

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

NUMERO	475.914
FECHA DE PRESENTACION	12-12-78

AI

PATENTE DE INVENCION

FE. 16-11-79

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
77-38168	15-12-77	Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01K, C25C, H01M	

54 TITULO DE LA INVENCION

"DISPOSITIVO ELECTROQUIMICO QUE INLCUYE UN SEPARADOR SOLIDO, DISPUESTO ENTRE UN COMPARTIMIENTO NEGATIVO Y UN COMPARTIMIENTO POSITIVO, Y UN ELECTROLITO SOLIDO DISPUESTO EN EL COMPARTIMIENTO NEGATIVO"

71 SOLICITANTE (ES)

MICHELIN & CIE (Compagnie Générale des Etablissements MICHELIN)
(Cas 471)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

4, rue du Terrail, Clermont-Ferrand, Francia

72 INVENTOR (ES)

François Cadart y Alain Coulombeau

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 70.286)

1 La invención concierne a dispositivos electro-
químicos que comprenden por lo menos una celda. Esta cel-
da comprende por lo menos un compartimiento negativo, que
5 contiene, por lo menos, un metal en estado líquido y, por
lo menos, un compartimiento positivo. Estos compartimien-
tos están separados por una pared sólida, denominada sepa-
rador, a través de la cual emigran iones del metal, de un
compartimiento al otro, durante el funcionamiento del dis-
positivo. La expresión "estado líquido" quiere decir que
10 durante el funcionamiento del dispositivo, el metal se en-
cuentra, bien sea en estado fundido o disuelto en uno o -
varios disolventes líquidos, bien sea en estado de alea-
ción líquida. La expresión "dispositivo electroquímico" -
debe tomarse en un sentido muy amplio y abarca todos los
15 dispositivos en los cuales se emplean reacciones electro-
químicas.

Un dispositivo de este tipo es, por ejemplo, -
un dispositivo electrolítico, que sirve para preparar un
metal por migración de sus iones a través del separador -
20 sólido, con ayuda de una fuente de corriente exterior.

Otro dispositivo de este tipo es, por ejemplo,
un generador de corriente eléctrica, cuya materia activa
del electrodo negativo, contenida en un compartimiento ne-
gativo, es por lo menos un metal líquido, especialmente -
25 un metal de los grupos 1a, 2a, 2b, 3a de la clasificación
periódica de los elementos ("Handbook of Chemistry and -
Physics" editado por Robert C. WEAST, Ph. D" y publicado
en su 49ª edición por "The Chemical Rubber Co.", en Cleve-
land en 1968 a 1969), en particular un metal alcalino. Es
30 tos generadores comportan un electrodo positivo, contenido

1 en un compartimiento positivo, cuya materia activa es por
lo menos un cuerpo aceptador de electrones, por ejemplo
un calcógeno, una sal metálica o un óxido metálico. Duran-
te la descarga de estos generadores, el metal se oxida
5 electroquímicamente, perdiendo electrones, para dar iones
que emigran a través del separador, hacia el electrodo po-
sitivo.

La carga de estos generadores se efectúa, por
ejemplo, con ayuda de una fuente de corriente exterior,
10 que provoca una migración en sentido inverso de los iones
del metal a través del separador, es decir del electrodo
positivo hacia el electrodo negativo, captando estos iones
entonces electrones en el compartimiento negativo, para
volver a dar el metal.

15 Un generador conforme a esta definición es,
por ejemplo, un generador del tipo de sodio-azufre, en el
cual la materia activa negativa es el sodio, especialmen-
te sodio fundido, y la materia activa positiva el azufre
y/o uno o varios polisulfuros de sodio, estando esta mate-
20 ria activa especialmente en estado fundido. Estos genera-
dores del tipo de sodio-azufre utilizan por ejemplo sepa-
radores realizados en alúmina sódica β (beta), que puede
estar representada por la fórmula $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, o en alú-
mina sódica β'' (beta segunda), que puede estar representa-
25 da por la fórmula $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, o en una mezcla de estas
alúminas sódicas, comportando estas alúminas sódicas, even-
tualmente, uno o varios aditivos.

Es sabido que en estos dispositivos y especial-
mente en los generadores del tipo sodio-azufre, las densi-
30 dades de corriente instantáneas deben estar limitadas, en

1 todos los puntos del separador, a valores máximos previa-
mente determinados, relacionados con las velocidades de -
difusión respectivas de las materias activas y/o de los -
5 productos de reacción del electrodo positivo, y se han -
propuesto varios procedimientos que tienden a favorecer -
estas difusiones en el compartimiento positivo. Estos pro-
cedimientos no permiten, sin embargo, resolver los proble-
mas provocados por las sobreintensidades locales a través
10 del separador, cuando éstas sobreintensidades resultan de
fenómenos propios del compartimiento negativo, interviniendo
estos fenómenos más en particular en la intercara me-
tal-separador.

Se han propuesto varias soluciones para inten-
tar eliminar estas sobreintensidades locales propias del
15 compartimiento negativo, manteniendo constante la superfi-
cie de trabajo del separador sólido, por el lado del com-
partimiento negativo.

Así es como se ha pensado, en un primer tipo -
de solución, en proveer a los generadores de depósitos -
20 dispuestos por encima del compartimiento negativo y que -
contienen toda la cantidad de metal necesaria para una -
descarga, recibiendo estos depósitos el metal en el momen-
to de la carga. El metal contenido en el compartimiento -
negativo constituye entonces un peso muerto perjudicial -
25 para la energía másica de los generadores. Además, la -
puesta en práctica de esta solución necesita frecuentemen-
te soldaduras que ponen al metal en contacto con materia-
les distintos del separador. De ello se sigue un ataque -
de estos materiales, con una solubilización de iones ex-
30 traños en el metal líquido, que perturban el funcionamien-

1 to de los generadores. Se producen igualmente pérdidas de
estanqueidad a nivel de las soldaduras, o incluso roturas,
lo que plantea graves problemas de seguridad.

5 Se ha pensado, en un segundo tipo de solución,
en realizar la base del compartimiento negativo por medio
del separador, el cual se presenta entonces en una forma
plana y horizontal. Esta solución permite una mejora de
la energía másica liberada por los generadores, pero no
permite resolver los problemas de soldadura anteriormente
10 mencionados.

Además, acentúa, en el caso de los generadores
de sodio-azufre, los problemas de humectación del separa-
dor con los polisulfuros, por el lado del compartimiento
positivo, como consecuencia de las variaciones de volumen
15 de los compuestos de azufre en el curso de cada ciclo de
carga-descarga.

Un tercer tipo de solución consiste en reali-
zar un sifón en el compartimiento negativo. Esta solución
complica notablemente la tecnología de los dispositivos.
20 En un cuarto tipo de solución, se ha intentado favorecer
los fenómenos de humectación y de capilaridad en el com-
partimiento negativo, con ayuda de agentes humectantes (por
ejemplo, sales metálicas) o de fieltros impregnados de
metal y mantenidos en contacto con el separador por medios
25 mecánicos, especialmente por medio de rejillas o resor-
tes. Esta solución plantea de un modo más agudo aún que
las precedentes, el problema de la homogeneidad de la re-
sistencia eléctrica de la intercara metal-separador en la
zona de trabajo, es decir en la zona en que se produce la
30 migración de los iones, como consecuencia de defectos pun-

1 -tuales de humectación.

La finalidad de la invención es evitar estos -
inconvenientes.

5 En consecuencia, el dispositivo electroquímico
conforme a la invención, que comprende por lo menos una -
celda, comportando esta celda, por una parte, por lo me-
nos un compartimiento negativo que contiene un medio deno-
minado negativo, constituido por lo menos en parte, por -
al menos un metal en estado líquido en las condiciones de
10 funcionamiento del dispositivo y, por otra parte, al me-
nos un compartimiento positivo que contiene un medio deno-
minado positivo, estando estos compartimientos negativo y
positivo separados por una pared sólida, denominada sepa-
rador, susceptible de ser atravesada por iones del metal
15 y conductora de estos iones, durante el funcionamiento -
del dispositivo electroquímico, se caracteriza porque el
compartimiento negativo comporta por lo menos un electro-
lito sólido conductor de estos iones del metal, de tal ma-
nera que:

20 a) el electrolito sólido separa el compartimiento negati-
vo en dos regiones:

- una región, denominada región negativa, que
comporta el medio negativo y por lo menos un colector ne-
gativo;

25 - una región, denominada región intermediaria,
comprendida entre el separador y el electrolito, de mane-
ra que durante el funcionamiento del dispositivo, la -
transferencia de metal de una a otra de estas regiones -
queda asegurada por migración iónica a través del electro-
30 lito;

1 b) la región intermediaria contiene un medio, denominado
medio intermediario, estando constituido este medio, por
lo menos en parte, por el metal en estado líquido y/o por
al menos una sal del metal en estado disuelto o fundido;
5 resultando así el dispositivo, de la puesta en serie de -
dos sistemas electroquímicos constituidos uno de ellos -
por la cadena : medio negativo/electrolito sólido/medio -
intermediario, y la otra por la cadena : medio intermediaria
rio/separador sólido/medio positivo, teniendo en común es
10 tas cadenas al medio intermediario.

La invención concierne igualmente a los proce-
dimientos empleados en los dispositivos conformes con la
invención.

La invención será fácilmente comprendida con -
15 ayuda de los ejemplos y figuras no limitativos, siguien-
tes. Entre estas figuras, que son todas ellas cortes es-
quemáticos :

- la figura 1 representa un dispositivo electroquímico -
conforme a la invención;
- 20 - las figuras 2 y 3 representan cada una de ellas otro -
dispositivo electroquímico conforme a la invención, sien-
do estos dispositivos generadores del tipo sodio-azufre;
- la figura 4 representa otro dispositivo electroquímico
conforme a la invención, comprendiendo este dispositivo -
25 tubos cerrados;
- la figura 5 representa otro dispositivo electroquímico
conforme a la invención, estando constituído este disposi-
tivo por una célula que comprende tres compartimientos ne
gativos y un compartimiento positivo;
- 30 - la figura 6 representa otro dispositivo electroquímico

1 - conforme a la invención, estando realizado este dispositi
vo por mecanizado en un bloque de material que conduce -
los iones del metal;

5 - la figura 7 representa otro dispositivo electroquímico
conforme a la invención, estando constituido este disposi
tivo por una celda que comprende un compartimiento negati
vo y tres compartimientos positivos.

10 En la figura 1 se ve un dispositivo electroquí
mico 1 conforme a la invención. Este dispositivo, consti
tuido por una sola celda, comporta el compartimiento nega
tivo 2 y el compartimiento positivo 3, estando estos dos
compartimientos separados por el separador sólido 4. El -
compartimiento negativo 2 contiene el medio negativo 5, -
que comporta por lo menos un metal en estado líquido. El
15 compartimiento positivo 3 contiene el medio positivo 6. -
El compartimiento negativo 2 comporta el electrolito sólido 7,
que separa el compartimiento negativo 2 en dos regio
nes: por una parte, la región negativa 8, donde se encuen
tra el medio negativo 5 y el colector negativo 9, estando
20 este colector 9 en conexión eléctrica con el borne N si
tuado en el exterior del compartimiento negativo 2 y, por
otra parte, la región intermedia 10 comprendida entre
el separador 4 y el electrolito 7. Esta región intermedia
ria 10 contiene el medio intermedio 11. El separador 4,
25 el electrolito 7 y el medio intermedio 11 son conduc
tores de los iones del metal. El compartimiento positivo
3 comporta el colector positivo 12, en conexión eléctrica
con el borne P situado en el exterior del compartimiento
positivo 3.

30 La cara 13 del separador 4 y la cara 14 del -

1 electrolito 7, están orientadas hacia la región interme-
diaria 10, representando S_{13} y S_{14} las superficies en con-
tacto con el medio intermediario 11 de las caras respecti-
vas 13 y 14. La cara 15 del separador está orientada hacia
5 el compartimiento positivo 3, representando S_{15} la super-
ficie en contacto con el medio positivo 6 de esta cara 15.
La cara 16 del electrolito 7 está orientada hacia la re-
gión negativa 8, representando S_{16} la superficie en contac-
to con el medio negativo 5 de esta cara 16.

10 Si el dispositivo 1 es un dispositivo electro-
lítico, se aplica una tensión entre los bornes P y N, con
ayuda de una fuente de corriente externa (no representada).
El medio positivo comporta entonces por lo menos un compues-
to del metal. Iones del metal emigran, por este orden, a
15 través del separador 4, del medio intermediario 11, del
electrolito 7, y penetran en la región negativa 8, donde
captan electrones liberados por el colector negativo 9, pa-
ra dar el metal.

20 Si el dispositivo 1 es un generador electroquí-
mico de corriente eléctrica, la operación es inversa en el
curso de su descarga. Los iones migran al compartimiento
positivo 3, atravesando, por este orden, el electrolito 7,
el medio intermediario 11 y el separador 4. Durante el
funcionamiento del dispositivo 1, el metal no puede despla-
25 zarse entre las regiones 8 y 10, más que por migración de
sus iones a través del electrolito 7.

30 El medio intermediario 11 está constituido,
por lo menos en parte, por el metal en estado líquido y/o
por al menos una sal del metal en estado disuelto o fundi-
do.

1

El dispositivo 1 resulta, por lo tanto, de la puesta en serie de dos sistemas electroquímicos, constituidos:

5

- uno de ellos por la cadena : medio negativo/electrolito sólido/medio intermediario;
- y el otro por la cadena : medio intermediario/separador sólido/medio positivo.

10

Estas cadenas tienen en común el medio intermediario.

15

Durante el funcionamiento del dispositivo, la masa y la composición del medio intermediario 11 no se modifican por el paso de una corriente de iones del metal entre los compartimientos 2 y 3, ya que, bajo el efecto de esta corriente, penetran en el medio intermediario 11, a través de una de las paredes 4 ó 7, tantos iones como los que salen de este medio intermediario por la otra pared 7 ó 4. En estas condiciones, la superficie S_{13} permanece invariable y, para una intensidad global dada que atraviesa el dispositivo, la densidad de corriente a través del separador 4 no depende más que de S_{15} . Se comprueba, además, de manera inesperada, que la resistencia eléctrica global del dispositivo 1 no varía prácticamente durante su funcionamiento, cuando varía S_{16} . Basta entonces con determinar el valor S_{16} mínimo para que la densidad de corriente que atraviesa el electrodo 7 no sobrepase un valor preestablecido. Este puede ser elevado, por ejemplo del orden de 1500 miliamperios por cm^2 de superficie S_{16} , en el caso de la alúmina sódica β o β'' . Cada una de las caras 13, 14, 15 y 16, pueden tener formas muy diversas, pudiendo ser por ejemplo, bien sea plana o constituida -

30

1 por facetas planas en contacto por los bordes, bien sea,
por lo menos en parte, curvada. El espesor del separador
4 es constante en la zona de trabajo. Esto es preferente-
mente lo mismo para el electrolito 7. El intervalo "e" en
5 tre las caras enfrentadas 13 y 14, preferentemente prácti-
camente constante en la zona de trabajo, puede elegirse -
pequeño para disminuir el volumen y los pesos muertos del
dispositivo 1, siendo el intervalo "e", por ejemplo del -
orden de 0,5 mm. Eventualmente, puede resultar ventajoso,
10 para simplificar la realización del dispositivo 1, em-
plear el mismo material para las paredes 4 y 7 y/o darle
el mismo espesor, sin que esto sea necesario.

La figura 2 representa otro dispositivo confor-
me a la invención, siendo este dispositivo 20 un genera-
15 dor del tipo de sodio-azufre.

Las referencias 2 a 16 y los símbolos "e", P,
N, S₁₃, S₁₄, S₁₅, S₁₆ tienen los mismos significados que
anteriormente. Las paredes 4 y 7 tienen la forma de cilin-
dros de revolución del mismo eje XX', por ejemplo práctica-
20 mente vertical. La caja 21 del generador 20 tiene la for-
ma de un receptáculo, cuya pared 22 tiene la forma de un
cilindro de revolución del mismo eje XX' que las paredes 4
y 7 que se unen al fondo 23 de la caja 21. El comparti-
miento negativo 2 está situado en el interior del cilin-
25 dro separador 4, y el compartimiento positivo 3 está si-
tuado entre la caja 21 y el cilindro separador 4. La re-
gión intermediaria 10 está situada entre el cilindro sepa-
rador 4 y el cilindro de electrolito sólido 7, y la re-
gión negativa 8 está situada en el interior del cilindro
30 de electrolito sólido 7.

1 Una tapa 24 cierra la parte superior del generador 20, apoyándose esta tapa 24, por ejemplo, sobre la pared 22 y el separador 4.

5 El generador 20 está realizado, por ejemplo, de la manera siguiente:

- separador 4 y electrolito 7 realizados en alúmina sódica β , cuya resistividad a los iones sodio es próxima a los 3 ohmios.cm, no siendo estas paredes prácticamente porosas;
- 10 - espesores de las paredes 4 y 7, iguales y próximos a 1 mm;
- intervalo "e" entre las paredes 4 y 7, próximo a 1 mm;
- la región negativa 8 contiene al principio de la descarga 4,3 g de sodio fundido, que constituyen el medio negativo 5;
- 15 - el compartimiento positivo 3 contiene al principio de la descarga, un fieltro 25 de grafito impregnado con 22,8 g de Na_2S_5 fundido (pentasulfuro de sodio), que constituye el medio positivo 6;
- 20 - la región intermedia 10 está llena con 0,25 g de sodio fundido.

Las condiciones de funcionamiento del generador 20 son, por ejemplo, las siguientes:

25 al principio de la descarga, el nivel de sodio en la región negativa 8 está representado por la línea A situada a la distancia L del fondo 23 horizontal de la caja 21, siendo L prácticamente igual a 5 cm.

30 El nivel de Na_2S_5 en el compartimiento positivo 3, está representado entonces por la línea B, y el nivel del medio intermedio 11 está representado por la

1 línea C. Las líneas A y C están situadas por ejemplo prác-
ticamente a la misma distancia L del fondo 23. La línea B
está situada a una distancia H del fondo 23, inferior a L,
siendo esta distancia H del orden de 4,3 cm.

5 Al principio de la descarga, S_{13} y S_{16} tienen
los valores siguientes: $S_{13} = 26,5 \text{ cm}^2$ - $S_{16} = 19 \text{ cm}^2$.

En el curso de la descarga del generador 20 en
un circuito exterior de descarga (no representado), dis-
puesto entre los bornes P y N, se producen los hechos si-
guientes:

- 10 - el nivel de sodio baja en la región negativa 8, para al-
canzar al final de la descarga, el nivel A' situado a la
distancia h del fondo 23, siendo h prácticamente igual a
1 cm. Esta distancia h puede ser notablemente inferior,
15 en estas condiciones de funcionamiento, para una masa de
medio positivo superior a la utilizada en el ejemplo;
- el nivel C del medio separador 11 permanece constante;
- el nivel del medio positivo se eleva en el compartimen-
to positivo 3, para alcanzar al final de la descarga el -
20 nivel B' situado a la distancia L' del fondo 23, lo que -
corresponde poco más o menos a la altura interior total de
los compartimientos negativo 2 y positivo 3; este medio -
positivo está constituido por una mezcla de polisulfuros
de sodio, cuya composición al final de la descarga es -
25 próxima a la del Na_2S_3 (trisulfuro de sodio);
- durante el tiempo de descarga, que es de 45 minutos por
lo menos, la intensidad instantánea I_d suministrada al -
circuito de descarga, no sobrepasa los 5 amperios, de tal
manera que la densidad instantánea de la corriente de -
30 iones sodio, $i_4 = \frac{I_d}{S_{13}}$, que penetra en el separador 4, sea

1 inferior a 200 miliamperios/cm²; se facilita así el fun-
cionamiento del compartimiento positivo;
- la densidad instantánea de corriente iónica $i_7 = \frac{I_d}{S_{16}}$ -
que penetra en el electrolito 7, es de aproximadamente -
5 260 miliamperios/cm² al principio de la descarga; esta den-
sidad aumenta progresivamente, para alcanzar unos 1.300 -
miliamperios/cm² al final de la descarga.

El funcionamiento del generador 20 se efectúa
en sentido inverso durante la carga, es decir cuando se -
10 provoca una migración de los iones sodio del compartimen-
to positivo 3 hacia la región negativa 8, gracias a una -
fuente exterior de corriente (no representada) aplicada a
los bornes P y N, representando entonces i_4 e i_7 las den-
sidades de corriente iónica que salen respectivamente del
15 separador 4 y del electrolito 7, permaneciendo i_4 infe-
rior a 200 miliamperios/cm² y disminuyendo i_7 . Al final -
de la carga, los niveles del medio negativo 5 y del medio
positivo 6, se restablecen respectivamente a A y B, como
al principio de la descarga, permaneciendo ahora todavía
20 constante el nivel C del medio intermediario 11.

El funcionamiento del generador 20 en ciclos -
de carga y descarga, a una temperatura de unos 350°C, ha
permitido hacer las comprobaciones siguientes:
- el volumen de sodio contenido en la región negativa 8 -
25 ha podido ser utilizado al 80% de su capacidad teórica -
igual a 7 vatios hora, y ello durante varios centenares -
de ciclos de carga y descarga, no estando limitadas las -
velocidades prácticas de descarga y de carga, es decir -
las densidades de corriente i_4 e i_7 , más que por el fun-
30 cionamiento del compartimiento positivo,

- 1 - la utilización de las dos paredes 4 y 7 aumenta la seguridad de funcionamiento del generador; en efecto, si se produce una fisuración brutal del separador 4, las cantidades de polisulfuros y de sodio que se ponen en presencia son despreciables, dado el pequeño volumen del medio intermediario 11; y si se produce una fisuración brutal del electrolito 7, la resistencia aparente global de la celda decrece bruscamente, lo que permite detectar esta fisuración,
- 5
- 10 - la regularidad de funcionamiento del generador 20, así como la mejora de la seguridad, permiten disminuir los espesores de las paredes 4 y 7, con relación al espesor de una pared única, de tal manera que la resistencia interna global del generador 20 es prácticamente la misma que la de un generador de sodio-azufre conocido, de la misma energía másica teórica.
- 15

Para la claridad del dibujo, el electrolito 7 no alcanza a la tapa 24, pero se puede pensar en una realización tal que el electrolito 7 esté en contacto, a la vez con el fondo 23 y con la tapa 24, con el fin de separar de manera estanca el medio positivo, el medio intermediario y el medio negativo, por razones de seguridad.

20

Se ha representado el nivel C en el medio intermediario 11, con una altura próxima a la del nivel máximo B' del medio positivo, que corresponde al estado descargado, de manera que se disponga de una superficie máxima de trabajo en el curso del ciclo de carga-descarga, y que se utilicen de manera óptima los volúmenes disponibles, pero son posibles otras disposiciones.

25

Se puede disponer en la región intermediaria 10,

30

1 un medio intermediario 11 distinto del sodio fundido, de-
biendo este medio ser permeable a los iones sodio (Na^+) y
compatible con el separador 4 y con el electrolito 7. Tal
5 medio puede estar constituido por ejemplo, por sales fun-
didas de sodio, especialmente tetracloroaluminato sódico
o una mezcla de tetracloroaluminato sódico y cloruro sódico,
o por sales de sodio, especialmente uno o varios halo-
10 genuros, en solución en un líquido orgánico, en particu-
lar carbonato de propileno, N,N'-dimetilformamida, solos
o en mezcla. Es preciso señalar, por otra parte, que la -
invención se aplica al caso en que el sodio en el compartimiento
anódico 2 está en solución en un disolvente, por
ejemplo hexametilfosfotriamida. Estas diversas soluciones
15 pueden tener la ventaja de rebajar la temperatura de uti-
lización del generador 20. El medio positivo 6 puede com-
portar sustancias aceptadoras de electrones, distintas -
del azufre y/o de los polisulfuros de sodio, por ejemplo
otras sales metálicas, especialmente halogenuros de meta-
les de transición.

20 La invención se aplica igualmente al caso en -
que el medio negativo comporta además de sodio, por lo me-
nos otro metal, por ejemplo otro metal alcalino. Esta so-
lución puede tener también eventualmente el interés de re-
bajar la temperatura de utilización del generador 20, en
25 particular cuando los metales están en estado de aleación.

30 Cuando los iones de este otro metal participan
en las reacciones electroquímicas, es necesario que las -
paredes 4 y 7 y el medio separador 11, sean permeables a
estos iones, lo que puede obtenerse, por ejemplo, cuando
estas paredes y este medio compartan este otro metal en -

1 estado libre o en estado de combinación. En este último -
caso, es evidente que el número total de cargas catióni-
cas permanece constante, pero que las proporciones relati-
vas de los cationes en la región intermediaria pueden va-
5 riar en el curso del ciclo de la carga-descarga.

La figura 3 representa otro generador conforme
a la invención. Este generador 30 del tipo de sodio-azufre,
es análogo al generador 20 anteriormente descrito, con la
diferencia de que el compartimiento positivo 3 está situa-
10 do en la parte central del generador, en el interior del
cilindro separador 4. El cilindro de electrolito sólido 7
está situado en el exterior del cilindro separador 4, y -
la región negativa 8 está dispuesta entre la pared 22 y -
el electrolito 7. Además, en este generador 30, un colec-
15 tor auxiliar 31 se sumerge en el medio intermedio 11,
estando este colector conectado con el borne N_1 . Se puede
así efectuar el llenado de la región intermedia 10, situa-
da entre las paredes 4 y 7, por electrolisis del medio po-
sitivo 6, aplicando una tensión eléctrica entre los bor-
20 nes P y N_1 , con ayuda de una fuente exterior de corriente
no representada, o mediante transferencia de iones del me-
dio negativo hacia el medio intermedio, aplicando una
tensión eléctrica entre los bornes N y N_1 del dispositi-
vo, efectuándose los ciclos de carga y descarga anterior-
25 mente descritos, entre los bornes P y N. Es evidente que
este llenado electrolítico puede aplicarse a otros dispo-
sitivos conformes con la invención.

La figura 4 representa otro dispositivo confor-
me a la invención. En este dispositivo 40, el separador y
30 el electrolito tienen la forma de tubos cerrados por su -

1 extremo inferior, estando señalados estos tubos con las -
referencias respectivas 41 y 42. El tubo de electrolito -
42 está dispuesto en el interior del tubo separador 41, y
5 la región intermedia 43 corresponde al volumen que se-
para estos tubos, que son preferentemente cuerpos de revo-
lución alrededor del eje común XX' . Los tubos 41 y 42 se
unen por su parte abierta, con la tapa 44. La región nega-
tiva 45 se encuentra en el interior del tubo de electrolito
10 42, y el compartimiento positivo 46 se encuentra en el
exterior del tubo separador 41, pero es posible la dispo-
sición inversa.

La invención se aplica a las células que com-
prenden, cada una de ellas, más de un compartimiento nega-
tivo y/o positivo. La figura 5 representa un dispositivo
15 50 conforme a la invención, constituido por una célula -
que comporta por ejemplo tres compartimientos negativos -
51, dispuestos en un compartimiento positivo 52.

Cada compartimiento negativo 51 está limitado
por un separador sólido 53 y comporta un electrolito sólido
20 54, dispuesto en el interior del separador 53, estando
dispuestas todas estas paredes 53 y 54, en un recinto 55,
teniendo estas paredes y este recinto, por ejemplo, una -
forma tubular. El medio negativo 56 de cada compartimen-
to negativo 51, está dispuesto en el interior del tubo de
25 electrolito 54 correspondiente, y el medio positivo 57 de
la célula 50, está dispuesto en el volumen comprendido en-
tre el recinto 55 y los separadores 53, correspondiendo -
este volumen al compartimiento positivo 52.

Los medios intermediarios 58 están dispuestos
30 entre los separadores 53 y los tubos de electrolito 54 co

1 rrespondientes.

5 La figura 7 representa otro dispositivo conforme a la invención. Este dispositivo 80 es análogo al dispositivo 50, con la diferencia de que cada tubo separador 53 está dispuesto en el interior de un tubo de electrolito 54. El dispositivo 80 comporta por lo tanto un compartimiento negativo 81, que corresponde al volumen comprendido entre el recinto 55 y los tubos separadores 53, y tres compartimientos positivos 82, dispuestos en el interior de los tubos separadores 53. Cada tubo de electrolito 54 del dispositivo 80, separa el compartimiento negativo 81 en dos regiones: una región negativa 83, situada en el exterior de este tubo, y una región intermedia 84, comprendida entre este tubo y el tubo separador 53 al que rodea.

15 Una realización preferente de la invención consiste en preparar el separador y el electrolito sólido, por mecanizado, por ejemplo, taladrando un bloque de material conductor de los iones del metal, pudiendo prepararse eventualmente otras paredes, por medio de esta misma operación de mecanizado.

20 La figura 6 representa dicho dispositivo 60, constituido por una celda. El separador 61, el electrolito 62, al igual que la pared exterior 63, tienen la forma de cilindros de revolución de eje común XX', por ejemplo prácticamente vertical, y han sido realizados por taladrado de un bloque de material sólido, prácticamente no poroso y conductor de los iones del metal, por ejemplo un bloque de frita de alúmina sódica β o β'' , cuando el metal es sodio. Para simplificar el dibujo, solamente se ha representado la parte inferior del dispositivo 60.

25

30

1 El fondo 64 que une la pared exterior 63, el -
separador 61 y el electrolito 62, está constituido por -
una parte de este bloque mecanizado. Esta solución present
ta las ventajas siguientes:

- 5 - asegura una perfecta regularidad de las cotas geométri-
cas de la celda 60, en particular un espesor constante del
separador 61 y del electrolito 62, y un intervalo constant
te entre estas paredes 61 y 62, al igual que un perfecto
centrado; tal regularidad es difícil de obtener por otros
10 métodos, dados los pequeños valores deseados para los es-
pesores empleados;
- permite una homogeneidad satisfactoria de las propieda-
des eléctricas del separador 61 y del electrolito 62, por
que el mecanizado en la masa permite eliminar las partes
15 superficiales alteradas en el curso de las diversas opera-
ciones de fabricación del bloque.

En el dispositivo 60, el compartimiento negativ
vo 67 está situado en el interior del cilindro separador
61, la región negativa 65 está situada en el interior del
20 cilindro de electrolito 62, y la región intermediaria 69
está constituida por el volumen que existe entre el sepa-
rador 61 y el electrolito 62, estando dispuesto el compar-
timiento positivo 66 entre la pared exterior 63 y el sepa-
rador 61. Es evidente que la técnica de mecanizado por ta-
25 ladrado puede aplicarse al caso en que los compartimientos
negativo y positivo tienen posiciones inversas, es decir
cuando el compartimiento central es el compartimiento po-
sitivo, y el compartimiento anular es el compartimiento -
negativo.

30 La región negativa 65 comporta en su parte in-

1 ferior una pieza 68 realizada con un material electrónica-
mente conductor, por ejemplo grafito o metal, Esta pieza
68 tiene, por ejemplo, la forma de un receptáculo invertido,
5 cuya extremidad abierta inferior 70 está fijada al fondo
64. Esta pieza 68, de altura E igual por ejemplo a un
quinto de la altura máxima de trabajo del electrolito 62,
está conectada eléctricamente al conductor electrónico 71,
con el cual constituye el colector negativo de la celda, y
10 el volumen interior 72 que aquella delimita, está vacío
de medio negativo. El volumen mínimo de medio negativo al
final de la descarga, corresponde por lo tanto al volumen
anular comprendido entre el electrolito 62 y la pared de
enfrente 73 de la pieza 68, siendo esta pared 73 por ejem-
15 plo vertical y siendo un cuerpo de revolución alrededor del
eje XX'. El intervalo entre el electrolito 62 y la pared
73 puede ser pequeño, por ejemplo del orden de 0,5 mm, en
el caso en que el dispositivo 60 sea un generador del tipo
de sodio-azufre. El peso del volumen mínimo de medio ne-
gativo, es decir el peso muerto de medio negativo se redu-
20 ce así notablemente, pudiendo ser este peso muerto del
orden de 1 a 2 % solamente del peso de sodio al principio
de la descarga, cuando el dispositivo 60 es un generador
del tipo de sodio-azufre, y cuando el diámetro interior
del electrolito 62 es del orden de 1 cm. Se disminuye así
25 todavía más, el peso del dispositivo 60. Son posibles
otras formas de las piezas 68, por ejemplo piezas cerradas
aplicadas o no contra el fondo 64.

Por otra parte, es posible realizar la pieza
68 con un material electrónicamente no conductor, pero es
30 necesario entonces que el colector negativo 71 penetre en

1 el volumen anular comprendido entre el electrolito 62 y -
la pared 73 de enfrente, lo cual puede complicar la reali-
zación del dispositivo 60.

5 Es posible disponer accesorios en el volumen -
72, por ejemplo, elementos calefactores o refrigerantes.
Cuando el compartimiento positivo es central y el compar-
timiento negativo anular, la pieza 68 tiene preferentemente
una forma anular. Está claro que las disposiciones del ge-
nerador 60 anteriormente descritas se aplican a los dis-
10 positivos conformes con la invención, incluso si éstos no
son realizados por mecanizado con taladro.

Bien entendido que la invención no está limita-
da a los ejemplos de realización anteriormente descritos,
a partir de los cuales se pueden prever otros modos y -
15 otras formas de realización, sin salirse por ello del mar-
co de la invención. Así es por ejemplo como los dispositi-
vos conformes con la invención pueden comportar eventual-
mente varias células montadas especialmente en serie y/o
en paralelo.

20

25

30

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

25

1ª.- Dispositivo electroquímico que incluye un separador sólido, dispuesto entre un compartimiento negativo y un compartimiento positivo, y un electrolito sólido dispuesto en el compartimiento negativo, cuyo dispositivo comprende por lo menos una celda, comportando esta celda, por una parte, al menos un compartimiento negativo, que contiene un medio denominado negativo, constituido por lo menos en parte, por al menos un metal en estado líquido en las condiciones de funcionamiento del dispositivo y, por otra parte, al menos un compartimiento positivo, que contiene un medio denominado positivo, estando separados estos compartimientos negativo y positivo, por una pared sólida, denominada separador, susceptible de ser atravesada por iones del metal y conductora de estos iones, durante el funcionamiento del dispositivo electroquímico, caracterizado porque el compartimiento negativo comporta por lo menos un electrolito sólido conductor de estos iones del metal, de manera que:

a) el electrolito sólido separa el compartimiento negativo en dos regiones: una región denominada región negativa, que comporta el medio negativo y por lo menos un colector negativo, una región denominada región intermediaria, compren-

30

28059

mle

1 dida entre el separador y el electrolito, de manera que du-
rante el funcionamiento del dispositivo, la transferencia
de metal de una a otra de estas regiones queda asegurada
por migración iónica a través del electrolito; b) la región
5 intermediaria contiene un medio, denominado medio interme-
diario, estando constituido este medio por lo menos en par-
te por el metal en estado líquido y/o por al menos una sal
del metal en estado disuelto o fundido; resultando así el
dispositivo de la puesta en serie de dos sistemas electro-
10 químicos, constituidos uno de ellos por la cadena: medio
negativo/electrolito sólido/medio intermediario, y el otro
por la cadena: medio intermediario/separador sólido/medio
positivo, teniendo estas cadenas en común el medio interme-
diario.

15 2ª.- Dispositivo electroquímico según la reivin-
dicación 1ª, caracterizado porque el intervalo (e) entre
las caras enfrentadas del separador y del electrolito, es
prácticamente constante en el sitio en que se encuentra el
medio intermediario.

20 3ª.- Dispositivo electroquímico según una de las
reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el separador
y el electrolito tienen la forma de cilindros de revolución
alrededor de un mismo eje.

25 4ª.- Dispositivo electroquímico según una cual-
quiera de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado por-
que el separador y el electrolito tienen la forma de tubos
encajados de revolución alrededor de un mismo eje.

30 5ª.- Dispositivo electroquímico según una cual-
quiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por-
que tiene una orientación prácticamente vertical.

1 6ª.- Dispositivo electroquímico según la reivindi-
cación 5ª, caracterizado porque el peso muerto de medio ne-
gativo se reduce con ayuda de una pieza dispuesta en la par-
te inferior de la región negativa, estando esta pieza va-
5 cía interiormente de materia negativa.

 7ª.- Dispositivo electroquímico según la reivindi-
cación 6ª, caracterizado porque la pieza encierra elementos
calefactores o refrigerantes.

10 8ª.- Dispositivo electroquímico según una cual-
quiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado por-
que el separador y el electrolito están realizados por meca-
nizado de un bloque de material que conduce los iones del
metal.

15 9ª.- Dispositivo electroquímico según una cual-
quiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado por-
que durante el funcionamiento del dispositivo, la masa y
la composición del medio intermediario permanecen constan-
tes.

20 10ª.- Dispositivo electroquímico según una cualque-
ra de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque
el metal pertenece a uno de los grupos 1a, 2a, 2b, 3a de
la clasificación periódica de los elementos.

25 11ª.- Dispositivo electroquímico según la reivindi-
cación 10ª, caracterizado porque el metal es sodio y por-
que el separador y/o el electrolito sólidos son de alúmina
sódica β (beta) y/o β'' (beta segunda).

 12ª.- Dispositivo electroquímico según una cualque-
ra de las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado porque
es un generador electroquímico de corriente eléctrica.

30 13ª.- "DISPOSITIVO ELECTROQUIMICO QUE INCLUYE UN
28059

mle

1 SEPARADOR SOLIDO, DISPUESTO ENTRE UN COMPARTIMIENTO NEGA-
TIVO Y UN COMPARTIMIENTO POSITIVO, Y UN ELECTROLITO SOLIDO
DISPUESTO EN EL COMPARTIMIENTO NEGATIVO.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,
representado en los dibujos que se acompañan y para los
fines que se han especificado.

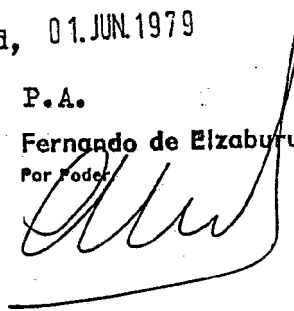
Esta Memoria consta de VEINTICINCO hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid, 01.JUN.1979

10

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder



15

20

25

30
28059
VAL



FIG. 1

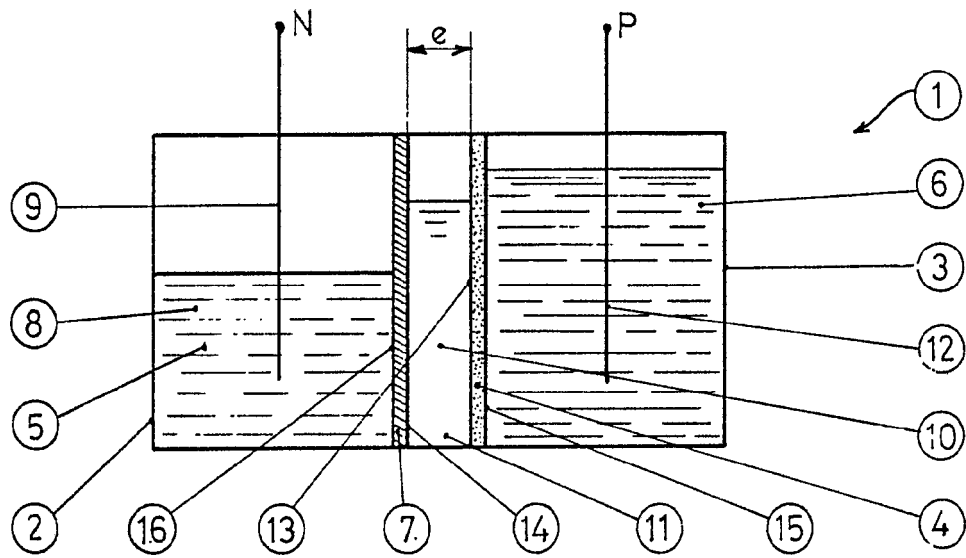
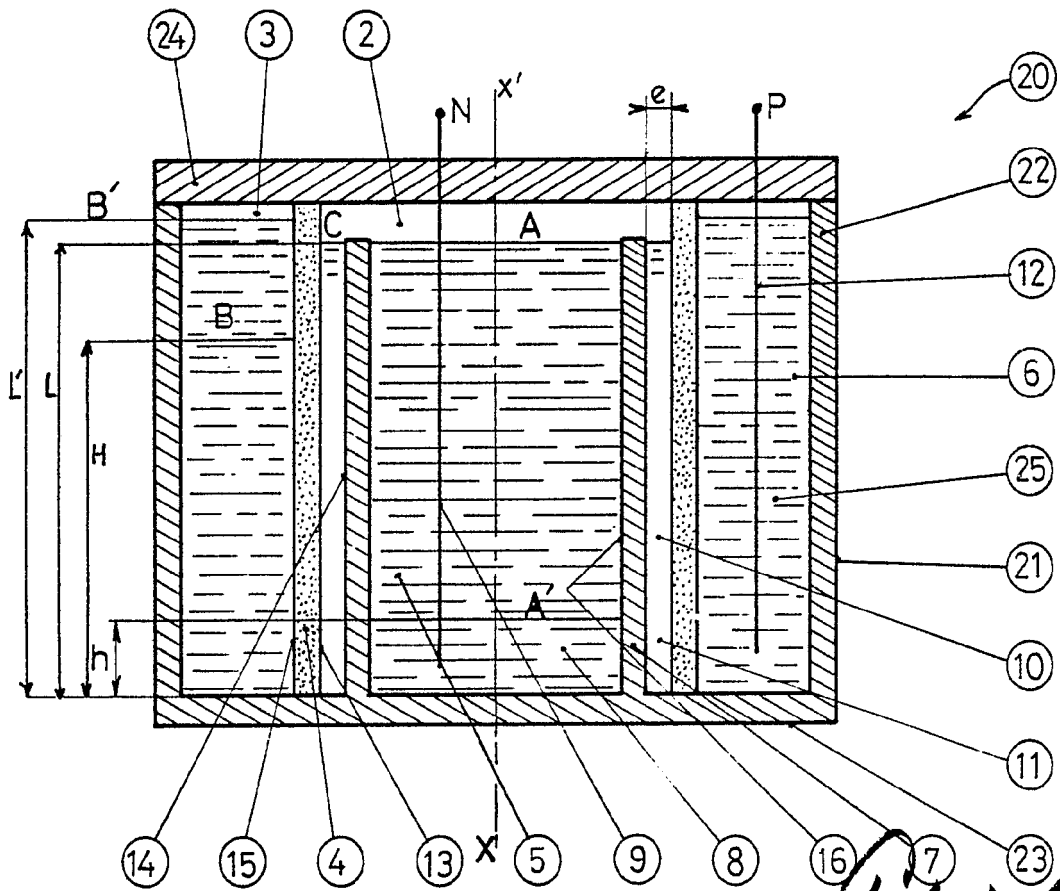


FIG. 2



Fernando de Elzaburo
Por Poder

FIG. 3

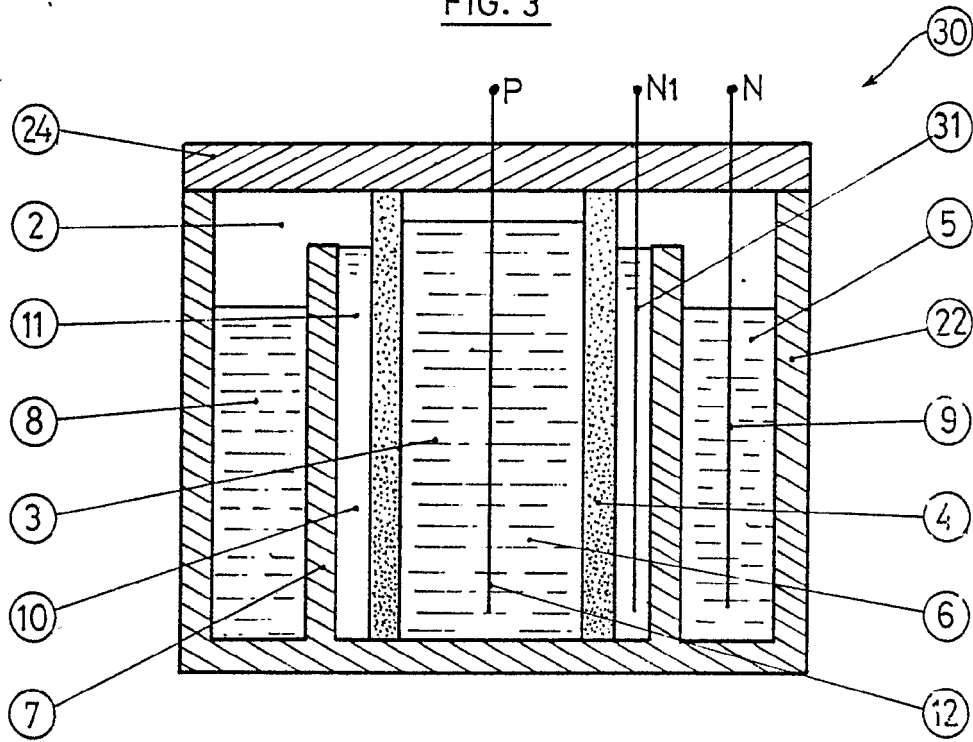
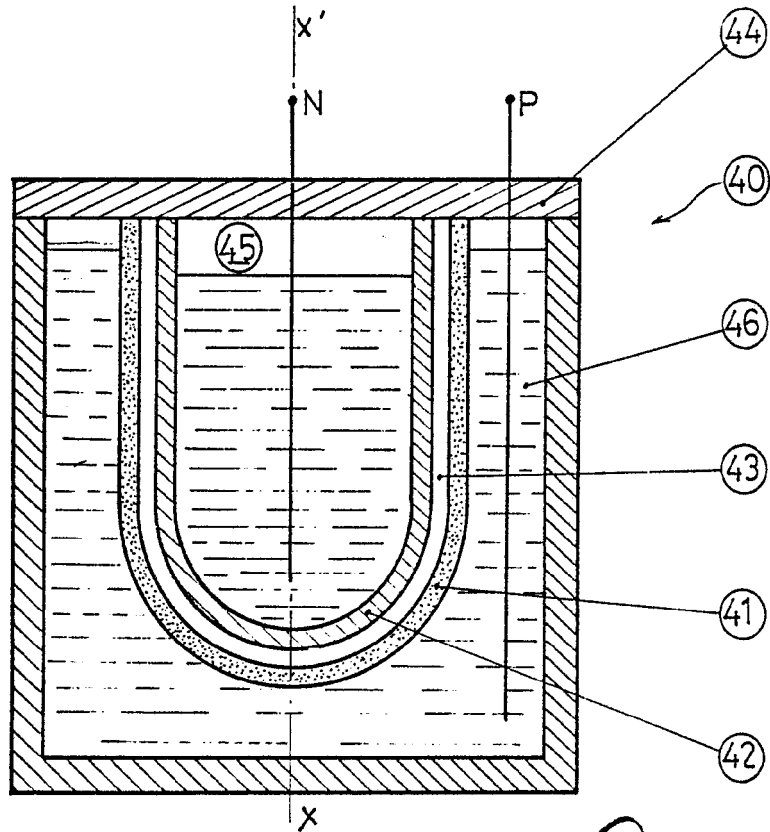
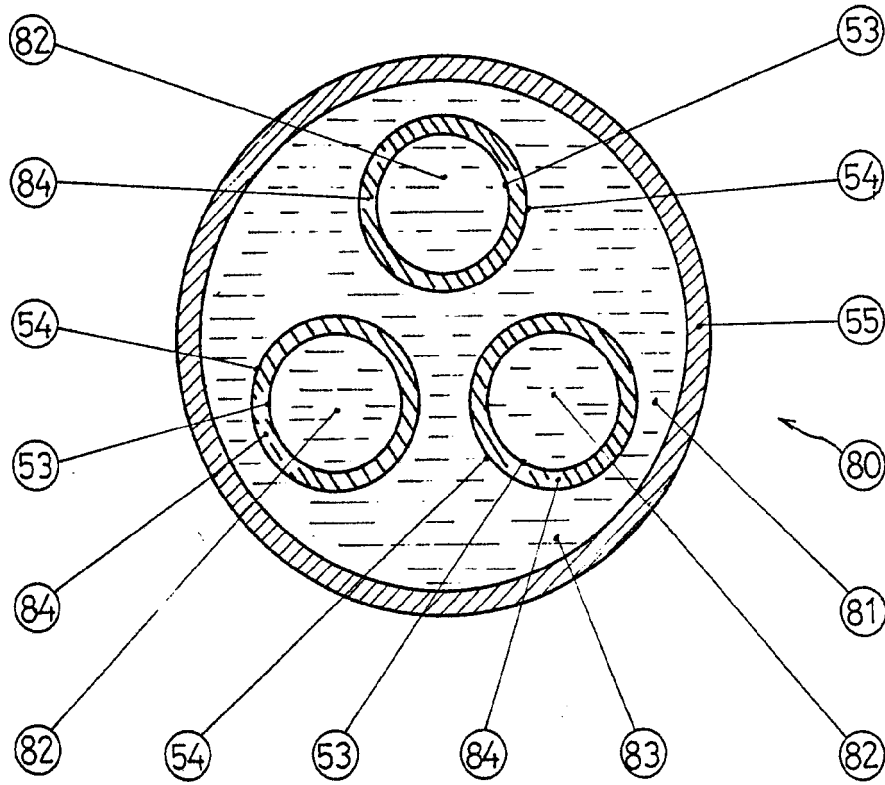


FIG. 4



Fernando de Elizaburu
For Podes.

FIG. 7



Fernando de ...
Por ...

