

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 829 924**

51 Int. Cl.:

H01M 10/39

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.01.2015 PCT/EP2015/051667**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2015 WO15117870**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2015 E 15703513 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2020 EP 3103157**

54 Título: **Unidad de electrodo para un dispositivo electroquímico**

30 Prioridad:

07.02.2014 EP 14154255

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:

02.06.2021

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**DÜRR, ANNA KATHARINA;
ZERPA UNDA, JESUS ENRIQUE;
ACHHAMMER, GÜNTHER;
BAYER, DOMNIK;
HEIDEBRECHT, PETER y
MEUER, STEFAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 829 924 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Unidad de electrodo para un dispositivo electroquímico

La invención se refiere a una unidad de electrodo para un dispositivo electroquímico, que comprende (i) un electrolito fijo que separa un espacio para material catódico fluido, seleccionado del grupo que consiste en azufre elemental y polisulfuro del material anódico de metal alcalino, y un espacio para material anódico de metal alcalino fluido así como (ii) un electrodo sólido poroso que se encuentra en el espacio para el material catódico directamente adyacente al electrolito fijo, en donde una capa intermedia S no conductora de electrones se encuentra entre el electrodo sólido y el electrolito fijo, caracterizada por que la capa intermedia S tiene un espesor en el intervalo de 1,0 a 5 mm y está, antes de la primera carga del dispositivo electroquímico, completamente impregnada con una composición de polisulfuros que contiene (A) polisulfuros puros Met_2S_x con Met = metal alcalino del material anódico de metal alcalino seleccionado de litio, sodio, potasio y x depende del metal alcalino y es para Na = 2, 3, 4 o 5 y para Li = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y para K = 2, 3, 4, 5, 6 o (B) mezclas de los polisulfuros de un mismo metal alcalino de (A) entre sí, a un dispositivo electroquímico que contiene la unidad de electrodo tal como se define en las reivindicaciones, a un procedimiento para producir una capa intermedia S no conductora de electrones en una unidad de electrodo tal como se define en las reivindicaciones, caracterizado por que el material de partida poroso que forma la capa intermedia S no conductora de electrones se expone a una presión de menos de 1 atm y se impregna con la composición de polisulfuros fundida del metal alcalino que forma el material anódico de metal alcalino que contiene (A) polisulfuros puros Met_2S_x con Met = metal alcalino del material anódico de metal alcalino seleccionado de litio, sodio, potasio y x depende del metal alcalino y es para Na = 2, 3, 4 o 5 y para Li = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y para K = 2, 3, 4, 5, 6 o (B) mezclas de los polisulfuros de un mismo metal alcalino de (A) entre sí, a un procedimiento para la primera carga de un dispositivo electroquímico tal como se define en las reivindicaciones, caracterizado por que en el espacio para el material catódico fluido se deposita un compuesto de polisulfuro (I) como masa fundida, que contiene: (A) polisulfuros puros Met_2S_x con Met = metal alcalino del material anódico de metal alcalino deseado seleccionado de litio, sodio, potasio, x depende del metal alcalino y es para Na = 2, 3, 4 o 5 y para Li = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y para K = 2, 3, 4, 5, 6 o (B) mezclas de los polisulfuros de un mismo metal alcalino de (A) entre sí y/o en cada caso con azufre elemental o (C) mezclas del respectivo sulfuro de metal alcalino Met_2S con azufre elemental y/o los polisulfuros mencionados en (A) o (B) Met_2S_x , además, en el espacio para el material anódico fluido se instala un dispositivo conductor de electrones de modo que toque la superficie del electrolito fijo orientada hacia el material anódico, al menos en la zona inferior, se conecta el espacio catódico y el espacio anódico a un circuito eléctrico y se envía una corriente eléctrica a través de este dispositivo electroquímico, de modo que el compuesto de polisulfuro (I) se escinde electrolíticamente, produciéndose azufre elemental en el espacio catódico y metal alcalino metálico en el espacio anódico, y al uso de una capa intermedia S no conductora de electrodos en una unidad de electrodo para un dispositivo electroquímico, que comprende (i) un electrolito fijo, que separa un espacio para material catódico fluido – tal como se define en el presente documento– y un espacio para material anódico de metal alcalino fluido –tal como se define en el presente documento–, así como (ii) un electrodo sólido poroso que está separado del electrolito fijo por una capa intermedia S no conductora de electrones, caracterizado por que la capa intermedia S no conductora de electrones tiene un espesor en el intervalo de 1,0 a 5 mm y está, antes de la primera carga del dispositivo electroquímico, completamente impregnada con una composición de polisulfuros del metal alcalino que forma el material anódico de metal alcalino, que contiene (A) polisulfuros puros Met_2S_x con Met = metal alcalino del material anódico de metal alcalino seleccionado de litio, sodio, potasio, x depende del metal alcalino y es para Na = 2, 3, 4 o 5 y para Li = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y para K = 2, 3, 4, 5, 6 o (B) mezclas de los polisulfuros de un mismo metal alcalino de (A) entre sí.

Los dispositivos electroquímicos con un espacio para material catódico fluido, un espacio para material anódico fluido, un electrolito fijo que separa los espacios y un electrodo poroso que se encuentra en el espacio catódico son conocidos y en lo sucesivo también se denominarán "dispositivo(s) electroquímicos con electrolito fijo".

Un ejemplo de un dispositivo electroquímico con electrolito fijo de este tipo es la denominada batería de sodio-azufre, que se describe, por ejemplo, en la Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, Vol. 4, D. Berndt, D. Spahrber, capítulo 7.2.2.2., páginas 608 a 609, Wiley-VCH (2003).

En una batería de sodio-azufre, el azufre es el material catódico, el sodio es el material anódico y el óxido de aluminio β es el electrolito fijo y un fieltro de grafito es el electrodo que está en contacto con el azufre en el espacio catódico.

El espacio catódico en el sentido de la presente invención es el espacio del dispositivo electroquímico con electrolito fijo en el que el polisulfuro se oxida a azufre elemental cuando se carga esta celda y el azufre elemental se reduce a polisulfuro cuando se descarga esta celda.

El espacio anódico en el sentido de la presente invención es el espacio del dispositivo electroquímico con electrolito fijo en el que los iones de metal alcalino, por ejemplo, iones de litio, iones de sodio o iones de potasio, se reducen a metal alcalino elemental, por ejemplo litio, sodio o potasio, durante la carga de este dispositivo, y, durante la descarga, el metal alcalino elemental, por ejemplo, litio, sodio o potasio, se oxida a iones de metal alcalino, por

ejemplo, iones de litio, iones de sodio o iones de potasio.

Los dispositivos electroquímicos con electrolito fijo se pueden utilizar como dispositivo de almacenamiento recargable para energía eléctrica, en la ciencia en general también se denominan "acumuladores" o "pilas secundarias". Estos acumuladores generan corriente eléctrica a través de una reacción redox y, por tanto, son elementos galvánicos.

Si, por el contrario, se envía corriente eléctrica a través del dispositivo electroquímico con electrolito fijo, este dispositivo también se puede utilizar para electrólisis, es decir, descomposición de un compuesto químico, por ejemplo en sus elementos constituyentes elementales, mediante corriente eléctrica. Por lo general, en ciencia se habla en términos generales de una celda de electrólisis. Sigue siendo técnicamente deseable desarrollar un dispositivo electroquímico para almacenar energía eléctrica a gran escala y entregarla a una red eléctrica cuando sea necesario. Por ejemplo, es deseable almacenar la energía eléctrica producida por las plantas de energía eólica para entregarla al consumidor en tiempos de baja actividad en la red eléctrica.

Esto requiere grandes capacidades de almacenamiento, que podrían estar disponibles, por ejemplo, mediante baterías de sodio-azufre.

Un problema con las baterías de sodio-azufre es que, cuando se carga la batería, el aislante eléctrico azufre se precipita sobre el lado de cátodo de la superficie de electrolito fijo, lo que generalmente hace que, durante la carga de la batería, esta capa de azufre bloquee la migración de los iones de sodio a la superficie del electrolito fijo, lo que a su vez provoca un aumento de la resistencia eléctrica de la celda, una polarización prematura del electrodo y una carga incompleta de la celda, es decir, la pérdida de capacidad de la batería.

Otro problema con la batería de sodio-azufre es que si el electrolito fijo se rompe o resulta dañado, especialmente cuando la batería está cargada, el sodio líquido entra en contacto directo con el azufre líquido, generalmente a alta temperatura, por ejemplo, de 300 a 400 °C y, especialmente, directamente en el lugar de la rotura o daño del electrolito fijo, se produce una reacción fuertemente exotérmica que provoca, por ejemplo, una evaporación repentina del azufre con una rápida acumulación de presión en la celda, que resulta dañada o es destruida y libera su contenido, que puede reaccionar violentamente con la atmósfera circundante y, por tanto, dañar o destruir otras celdas o incluso toda la batería.

El documento GB 1.347.990 A describe un generador electroquímico recargable del tipo sodio-azufre con masa fundida de azufre como material catódico, masa fundida de sodio como material anódico, un electrolito fijo de óxido de aluminio β ("beta alúmina de sodio") y un electrodo de fieltro de grafito que está en contacto con la masa fundida de azufre (material catódico), estando separado el electrodo de fieltro de grafito del electrolito fijo por una capa porosa de un material eléctricamente aislante, por ejemplo óxido de aluminio α , que tiene unos pocos micrómetros de espesor. El documento GB 1.347.990 A no describe que el material eléctricamente aislante esté impregnado, preferentemente antes de que se cargue el generador por primera vez, con polisulfuro de metal alcalino.

El documento US 4.084.041 describe una batería de sodio-azufre con masa fundida de azufre y/o masa fundida de polisulfuro (espacio catódico), sodio fluido (espacio anódico), electrolito fijo de óxido de aluminio β "beta alúmina") y un electrodo de fieltro de grafito que está en contacto con la masa fundida de azufre y con el electrolito fijo, estando una parte del electrodo recubierta con óxido de aluminio eléctricamente aislante ("coated"), de modo que se logra una cierta resistencia óhmica máxima y sin que el electrodo llene todo el volumen del espacio catódico. El documento US 4.084.041 no describe que el electrodo de fieltro de grafito, que está parcialmente recubierto con óxido de aluminio eléctricamente aislante, esté impregnado con polisulfuro alcalino, preferentemente antes de que la batería se cargue por primera vez.

J.L. Sudworth, A.R. Tilley mencionan en "The Sodium Sulfur Battery", Chapman and Hall Ltd., 1985 (ISBN 0412 164906), página 189, líneas 1 a 3 en el capítulo "The sulfur electrode" que una capa de 1 mm de espesor de fibras de óxido de aluminio α ("*low density mat* de ICI Ltd. Saffil") se pueden disponer entre el fieltro de carbono y el electrolito fijo de una celda de placas plana. Sudworth y Tilley no describen que la capa de óxido de aluminio α esté completamente impregnada con polisulfuro de metal alcalino.

El objetivo de la presente invención era proporcionar un dispositivo electroquímico con electrolito fijo que no presentara las desventajas del estado de la técnica y que -en particular antes de la primera descarga de la celda- en caso de daño o rotura del electrolito fijo libere menos calor y ofrezca así una mayor seguridad de la celda electroquímica y, en última instancia, de toda la batería, y de modo que la resistencia interna de la celda siga siendo buena.

El objetivo se consigue mediante la unidad de electrodo tal y como se reivindica y describe en el presente documento, en lo sucesivo también denominada "unidad de electrodo de acuerdo con la invención", mediante el dispositivo electroquímico tal y como se reivindica y se describe en el presente documento, en lo sucesivo también

denominado "dispositivo electroquímico de acuerdo con la invención", mediante el procedimiento para producir una capa intermedia S no conductora de electrones tal y como se reivindica y describe en el presente documento, mediante el procedimiento para cargar por primera vez un dispositivo electroquímico tal y como se reivindica y describe en el presente documento y mediante el uso de una capa intermedia S no conductora de electrones en una unidad de electrodo tal y como se reivindica y describe en el presente documento.

La unidad de electrodo de acuerdo con la invención se encuentra en el espacio para material catódico fluido de un dispositivo electroquímico, que comprende un espacio para material catódico fluido seleccionado del grupo que consiste en azufre elemental y polisulfuro del material anódico de metal alcalino –este polisulfuro preferentemente tal y como se define a continuación– y un espacio para material anódico de metal alcalino fluido –preferentemente tal y como se define a continuación– que están separados entre sí por un electrolito fijo, comprendiendo la unidad de electrodo un electrodo sólido poroso directamente adyacente al electrolito fijo y una capa intermedia S no conductora de electrones entre el electrodo sólido y el electrolito fijo y estando esta capa intermedia S, antes de que se cargue por primera vez el dispositivo electroquímico, completamente impregnada con una composición de polisulfuros del metal alcalino que forma el material anódico de metal alcalino, que contiene (A) polisulfuros puros Met_2S_x con Met = metal alcalino del material anódico de metal alcalino seleccionado de litio, sodio, potasio, en particular sodio, y x depende del metal alcalino y es para Na = 2, 3, 4 o 5, preferentemente 3, 4 o 5, en particular 4 y para Li = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, preferentemente 3, 4, 5, 6, 7 u 8 y para K = 2, 3, 4, 5, 6, preferentemente 3, 4 o 5, en particular 5, o (B) mezclas de los polisulfuros de un mismo metal alcalino de (A) entre sí. Esta composición de polisulfuros también se denomina a continuación "composición de polisulfuros de acuerdo con la invención".

"Completamente" en este contexto significa que la composición de polisulfuros de acuerdo con la invención está presente de manera prácticamente exclusiva en toda la porosidad abierta del material de partida que forma la capa intermedia S no conductora de electrones. La porosidad abierta se determina de la siguiente manera: La densidad aparente del material de partida que forma la capa intermedia S se determina de la forma habitual, por ejemplo determinando el peso y el volumen. La densidad intrínseca del material de partida que forma la capa intermedia S se determina de la forma habitual o se toma de la bibliografía y la porosidad abierta se calcula de la siguiente manera: 1 - densidad aparente de la probeta de dicho material de partida/densidad intrínseca de dicho material de partida que forma la probeta. La porosidad abierta es, para que quede claro, por ejemplo, el espacio intermedio entre las fibras del material de partida que forma la capa intermedia S. El material de partida que forma la capa intermedia S no conductora de electrones se describe en el presente documento con más detalle.

El material catódico utilizado suele ser un material que puede reaccionar químicamente con el material anódico; normalmente está en estado fluido en las condiciones de funcionamiento del dispositivo electroquímico.

El material catódico fluido se selecciona del grupo que consiste en azufre elemental y un polisulfuro del material anódico de metal alcalino, en otras palabras, del metal alcalino que forma el material anódico de metal alcalino. El material catódico fluido preferido es azufre elemental solo o azufre elemental en combinación con polisulfuros del metal alcalino que forma el material anódico de metal alcalino.

Como polisulfuros del metal alcalino que forma el material anódico de metal alcalino se consideran preferentemente (A) polisulfuros puros Met_2S_x donde Met = metal alcalino del material anódico de metal alcalino seleccionado de litio, sodio, potasio, en particular sodio, y x depende del metal alcalino y es para Na = 2, 3, 4 o 5, preferentemente 3, 4 o 5, en particular 4 y para Li = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, preferentemente 3, 4, 5, 6, 7 u 8 y para K = 2, 3, 4, 5, 6, preferentemente 3, 4 o 5, en particular 5, o (B) mezclas de los polisulfuros de un mismo metal alcalino de (A) entre sí y/o en cada caso con azufre elemental, (C) mezclas del respectivo sulfuro de metal alcalino Met_2S con azufre elemental y/o los polisulfuros Met_2S_x mencionados en (A) o (B).

El material catódico fluido puede introducirse en el dispositivo electroquímico de acuerdo con la invención en estado fluido (sólido fundido) o como sólido, preferentemente en estado fluido, y está en estado fundido líquido durante su carga, descarga y funcionamiento, normalmente a una temperatura en el intervalo de 300 a 400 °C.

El material anódico de metal alcalino se selecciona del grupo que consiste en litio, sodio y potasio, preferentemente sodio, potasio, en particular sodio.

El material anódico de metal alcalino fluido se forma habitualmente en el sentido de la invención mediante la electrólisis del material catódico, pero también se puede introducir en el dispositivo electroquímico de acuerdo con la invención como un sólido y está en estado fundido líquido, es decir fluido, durante su carga, descarga y funcionamiento, normalmente a una temperatura en el intervalo de 300 a 400 °C.

El material anódico fluido, seleccionado del grupo que consiste en litio, sodio y potasio, preferentemente sodio, potasio, en particular sodio, se almacena habitualmente en un recipiente que se comunica con el espacio anódico y se encuentra fuera de la celda electroquímica propiamente dicha. En el estado descargado de la celda electroquímica, este contenedor de reserva suele estar prácticamente vacío, y en el estado cargado de la celda electroquímica, este contenedor de almacenamiento suele estar prácticamente lleno.

El material anódico fluido generalmente está en contacto eléctrico con un circuito externo, generalmente a través de un dispositivo de toma de corriente adecuado.

5 El electrolito fijo que separa el espacio para el material catódico fluido del espacio para el material anódico de metal alcalino fluido suele ser un material cerámico policristalino que tiene una conductividad iónica para los iones de metal alcalino correspondientes al material anódico de metal alcalino, preferentemente para iones de litio o iones de sodio o iones de potasio, de manera especialmente preferente para iones sodio o iones potasio, en particular para iones sodio.

10 Un material cerámico policristalino adecuado contiene unidades de óxido de aluminio y unidades de óxido de metal alcalino del metal alcalino para cuyos iones está prevista la conductividad, preferentemente litio o sodio o potasio, de manera especialmente preferente sodio o potasio, en particular sodio.

15 Para un dispositivo electroquímico de acuerdo con la invención, cuyo material anódico de metal alcalino es litio, se consideran los siguientes materiales, a modo de ejemplo, como electrolito fijo: perovskitas dopadas con litio, compuestos del tipo LISICON de fórmula general $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$, óxido de Li-aluminio beta, electrolitos fijos conductores de iones de litio con una estructura de granate, por ejemplo los descritos en los documentos WO 2009/003695 A o WO 2005/085138 A.

Para un dispositivo electroquímico de acuerdo con la invención, cuyo material anódico de metal alcalino es potasio, se consideran los siguientes materiales, a modo de ejemplo: un conductor de iones potasio policristalino sólido con una estructura β - Al_2O_3 , como se describe en el documento EP 1 672 098 A2, entre otros en los párrafos [0013], [0016] a [0019] y en los ejemplos relevantes y cuya descripción se incluye expresamente en el presente documento.

20 Para un dispositivo electroquímico de acuerdo con la invención cuyo material anódico de metal alcalino es sodio, se considera preferentemente óxido de aluminio con contenido en sodio.

25 El óxido de aluminio con contenido en sodio se conoce también como "aluminato de sodio". También es conocido en los círculos profesionales y en la bibliografía como óxido de aluminio β o β - Al_2O_3 , véase, por ejemplo, la Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, 6.^a edición, 2000 Electronic Release, Wiley, palabra clave: "Óxido de aluminio", punto 1.6. La relación molar de $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ en el aluminato de sodio se sitúa normalmente en el intervalo de 1:1 a 1:11.

El término óxido de aluminio β se usa en círculos especializados y en la bibliografía en particular para aluminatos de sodio que tienen una estructura cristalina hexagonal con, idealmente, el grupo espacial $P6_3/mmc$.

30 El aluminato de sodio con una estructura cristalina hexagonal, pero, idealmente, un grupo espacial $R\bar{3}m$, se denomina óxido de aluminio β ".

35 En lo sucesivo se utiliza el término "óxido de aluminio beta", que pretende incluir tanto el óxido de aluminio β como el óxido de aluminio β ", prefiriéndose este último. Además, el término óxido de aluminio beta utilizado en el presente documento pretende incluir cualquier mezcla o mezcla de fases de óxido de aluminio β y óxido de aluminio β ", preferentemente aquellas en las que la proporción de óxido de aluminio β " es superior al 90 % en peso, de manera especialmente preferente superior al 95 % en peso.

40 La geometría del electrolito fijo, preferentemente el óxido de aluminio beta, puede ser muy diversa, por ejemplo cuerpos planos poligonales o varillas macizas con geometría de sección transversal poligonal o redonda u ovalada o cuerpos huecos largos de cualquier geometría de sección transversal, por ejemplo rectangular, cuadrada, poligonal, ovalada, redonda, que pueden no estar cerrados o estar cerrados por un lado.

45 Cuerpos conformados de electrolito fijo muy adecuados son, por ejemplo, varillas de cualquier geometría de sección transversal, por ejemplo, rectangular, cuadrada, poligonal, ovalada, redonda; las varillas tienen preferentemente una geometría cilíndrica. También se prefieren como cuerpos conformados de electrolito fijo cuerpos huecos largos de cualquier geometría de sección transversal, por ejemplo, rectangular, cuadrada, poligonal, ovalada, redonda; particularmente preferidos son los cuerpos conformados cilíndricos, es decir, tubos que pueden estar abiertos por ambos lados o preferentemente cerrados por un lado.

Se prefieren muy especialmente como electrolito sólido, preferentemente electrolitos fijos de óxido de aluminio beta, tubos cilíndricos cerrados por un lado.

50 Un componente de la unidad de electrodo de acuerdo con la invención es el electrodo sólido poroso. Generalmente este es eléctricamente conductor (conducción de electrones) y se encuentra en el espacio para el material catódico – que se describió con más detalle anteriormente– directamente adyacente al electrolito fijo. El electrodo sólido poroso normalmente está en contacto eléctrico con el material catódico normalmente fluido, que se describió con más

detalle anteriormente, así como con un circuito externo, normalmente a través de un dispositivo de toma de corriente adecuado.

Normalmente, el electrodo sólido poroso sigue siendo prácticamente resistente al material catódico fluido, que se describió con más detalle anteriormente. En este contexto, prácticamente resistente significa que el material que forma el electrodo sólido poroso no reacciona química o electroquímicamente con el material catódico fluido dando lugar a una descomposición o a corrosión.

Como material para el electrodo sólido poroso son muy adecuados, por ejemplo, el carbono amorfo, el grafito, el carbono vítreo (también denominado "vitreous carbon" en inglés), preferentemente el fieltro de grafito, la espuma de grafito (también denominada "vitreous carbon foam" en inglés). Se prefiere especialmente el fieltro de grafito, que se conoce y describe, por ejemplo, en J.L. Sudworth, A.R. Tilley, "The Sodium Sulfur Battery", Chapman and Hall Ltd., 1985 (ISBN 0412 164906) en el capítulo 5.3.1 y 5.3.2, páginas 159 a 164.

El material para el electrodo sólido poroso, preferentemente el grafito o fieltro de grafito, puede modificarse parcial o completamente de tal manera que se humedezca mejor con los polisulfuros fundidos descritos anteriormente que con azufre elemental fundido. Por ejemplo, el material para el electrodo sólido poroso, preferentemente el grafito o fieltro de grafito, se impregna con este fin, parcial o prácticamente por completo, con sulfuros u óxidos de los grupos 1, 2 o 3 de la tabla periódica de los elementos, como óxido de aluminio (Al_2O_3), tal y como se describe, por ejemplo, en el documento US 4.084.041.

El electrodo sólido poroso puede llenar total o parcialmente el espacio para el material catódico. El electrodo sólido poroso preferentemente llena parcialmente el espacio para el material catódico, y en concreto directamente adyacente al electrolito fijo, solo separado espacialmente de él por la capa intermedia S no conductora de electrones, que se describe con más detalle a continuación, de modo que generalmente surge la siguiente estructura: electrolito fijo / capa intermedia S / electrodo sólido poroso, por ejemplo: electrolito fijo de óxido de aluminio beta / capa intermedia S no conductora de electrones / electrodo sólido poroso de fieltro de grafito.

El electrodo sólido poroso, preferentemente el grafito o fieltro de grafito, cubre la superficie del electrolito fijo en el lado orientado hacia el material catódico, por lo general total o parcialmente, por ejemplo, del 50 al 100 %, preferentemente del 90 al 100 % de la superficie, no incluyéndose generalmente en el cálculo el área de fondo del electrolito fijo, por ejemplo el fondo de los tubos cilíndricos cerrados en un lado.

El material –también denominado "material de partida" en el presente documento– que, de acuerdo con la invención, absorbe el compuesto de polisulfuro para formar la capa intermedia S no conductora de electrones se selecciona de entre óxido de aluminio (Al_2O_3), dióxido de silicio, por ejemplo fibras de vidrio, óxidos mixtos del aluminio con silicio, silicatos y aluminosilicatos. Estos materiales prácticamente no tienen conductividad eléctrica en condiciones normales, por ejemplo 25 °C, 1 atm.

El material de partida para la capa intermedia S no conductora de electrones así como la propia capa intermedia S no conductora de electrones son normalmente porosos con generalmente (i) una porosidad abierta en el intervalo del 50 al 99,99 %, preferentemente del 80 al 99 %, de manera especialmente preferente del 90 al 95 %, calculándose la porosidad abierta de la siguiente manera: 1 - (densidad aparente de la probeta / densidad del material que forma la probeta) x 100 - y (ii) un diámetro medio de poro normalmente en el intervalo de 1 a 10 micrómetros, medido utilizando el método de microscopía óptica.

Normalmente, la base de la capa intermedia S no conductora de electrones es una estructura plana –por ejemplo tela, fieltro o estera– de fibras seleccionadas de los materiales descritos anteriormente, preferentemente seleccionadas de fibras hechas de óxido de aluminio, por ejemplo Saffil® de la empresa Saffil, y/o dióxido de silicio, por ejemplo fibras de vidrio.

De acuerdo con la invención, el espesor de la capa intermedia S no conductora de electrones se sitúa en el intervalo de 1,0 a 5 mm, preferentemente de 1,0 a 3 mm, de manera particularmente preferente en el intervalo de 1 a 2 mm.

La capa intermedia S no conductora de electrones está dispuesta entre el electrodo sólido poroso y el electrolito fijo y está prácticamente ceñida a la superficie del electrolito fijo.

La capa intermedia S no conductora de electrones suele cubrir prácticamente toda la superficie del electrodo sólido orientada hacia el electrolito fijo.

Antes de la primera carga del dispositivo electroquímico, la capa intermedia S no conductora de electrones está completamente impregnada con una composición de polisulfuros del metal alcalino que forma el material anódico de metal alcalino, que contiene (A) polisulfuros puros Met_2S_x donde Met = metal alcalino del material anódico de metal alcalino seleccionado de litio, sodio, potasio, en particular sodio y x depende del metal alcalino y es para Na = 2, 3, 4

o 5, preferentemente 3, 4 o 5, en particular 4 y para Li = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, preferentemente 3, 4, 5, 6, 7 u 8 y para K = 2, 3, 4, 5, 6, preferentemente 3, 4 o 5, en particular 5, o (B) mezclas de los polisulfuros de un mismo metal alcalino de (A) entre sí. Esta composición de polisulfuros de acuerdo con la invención está distribuida preferentemente de manera uniforme por toda la capa intermedia S no conductora de electrones.

- 5 Por regla general, la capa intermedia S no conductora de electrones contiene también la composición de polisulfuros de acuerdo con la invención después de la primera carga del dispositivo electroquímico, por ejemplo durante su funcionamiento o descarga o recarga.

10 Un procedimiento muy adecuado para formar la capa intermedia S que contiene la composición de polisulfuros de acuerdo con la invención es impregnar el material de partida para la capa intermedia S no conductora de electrones, tal y como se describió anteriormente, por ejemplo fibras de óxido de aluminio y/o fibras Saffil®. Esta impregnación se realiza preferentemente en condiciones prácticamente anhidras y prácticamente libres de oxígeno o no oxidantes.

En un procedimiento preferido para formar la capa intermedia S que contiene la composición de polisulfuros de acuerdo con la invención, se procede de la siguiente manera:

15 El material de partida para la capa intermedia S, por ejemplo, fibras de óxido de aluminio y/o fibras Saffil®, se aplica, preferentemente en forma de una estructura similar a una hoja de papel, sobre la superficie del electrolito fijo orientada hacia el espacio catódico, por ejemplo, un tubo cilíndrico descrito en el presente documento, cerrado por un lado, en el caso de dicho tubo cilíndrico, por ejemplo por enrollamiento. El dispositivo electroquímico con la
20 unidad de electrodo o electrolito fijo así preparado se ensambla y se genera una presión negativa en el espacio catódico, por ejemplo, bombeando al menos parte del gas que se encuentra en el mismo; la presión en el espacio catódico es entonces, por ejemplo, de 10 a 20 mbar (abs.). La composición de polisulfuros de acuerdo con la invención del metal alcalino que va a formar el material anódico se transfiere luego, normalmente en forma fundida, al espacio catódico, que se mantiene a presión reducida, preferentemente desde un recipiente de reserva. En este
25 caso, la composición de polisulfuros de acuerdo con la invención se encuentra por lo general inicialmente bajo una presión más alta en el recipiente de reserva que en el espacio catódico. Las composiciones de polisulfuros preferidas de acuerdo con la invención son, por ejemplo, (i) polisulfuros puros de Na_2S_x donde $x = 2, 3, 4$ o 5 , preferentemente 3, 4 o 5, en particular 4 o 5, o (ii) mezclas de los polisulfuros de (i).

30 Este modo de proceder generalmente da como resultado la impregnación completa de la capa intermedia S no conductora de electrones y del electrodo sólido poroso, siendo "completamente" como se definió anteriormente. Después de este acondicionamiento, normalmente denominado "primer llenado", se puede cargar el dispositivo electroquímico de acuerdo con la invención, habitualmente aplicando una corriente o tensión eléctrica.

A continuación se describe una forma de realización muy adecuada de la unidad de electrodo de acuerdo con la invención y del dispositivo electroquímico de acuerdo con la invención que la contiene.

35 En este caso, el electrolito fijo es un tubo cilíndrico, cerrado por un lado, de óxido de aluminio beta, por ejemplo, con un diámetro interior en el intervalo de 20 a 60 mm y una longitud en el intervalo de 0,05 a 2 m, por ejemplo una longitud en el intervalo de 0,5 a 2 m y un grosor de pared en el intervalo de 0,5 a 3 mm. En esta forma de realización, el material anódico de metal alcalino fluido, sodio, se encuentra dentro de este electrolito fijo.

40 En esta forma de realización, en el lado exterior de este electrolito fijo cilíndrico, cerrado por un lado, se encuentra la capa intermedia S no conductora de electrones, compuesta preferentemente de fibras de óxido de aluminio, por ejemplo Saffil® de la empresa Saffil, o dióxido de silicio, por ejemplo fibras de vidrio, que antes de la primera carga contiene preferentemente (i) polisulfuros puros Na_2S_x con $x = 2, 3, 4$ o 5 , preferentemente 3, 4 o 5, en particular 4 o (ii) mezclas de los polisulfuros de (i). El espesor de esta capa intermedia S no conductora de electrones se sitúa, en
45 esta forma de realización, generalmente en el intervalo de 1,0 a 5 mm, preferentemente de 1,0 a 3 mm, de manera especialmente preferente en el intervalo de 1 a 2 mm. A esta capa intermedia S le sigue el electrolito fijo cilíndrico, cerrado por un lado, envolviéndolo por fuera; el electrodo sólido poroso tal y como se describió anteriormente, cuyo material se describió anteriormente, es preferentemente grafito o fieltro de grafito.

50 El electrodo sólido poroso, por regla general y en esta forma de realización, está conectado a un circuito eléctrico externo a través de un conductor de electrones, por ejemplo, un tomacorrientes o la carcasa de celda metálica del propio dispositivo electroquímico.

El electrodo sólido poroso, normalmente y en esta forma de realización, está envuelto por un dispositivo generalmente de metal, por ejemplo acero inoxidable, por ejemplo, la pared metálica del recipiente del espacio catódico.

55 La forma de realización muy adecuada que se describió anteriormente de la unidad de electrodo de acuerdo con la invención y del dispositivo electroquímico de acuerdo con la invención se muestra, a modo de ejemplo, en la figura 1,

en la que los símbolos de referencia tienen el siguiente significado:

- | | | |
|----|---|---|
| | 1 | cuerpo desplazador |
| | 2 | electrodo sólido poroso, por ejemplo de fieltro de grafito |
| | 3 | electrolito fijo, por ejemplo de óxido de aluminio beta |
| 5 | 4 | espacio catódico, por ejemplo con polisulfuro de sodio fluido y azufre |
| | 5 | espacio anódico, por ejemplo con metal sodio fluido |
| | 6 | tomacorriente |
| | 7 | capa intermedia S, por ejemplo Saffil® impregnada con una composición de polisulfuros de acuerdo con la invención |
| 10 | 8 | carcasa de la celda |

También es un objeto de la presente invención un procedimiento para producir una capa intermedia S no conductora de electrones en una unidad de electrodo de acuerdo con la invención, en donde el material de partida poroso que forma la capa intermedia S no conductora de electrones se somete a una presión de menos de 1 atm, por ejemplo de 10 a 20 mbar (abs.) y se impregna con la composición de polisulfuros fundida de acuerdo con la invención.

- 15 En este sentido, un material de partida preferido para la capa intermedia S no conductora de electrones son fibras de óxido de aluminio y/o fibras Saffil®, preferentemente con forma plana, por ejemplo como tela, fieltro o similar. En este sentido, las composiciones de polisulfuros preferidas de acuerdo con la invención son, por ejemplo, (i) polisulfuros puros de Na_2S_x donde $x = 2, 3, 4$ o 5 , preferentemente $3, 4$ o 5 , en particular 4 o 5 , o (ii) mezclas de los polisulfuros de (i).

- 20 Un procedimiento muy adecuado de este tipo para producir una capa intermedia S no conductora de electrones en una unidad de electrodo de acuerdo con la invención se lleva a cabo como sigue:

- 25 El material de partida para la capa intermedia S no conductora de electrones se aplica sobre la superficie del electrolito fijo orientada hacia el espacio catódico. Luego, el electrodo sólido se aplica sobre la capa intermedia S. Se ensambla el dispositivo electroquímico con la unidad de electrodo o electrolito fijo así preparados y se genera una presión negativa, por ejemplo de 10 a 20 mbar (abs.), en el espacio catódico. La composición de polisulfuros de acuerdo con la invención del metal alcalino que va a formar el material anódico se transfiere luego, normalmente en forma fundida, al espacio catódico, que se mantiene a presión reducida. Las composiciones de polisulfuros preferidas de acuerdo con la invención son, por ejemplo, (i) polisulfuros puros de Na_2S_x donde $x = 2, 3, 4$ o 5 , preferentemente $3, 4$ o 5 , en particular 4 o 5 , o (ii) mezclas de los polisulfuros de (i).

- 30 A continuación se describe una forma de realización del procedimiento para producir una capa intermedia S no conductora de electrones en una unidad de electrodo de acuerdo con la invención:

- El material de partida para la capa intermedia S no conductora de electrones, por ejemplo, fibras de óxido de aluminio y/o fibras Saffil®, se aplica, preferentemente en forma de una estructura similar a una hoja de papel, sobre la superficie del electrolito fijo orientada hacia el espacio catódico, por ejemplo, un tubo cilíndrico descrito en el presente documento, cerrado por un lado, preferentemente de óxido de aluminio beta, en el caso de dicho tubo cilíndrico, por ejemplo por enrollamiento. Luego, el electrodo sólido, preferentemente de fieltro de grafito, se aplica sobre la capa intermedia S. El dispositivo electroquímico con la unidad de electrodo o electrolito fijo así preparado se ensambla y se genera una presión negativa en el espacio catódico, por ejemplo, bombeando al menos parte del gas que se encuentra en el mismo; la presión en el espacio catódico es entonces, por ejemplo, de 10 a 20 mbar (abs.). La composición de polisulfuros de acuerdo con la invención del metal alcalino que va a formar el material anódico se transfiere luego, normalmente en forma fundida, al espacio catódico, que se mantiene a presión reducida, preferentemente desde un recipiente de reserva. En este caso, esta composición de polisulfuros de acuerdo con la invención se encuentra por lo general inicialmente bajo una presión más alta en el recipiente de reserva que en el espacio catódico. Las composiciones de polisulfuros preferidas de acuerdo con la invención son en este caso, por ejemplo, (i) polisulfuros puros de Na_2S_x donde $x = 2, 3, 4$ o 5 , preferentemente $3, 4$ o 5 , en particular 4 o 5 , o (ii) mezclas de los polisulfuros de (i).

- Este modo de proceder generalmente da como resultado la impregnación completa de la capa intermedia S y del electrodo sólido poroso, siendo "completamente" como se definió anteriormente. Después de este acondicionamiento, normalmente denominado "primer llenado", se puede cargar el dispositivo electroquímico, habitualmente aplicando una corriente o una tensión eléctrica.

- También es un objeto de la presente invención un dispositivo electroquímico que contiene la unidad de electrodo de acuerdo con la invención. Este dispositivo electroquímico puede ser un dispositivo de almacenamiento recargable para energía eléctrica, también llamado "acumulador" o "celda secundaria", o una celda de electrólisis, por ejemplo para la producción de metales alcalinos a partir de los correspondientes polisulfuros Met_2S_x tal y como se define en el presente documento. El dispositivo electroquímico de acuerdo con la invención es tal y como se describe en el presente documento.

Un dispositivo electroquímico preferido de acuerdo con la invención es la denominada celda de sodio-azufre o también conocida como batería de sodio-azufre. Esta se describe, por ejemplo, en la Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann, Vol. 4, D. Berndt, D. Spahrbier, Capítulo 7.2.2.2., páginas 608 a 609 (2003).

Una variante de la celda de sodio-azufre de acuerdo con la invención se construye como sigue (variante 1) y se muestra, a modo de ejemplo, en la figura 1, en la que los símbolos de referencia tienen el significado dado anteriormente:

El electrolito fijo es un tubo cilíndrico cerrado por un lado, como se describió anteriormente, de un material tal y como se describió anteriormente, preferentemente óxido de aluminio beta.

El espacio anódico en la variante 1 es el interior del tubo de electrolito fijo cilíndrico, cerrado por un lado, en el que se encuentra el material anódico de metal alcalino fluido, sodio. Una cantidad mayor del material anódico de metal alcalino fluido, sodio, normalmente se almacena en un recipiente que está conectado al espacio anódico y se encuentra fuera de la celda electroquímica propiamente dicha. En el estado descargado de la celda electroquímica, este contenedor de reserva suele estar prácticamente vacío y en el estado cargado de la celda electroquímica, este contenedor de almacenamiento suele estar prácticamente lleno. Por lo general, en el interior del tubo cilíndrico cerrado por un lado está dispuesto, además del sodio fluido, también coaxialmente un cuerpo cilíndrico macizo o hueco con dimensiones similares, pero más pequeñas, del tubo de electrolito fijo cilíndrico, cerrado por un lado, ("desplazador", símbolo de referencia 1 en la figura 1), de modo que entre la pared interior del electrolito fijo y la pared exterior del desplazador se forma un intersticio anular, en el que se encuentra el material anódico de metal alcalino fluido, sodio. El desplazador suele estar hecho de un metal, por ejemplo aluminio, acero, acero inoxidable u otros metales que sean resistentes a los metales alcalinos mencionados.

El espacio catódico en la variante 1 comienza en la superficie exterior del tubo de electrolito fijo cilíndrico cerrado por un lado y está delimitado hacia el exterior por una carcasa, por ejemplo de acero, acero inoxidable, aluminio cromado u otros materiales preferentemente resistentes a la corrosión, tal como se muestra, por ejemplo, en la figura 1 (símbolo de referencia 8).

Como se describió anteriormente, sobre la superficie exterior del tubo de electrolito fijo cilíndrico cerrado por un lado se aplica primero la capa intermedia S no conductora de electrones y sobre la misma el electrodo sólido poroso, por ejemplo en la figura 1 se muestran con el símbolo de referencia 2 (electrodo sólido poroso) y el símbolo de referencia 7 (capa intermedia S no conductora de electrones).

El material catódico fluido en la variante 1 se selecciona de (A) polisulfuros puros Na_2S_x donde $x = 2, 3, 4$ o 5 , preferentemente $3, 4$ o 5 , en particular 4 o (B) mezclas de los polisulfuros de (A) entre sí y/o en cada caso con azufre elemental o (C) mezclas de Na_2S con azufre elemental y/o los polisulfuros Na_2S_x mencionados en (A) o (B).

El material catódico fluido preferido en la variante 1 es azufre elemental solo o en combinación con uno o más de los polisulfuros de Na_2S_x mencionados anteriormente.

Tanto el material catódico fluido como el material anódico fluido están conectados normalmente a un circuito eléctrico de una manera eléctricamente conductora.

La variante 1 es una denominada "Central Sodium Cell", en la que el material anódico es sodio dentro del electrolito fijo y el material catódico fluido descrito anteriormente en la variante 1 rodea el electrolito fijo.

Otra variante de la celda de sodio-azufre de acuerdo con la invención (variante 2) se construye prácticamente igual que la variante 1, excepto por que el espacio catódico con el material catódico fluido —este como se describe para la variante 1— es el espacio interior del electrolito fijo, generalmente sin desplazador. En la variante 2, el espacio anódico con el sodio fluido rodea el electrolito fijo y está delimitado por una carcasa metálica. La variante 2 es la denominada "Central Sulfur Cell".

La variante 1, es decir, la celda de sodio central, se prefiere en el sentido de la invención.

El dispositivo electroquímico de acuerdo con la invención se hace funcionar habitualmente a una temperatura en el intervalo de 300 a 400 °C.

El dispositivo electroquímico de acuerdo con la invención, preferentemente el de la variante 1, suele ser un acumulador, pero también puede utilizarse como celda de electrólisis. Si el dispositivo electroquímico de acuerdo con la invención se utiliza como celda de electrólisis, normalmente en el espacio catódico se deposita un sulfuro de metal alcalino Met_2S y/o polisulfuro de metal alcalino Met_2S_x , dado el caso en combinación con azufre elemental, en cada caso tal y como se describe y define en el presente documento. El electrolito fijo tiene conductividad iónica para el ion de metal alcalino correspondiente y el espacio anódico está conectado al espacio catódico de una manera eléctricamente conductora a través de un circuito eléctrico.

Una fuente de tensión integrada en el circuito eléctrico generalmente envía una corriente eléctrica a través del dispositivo electroquímico de acuerdo con la invención y escinde en el espacio catódico el sulfuro de metal alcalino Met_2S y/o polisulfuro de metal alcalino Met_2S_x – Met_2S y Met_2S_x tal y como se describe y define en el presente documento— preferentemente con Met = litio, sodio, potasio como metales alcalinos en los correspondientes metales alcalinos elementales con la precipitación de azufre en el espacio anódico.

También es un objeto de la presente solicitud un procedimiento para la primera carga de un dispositivo electroquímico tal y como se define en el presente documento, caracterizado por que en el espacio para el material catódico fluido se deposita un compuesto de polisulfuro (I) como masa fundida, que contiene: (A) polisulfuros puros Met_2S_x donde Met = metal alcalino del material anódico de metal alcalino deseado seleccionado de litio, sodio, potasio, en particular sodio, y x depende del metal alcalino y es para Na = 2, 3, 4 o 5, preferentemente 3, 4 o 5, en particular 4 y para Li = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, preferentemente 3, 4, 5, 6, 7 u 8 y para K = 2, 3, 4, 5, 6, preferentemente 3, 4 o 5, en particular 5 o (B) mezclas de los polisulfuros de un mismo metal alcalino de (A) entre sí y/o en cada caso con azufre elemental o (C) mezclas del respectivo sulfuro alcalino Met_2S con azufre elemental y/o los polisulfuros Met_2S_x mencionados en (A) o (B), además, en el espacio para el material anódico fluido se instala un dispositivo conductor de electrones de modo que toque la superficie del electrolito fijo orientada hacia el material anódico, al menos en la zona inferior, se conecta el espacio catódico y el espacio anódico a un circuito eléctrico y se envía una corriente eléctrica a través de este dispositivo electroquímico, de modo que el compuesto de polisulfuro (I) se escinde electrolíticamente, produciéndose azufre elemental en el espacio catódico y metal alcalino metálico en el espacio anódico.

En el espacio que, cuando el dispositivo electroquímico de acuerdo con la invención funciona como acumulador, aloja el material anódico de metal alcalino fluido, tal y como se describe en el presente documento, se instala un dispositivo conductor de electrones de modo que toque la superficie del electrolito fijo orientada hacia el material anódico, al menos en la zona inferior, y establezca un contacto eléctrico. Este dispositivo puede ser, por ejemplo, el desplazador descrito anteriormente, que tiene elementos de resorte eléctricamente conductores, generalmente metálicos, por ejemplo de acero inoxidable o aluminio, al menos en una parte de su superficie, que están en contacto con la superficie interna del electrolito fijo.

El electrolito fijo tiene conductividad iónica para el correspondiente ion de metal alcalino del compuesto de polisulfuro (I).

El espacio anódico está conectado al espacio catódico de manera eléctricamente conductora a través un circuito eléctrico, de modo que una fuente de tensión que está integrada en el circuito eléctrico envía una corriente eléctrica a través del dispositivo electroquímico de acuerdo con la invención, de modo que el compuesto de polisulfuro (I) se escinde electrolíticamente, produciéndose azufre elemental en el espacio catódico y metal alcalino, preferentemente sodio, en el espacio anódico. Esto generalmente carga la celda electroquímica.

La primera carga así como el funcionamiento posterior del dispositivo electroquímico de acuerdo con la invención se realiza habitualmente a una temperatura en el intervalo de 300 a 400 °C.

El dispositivo electroquímico de acuerdo con la invención que se ha cargado así por primera vez puede funcionar entonces como acumulador y entregar energía eléctrica a un consumidor. Una vez descargado, se puede recargar una y otra vez tal y como se describió anteriormente.

Un dispositivo electroquímico preferido para el procedimiento para la primera carga es la celda de sodio-azufre descrita anteriormente de acuerdo con la invención como variante 1, mostrada por ejemplo en la figura 1. Este procedimiento preferido para la primera carga de un dispositivo electroquímico se lleva a cabo tal y como se describió anteriormente, con las siguientes diferencias:
El electrolito fijo es un tubo cilíndrico cerrado por un lado, como se describió anteriormente, de óxido de aluminio beta.

El espacio anódico es el interior del tubo cilíndrico, cerrado por un lado, en el que se genera el material anódico de metal alcalino fluido, sodio, cuando se carga la celda.

El dispositivo conductor de electrones está dispuesto coaxialmente dentro del tubo cilíndrico cerrado por un lado en forma de un cuerpo cilíndrico macizo o hueco con dimensiones similares, pero más pequeñas, del tubo cilíndrico cerrado por un lado ("desplazador", símbolo de referencia 1 en la figura 1) de tal modo que entre la pared interior del electrolito fijo y la pared exterior del desplazador se forma un intersticio anular y el desplazador toca la superficie interior del electrolito fijo, al menos en la zona inferior, en al menos un punto, por ejemplo a través de elementos de resorte, de tal modo que se crea un contacto eléctrico. El desplazador suele estar hecho de un metal, por ejemplo aluminio, acero, acero inoxidable u otros metales que sean resistentes a los metales alcalinos mencionados.

El espacio catódico en la variante 1 comienza en la superficie exterior del tubo cilíndrico cerrado por un lado y está

delimitado hacia el exterior por una carcasa, por ejemplo de acero, acero inoxidable, aluminio cromado u otros materiales preferentemente resistentes a la corrosión, tal como se muestra, por ejemplo, en la figura 1 (símbolo de referencia 8).

5 Como se describió anteriormente, sobre la superficie exterior del tubo cilíndrico, cerrado por un lado, del electrolito fijo se aplica primero la capa intermedia S no conductora de electrones y sobre la misma el electrodo sólido poroso, por ejemplo en la figura 1 se muestran con el símbolo de referencia 2 (electrodo sólido poroso) y el símbolo de referencia 7 (capa intermedia S no conductora de electrones).

10 El material catódico fluido se selecciona de (A) polisulfuros puros Na_2S_x donde $x = 2, 3, 4$ o 5 , preferentemente $3, 4$ o 5 , en particular 4 o (B) mezclas de los polisulfuros de (A) entre sí y/o en cada caso con azufre elemental o (C) mezclas de Na_2S con azufre elemental y/o los polisulfuros Na_2S_x mencionados en (A) o (B). El material catódico fluido preferido son los componentes (A) o (B) mencionados anteriormente.

Tanto el material catódico fluido como el material anódico fluido están conectados a un circuito eléctrico de una manera eléctricamente conductora.

15 Es también un objeto de la presente solicitud el uso de una capa intermedia S no conductora de electrones en una unidad de electrodo para un dispositivo electroquímico, que comprende (i) un electrolito fijo que separa un espacio para material catódico fluido y un espacio para material anódico de metal alcalino fluido, así como (ii) un electrodo sólido poroso, que está separado del electrolito fijo por una capa intermedia S no conductora de electrones, caracterizado por que la capa intermedia S tiene un espesor en el intervalo de $1,0$ a 5 mm y está, antes de la primera carga del dispositivo electroquímico, completamente impregnado con una composición de polisulfuros del metal

20 alcalino que forma el material anódico de metal alcalino, y contiene (A) polisulfuros puros Met_2S_x con Met = metal alcalino del material anódico de metal alcalino seleccionado de litio, sodio, potasio, en particular sodio, y x depende del metal alcalino y es para $\text{Na} = 2, 3, 4$ o 5 , preferentemente $3, 4$ o 5 , en particular 4 y para $\text{Li} = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$, preferentemente $3, 4, 5, 6, 7$ u 8 y para $\text{K} = 2, 3, 4, 5, 6$, preferentemente $3, 4$ o 5 , en particular 5 , o (B) mezclas de los polisulfuros de un mismo metal alcalino de (A) entre sí.

25 La ventaja de la presente invención es que, en el dispositivo electroquímico de acuerdo con la invención, en caso de rotura o daño del electrolito fijo, se evita o palia, en particular cuando la batería está cargada, que sodio líquido entre en contacto directo con azufre líquido –por ejemplo a alta temperatura tal como de 300 a 400 °C– y, en particular, que directamente en el lugar de la rotura o daño del electrolito fijo tenga lugar una reacción fuertemente exotérmica que, por ejemplo, conduciría a una evaporación repentina del azufre con una rápida acumulación de presión en la

30 celda, que resultaría dañaría o destruiría y liberaría su contenido, que podría reaccionar violentamente con la atmósfera circundante y, por lo tanto, dañaría o destruiría en última instancia otras celdas o incluso toda la batería, manteniéndose baja la resistencia interna del dispositivo electroquímico intacto de acuerdo con la invención, a pesar de la capa intermedia S no conductora de electrones.

Ejemplos

35 Ejemplo 1: Con fines comparativos

Destrucción controlada de una celda de sodio-azufre, sin capa intermedia S, en el estado cargado

Se construyó una celda de sodio-azufre convencional ("Central Sodium Cell") a partir de un electrolito fijo cilíndrico de óxido de aluminio beta", cerrado en la parte inferior, con un diámetro interior de $5,6$ cm, un grosor de pared de $0,2$ cm y una longitud de 50 cm, en el que axialmente en el centro había un cuerpo desplazador cilíndrico macizo de

40 acero inoxidable 1.4404 (diámetro $5,5$ cm, longitud $45,5$ cm), que formaba un intersticio anular entre la superficie exterior del cuerpo desplazador y la superficie interior del electrolito fijo, representando el intersticio anular el espacio anódico. Directamente sobre la superficie exterior del electrolito fijo había una capa de 5 mm de espesor de electrodo de fieltro de grafito y un dispositivo para la puesta en contacto eléctrico con este electrodo, es decir, un tomacorrientes. Esta unidad de electrodo/electrolito fijo se alojó, prácticamente, axialmente en el centro de una

45 carcasa metálica cilíndrica de acero inoxidable con un diámetro interior de $10,8$ cm y el espacio entre la superficie exterior del electrolito fijo y la carcasa metálica representaba el espacio catódico.

La celda se calentó a 300 °C. El espacio catódico se puso a vacío con la ayuda de una bomba de vacío y luego se llenó con aproximadamente 5 kg de azufre líquido fundido. El espacio anódico no estaba bajo presión negativa y se

50 llenó con 45 g de sodio fundido procedente de un recipiente de reserva externo a través de un sistema de desbordamiento. Los puntos de medición de la temperatura y la presión se dispusieron en diferentes puntos del espacio catódico. Se colocó un conducto en forma de T en el fondo de la carcasa metálica, en cuya rama vertical había un disco de ruptura que se rompe a una sobrepresión de 10 bar. La rama horizontal bloqueable del conducto se utilizó para llenar el espacio catódico con azufre.

Utilizando una bomba hidráulica, se bombeó aceite de alto punto de ebullición –que era prácticamente inerte frente al sodio en las condiciones dadas– al espacio anódico, que estaba casi completamente lleno de sodio líquido, y de este modo también se ejerció presión sobre la superficie interna del electrolito fijo. El electrolito fijo se destruyó por rotura a una presión de aproximadamente 80 bar. Con la rotura del electrolito fijo, el sodio y el azufre entraron en contacto directo y reaccionaron violentamente, generando calor y presión.

La temperatura en la parte superior de la celda se elevó a más de 1200 °C en el primer segundo después de la rotura del electrolito fijo. El repentino aumento de temperatura en algunos lugares de la celda provocó la evaporación de una cantidad tan grande de azufre en milisegundos que se produjeron presiones locales de 10 bar. Como resultado, la presión total dentro de la celda alcanzó al menos 11 bar durante el primer segundo, una presión a la que se rompió el disco de ruptura.

Ejemplo 2: De acuerdo con la invención

Destrucción controlada de una celda de sodio-azufre –con capa intermedia S– en el estado cargado

La estructura de prueba fue análoga al Ejemplo 1, pero había una capa de 1 mm de espesor de fibras de óxido de aluminio policristalino afieltrado sobre la superficie exterior del electrolito fijo, disponible comercialmente como papel Saffil® de la empresa Saffil. A esta capa le seguía inmediatamente una capa de 5 mm de espesor de electrodo de fieltro de grafito, que estaba provisto de un dispositivo para la puesta en contacto eléctrico de este electrodo.

La celda se calentó a 300 °C. El espacio catódico se llevó a una presión de aproximadamente 20 mbar (abs.) con la ayuda de una bomba de vacío y luego se llenó con aproximadamente 5 kg de Na_2S_5 líquido fundido (pentasulfuro de sodio) y, por lo tanto, la capa intermedia S y el electrodo sólido poroso se impregnaron con Na_2S_5 . Inicialmente (al comienzo del experimento) no había sodio en el espacio anódico lleno de nitrógeno; luego se llenó de sodio enviando una corriente eléctrica a través de la celda y al descomponerse electroquímicamente el pentasulfuro de sodio. La celda se cargó de este modo.

Los puntos de medición de la temperatura y la presión se dispusieron en diferentes puntos del espacio catódico. La celda se cargó al 80 %, es decir, el 80 % del pentasulfuro disódico (Na_2S_5) se convirtió electroquímicamente en sodio elemental y azufre elemental.

A continuación, se destruyó el electrolito fijo mediante una presión hidráulica de 80 bar, tal como se describió anteriormente en el Ejemplo 1, observándose una reacción menos violenta.

El aumento de temperatura dentro de la celda discurrió lentamente durante minutos y solo en algunos lugares llegó hasta aproximadamente 470 °C. La presión dentro de la celda solo aumentó 0,6 bar (abs.) en un minuto y el disco de ruptura permaneció intacto. La acumulación de presión en la celda se mantuvo en el intervalo de presión de funcionamiento normal de una celda de sodio-azufre.

Este experimento mostró que la capa intermedia S evita una reacción explosiva e incontrolada cuando se destruye un electrolito fijo de una celda de sodio-azufre y, por lo tanto, aumenta la seguridad de dicha celda.

REIVINDICACIONES

1. Unidad de electrodo para un dispositivo electroquímico, que comprende (i) un electrolito fijo (3), que separa un espacio (4) para material catódico fluido, seleccionado del grupo que consiste en azufre elemental y polisulfuro del material anódico de metal alcalino, y un espacio (5) para material anódico de metal alcalino fluido así como (ii) un electrodo sólido poroso (2), que se encuentra en el espacio (4) para material catódico directamente adyacente al electrolito fijo (3), en donde una capa intermedia S (7) no conductora de electrones se encuentra entre el electrodo sólido (2) y el electrolito fijo (3), **caracterizada por que** esta capa intermedia S (7) tiene un espesor en el intervalo de 1,0 a 5 mm y, antes de la primera carga del dispositivo electroquímico, está completamente impregnada con una composición de polisulfuros que contiene (A) polisulfuros puros Met_2S_x con Met = metal alcalino del material anódico de metal alcalino seleccionado de litio, sodio, potasio y x depende del metal alcalino y es para Na = 2, 3, 4 o 5 y para Li = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y para K = 2, 3, 4, 5, 6 o (B) mezclas de los polisulfuros de un mismo metal alcalino de (A) entre sí.
2. Unidad de electrodo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** la capa intermedia S (7) tiene un espesor en el intervalo de 1,0 a 3 mm.
3. Unidad de electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada por que** la capa intermedia S no conductora de electrones presenta una porosidad abierta en el intervalo del 50 al 99,99 %.
4. Unidad de electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** la base de la capa intermedia S (7) no conductora de electrones es una estructura plana de fibras seleccionadas de entre óxido de aluminio (Al_2O_3), dióxido de silicio, óxidos mixtos del aluminio con silicio, silicatos y aluminosilicatos.
5. Unidad de electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** el electrolito fijo (3) es un cuerpo conformado cilíndrico cerrado por un lado.
6. Dispositivo electroquímico que contiene la unidad de electrodo tal como se define en las reivindicaciones 1 a 5.
7. Dispositivo electroquímico de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por que** el dispositivo electroquímico es una celda de sodio-azufre.
8. Procedimiento para producir una capa intermedia S (7) no conductora de electrones en una unidad de electrodo tal como se define en las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el material de partida poroso que forma la capa intermedia S (7) no conductora de electrones se somete a una presión de menos de 1 atm y se impregna con la composición de polisulfuros fundida del metal alcalino que forma el material anódico de metal alcalino que contiene (A) polisulfuros puros Met_2S_x con Met = metal alcalino del material anódico de metal alcalino seleccionado de litio, sodio, potasio y x depende del metal alcalino y es para Na = 2, 3, 4 o 5 y para Li = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y para K = 2, 3, 4, 5, 6 o (B) mezclas de los polisulfuros de un mismo metal alcalino de (A) entre sí.
9. Procedimiento para la primera carga de un dispositivo electroquímico tal como se define en las reivindicaciones 6 a 7, **caracterizado por que** en el espacio (4) para el material catódico fluido se deposita un compuesto de polisulfuro (I) como masa fundida, que contiene: (A) polisulfuros puros Met_2S_x con Met = metal alcalino del material anódico de metal alcalino deseado seleccionado de litio, sodio, potasio, x depende del metal alcalino y es para Na = 2, 3, 4 o 5 y para Li = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y para K = 2, 3, 4, 5, 6 o (B) mezclas de los polisulfuros de un mismo metal alcalino de (A) entre sí y/o en cada caso con azufre elemental o (C) mezclas del respectivo sulfuro de metal alcalino Met_2S con azufre elemental y/o los polisulfuros Met_2S_x mencionados en (A) o (B), además, en el espacio (5) para el material anódico fluido se instala un dispositivo conductor de electrones de modo que toque la superficie del electrolito fijo (3) orientada hacia el material anódico, al menos en la zona inferior, y se conecta el espacio catódico (4) y el espacio anódico (5) a un circuito eléctrico y se envía una corriente eléctrica a través de este dispositivo electroquímico, de modo que el compuesto de polisulfuro (I) se escinde electrolíticamente, produciéndose azufre elemental en el espacio catódico (4) y metal alcalino metálico en el espacio anódico (5).
10. Uso de una capa intermedia S (7) no conductora de electrones con un espesor en el intervalo de 1,0 a 5 mm en una unidad de electrodo para un dispositivo electroquímico, que comprende (i) un electrolito fijo (3), que separa un espacio (4) para material catódico fluido –tal como se define en la reivindicación 1– y un espacio (5) para material anódico de metal alcalino fluido, así como (ii) un electrodo sólido poroso (2) que está separado del electrolito fijo (3) por una capa intermedia S (7) no conductora de electrones, **caracterizado por que** la capa intermedia S (7) no conductora de electrones está, antes de la primera carga del dispositivo electroquímico, completamente impregnada con una composición de polisulfuros del metal alcalino que forma el material anódico de metal alcalino, que contiene (A) polisulfuros puros Met_2S_x con Met = metal alcalino del material anódico de metal alcalino seleccionado de litio, sodio, potasio, x depende del metal alcalino y es para Na = 2, 3, 4 o 5 y para Li = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y para K = 2, 3, 4, 5, 6 o (B) mezclas de los polisulfuros de un mismo metal alcalino de (A) entre sí.

Figura 1

