

20 JUL. 1978

10 ES	11 NUMERO	10 A1
21		
22	FECHA DE PRESENTACION	
	465662	



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

**PATENTE DE INVENCIÓN**

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
781,744	28-3-77	EE.UU

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

54 TITULO DE LA INVENCIÓN
"SISTEMA DE BATERIA ELECTRICA CON ELECTROLITO DE METAL HALOGENO METALICO".

71 SOLICITANTE (S)
ENERGY DEVELOPMENT ASSOCIATES.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1100 West Whitcomb Avenue. Madison Heights, MICHIGAN (EE.UU)

72 INVENTOR (ES)
Don Nicholas Fatica Don Chen Chi

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
Don Eleuterio GONZALEZ VACAS.

ANTECEDENTES DEL INVENTO

Hasta ahora se han empleado o propuesto gran diversidad de dispositivos para almacenar energía eléctrica, ya sea como fuente de energía eléctrica principal o de apoyo (backup). Las baterías de almacenamiento eléctrico de un tipo capaz de suministrar un mínimo de 50 horas vatio de energía eléctrica por libra de peso -- han sido clasificadas convencionalmente como baterías de elevada densidad de almacenamiento de energía, debido a su compactación y gran capacidad energética, y son sumamente satisfactorias en gran variedad de sistemas estacionarios y móviles de centrales termoeléctricas.

Numerosas patentes describen el empleo de soluciones acuosas de haluro metálico como electrolito, con halógeno como material electroactivo. Una buena descripción del uso de dicho sistema en baterías-  
acumuladores lo hallamos en la patente de Symons, nº 3,713,888, que incorporamos aquí a título de referencia. Symons almacena el halógeno que se desprende en el electrodo positivo durante la carga, convirtiéndolo en hidrato de halógeno. El halógeno también puede almacenarse en otras formas como ser, por ejemplo, como líquido.

La eficacia energética de la batería es igual al producto de la eficacia voltaica y la eficacia coulombiana, es decir de sus rendimientos. En la batería de metal halógeno, el peor coeficiente de rendimiento por lo general es el rendimiento coulombiano en carga. Durante la carga, el ion metálico en las placas de --

5.- electrolito va hacia el electrodo negativo mientras el metal y el halógeno se forman partiendo del haluro en el electrodo positivo. Se ha descubierto que el reducido rendimiento de la carga coulombiana se debe a la recombinación parcial del metal y del halógeno formado durante la carga.

10.- Además, se ha descubierto que el índice de recombinación química, o de corrosión, es proporcional a la concentración del halógeno disuelto en el electrolito. Por consiguiente, es evidente que sería deseable disminuir la cantidad de halógeno disuelto en el electrolito y de ese modo se mejoraría el rendimiento de carga coulombiana.

15.- Un medio claro para disminuir la concentración del cloro disuelto en el electrolito es establecer un vacío parcial en el electrolito. Este procedimiento, sin embargo, exige el uso de bomba de gas relativamente costosa, y gran parte de la mejora del rendimiento energético de la batería se vé anulado por la energía adicional necesaria para la bomba de gas. Otra posibilidad aparente sería aumentar la temperatura, ya que se sabe que la solubilidad de los gases disueltos pueden reducirse de este modo. Sin embargo, en el sistema de batería halido metálico, se ha observado que el aumento de la temperatura no proporciona ninguna mejora significativa. Se cree que esto es el resultado de la solubilidad reducida neutralizada por el aumento de difusión del cloro disuelto y/o la cinética de recombinación.

30.- De acuerdo con lo que antecede, constituye

5.- el objeto de este invento proporcionar medios para -  
reducir la concentración del halógeno disuelto en el  
electrolito de la batería de halido metálico, propor-  
cionando así un significativo aumento del rendimiento  
coulombiano sin necesidad de emplear equipo auxiliar  
costoso y que supone derroche de energía. Este y otros  
objetivos del invento resultarán manifiestos para aque-  
llos concedores de la materia, según la siguiente des-  
cripción detallada.

10.- RESUMEN DEL INVENTO

Este invento se refiere a una batería metáli-  
ca haloidea de rendimiento perfeccionado, en la que la  
concentración de halógeno disuelto en el electrolito  
de haluro de metal se reduce, añadiendo una sal apro-  
piada, a fin de aumentar la concentración del haluro.

15.- DESCRIPCION DETALLADA DEL INVENTO

20.- El electrolito del actual sistema de batería  
es una solución de haluro metálico. La elección del me-  
tal depende esencialmente de su capacidad para deposi-  
tarse en la superficie del electrodo durante la carga.  
El zinc es el metal que más se prefiere, debido a su  
facilidad para decantarse en una solución acuosa y el  
depósito de zinc es uniforme, por lo que pueden decan-  
tarse grandes superficies. La materialización prefe-  
25.- rente es una solución acuosa de cloruro de zinc. Otros  
haluros metálicos preferentes son los del grupo IIb,  
o haluros de hierro, cobalto, níquel u otros metales  
del grupo VIII de la tabla enumerada en el manual de  
Química y Física, edición 43 (1961-1962). Los haluros  
30.- preferidos son los cloruros y los bromuros. Otros ha-

luros metálicos que pueden emplearse son los de las series lantanuro y actínidos, así como los de Sc., - Ti, V., Cr., Mn, Cu, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Nf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pd, ó Bi.

5.- Las soluciones electrolíticas empleadas pueden tener una variedad de otros componentes para disminuir la corrosión, reducir la formación de dendritos, aumentar la conductividad electrolítica, etc. En las baterías de acumuladores, el electrolito preferido es acuoso, aunque pueden utilizarse otros sistemas electrolíticos. Generalmente dichos sistemas son polares. Para las baterías de pilas, otros sistemas electrolíticos que pueden usarse, además de los acuosos, son los alcoholes alifáticos reducidos, y las quetonas (acetonas), como ser el metanol, el etanol, la acetona, Etc., así como el formiato monometanoico el sulfóxido dimetílico y el carbonato de propileno.

10.- La concentración del haluro metálico acuoso preferido como electrolito en este invento oscila entre un 5% de saturación y preferentemente entre 10 y 35% por peso.

15.- A fin de disminuir la cantidad de halógeno disuelto en el electrolito durante la carga, se añade -- una adecuada cantidad de sal metálica al electrolito para aumentar la concentración del ion haluro. De ese modo se apreciará que el anión de la sal añadida será el mismo que el haluro del electrolito de haluro metálico. El catión de la sal añadida se escoge a fin de que la sal sea soluble en el electrolito y el catión

20.-

25.-

30.-

no se depositará o interferirá en modo alguno con la decantación del metal del haluro metálico. Por lo general, cualquier catión cuyo potencial de oxidación en una solución molal de iones en contacto con metal a 25° es mayor de 1,50 es apropiado para ser utilizado como catión de la sal añadida. Dichos cationes incluyen metales alcalinos, metales alcali notérreos y aluminio. La sal preferida es NaCl.

La sal que se añade se emplea en una cantidad que puede ir desde aproximadamente 0.1% de peso hasta la saturación del electrolito. Por lo general basta utilizar alrededor de 0.5-5 moles de sal por mol de haluro metálico en el electrolito y preferentemente alrededor de 1-2 moles de sal agregada por mol de haluro metálico. El efecto de esta adición de sal al electrolito se observa en la tabla siguiente, en la que el número de gramos por litro de cloro disuelto en una solución clorurada acuosa de zinc, saturada de cloro es la siguiente:

20.-	Moles de ZnCl <sub>2</sub>	Sal añadida y cantidad	g/l de Cl <sub>2</sub>
	1	-	3.1
	2	-	2.75
	3	-	2.5
25.-	4	-	2.3
	5.3	-	2.15
	2	3M KCl	2.4
	2	3M NaCl	1.9
	2	4M NaCl	1.7
30.-	2	1M AlCl <sub>3</sub>	2.6

2	1.5M MgCl <sub>2</sub>	2.5
2	1.5M CaCl <sub>2</sub>	2.3
2	2M CaCl <sub>2</sub>	2.2
3	2M KCl	2.6

5.- De acuerdo con los datos precedentes, podrá verse que con la adición de sal, en particular cloruro de sodio, al electrolito de cloruro de zinc, la concentración de cloruro disuelto puede reducirse hasta el punto en que la eficacia de carga coulombiana es la misma que si se empleara una bomba de gas.

10.- Además, para mejorar el rendimiento coulombiano se ha visto que la adición de sal, sola o con diversas combinaciones, produce otros resultados beneficiosos para el sistema de batería. Por ejemplo, la conductividad de un electrolito acuoso 10-35% de cloruro de zinc es de aproximadamente 0.06-0.12 mhos/cm y la adición de sal permite una mayor conductividad de alrededor de 0.1-0.2 mhos/cm. Así mismo, la morfología del depósito de zinc mejora, en particular con elevadas temperaturas de operación (35-60°C). Este último perfeccionamiento permite la utilización de densidad de corriente de carga más elevadas y/o tiempos de carga más prolongados, y, a cambio, da como resultado -- una mejora del rendimiento energético del sistema de batería, así como capacidades más elevadas. Por otra parte se ha hallado que operando con elevadas temperaturas, la activación (polarización) sobrepotencial -- disminuye, de modo que además de una mayor eficacia de carga coulombiana, se logran mayores coeficientes voltaicos, durante la carga y la descarga de la bate-

15.-

20.-

25.-

30.-

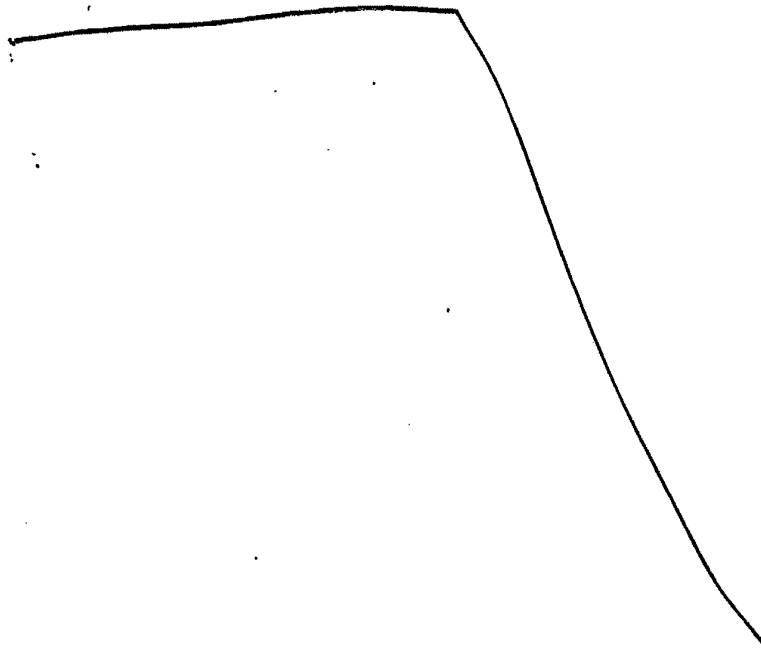
ría.

5.- Pueden llevarse a cabo diversos cambios y modificaciones en los sistemas electrolíticos y de batería del presente invento, sin apartarse del enfoque del mismo. Las diversas materializaciones expuestas han sido presentadas a título de ejemplo para -- ilustración del invento, pero no intentan limitarlo.

10.- La presente solicitud, que corresponde a la depositada en los EE.UU, bajo el número 781.744, de fecha 28 de marzo de 1977, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

15.- Se declara como de propiedad y novedad para todo el territorio español, el contenido de las siguientes:



REIVINDICACIONES

5.- 1ª.- Sistema de batería eléctrica con --  
electrolito de metal halógeno metálico, caracteri-  
zado por comprender dicho electrolito de haluro de  
metal conteniendo una sal soluble de metal cuyo --  
anión es dicho haluro y cuyo catión no se decanta  
de manera sustancial durante la carga del mencio-  
nado sistema.

10.- 2ª.- Sistema de batería eléctrica con --  
electrolito de metal halógeno metálico, según rei-  
vindicación 1ª, que se caracteriza además porque el  
catión de dicha sal tiene un potencial de oxidación  
de un mínimo de 1.50.

15.- 3ª.- Sistema de batería eléctrica con --  
electrolito de metal halógeno metálico, según rei-  
vindicación 2ª, caracterizado además porque el ca-  
tión es un metal alcalino, un metal alcalinotérreo  
o aluminio.

20.- 4ª.- Sistema de batería eléctrica con --  
electrolito de metal halógeno metálico, según rei-  
vindicación 3ª, caracterizado además porque dicho -  
catión es sodio.

25.- 5ª.- Sistema de batería eléctrica con --  
electrolito de metal halógeno metálico, según rei-  
vindicación 4ª, caracterizado además porque el elec-  
trolito de haluro metálico es una solución acuosa  
de cloruro de zinc, y en el que la sal es cloruro -  
de sodio.

30.- 6ª.- Sistema de batería eléctrica con --  
electrolito de metal halógeno metálico, según rei-

vindicación 5ª, caracterizado porque la concentración de dicha sal es de alrededor de 1-2 moles por mol de cloruro de zinc.

5.- 7ª.- Sistema de batería eléctrica con --  
electrolito de metal halógeno metálico, según reivindicación 1ª, caracterizado además porque dicha sal está presente en una proporción de aproximadamente 0.5 - 5 moles por mol de haluro metálico, en dicho electrolito.

10.- 8ª.- Sistema de batería eléctrica con --  
electrolito de metal halógeno metálico, según reivindicación 7ª, caracterizado además porque esa concentración de sal es aproximadamente de 1-2 moles por mol de haluro metálico.

15.- 9ª.- "SISTEMA DE BATERIA ELECTRICA CON ELECTROLITO DE METAL HALOGENO METALICO".

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de DIEZ hojas, - escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 2 de Enero de 1.978

E. GONZALEZ VACAS  
P. P.

