



ESPAÑA

10 ES 11 21 22	NUMERO <b>271603</b>	12 Y
	FECHA DE PRESENTACION 27 JULIO 1981	

**MODELO DE UTILIDAD**

**16 OCT. 1983**

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 60740	32 FECHA 1 agosto 1980	33 PAIS Israel
---------------------------------------	---------------------------	-------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL <i>H01M 6/02</i>
------------------------	--

54 TITULO DE LA INVENCIÓN

"Disposición para pila de reserva"

---

Transformación de:  
 Solicitud de patente de invención 504.297

71 SOLICITANTE (S)

TADIRAN ISRAEL ELECTRONICS INDUSTRIES LTD.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

3 Derech Hashalom, Tel Aviv, Israel

72 INVENTOR (ES)

---

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

M. Curell Suñol

46199  
EX-IL

5

MODELO DE UTILIDAD

por VEINTE años

solicitado en España a favor de TADIRAN ISRAEL ELECTRONICS INDUSTRIES LTD., de nacionalidad israelí, domiciliada en 3 Derech Hashalom, Tel Aviv, Israel, por "Disposición para pila de reserva", con prioridad de la solicitud israelí 60740 de fecha 1 agosto 1980.

MEMORIA DESCRIPTIVA

CAMPO DE LA INVENCION:

La invención se refiere a una disposición para pila de reserva. Más particularmente la invención se refiere a mejoras en las pilas de reserva en las que se almacena el electrolito en un recipiente fragmentable, cerrado herméticamente, que se rompe para activar dichas pilas. Un tipo preferido de pilas de reserva de elevada densidad energética tiene un ánodo de litio en conjunción con un electrolito que comprende cloruro de tionilo o cloruro de sulfurilo, con un soluto disuelto en el mismo del tipo de ácido de Lewis y/o base de Lewis.

La invención se refiere a recipientes o ampollas de electrolito mejoradas para tales pilas de reserva, y métodos de fabricación de las mismas. Estas ampollas sufren substancialmente una fragmentación rápida total al activarse la pila, con independencia de la orientación de la pila, dando como resultado tiempos de subida y capacidades energé-

5 ticas mejoradas para la pila de reserva en cuestión, incluso a bajas temperaturas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION:

5 Se han descrito distintas pilas de reserva. Entre ellas se incluyen las pilas en las que se almacenan un electrolito en un recipiente que se rompe para activar la pila. Tales pilas pueden almacenarse durante períodos prolongados de tiempo, ya que el cátodo y el ánodo permanecen tal cual están, almacenándose el electrolito en un recipiente rompi-  
10 ble separado. Un informe expedido por NTIS (Departamento de Comercio de los Estados Unidos), AD/A-001 674 (1974) describe una pila de reserva de litio que comprende un cátodo de pentóxido de vanadio-grafito, un ánodo de litio metálico y un electrolito de hexafluoroarsenato de litio/metilformia-  
15 to. Un tal electrolito no es del todo estable durante un almacenamiento prolongado y la tensión de descarga de la pila exhibe dos mesetas.

20 Como otro ejemplo de la técnica anterior puede citarse la patente estadounidense nº 4.150.198 (1979) de Domeniconi y otros, de GTE Labs. Inc., que describe una pila de reserva con un ánodo de litio, comprendiendo el electrolito un disolvente de oxihaluro inorgánico covalente que contiene un ácido de Lewis como único soluto aditivo. El electrolito está contenido en una cámara separada de la que  
25 contiene el ánodo de litio y los demás componentes de la pila, y el electrolito penetra en el departamento del litio a través de una válvula al activarse la pila. Un incon-

veniente notable de las pilas de reserva de la técnica anterior de este tipo es el largo tiempo de subida a una tensión de trabajo aceptable al producirse el consumo de corriente y pobres características energéticas, particularmente a bajas temperaturas.

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION:

La invención prevé un recipiente o ampolla mejorada para su uso en las pilas de reserva, que asegura una fragmentación rápida y completa cuando se ha de activar una tal pila. La invención prevé también pilas de reserva, particularmente de litio, en las que se utilizan tales recipientes de electrolito. Una pila de reserva mejorada preferida que incorpora tales ampollas nuevas comprende un ánodo de litio metálico separado por un separador apropiado de un cátodo de carbono poroso, conteniendo dicha ampolla una solución inorgánica no acuosa de una sal de haluro de metal alcalino, tal como cloruro de litio y un ácido de Lewis, tal como cloruro de aluminio, en cloruro de tionilo, en cloruro de sulfurilo o en una mezcla de éstos o en otro disolvente apropiado tal como cloruro de fosforilo, escogiéndose de antemano la relación molar entre el haluro de metal alcalino y el ácido de Lewis. Se almacena el electrolito en una ampolla de cristal, que al fragmentarse da como resultado una dispersión rápida del electrolito entre el ánodo y el cátodo al producirse la activación de la pila. La ampolla está diseñada de modo que sufra una fragmentación completa con independencia de la orientación de la pila, proporcio-

nando así un tiempo de subida rápido a continuación de la activación. La subida de tensión resultante es independiente adicionalmente de la orientación de la pila durante la activación. La fragmentación de la ampolla puede lograrse aplicando un golpe dirigido seco de intensidad suficiente al fondo de la carcasa de la pila, o por deformación del fondo de la pila. También puede utilizarse la activación mecánica utilizando un activador de pistón o medios pirotécnicos.

10 Las ampollas preferidas según la presente invención tienen al menos una parte de pared cóncava y con ello se mejora la fragmentación de la ampolla cuando se aplica a tal ampolla una fuerza externa de intensidad adecuada. La ampolla comprende ventajosamente una sección cilíndrica cerrada en un extremo, y un cuello, proporcionándose una tal pared cóncava en la parte inferior de la sección cilíndrica y/o en el cuello. Como alternativa, puede proporcionarse una sección cóncava con forma de una constricción apropiada de la parte cilíndrica de la ampolla. Puede proporcionarse cierto número de tales secciones de pared cóncavas en la misma ampolla, si bien es adecuado por lo general proporcionar una tal sección de pared cóncava para asegurar la fragmentación completa de la ampolla cuando se activa la pila. La parte de cuello de la ampolla está sellada ventajosamente para formar una estructura troncocónica plana. La ampolla puede posicionarse en una posición vertical en la pila de reserva, mirando el cuello hacia arriba. La

posición actualmente preferida de la ampolla es con el cuello de la ampolla mirando hacia abajo, y ello da como resultado por lo general una activación mejor y más rápida de la pila.

5                   Se producen dichas ampollas por lo general de cristal delgado, que puede estar recocido si se desea; el material preferido en la actualidad es el cristal de borosilicato. Es uno de los problemas de tales pilas de reserva el que tales ampollas deban fragmentarse al producirse la

10                   activación de una forma tal que substancialmente todo el electrolito contenido en la misma haga contacto con las demás partes de la pila, o sea, el ánodo y el cátodo, y ello lo más rápidamente posible, dando como resultado un aumento rápido de la tensión y en una corriente eléctrica adecuada,

15                   preferiblemente con una dependencia mínima de la orientación de la pila. La fragmentación parcial de la ampolla puede dar como resultado el que sólo parte del electrolito entre en contacto con el ánodo y el cátodo en una orientación determinada, y ello no dará un rendimiento óptimo de la pila

20                   de reserva al activarse. Se elimina este problema recurriendo a las formas y configuraciones específicas de las ampollas de la presente invención, que aseguran una fragmentación completa de dicha ampolla y una utilización completa y plena del electrolito contenido en ella.

25                   La invención se ilustra con referencia a los dibujos esquemáticos anexos, que no están a escala y en los que:

la Figura 1 presenta una vista en alzado lateral y en sección de una ampolla según la invención;

la Figura 2 es una vista en alzado lateral y en sección a través de una pila de reserva que incorpora una ampolla de la invención.

DESCRIPCION DE LA REALIZACION PREFERIDA:

Las ampollas para su uso en pilas de reserva, para el almacenamiento prolongado de un electrolito apropiado, preferiblemente se hacen de cristal de borosilicato con un pequeño grosor de pared. Si se desea, tales ampollas pueden estar recocidas. Las ampollas han de ser de una forma y configuración tales que la aplicación de una fuerza apropiada da como resultado una fragmentación de la ampolla de tal forma que se lleve todo el electrolito contenido en la misma en contacto con los demás componentes de la pila de reserva, que así se activa de forma rápida y definitiva. La fuerza de activación puede ser un golpe seco, tal como el que se logra por medios pirotécnicos o por medios mecánicos dirigidos. Los medios mecánicos podrían incluir por ejemplo el uso de un pistón accionado neumáticamente o por la acción de un resorte.

Las ampollas según la presente invención comprenden una parte de pared cóncava o constricción equivalente. Puede proporcionarse más de una sección de pared cóncava en una misma ampolla. La forma ilustrada en los dibujos es de naturaleza ilustrativa únicamente y es evidente que distintos cambios y modificaciones en la forma de tales ampo-

llas pueden hacerse sin separarse de la presente invención.

Se ilustra una ampolla según la presente invención con referencia a la Figura 1, en la que la ampolla 5 comprende una parte cilíndrica 30, una parte 31 de cuello cóncava, una sección aplastada 32 de cabeza y una sección cóncava 33 de fondo. La sección 31 de cuello es, aquí, relativamente larga y delgada. La sección 32 de cabeza tiene forma de martillo. Para preparar una ampolla completa con electrolito tal como la de la Figura 1, se fabrica un recipiente de cristal abierto con cuello alargado, de la misma forma y dimensiones inferiores que la ampolla requerida. Se corta el cuello a la longitud deseada para la ampolla, y se introduce una cantidad medida de electrolito de la pila, por ejemplo por medio de una jeringa. La ampolla, preferiblemente enfriada, luego se coloca en un soporte de acero y se calienta la parte superior con una llama hasta que el cristal empiece a fundirse. En este punto se sella la parte superior mediante compresión con un objeto plano.

Una pila de reserva de litio según la invención que incorpora una ampolla como la descrita se ilustra con referencia a la Figura 2. Esta pila 10 de reserva comprende, partiendo del centro, una ampolla 11 de cristal cuyas características principales se han descrito en la Figura 1. La ampolla 11 está posicionada en la pila boca abajo, conteniendo dicha ampolla 11 un electrolito 14. Esta ampolla puede estar recocida si así se desea, y se hace de cristal. Los electrolitos apropiados son el cloruro de tionilo

o cloruro de sulfurilo como disolventes para un soluto apropiado, por ejemplo una sal de metal alcalino tal como NaCl, LiCl, KCl, LiF, CaCl<sub>2</sub> (base de Lewis) y un ácido de Lewis tal como AlCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, etcétera. Los componentes del ácido de Lewis y de la base de Lewis pueden estar presentes en proporciones estequiométricas, en cuyo caso se dice que el electrolito está equilibrado, o los componentes del ácido de Lewis pueden estar presentes en exceso, en cuyo caso se dice que el electrolito está desequilibrado; el disolvente puede contener también sólo ácido de Lewis. Las mejores concentraciones son de aproximadamente 0,1 M a 3 M para cada componente disuelto. La ampolla 11 está rodeada por un conductor metálico 15 en forma cilíndrica, que puede estar perforado. Este ventajosamente es de níquel o acero y sirve como colector de corriente para el cátodo 16 de carbono poroso que puede ser o bien autosoportante o prensado en una rejilla metálica. Un tal cátodo comprende el carbono poroso, un aglutinante apropiado tal como PTFE, y si se desea algo de grafito. El cátodo está rodeado por un separador 17 que lo separa del ánodo 19; otra capa de separador 18 puede estar posicionada en el fondo de la pila, impidiendo el contacto entre el cátodo 16 y la carcasa metálica. El separador, una estructura porosa, puede ser de cristal no tejido o tejido, de cerámica, o de un plástico tal como polipropileno poroso. El ánodo 19 es ventajosamente un ánodo de litio y está estampado a la carcasa metálica 20 que es de un metal inerte tal como níquel, acero inoxidable (ti-

po 304 ó 314, o similar). La carcasa así sirve como el borde negativo de la pila. Está dotada de una tapa superior 21 que está soldada herméticamente a la carcasa. La tapa 21 está dotada de una clavija 22 que sirve como borne positivo y que está aislado por el sello 23 de cristal a metal del resto de la tapa y carcasa. El conductor metálico 15 o la rejilla de soporte metálica en el cátodo puede estar conectada a esta clavija metálica 22 por medio de una lengüeta metálica inerte 24.

La ampolla de cristal está soportada en sus extremos superior e inferior por espaciadores aislantes 25 y 26 que son de material elástico o por un material tal como un polímero de polifluoro (como PTFE) o por polipropileno, caucho o similar, que amortiguan la ampolla contra choques mecánicos accidentales con anterioridad a la activación. Los espaciadores 25 y 26 junto a la cabeza y la base de la ampolla tienen ventajosamente una capa de material separador 18 entre ellos y la ampolla, para mejorar la absorción del electrolito después de la activación. Se efectúa la activación de la pila fragmentando la ampolla, generalmente por deformación del fondo de la pila. Esta puede efectuarse mecánica o eléctricamente por medio de un activador piro-técnico.

Las pilas se ensamblan ventajosamente con una humedad relativa muy baja y preferiblemente bajo una atmósfera inerte. Pueden ensamblarse en serie cualquier número deseado de pilas, en paralelo o en paralelo/serie según la

tensión y la densidad de corriente deseadas. Las ubicaciones del ánodo y del cátodo pueden intercambiarse sin afectar adversamente el rendimiento de la pila. En este caso el ánodo debe dotarse de una pluralidad de pequeños agujeros para permitir el traspaso del electrolito al romperse la ampolla.

Se ilustra la invención por los siguientes ejemplos que son de naturaleza ilustrativa y debe quedar evidente que no han de interpretarse en sentido limitativo.

10 EJEMPLO 1:

Se ensambló una pila de reserva de construcción cilíndrica del tipo ilustrado en la Figura 2. Las dimensiones de la carcasa, de acero inoxidable tipo 304, fueron de: cámara de 16 mm y altura de 48 mm.

15 Las dimensiones lineales del ánodo de litio, estampado al interior de la carcasa fueron de:  $4 \times 4 \text{ cm}^2$ .

Así la carcasa fue efectivamente el borne negativo de la pila.

20 El cátodo comprendió una estructura de carbono poroso unida por un ligante de politetrafluoroetileno. Las dimensiones lineales del cátodo fueron de  $4 \times 4 \text{ cm}$  y el grosor (a continuación de curado y laminado) fue de 1,5 mm.

25 Un separador de cristal no tejido aisló eléctricamente el ánodo de litio del cátodo de carbono. Un colector de corriente de níquel perforado y cilíndrico soportó el cátodo de carbono y estaba conectado al borne positivo de la pila, una clavija que atravesaba un sello de cristal a

metal en la tapa de la pila a través de una lengüeta de níquel. Una ampolla de cristal de borosilicato se encajaba apretadamente en el espacio en el centro del colector de corriente de níquel. La ampolla era del tipo descrito en la Figura 1 con dimensiones de 11,2 mm de diámetro y 43,6 mm de altura total. La parte cilíndrica de la ampolla tenía una altura de 28 mm con una sección de cuello de 15,6 mm de longitud y la cabeza en forma de martillo tenía un diámetro de 6 mm. El grosor de la pared de la ampolla era de 0,45 mm mientras la sección cóncava de la base de la ampolla tenía una altura máxima de 1,2 mm.

Se preparó la ampolla con anterioridad a su sellado, de manera que tuviera un largo cuello y una altura total de 45 mm.

Se llenó la ampolla con anterioridad al sellado con  $2,3 \text{ cm}^3$  de electrolito que comprendía cloruro de tionilo que era de 1,0 M en cuanto a  $\text{AlCl}_3$  y de 1,0 M en cuanto a  $\text{LiAlCl}_4$ . Entonces se colocó esta ampolla en un soporte de acero de modo que el cuello de la ampolla sobresalía aproximadamente 1,4 mm por encima del soporte de la pila. Se calentó el extremo superior de la ampolla en una llama hasta que empezaba a fundirse y luego se selló por compresión con un objeto plano.

Entonces podría insertarse la ampolla terminada cuidadosamente, cuello hacia abajo, en el colector de corriente de cátodo cilíndrico.

Se colocaron un disco de politetrafluoroetileno

y un separador de cristal no tejido tanto en el fondo como en la parte superior de la ampolla dentro de la pila. Finalmente se soldó la tapa de la pila al resto de la carcasa por soldadura bajo gas inerte.

5                    Se logró la activación de la pila por un activador pirotécnico unido al fondo de la pila. El activador pirotécnico causó una deformación del fondo de la pila hasta aproximadamente 1,5 mm cóncava.

10                    La pila se equilibró térmicamente a  $-40^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas con anterioridad de la activación y luego se activó en la posición vertical mientras estaba conectada a través de una carga de resistencia de 1.100 ohmios.

La tensión alcanzó 2,5V en 0,43 segundo y la descarga duró 265 horas hasta un corte de 2,5V.

15                    EJEMPLO 2:

Este es similar al Ejemplo 1, pero se activó la pila en la orientación de boca abajo. La tensión subió dentro de 0,47 segundo a 2,5 V bajo las mismas condiciones de ensayo y la descarga de la pila duró 260 horas hasta el corte de 2,5 V.

20                    EJEMPLO 3:

Este es similar al Ejemplo 1, pero se activó la pila a  $25^{\circ}\text{C}$  en la orientación erguida y con la misma carga (1.100 ohmios). La tensión subió a 2,5V dentro de 15 msec. mientras la pila proporcionó una descarga de 300 horas hasta el corte de 2,5V.

25

EJEMPLO 4:

Este es similar al Ejemplo 3, pero la pila se encontraba en la orientación de boca abajo. La tensión subió dentro de 14 mseg a 2,5V y la pila funcionó durante 305 horas hasta el corte de 2,5V.

5

EJEMPLO 5:

Este es parecido al Ejemplo 3, pero el electrolito de la pila era cloruro de sulfurilo,  $SO_2Cl_2$ , que contenía  $AlCl_3$  1,0 M/1 y  $LiAlCl_4$  1,0 M/1. La tensión subió a 2,5V dentro de 20 mseg.

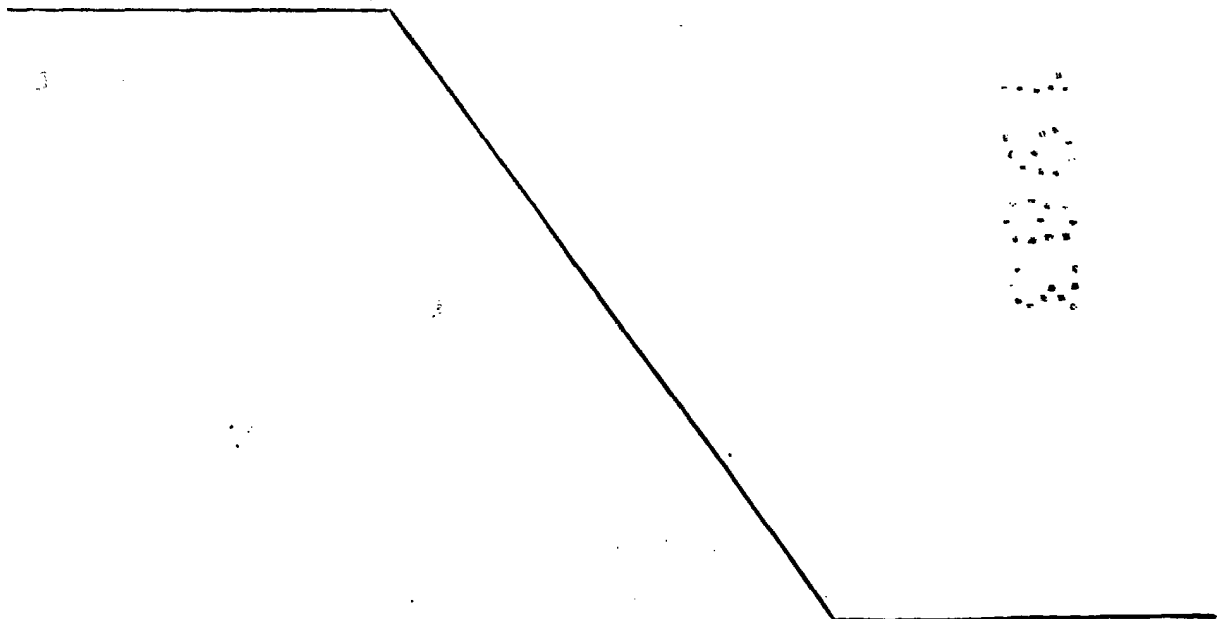
10

EJEMPLO 6:

Este es parecido al Ejemplo 5 pero se mantuvo la pila en una orientación de boca abajo. La tensión subió a 2,5V dentro de 22 mseg.

15

A los efectos consiguientes se declaran de novedad, propiedad y utilidad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen.



REIVINDICACIONES

5 1.- Disposición para pila de reserva, caracterizada porque se provee una ampolla que contiene un electrolito apropiado que se pone en contacto con los demás componentes de la pila al fragmentarse la ampolla, siendo dicha ampolla de cristal y comprendiendo al menos una sección cóncava que facilita la fragmentación a la aplicación de una fuerza mecánica apropiada.

10 2.- Disposición según la reivindicación 1, caracterizada porque la sección cóncava se proporciona en la sección de cuello.

3.- Disposición según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque se proporciona una sección cóncava en la sección inferior.

15 4.- Disposición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque se proporciona una sección cóncava en el cuerpo cilíndrico de la ampolla.

20 5.- Disposición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque una sección de cuello alargada está dotada de un extremo superior con forma de martillo.

6.- Disposición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque la ampolla es de un cristal fácilmente fragmentable.

25 7.- Disposición según la reivindicación 6, caracterizada porque el cristal es cristal de borosilicato.

8.- Disposición según cualquiera de las reivindi-

caciones 1 a 7, caracterizada porque la ampolla es de cristal recocido.

5 9.- Disposición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque la ampolla está sometida a una fuerza generada pirotécnicamente.

10.- Disposición según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, caracterizada porque se proporcionan medios pirotécnicos en la pila para fragmentar la ampolla a fin de activar rápidamente la pila.

10 11.- Disposición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque la ampolla sin sellar, llena de electrolito y dotada de una sección de cuello alargada, se coloca en un soporte metálico cilíndrico de modo que la sección de cuello sobresalga hacia el exterior del soporte, dicha sección de cuello se calienta hasta que se ablande el cristal y la sección de cuello se sella aplicando una fuerza a fin de formar un cierre con forma de martillo.

15 12.- Disposición según la reivindicación 11, caracterizada porque la ampolla sin sellar que contiene electrolito se enfría con anterioridad al sellado.

20 13.- Disposición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque la ampolla está situada en un espacio hueco en el centro de dicha pila de reserva, estando rodeada por el colector de corriente cilíndrico del electrodo activo más hacia el interior.

25 14.- Disposición según la reivindicación 13, ca-

racterizada porque la ampolla está retenida por sus extremos superior e inferior por un disco de material elástico.

5 15.- Disposición según la reivindicación 14, caracterizada porque la ampolla está retenida por sus extremos superior e inferior por discos hechos de politetrafluoroetileno.

10 16.- Disposición según la reivindicación 15, caracterizada porque la ampolla está retenida por sus extremos superior e inferior por un disco de politetrafluoroetileno, pero espaciada del disco por una capa de material separador.

17.- "DISPOSICION PARA PILA DE RESERVA".

15 Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciseis hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de una lámina de dibujos que la ilustra.

MADRID, 27 JULIO 1981

P.A. M. CURELL SUÑOL

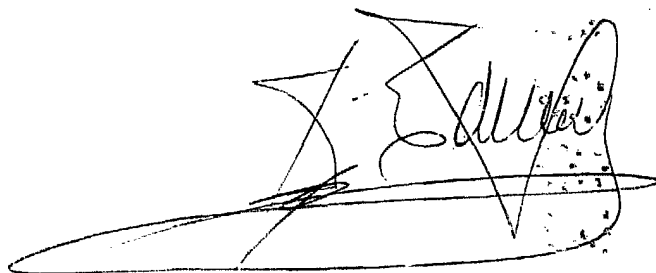


FIG. 1

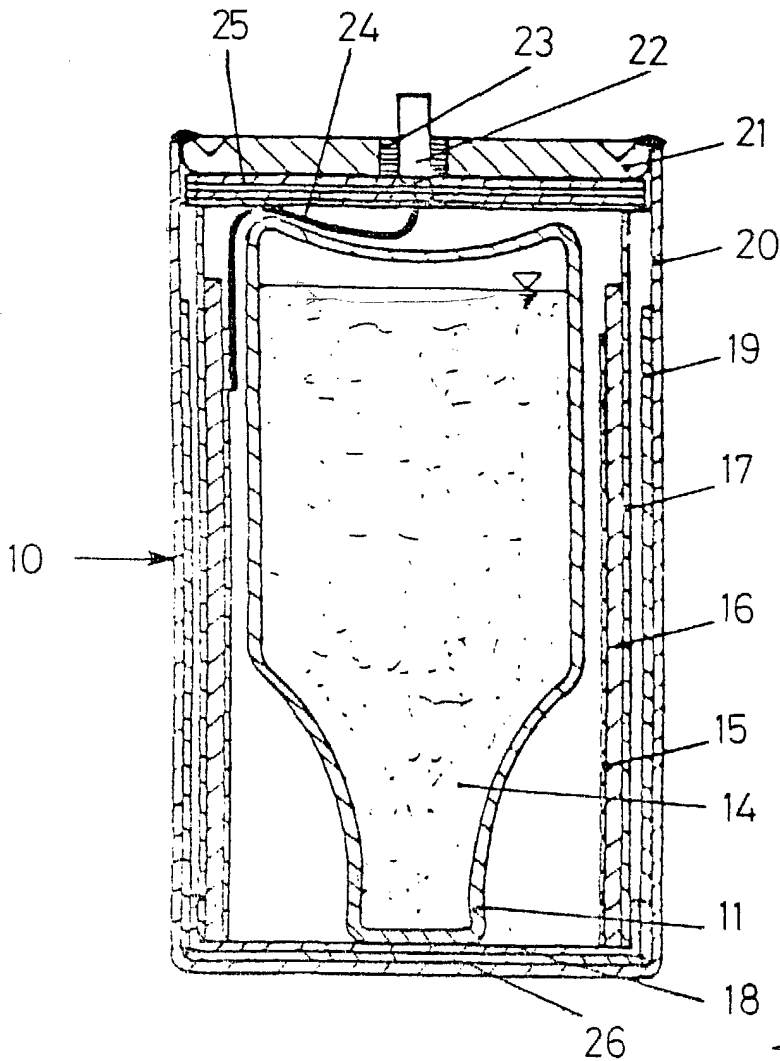
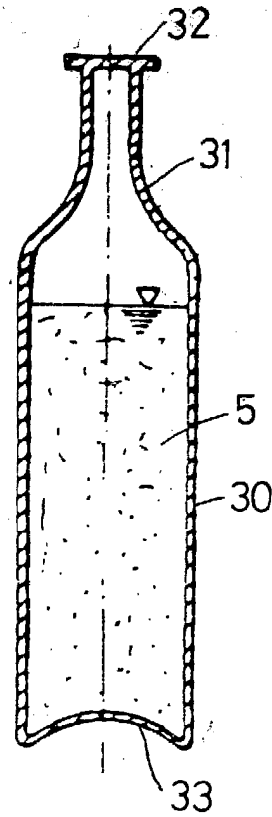


FIG. 2

MADRID, 27 JUL. 1981

P. A. M. CURELL SUÑOL