

441883



PATENTE DE INVENCION
Fº 9633-10049.

- 9 DIC. 1976

CONCEDIDA

Memoria Descriptiva

sobre:

PERFECCIONAMIENTOS EN GENERADORES ELECTROQUIMICOS.

Int. Cl.º: <u>H01M</u>

Solicitante: SAFT - SOCIETE DES ACCUMULATEURS FIXES ET DE TRAC-
TION, entidad francesa, residente en 156 Avenue
de Metz, 93230 ROMAINVILLE, Francia.

=====

La presente invención se refiere a unos
perfeccionamientos en generadores electroquímicos que com-
prenden un electrodo positivo que incluye una materia activa
y un conductor electrónico, un electrodo negativo, y un
5. electrolito cuyo disolvente es un líquido no acuoso. Ta-

**POOR
QUALITY**



les generadores comprenden en general un electrodo negativo altamente reactivo en un metal alcalino tal como litio o sodio. La materia activa positiva está constituida por un compuesto oxidante tal como un óxido o una sal oxidante (por ejemplo cromato) de un metal, pudiendo representar este último la forma reducida del electrodo positivo. En general estos óxidos o sales oxidantes no son electrónicamente conductores y es necesario añadirles un conductor electrónico para que el electrodo positivo presente una conductividad eléctrica aceptable en estado cargado. Por razones de inercia química, de propiedades mecánicas y de abaratamiento, a menudo se ha recurrido al carbono en forma de grafito o de hollín. Sin embargo se ha observado que al comienzo de la descarga de estos generadores la tensión en los bornes era muy elevada, y el generador no alcanzaba la tensión de su umbral de descarga más que al cabo de un cierto tiempo, dependiendo del régimen de descarga, y que podía tardar varias horas en regímenes lentos. Este fenómeno presenta inconvenientes serios para un gran número de aplicaciones, tales como las aplicaciones relojerías que exigen de la fuente una tensión definida entre estrechos límites, y esta tensión demasiado elevada puede ir hasta la destrucción de las instalaciones delicadas durante la sustitución de las pilas. La protección de las instalaciones por un dispositivo electrónico de regulación sería costosa y voluminosa y además inútil durante la mayor parte de la descarga para los generadores cuyo umbral de descarga es horizontal.

La presente invención se propone remediar este inconveniente y proporcionar un generador electroquímico cuya tensión de descarga inicial es prácticamente



confundida con la tensión del umbral general.

5. Tiene por objeto un generador electroquímico que comprende un electrodo positivo que incluye una materia activa positiva y un conductor electrónico, en mezcla con ella, un electrodo negativo y un electrolito de disolvente no acuoso, caracterizándose porque el conductor electrónico y el producto de reducción de la materia activa positiva que resulta de la descarga del generador tienen una sobretensión de descomposición frente al disolvente tal que la descomposición del disolvente se produzca a una tensión inferior a la tensión de reducción de la materia activa positiva durante la descarga del generador.

10. Según una realización ventajosa el conductor electrónico está constituido al menos superficialmente por un material elegido en el grupo que comprende el plomo, estaño, oro, bismuto, zinc, cadmio y sus aleaciones.

15. Según otra realización, el conductor electrónico es una amalgama de un metal. Sin embargo, la utilización de mercurio en los generadores cuyo electrolito comprende un disolvente no acuoso no es compatible más que con los disolventes que no dan reacción con el mercurio. Debe hacerse notar que en particular los éteres no convendrían como disolventes de electrolito en este caso.

20. Según una realización ventajosa, la materia activa positiva se elige en el grupo constituido por los óxidos y las sales oxidantes cuya reducción de descarga conduce a los metales del grupo que comprende el plomo, estaño, oro, bismuto, zinc, cadmio y sus aleaciones. Sin embargo no es obligatorio que el metal del óxido o de la sal oxidante de la materia activa sea el mismo que el metal del

25.
30.



conductor electrónico, ni que uno de sus metales si se trata de una aleación o de una amalgama.

5. Se puede suponer que éste resultado es debido al mecanismo siguiente. Existe en el electrodo positivo del generador una competición entre la reducción de la materia activa y la reducción (o descomposición) del electrolito, siendo la reducción que fija la tensión del electrodo la que se produce al potencial más elevado. Cuando la reacción de descomposición del electrolito se produce sobre el conductor electrónico a un potencial más elevado que el potencial de reducción de la materia activa positiva, el potencial del electrodo positivo es fijado o el de la reacción de descomposición del electrolito o más bien es constituido por un potencial mixto y después tiende hacia el umbral de potencial de la reducción de la materia activa a medida que la polarización del conductor electrónico se produce con respecto a esta reacción de descomposición.

10. Por el contrario, cuando el conductor electrónico presenta con respecto a la descomposición del electrolito una sobretensión tal que la descomposición no se produzca más que a un potencial inferior al potencial de reducción de la materia activa positiva, la reacción de descomposición del electrolito no se produce antes de la descarga de la materia activa positiva puesto que esta última reducción mantiene el electrodo a un potencial demasiado elevado para que la descomposición tenga lugar. Sin embargo, si al reducirse la materia activa da un metal que no tiene una sobretensión suficiente con respecto a la reacción de descomposición del electrolito de modo que esta reacción pueda reducirse a la tensión de reducción de la materia activa positiva o a una ten-



sión más elevada, el electrolito se descompone y el potencial del electrodo positivo remonta hasta la polarización del metal formado. Si no desea tener tensiones parásitas elevadas, es por tanto preferible no tomar más que materias activas cuyo producto de reducción es, o un óxido no conductor, o un metal que presenta una sobretensión suficiente frente a la descomposición del electrolito. El cobre por ejemplo no tiene esta sobretensión suficiente, y también las materias activas positivas a base de cobre (CuO, CuS) presentan tensiones iniciales más que elevadas que la tensión de umbral, incluso si los conductores electrónicos añadidos a la materia activa tienen una sobretensión adecuada.

5. La invención será mejor comprendida con ayuda de los ejemplos siguientes ilustrados por los dibujos anexos, en los que:

10. La figura 1 representa en sección una pila utilizada para ensayos.

15. La figura 2 representa unas curvas de descarga de cuatro pilas de las cuales tres (II, III, IV,) son según la invención y una (I) es según la técnica anterior.

20. La figura 3 representa unas curvas de descarga de tres pilas diferentes de las cuales dos (V y VII) son según la invención y una (IV) es según la técnica anterior.

25. La figura 4 representa las curvas de descarga de cuatro pilas de las cuales tres (IX, X, XI) son según la invención y una (VIII) es según la técnica anterior.

30. 1^{er} ejemplo: para efectuar los ensayos se han montado pilas de tipo botón tales como se representan en la figura 1 que tienen un diámetro exterior de 11,4 mm, una altura de 5,35 mm y cuya envoltura es de acero niquelado de 0,25



5. mm de espesor. Las dos copelas 10 y 11 de la envoltura están separadas por una junta aislante 17 de polipropileno. El electrodo positivo 14 de un espesor de 1,35 mm (está comprimido a espesor constante) se aloja en la copela 11 y su cara vuelta hacia el electrodo negativo tiene un diámetro de 8,7 mm, por ende una superficie de 60mm^2 aproximadamente. La masa positiva está separada del electrodo negativo 12 de litio de espesor 2mm, por varias capas 16 de un fieltro celulósico. La masa positiva está constituida por una mezcla al 95% (en peso) de óxido de plomo PbO y 5 de grafito. Su peso total es 1,04g. 10. El conjunto está impregnado de una solución 2,5M de perclorato de litio en dioxolano. La referencia 15 indica una parrilla de acero niquelado soldada a la copela 10 e incrustada en la materia activa negativa, que permite asegurar un buen contacto eléctrico. 15.

20. En la curva I de la figura 2 se ha llevado la tensión V de la pila durante las 24 primeras horas de la descarga de esta pila sobre una resistencia de 5.000 ohms. Como se ve, la pila, en circuito abierto tiene una tensión de 3,07 voltios, presenta una tensión inicial de 2,4 voltios y no alcanza la tensión de 1,5 voltios, próxima de la del umbral de descarga de 1,4 voltios, mas que al cabo de tres horas. El exceso de tensión es entonces un voltio.

25. 2º ejemplo: en una pila de geometría similar, se ha sustituido el grafito que constituye el conductor electrónico de la masa positiva por estaño. La cantidad de estaño ha sido elegida tal que su volumen sea aproximadamente el del grafito en el primer caso. El porcentaje (en peso) es entonces el 16 % de estaño para el 84% de óxido de plomo. El peso total de la masa positiva para un volumen igual al de la 30.



masa positiva del primer ejemplo es entonces de 1,5g. Los demás compuestos son idénticos a los del primer ejemplo. La curva II de la figura 2 representa las 24 primeras horas de descarga de la pila. Como se ve, esta pila que presenta una tensión en circuito abierto de 2,59 voltios tiene una tensión inicial de 1,8V, inferior a la de la pila del primer ejemplo. Por tanto se ve que esta pila según la invención no presentará un excedente de tensión tan grande como el de la pila de la técnica anterior ensayada en el primer ejemplo, puesto que no es más que de 0,5 voltios (1,8 voltios para un umbral de descarga de 1,3 voltios). La pila según la invención descrita en este ejemplo podrá ser utilizada sin riesgo de destruir mecanismos delicados.

3^{er} ejemplo: Otra pila según la invención ha sido montada de la misma manera que las dos anteriores pero substituyendo el conductor electrónico de la masa positiva por plomo. El principio de la elección de la cantidad de plomo ha sido el mismo que para el estaño del segundo ejemplo y se ha empleado una masa positiva con un 23% en peso de plomo y un 77% de óxido de plomo. La masa positiva tiene un peso de 1,20 g. Los demás compuestos son idénticos a los de los dos primeros ejemplos. La curva III de la figura 2 representa las 24 primeras horas de descarga de esta pila según la invención. Para una tensión en circuito abierto de 2,37 voltios, la tensión inicial es 1,5 voltios, muy próxima de la tensión del umbral de 1,4 voltios. Esta vez, no solo la pila no corre el riesgo de destruir los mecanismos delicados, sino no introducirá perturbación alguna en, por ejemplo, en mecanismo de un reloj.

4^o ejemplo: Pilas de tipo botón del



mismo género que la que se describe en el primer ejemplo han sido preparadas. La única diferencia radica en la masa activa positiva constituida por una mezcla de óxido de plomo PbO como materia activa y de polvo de zinc como conductor electrónico en las proporciones respectivas de 84,3% y 15,7% en peso. El peso total de masa positiva es 0,950 g. La curva de descarga sobre 5,000 ohms está representada en la figura 2 durante las tres primeras horas (curva VI). Las tensiones V están representadas en ordenadas y el tiempo t en abscisas. Como se puede ver en esta figura, la tensión inicial V es de 1,5 voltios y el umbral de 1,4 voltios es alcanzado en aproximadamente media hora.

5º ejemplo: siempre sobre el mismo modelo, se ha montado una pila cuya masa positiva está compuesta de 95% en peso de molibdato de plomo (MoO_5Pb_2) y 5% de grafito. La pila ha sido descargada sobre una resistencia de 5.000ohms y la curva IV de la figura 3 representa las dos primeras horas de la descarga de ésta pila. La tensión en circuito abierto era de 3,03 voltios y la tensión inicial era de 2,5 V. Se ve que al cabo de las dos horas se alcanza únicamente el umbral de descarga que es aproximadamente de 1,5 voltios; la diferencia de las tensiones iniciales y de umbral es de 1 voltio.

6º ejemplo: por el contrario, para la misma materia activa que en el quinto ejemplo, substituyendo según la invención el grafito por estaño, se ve en la curva V de la figura 3 que esta pila de 2,6 voltios en circuito abierto presenta una tensión inicial de 1,6 voltios únicamente. Aquí pues se ve la ganancia realizada por la aplicación de la presente invención.



5. 7º ejemplo: se ha preparado otras serie de pilas de igual tipo, pero donde la masa positiva está constituida por una mezcla de molibdato de plomo (MoO_5Pb_2) como materia activa y de polvo de zinc como conductor electrónico en las proporciones respectivas de 84,3 % y 15,7% en peso.

10. El peso total de masa positiva es 750 mg. Estas pilas han sido descargadas sobre una resistencia de 5.000ohms y la figura 3 da la curva de descarga (curva VII) durante las primeras horas, con las mismas coordenadas que la curva anterior.

15. 8º ejemplo: en otras pilas de igual tipo, la masa activa positiva ha sido constituida por unamezcla de minio (Pb_3O_4) como materia activa y de grafito como conductor electrónico en las proporciones respectivas de 95% y 5%. El peso total de la masa es 620 mg. La curva de descarga media de estas pilas sobre una resistencia de 5.000 ohms está representada por la curva VIII en la figura 4 donde se ha llevado en abscisas el tiempo en horas y en ordenadas la tensión V en voltios. Esta curva muestra una tensión inicial de 2,6 voltios, que, al cabo de seis horas, no ha descendido todavía más que a 1,8 voltios. La tensión del umbral de 1,4 voltios no será lograda más que después de 20 horas aproximadamente de descarga.

25. 9º ejemplo: en pilas similares que tienen la misma materia activa, se ha substituido el grafito que constituye el conductor electrónico por polvo de estaño en las proporciones respectivas de 84 y 16%. La curva de descarga sobre 5.000 ohms durante las tres primeras horas está representada por la curva IX de la figura 6. La tensión inicial es apenas de 1,5 voltios, y, después de un ligero aumento, encuen-

30.



tra el umbral de 1,4 voltios al cabo de dos horas y media aproximadamente.

5. 10^o ejemplo: siempre en pilas similares, la masa positiva está constituida por una mezcla de minio como materia activa con polvo de plomo como conductor electrónico en las proporciones respectivas de 77 y 23%. La curva de descarga sobre una resistencia de 5.000ohms durante las tres primeras horas está representada por la curva X. Como se ve, desde la partida, la tensión de la pila es próxima del umbral de 1,4 voltios.

10. 11^o ejemplo: pilas que no difieren de las anteriores más que por el conductor electrónico de la masa positiva, que es esta vez zinc en polvo a razón de 15,7% de zinc para 84,3% de Pb_3O_4 han sido descargadas en las mismas condiciones; esto se representa por la curva XI de la figura 3. Esta curva es muy próxima de la anterior y, de hecho, se confunde prácticamente con ella. Han sido representadas separadas por razones de claridad del dibujo, pero se sitúan todas ellas prácticamente en el umbral de 1,4 voltios, con una tensión inicial inferior a 1,5 voltios.

15. Estas figuras muestran que con los conductores electrónicos según la invención, la tensión de umbral de descarga de la materia activa es alcanzada desde la partida, mientras que con el grafito se parte a la tensión de descomposición del disolvente del electrolito (que es dioxolano) y durante un tiempo que puede durar una hora a una veintena de horas según los casos se está a valores mixtos de tensión, que por su elevación, corren el riesgo de perjudicar los aparatos alimentados por pilas que tienen dicha masa positiva.

20. De un modo general, se hará notar que otra

25.

30.



ventaja de la invención está constituida por el hecho de que no se tiene prácticamente ya descomposición del electrolito, por ende tampoco desprendimiento gaseoso o riesgo de polimerización.

5. Quede bien entendido que la invención no se limita en modo alguno a las formas de realización descritas y representadas que han sido dadas únicamente a título de ejemplo. En particular, se podrá sin salir del marco de la invención substituir algunos medios por otros equivalentes.

10. La invención encuentra en particular su aplicación en el campo de la relojería.

NOTA

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a dos solicitudes de patente presentadas en Francia con nº EN. 74 34 867 y fecha de 17 de octubre de 1.974 y EN . 75 20 497 de 30 de junio de 1.975, accogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PERFECCIONAMIENTOS EN GENERADORES ELECTROQUIMICOS, caracterizándose por lo siguiente:

20. 1.-Perfeccionamientos en generadores electroquímicos, que comprenden un electrodo/positivo que incluye una materia activa positiva y un conductor electrónico en mezcla
25. con ella, un electrodo negativo y un electrolito de disolven-
30.



5. te no acuoso, caracterizados porque el conductor electrónico y el producto de reducción de la materia activa positiva que resulta de la descarga del generador tienen una sobretensión de descomposición frente al disolvente tal que la descomposición del disolvente se produzca a una tensión inferior a la tensión de reducción de la materia activa positiva durante la descarga del generador.

10. 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el conductor electrónico está constituido al menos superficialmente por un material elegido en el grupo que comprende el plomo, estaño, oro, bismuto, zinc, cadmio y sus aleaciones.

15. 3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el conductor electrónico está constituido por una amalgama de un metal, eligiéndose el disolvente entre los disolventes compatibles con el mercurio.

20. 4.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la materia activa positiva se elige en el grupo constituido por los óxidos y las sales oxidantes cuya reducción de descarga conduce a los metales del grupo que comprende el plomo, estaño, oro, bismuto, zinc, cadmio y sus aleaciones.

25. 5.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2, caracterizados porque la materia activa positiva se elige en el grupo formado por el óxido de plomo PbO , el molibdato de plomo MoO_5Pb_2 y el minio Pb_3O_4 y que el conductor electrónico se elige en el grupo formado por el estaño, plomo y zinc.

30. 6.- Perfeccionamientos en generadores electroquímicos, tal y como se describe sustancialmente en la pre-



sente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

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

Madrid, 17 OCT. 1975

5.

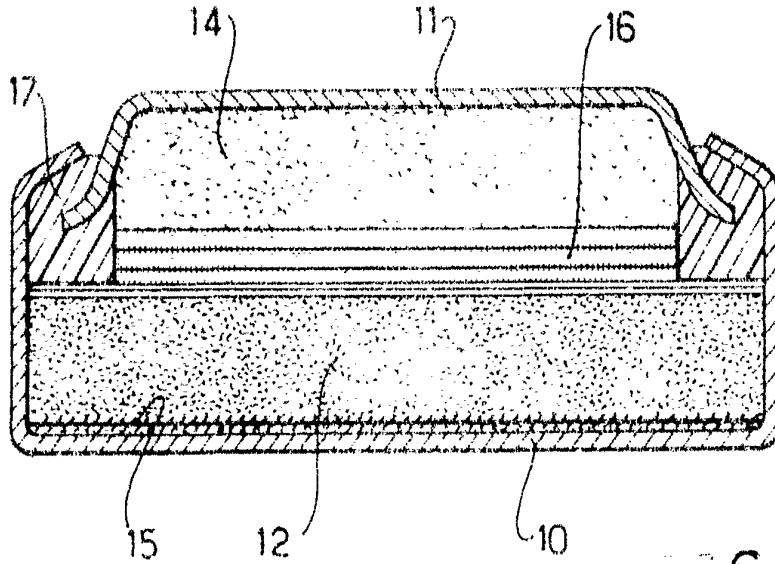
SAFT-SOCIETE DES ACCUMULATEURS FIXES
ET DE TRACTION.

L. GONZALEZ AGUDO Y ROBERTO
F. FERNANDEZ FERNANDEZ
[Handwritten signature]



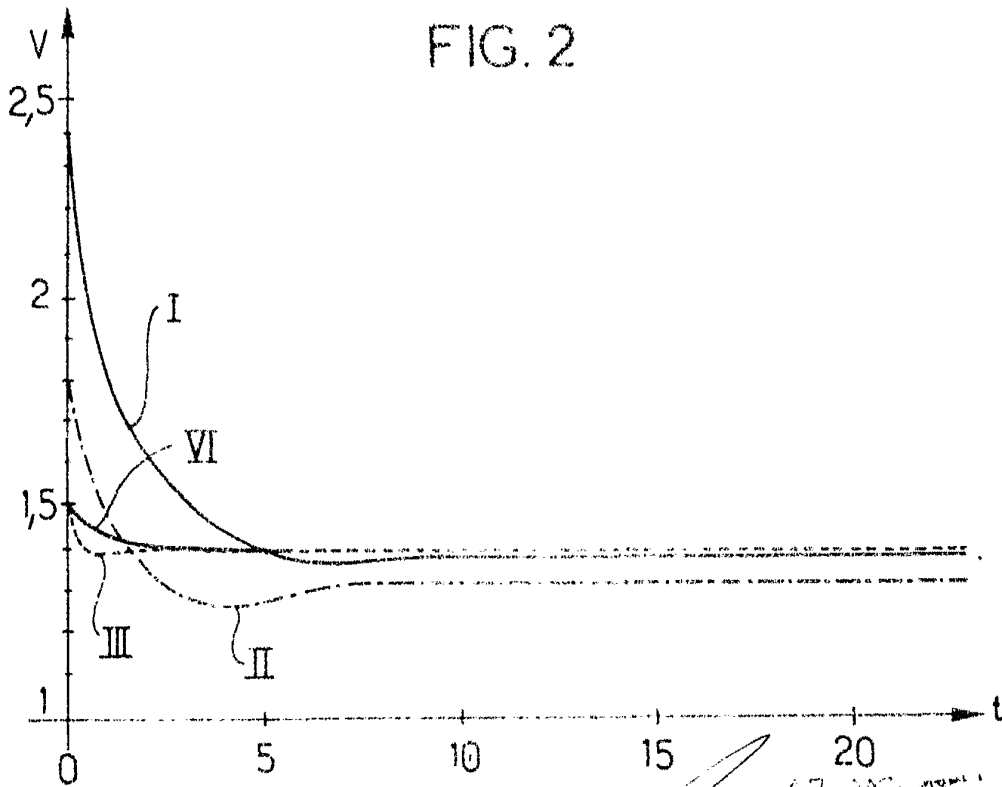
NOTE

FIG. 1



SAFT
SOCIÉTÉ

FIG. 2



SAFT
SOCIÉTÉ
Firmé par Le Gérant
[Signature]

