, los medios separadores inertes deben ser insolubles en los disolventes orgánicos anhidros utilizados en la solución electrolítica, y capaces de ser conformados en configuraciones altamente porosas del tipo descrito. Generalmente, el miembro espaciador poroso proporciona un flujo libre del electrolito a través de la pila 70 en la cámara de batería 10. Para favorecer este flujo electrolítico, pueden asimismo disponerse apropiados caminos de flujo en las superficies internas y los platos laterales 14 y 16 (véase Fig. 2).

Haciendo referencia particularmente a la solución electrolítica, un componente esencial es un disolvente orgánico anhidro substancialmente inerte del ditionito de metal activo empleado como agente cargador. Preferiblemente, el disolvente electrolítico tendrá también buenas propiedades como medio para promover reacciones que produzcan ionización. El disolvente debería asimismo ser substancialmente inerte con respecto a los materiales conductores seleccionados empleados como electrodos, es decir, cobre, aluminio, carbono, etc. El líquido electrolítico anhidro debería funcionar como un disolvente satisfactorio de la sal ditionito de metal activo seleccionada, utilizada como agente cargador y, también, del dióxido de azufre gaseoso. Con respecto al ditionito de metal activo preferido, el ditionito de litio, los disolventes orgánicos anhidros

particularmente satisfactorios son el acetonitrilo, el dimetilsulfóxido, la dimetilformamida y en menor importancia, el carbonato de propileno y la isopropilamina, entre otros. A causa de la generalmente baja solubilidad de los ditionitos de metal activo en disolventes orgánicos anhidros, resulta ventajoso y deseable el uso de una sal adicional tal como un electrolito, para promover la conductividad de la disolución. Generalmente, se ha encontrado que ciertas sales inorgánicas del mismo metal activo que el utilizado en el ditionito, son satisfactorias para tal fin. Específicamente, se ha encontrado que las sales de perclorato de los metales activos, no reaccionan con los iones ditionito, basándose en ensayos y análisis en disolución acuosa. De acuerdo con ello, en el caso del ditionito de litio preferido como agente cargador, se ha probado que el perclorato de litio resulta muy satisfactorio como componente ionizado del electrolito. Aun cuando los bromuros de metal activo, tal como el bromuro de litio, son también electrolitos satisfactorios, el uso de tales componentes es cuestionable a causa de la indeseada producción de bromo. Por otra parte, se han utilizado satisfactoriamente pilas que empleaban ditionito de litio en una disolución saturada de bromuro de litio en acetonitrilo.

A la vista de las anteriores consideraciones, se ha determinado que la disolución electrolítica preferida para ser utilizada con ditionito de litio, es una mezcla de acetonitrilo con perclorato de litio (es decir, Li Cl O_4).

Una particular ventaja del sistema y pila según la presente invención, consiste en que pueden realizarse operaciones productoras de corriente a temperaturas ambiente, es decir, sin calentamiento o enfriamiento, y a presión
5 atmosférica.

Es posible tener en una pila a presión atmosférica el electrolito esencialmente saturado con dióxido de azufre gaseoso, el cual puede añadirse al sistema en cualquier punto conveniente, por ejemplo, en el conducto de entrada
10 a la cámara de circulación o, como se ha ilustrado, directamente al tanque 42 a través del conducto 86 dotado de una válvula. La presencia de dióxido de azufre en la solución electrolítica puede asimismo ser beneficiosa por cuanto el gas puede ayudar a la extracción de cualquier cantidad
15 de oxígeno libre o agua reaccionando con ellos, con lo que se evitan reacciones indeseadas con el metal activo o con los iones ditionito.

A continuación se describe la puesta en marcha y el funcionamiento del sistema de batería ilustrado en las
20 Figs. 1 y 2. Inicialmente, cantidades deseadas de ditionito de metal activo cristalino secado (preparado en la manera que se describe) junto con perclorato de metal activo cristalino seco, son depositadas en 62, en el interior de la cámara de circulación 40. El conjunto de válvulas del sistema circulatorio, representado en 43, 47 y 55 (Fig. 1), es
25 entonces abierto para permitir que el sistema total sea sometido a los efectos de purgado de un vacío. Más específi-

camente, se realiza el vacío en la cámara de depósito 40 por medio de una apropiada bomba de vacío 90, que opera a través de los conductos 92 y 94. Durante dicha operación, la válvula 96 dispuesta en el conducto alimentador 98 de disolvente electrolítico, permanece cerrada, mientras que las válvulas 93 y 95 están abiertas. El sistema de batería que comprende la cámara de batería 10 y la cámara de circulación 40, es entonces purgado en varios ciclos que producen un vacío apropiado (es decir, 40 micrones) mediante la bomba de vacío 90, y que introducen alternativamente gas inerte seco (por ejemplo, argón o nitrógeno) a través del conducto 98 mediante la colaboración de la bomba 60. Dichos bomba y ciclos purgadores alternativos (representados por las flechas 100 y 102) sirven para liberar el sistema circulatorio del oxígeno o del vapor de agua que puedan reaccionar con el ditionito de metal activo. El disolvente electrolítico orgánico anhidro es entonces introducido en la salida de vacío (mediante el conducto 98 y la válvula 96) a la cámara de depósito 40, en donde se mezcla con los productos químicos secos en el fondo del depósito. Simultáneamente, el disolvente orgánico puede ser saturado con dióxido de azufre para asegurar la extracción de cualquier posible remanente de oxígeno o de vapor de agua.

25 Teniendo en cuenta que los productos químicos secos 62 incluyen el ditionito de metal activo seleccionado junto con el perclorato del mismo metal activo, el perclora-

to se disuelve por completo en el disolvente para formar una disolución saturada. Sin embargo, el ditionito de metal activo, al ser solo parcialmente soluble, permanecerá substancialmente sin embargo, el ditionito de metal

5 activo, al ser solo parcialmente soluble, permanecerá substancialmente sin disolverse en el fondo de la cámara del depósito, formándose una masa pastosa entre las porciones sin disolver de ditionito y el disolvente. En esta operación de "llenado" la bomba 104 de disolvente es operada simultáneamente con la bomba de circulación 60, con

10 el fin de distribuir la disolución electrolítica a través del sistema circulatorio que incluye la pila 10. Durante tal operación, el ditionito sin disolver que circula como una masa pastosa con el electrolito se extraerá del líquido circulatorio en el separador centrífugo 64 y es devuelto mediante el conducto 62 al fondo de la cámara de depósito. Cuando el sistema está completamente lleno, la válvula 96 puede ser cerrada de forma que el electrolito circule entre la pila 10 y la cámara del depósito 40, en

15 un estado más o menos estable. Sin embargo, el dióxido de azufre gaseoso puede ser dosificado de forma continua al sistema y en cantidad controlada, bajo el control de la válvula 106. Así las cosas, la pila 10 está en un estado de descarga inerte, con la disolución electrolítica circulan-

20 do continuamente a través de los caminos porosos entre los electrodos 80 y 82 determinados por las fibras inertes del miembro espaciador 84 (veáanse flechas 110 en

las Figs. 3 y 4).

La pila es entonces sometida a una corriente de carga capaz de proporcionar el nivel energético requerido para electrodepositar el metal activo sobre el electrodo negativo (es decir, el conductor de metal desnudo 80) mientras que simultáneamente se produce la saturación del electrolito circulante mediante dióxido de azufre liberado de la oxidación del ión ditionito, en el electrodo positivo 82. Como se ilustra particularmente en la vista en detalle ampliada de la Fig. 4, el metal activo se deposita en forma de una capa 120 sobre los conductores 80 de metal desnudo. Debido a la baja resistencia interna al flujo de corriente en el camino entre los electrodos 80 y 82, la electrodeposición del ión de metal activo continúa incluso si hay una proporción muy baja del material ditionito disponible en la disolución del electrolito circulante. A título ilustrativo, el electrolito puede saturarse con ditionito en una proporción menor que un 5% de disolución, es decir, en 1% de solución, con respecto al disolvente orgánico circulante. Sin embargo, debido a la continua circulación de solución ditionito recién disuelta a través del separador 64 y de la pila 10, se dispone de una alimentación continua de ión metal alcalino para electrodepositar sobre el electrodo negativo 80. En esta operación, debe apreciarse que el metal activo electrodepositado sobre el conductor 80 constituye por sí mismo la capa conductora, de modo que el ión metal activo continúa depositándose sobre el conductor y

crece en el espacio libre existente entre las fibras del separador inerte 84. Debido a que la reacción de electrodeposición tiene lugar a la temperatura ambiente constante, y en presencia del medio circulatorio, hay muy
5 pequeñas pérdidas de energía debidas a la resistencia interna de la pila, y consiguientemente un aumento de calor despreciable incluso a cargas relativamente elevadas.

El estado de descarga del sistema y pila descritos, se expondrá mejor con respecto a una construcción parti-
10 cular de una pila basada en el uso de ditionito de litio como agente de carga, de acetonitrilo como disolvente orgánico anhidro, y de perclorato de litio como electrolito disuelto.

Así, una pila 10 designada para ser acoplada dentro de una abertura exterior sellada (cilíndrica) de un casco de submarino, puede tener dimensiones del orden de 20
15 pulgadas (508 cm) de diámetro y de 7,5 a 8 pulgadas (190,5 a 203,2 cm.) de grosor. El electrodo activo (negativo) está constituido por una cinta alargada de cobre, recubierta de una película o de metal perforado de 78 pies
20 (23,77 m.) de largo 5 pulgadas (127 cm.) de ancho y aproximadamente 0,08 pulgadas (2,032 cm.) de grueso. El electrodo acumulador de corriente pasivo (positivo) es asimismo formado por una banda alargada de una mezcla de 80% de carbono con 20% de polifluortetraetileno de 78 pies (23,77 m.)
25 de largo, 5 pulgadas (127 cm.) de ancho y del orden de 0,08 pulgadas (2,032 cm.) de grueso. El miembro espaciador inter-

no entre los electrodos está constituido por una banda alargada de polipropileno en forma de celosía que es análogamente de 78 pies (23,77 m.) de largo aproximadamente, de 5 pulgadas (127 cm.) de ancho y de cerca de 5 0,08 pulgadas (2,032 cm.) de grosor (diámetro individual de cada fibra aproximadamente 0.04 pulgadas o sea 1,016 cm.). El conjunto resultante o laminado de electrodos de cobre y carbono con un separador intermedio de polipropileno (78 pies de largo, 5 pulgadas de ancho y 0,25 pulgadas o 10 sea 6,35 cm. de grueso), está dispuesto en una espiral que se extiende hacia fuera desde el núcleo central 18 hasta la envoltura cilíndrica externa 12. Como se ilustra en las Figs. 5 y 6, el electrodo de cobre activo 80 está conectado al terminal externo 74 por medio de una pinza 75 15 de electrodo externa. El electrodo de carbono 82 está similarmente conectado al terminal inerte 72 por medio de una pinza de electrodo interna (no ilustrada) dispuesta adyacente al núcleo central 18.

Después de la descarga de una pila completamente cargada del tipo descrito (representada por litio electrodepositado sobre el electrodo de cobre de un espesor de 0,04 20 pulgadas, es decir 1,016 cm.), la capacidad de descarga práctica de la pila se acerca mucho a la capacidad teórica, es decir, 4.800 amperios hora por cada 785 gramos de 25 ditionito de litio. La descrita pila tiene así una capacidad de descarga aproximadamente 16 veces mayor que el límite práctico de los acumuladores de plomo convencionales de

dimensiones de espacio y peso correspondientes. Ello se calcula como sigue: el litio se electrodeposita sobre el electrodo negativo en un espesor de 0,0025 pulgadas (0,0635 cm.) por cada 785 gramos de ditionito de litio suministrado, lo que representa 300 amperios hora. Debido a que el espacio capaz para la electrodeposición del litio en la citada pila es de 0,04 pulgadas (1,016 cm.), los vatios hora obtenibles por libra serán:

$$\begin{array}{r}
 0,0400 \\
 \hline
 0,0025
 \end{array}
 \times 300 \text{ amperios hora} = 4.800 \text{ amperios hora}$$

En términos generales, 300 amperios hora de almacenamiento de energía es equivalente a 16 vatios hora por libra de litio electrodepositado. Un total de 4.800 amperios hora es por tanto 16 veces el límite de un acumulador de plomo convencional de peso y dimensiones similares.

En una aplicación particular de la pila descrita, designada para proporcionar un sistema de 240 voltios/300 amperios hora, se operan 78 pilas individuales en serie, para proporcionar la potencia propulsiva esencial. Cada pila incluye una cámara de batería 10 y una cámara de circulación 40 y tiene un volumen total de 1.600 ml (volumen de la pila 100 ml y volumen del depósito 1.500 ml). El electrolito comprende 1.600 ml de acetonitrilo, saturado con SO₂, y circulando con aproximadamente 15 gramos de Li₂S₂O₄ y 75 gramos de Li Cl O₄ inicialmente dispuestos en la cámara de circulación 40. En una secuencia de ensayo, que incluye varios ciclos de 10 segundos de carga y descarga para asegurar

la continuidad y una carga de 10 minutos a 0,5 amperios, las características de la descarga con respecto a una carga de 150 ohmios y con un flujo de corriente de $0,02^{\pm}$ amperios, se representan en la siguiente tabla I:

5

Tabla I

<u>Tiempo de descarga</u>	<u>voltaje de descarga</u>
0 min.	2,947
1 min.	2,939
2 min.	2,929
5 min.	2,904
10 min.	2,848

10

En general, las características operativas fueron excelentes, con una vida de la pila de 1,5 horas después de la recarga, y un amperaje punta de 300 amperios.

Se ha determinado que el sistema y batería objeto de la presente invención proporciona muchas ventajas. Específicamente, a causa de que no hay pérdida de materia activa en la pila, esta última se ha comprobado que puede ser recargada muchas veces. La recarga de la pila es realizada fácilmente a causa de la presencia del gas SO_2 disuelto en la solución electrolítica, que permite una más fácil reversibilidad del ditionito de metal activo. Además, la circulación del electrolito sobre un gran suministro de ditionito sólido, permite una batería de gran capacidad, con limitaciones de tamaño de la pila que son, por el contrario, muy pequeñas. La pila es particularmente ventajosa por cuanto que puede ser operada a temperatura ambiente constante y a presión atmosférica.

25

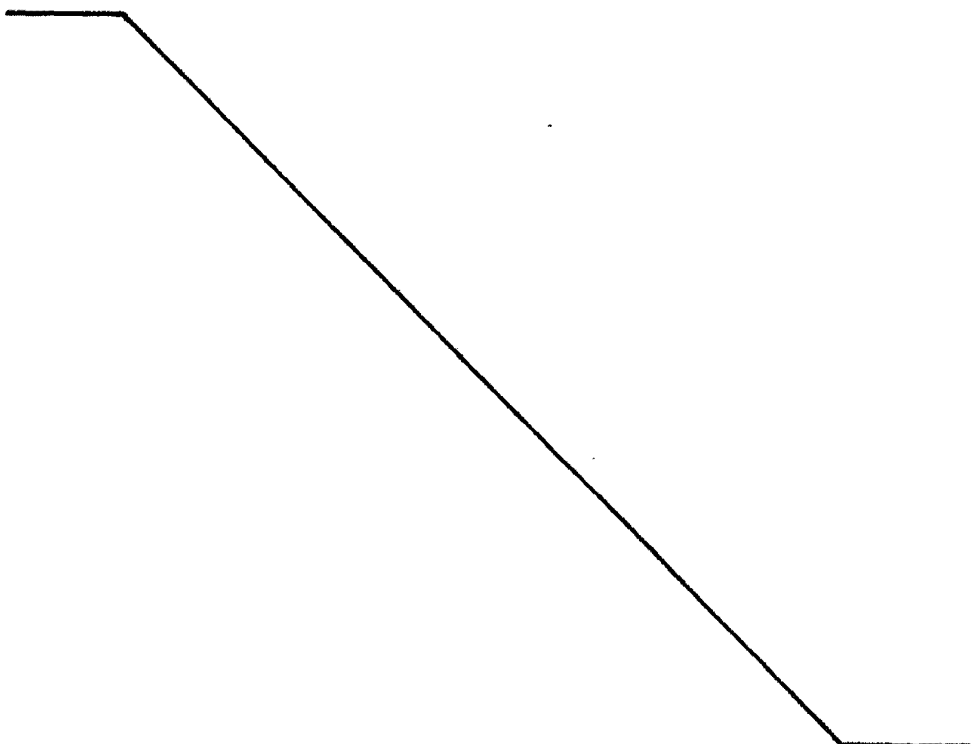
Las pilas perfeccionadas que utilizan el ditonito de metal activo, proporcionan una ventaja adicional al permitir el uso de metales activos de bajo peso atómico, tales como litio, sodio, potasio, magnesio y calcio, eliminando los problemas de la exposición al aire o la necesidad del uso de atmósferas controladas o de aceites minerales en adición con el material activo. Además, la secuencia de carga es enteramente nueva, por cuanto el metal activo es electrodepositado directamente sobre un electrodo durante la carga de la batería, de modo que queda disponible para la descarga. La pila tiene así aplicación tanto para pila primaria como para pila secundaria. Por tanto, después de la electrodeposición del litio sobre el electrodo, el electrolito de ditonito de litio puede ser evacuado de la pila y reemplazado por un electrolito de diferentes características de descarga, por ejemplo, cloruro de sulfurilo o cloruro de tionilo.

Una principal ventaja de los perfeccionamientos objeto de la presente invención, consiste en la provisión de una energía y una densidad de corriente máximas, así como unas relaciones potencia/peso (generalmente 10 a 20 veces mayores que las previamente conseguibles con pilas convencionales), lo que hace posible por primera vez un potencial para la operación en batería y la propulsión de vehículos primarios e ingenios marinos tales como automóviles, camiones, embarcaciones y submarinos. Otras ventajas inherentes al uso de las pilas y del sistema objeto de los

perfeccionamientos descritos, podrán ser apreciadas por los entendidos en la materia.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que la presente invención corresponde a la descrita en la solicitud de Patente N° 722.548, depositada en los Estados Unidos de América en 13 de Septiembre de 1976, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones;



REIVINDICACIONES

1^a.- Perfeccionamientos en sistemas electroquímicos para producir corriente eléctrica, con un consumo insignificante de un agente cargador activo, con una mínima resistencia interna al flujo de corriente y con una capacidad de almacenamiento de energía sustancialmente aumentada, caracterizados porque el sistema electroquímico se dota de una cámara de batería, una cámara circulatoria auxiliar, unos medios conductores de fluido que conectan una salida en dicha cámara de batería con una entrada de dicha cámara circulatoria, unos medios de bombeo en dichos medios conductores de fluido, unos medios adicionales conductores de fluido que conectan una salida de dicha cámara circulatoria con una entrada en dicha cámara de batería, unos órganos en dichos medios adicionales conductores de fluido para separar y extraer los materiales sólidos arrastrados del electrolito líquido que circula a través de los mismos y para devolverlo a la citada cámara circulatoria, una pila de batería eléctrica en dicha cámara de batería, incluyendo dicha pila un electrodo activo alargado dispuesto en configuración adyacente a un electrodo pasivo alargado de acumulación de corriente, de forma que entre ambos electrodos está dispuesto un paso para el flujo de la solución electrolítica, una cantidad de agente cargador en forma soluble pero sólida en dicha cámara circulatoria, y una solución electrolítica que llena sustancialmente el espacio circulatorio en el in-

terior de dicha batería y cámaras circulatorias y en los medios conductores de fluido, funcionando dichos medios de bombeo para hacer circular dicha solución electrolítica sobre dicha cantidad de agente cargador sólido, para
5 disolver nuevas porciones del mismo con el fin de realizar un suministro sustancialmente continuo a través de dichos medios de separación de sólidos a dicha cámara de batería y pila.

2ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª,
10 caracterizados porque la producción de corriente eléctrica se consigue haciendo circular de forma continua una solución electrolítica a través de un paso alargado entre materiales conductores adyacentes muy cercanos que forman superficies de electrodo de una pila de batería en dicho sistema, circulando simultánea y continuamente dicho electrolito desde la pila a una cámara circulatoria que contiene
15 un agente cargador sólido, por lo menos parcialmente soluble en dicho electrolito, descargando continuamente el electrolito que contiene agente cargador disuelto de dicha cámara circulatoria y sometiéndolo a una acción de centrifugado para separar cualquier porción sólida de agente cargador de dicho electrolito circulante, y devolviendo el electrolito circulante provisto de sólidos libres y de agente
20 cargador recientemente disuelto en el mismo, al paso alargado de dicha pila.
25

3ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, caracterizados porque la pila se dota de unos electrodos

y de un electrolito compuesto de un disolvente líquido orgánico anhidro y de un agente cargador escogido entre el grupo de los dititionitos de metal activo y mezclas de los mismos.

5 4^a.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3^a, caracterizados porque dicho agente cargador es dititionito de litio.

 5^a.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3^a, caracterizados porque dicho electrolito se dota adicional-
10 mente de una fuente adicional de iones en forma de sal del mismo metal activo del dititionito de metal activo seleccionado como agente cargador.

 6^a.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1^a, caracterizados porque la pila se dota de un electrodo ne-
15 gativo de material conductor, de un electrodo positivo de acumulación de corriente, también de material conductor, y de un electrolito en contacto con dichos electrodos, estando constituido dicho electrolito de un disolvente inerte
20 seleccionado en el grupo de los dititionitos de metal activo y de las mezclas de los mismos, estando prevista una fuente adicional de iones en forma de una sal del propio metal activo del dititionito de metal activo seleccionado como agente cargador.

25 7^a.- Perfeccionamientos según la reivindicación 6^a, caracterizados porque dicho electrodo negativo está constituido de cobre metálico y porque dicho electrodo positivo

de acumulación de corriente está constituido por carbono finamente dividido.

8^a.- Perfeccionamientos según la reivindicación 6^a, caracterizados porque dicho electrolito consiste en una solución de un disolvente orgánico anhidro que contiene ditio-
5 nito de litio como agente cargador y perclorato de litio como fuente de iones.

9^a.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1^a, caracterizados porque para cargar la pila se aplica una co-
10 rriente de carga a la misma a un nivel energético suficiente para electrodepositar metal activo en dicho electrodo negativo, con lo que dicho metal activo electrodepositado queda dispuesto para ser utilizado durante la descarga de la pila productora de corriente electroquímica.

15 10^a.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1^a, comprendiendo la mencionada pila un electrodo negativo de material conductor, un electrodo positivo de material conductor impregnado o mantenido en contacto físico íntimo con una sal de ditionito activa y una solución electrolítica
20 que contiene una fuente adicional de iones en contacto con dichos electrodos, caracterizados porque se aplica una corriente a dicha pila para que el metal activo se electrodeposite sobre el electrodo negativo y se produzca SO₂ en el electrodo positivo, en forma adecuada para la subsiguiente des-
25 carga de la pila.

11^a.- PERFECCIONAMIENTOS EN SISTEMAS ELECTROQUIMICOS PARA PRODUCIR CORRIENTE ELECTRICA,

32
tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de treinta y dos hojas mecanografiadas por una sola cara y de dos láminas de dibujos.

BARCELONA, 13 de Septiembre de 1977.

5

AMERICAN ENERGIZER CORPORATION y
HORACE HORTON KOESSLER
P.P.

J. M. GOMEZ-ACEBO Y POMBO
p. p. fdo. J. M. Valerín-Fernández

Valerín

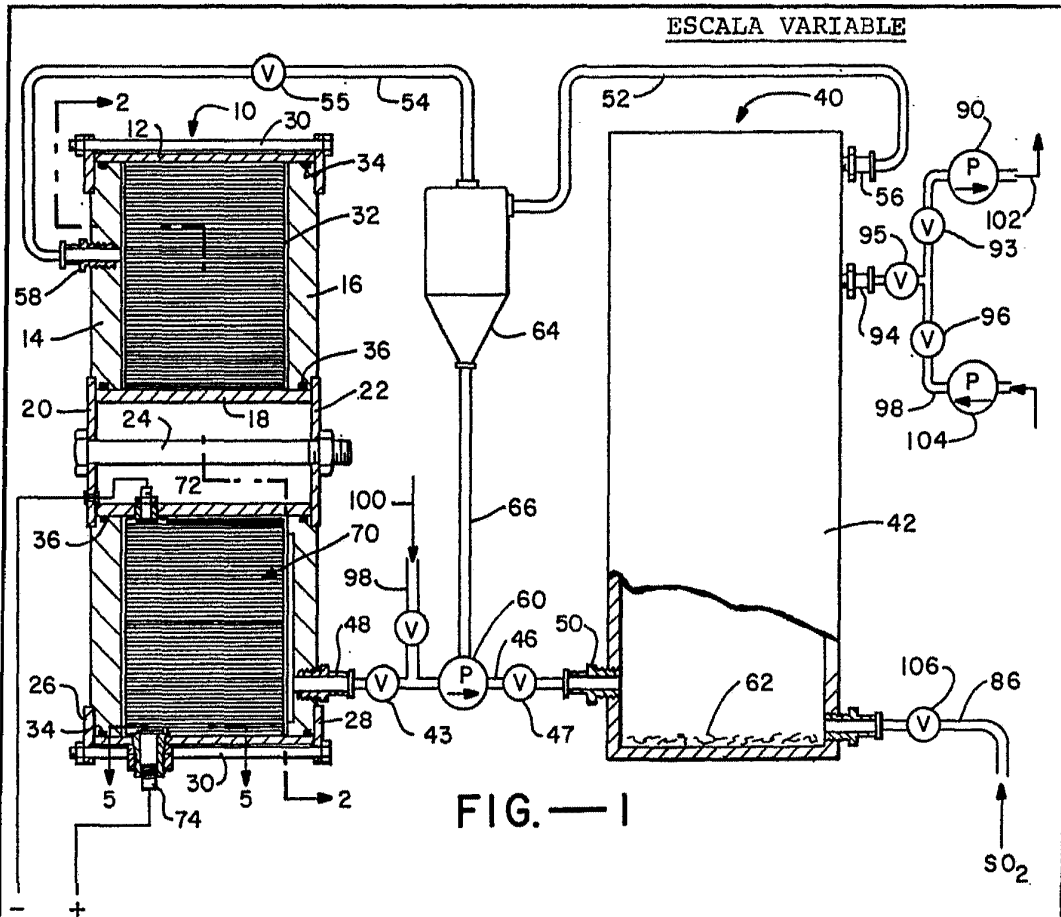


FIG. — 1

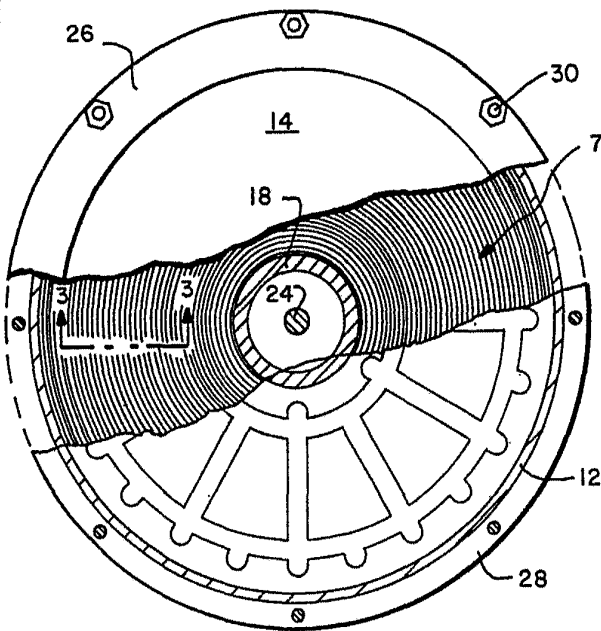


FIG. — 2

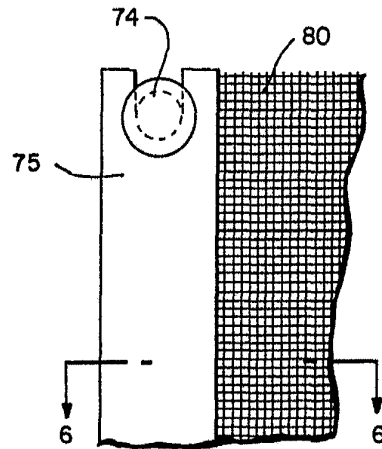


FIG. — 5



FIG. — 6

BARCELONA, 13 de Septiembre de 1977
AMERICAN ENERGIZER CORPORATION Y
HORACE HORTON KOESSLER

R.P. J. M. GOMEZ-ACEBO Y POMBO

p. p. Fdo. J. M. Valentin-Fernández

Valentin

ESCALA VARIABLE

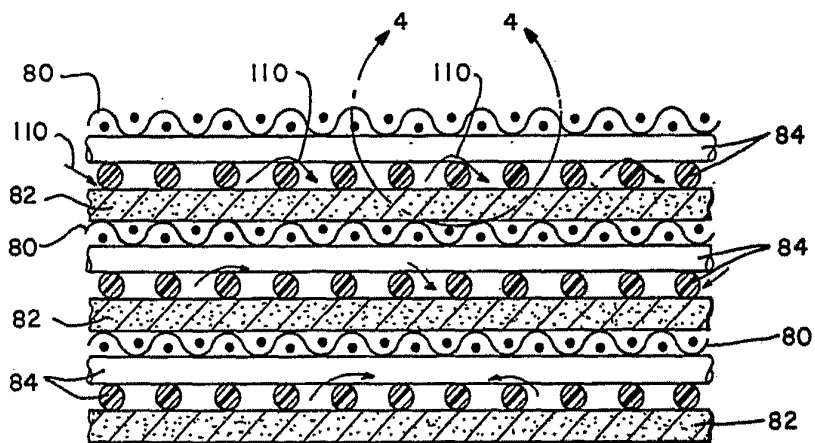


FIG-3

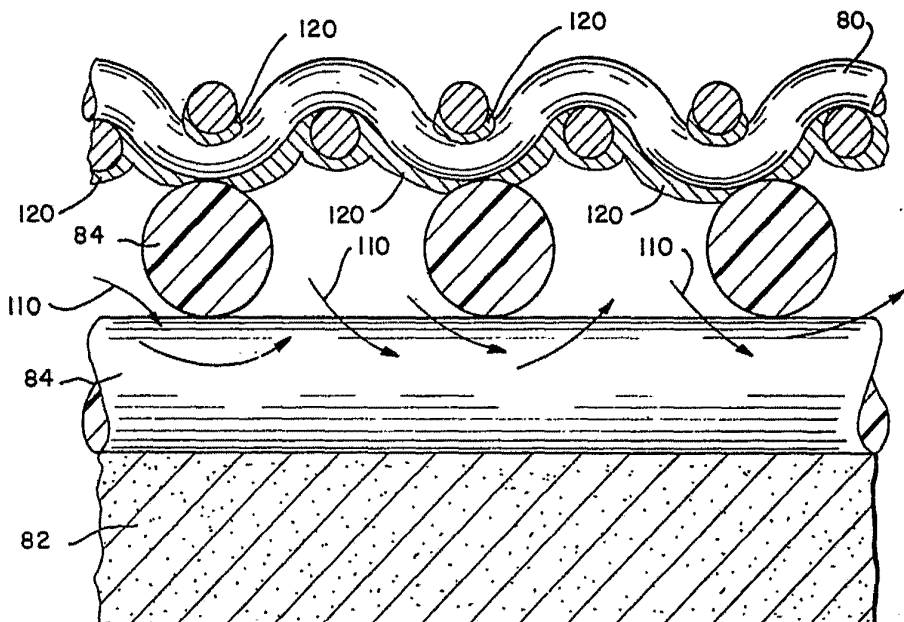


FIG.-4

BARCELONA, 13 de Septiembre de 1978
AMERICAN ENERGIZER CORPORATION y
HORACE HORTON KOESSLER
P.P. J. M. GOMEZ-ACEBO Y POMBO

Dr. P. Ferrer J. M. Valentin-Fernández

Valentin