



ESPAÑA

ES

11

21

22

NUMERO	446288	A1
FECHA DE PRESENTACION	23.3.76	

P.- 62.435  
BP-9759-SP

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
561.206	24.3.75	EE.UU.
67 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	H01M	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UNA PILA ELECTROQUIMICA NO ACUOSA MEJORADA"		
71 SOLICITANTE (S)		
UNION CARBIDE CORPORATION		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, 10017, Estados Unidos de América		
72 INVENTOR (ES)		
Tibor Kalnoki-Kis		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ		

5           La invención se refiere a pilas eléctricas no acuosas en las que se emplea un ánodo de metal activo en conjunción con un cátodo-electrolito de oxihalogenuro en el que el metal activo está recubierto con una película de polímero vinílico.

10           El desarrollo de sistemas de baterías de alta energía requiere, entre otras cosas, la compatibilidad de un electrolito que tenga propiedades electroquímicas deseables con materiales anódicos altamente reactivos, tales como litio o similares. El uso de electrolitos acuosos está excluido en estos sistemas, porque  
15           los materiales anódicos son suficientemente activos para reaccionar químicamente con el agua. Por lo tanto, ha sido preciso, para alcanzar la alta densidad de energía obtenible con el uso de estos ánodos altamente reactivos, volver a la investigación de sistemas de electrolito no  
20           acuoso.

          La expresión "electrolito no acuoso", tal como se usa aquí, se refiere a un electrolito que se compone de un soluto, tal como, por ejemplo, una sal metálica o una sal compleja de elementos del Grupo IA,  
25           Grupo IIA ó Grupo IIIA del Sistema Periódico, disuelta

5 en un disolvente no acuoso adecuado. La expresión "Sistema Periódico" tal como se usa en esta memoria, se refiere al Sistema periódico de los Elementos tal como se expone en la cara interior de la contracubierta del Handbook of Chemistry and Physics, 48ª edición, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1967-1968.

10 Se conoce una multitud de solutos, y se han sugerido muchos, pero la selección de un disolvente adecuado ha sido particularmente problemática. El electrolito ideal para baterías comprendería una pareja disolvente-soluto que tuviera un largo intervalo líquido, una alta conductividad iónica, y estabilidad. Un largo intervalo líquido, es decir un elevado punto de ebullición y un bajo punto de solidificación, es esencial si la batería ha de funcionar a temperaturas distintas de la ambiente normal. La alta conductividad iónica es necesaria si la batería ha de tener una gran capacidad. La estabilidad es necesaria para los materiales de los electrodos, los materiales de construcción de la pila, y los productos de la reacción de la pila, para dar una larga duración en almacenamiento cuando se usa en un sistema de baterías de pilas o de acumuladores.

15

20

25 Recientemente se ha descrito en la bibliografía que ciertos materiales son capaces de actuar tanto de vehículo de electrolito, es decir como disolvente para

la sal del electrolito, como de cátodo activo para una pila electroquímica no acuosa. Cada una de las Patentes de los EE.UU. Nos. 3.475.226, 3.567.515 y 3.578.500 describen que el dióxido de azufre líquido o las disoluciones de dióxido de azufre y un co-disolvente realizan esta doble función en pilas electroquímicas no acuosas. Aunque estas disoluciones realizan su doble función, no carecen de varias desventajas en su empleo. Siempre hay presente dióxido de azufre y, como es un gas a temperaturas ordinarias, tiene que estar contenido en la pila en forma de líquido bajo presión, o disuelto en un disolvente líquido. Se crean problemas de manejo y embalaje cuando el dióxido de azufre se usa sólo, y hacen falta un componente y una operación de montaje adicionales si tiene que disolverse el dióxido de azufre en un disolvente líquido. Como se ha dicho anteriormente, un intervalo líquido largo, que comprenda las temperaturas ambientes normales, es una característica deseable en un disolvente electrolítico. Evidentemente, el dióxido de azufre carece de esta cualidad a presión atmosférica.

En la Solicitud de Patente de los EE.UU. nº de Serie 439.521, de G.E. Blomgren y otros, presentada el 4 de febrero de 1974, que es una solicitud divisional de la solicitud de nº de Serie 212.582, presentada el

27 de diciembre de 1971, se describe una pila electro-  
química no acuosa que comprende un ánodo, un colector  
de cátodo y un cátodo-electrolito, comprendiendo dicho  
cátodo-electrolito una disolución de un soluto iónica-  
5 mente conductor disuelto en un despolarizador de cátodo  
activo, en la que dicho despolarizador de cátodo activo  
consta de un oxihalogenuro líquido de un elemento del  
Grupo V o el Grupo VI del Sistema Periódico. Aunque pue-  
den usarse oxihalogenuros de modo efectivo como parte  
10 componente de un cátodo-electrolito en conjunción con  
un ánodo metálico activo, tal como un ánodo de litio,  
para producir una buena pila de alta densidad de ener-  
gía, se ha observado que si la pila se almacena durante  
un período prolongado de unos tres días o más, tiene lu-  
15 gar la pasivación del ánodo, lo que causa retardos inde-  
seables de voltaje al comienzo de la descarga, juntamen-  
te con una alta impedancia de la pila.

Uno de los objetos fundamentales de esta  
invención es evitar sustancialmente la pasivación del áno-  
do de metal activo en pilas de cátodo-electrolito de oxi-  
20 halogenuro.

Otro objeto de esta invención es propor-  
cionar una pila de cátodo-electrolito de oxihalogenuro,  
en la que la superficie del ánodo de metal activo de la  
25 pila que está en contacto con el cátodo-electrolito de

oxihalogenuro líquido está recubierta con una delgada película adherente de polímero vinílico, con el fin de evitar la pasivación del ánodo de metal activo durante el almacenamiento y el uso de la pila.

5 Otro objeto de esta invención es proporcionar un sistema de pilas de litio-oxihalogenuro, en el que la superficie del ánodo de litio que está en contacto con el cátodo-electrolito de oxihalogenuro líquido de la pila, está recubierto con una delgada película adherente de polímero vinílico, con el fin de evitar la pasivación del ánodo de litio durante el almacenamiento y el uso de la pila.

10

15

20

25

La invención proporciona una pila no acuosa perfeccionada, de alta densidad de energía, que comprende un ánodo de metal activo, un colector de cátodo, y una disolución de cátodo-electrolito iónicamente conductora de un soluto disuelto en un oxihalogenuro líquido de un elemento del Grupo V o el Grupo VI del Sistema Periódico, con o sin un co-disolvente reactivo o no reactivo, y en la que la superficie del ánodo de metal activo que está en contacto con el electrolito está recubierta con una capa delgada adherente de polímero vinílico. También está comprendido en el objeto de esta invención el que el recubrimiento vinílico realiza la doble función de evitar sustancialmente la pasivación del ánodo y servir al mismo

tiempo como único separador de la pila, o permitir el uso de un separador más delgado del que se requeriría normalmente para usar la pila.

5 La expresión "polímero vinílico", tal como se usa en esta memoria, comprende polímeros en los que las unidades monómeras son iguales unas a otras (es decir, homopolímeros), o diferentes entre sí (es decir, copolímeros).

10 Los oxihalogenuros líquidos del elemento del Grupo V ó el Grupo VI del Sistema Periódico son materiales catódicos líquidos, reducibles y activos (despolarizador). Tal como se usa en esta memoria y se describe en un artículo titulado "Reacciones electroquímicas en baterías", de Akiya Kozawa y R.A. Powers, en el  
15 Journal of Chemical Education, Vol 49, páginas 587 a 591, edición de sept. 1972, un despolarizador de cátodo es el reaccionante del cátodo y, por lo tanto, es el material reducido electroquímicamente en el cátodo. El colector del cátodo no es un material reducible activo, y  
20 actúa como colector de corriente y conductor electrónico al terminal catódico de una pila. En otras palabras, el colector del cátodo es un lugar en el que se efectúa la reacción de reducción electroquímica del material catódico activo, y el conductor electrónico al terminal ca  
25 tódico de una pila.

Un material catódico líquido activo y reducible (despolarizador) puede emplearse, o bien como tal en un aparato electroquímico (es decir una pila eléctrica), o mezclado con un soluto conductor que es un material no reactivo pero que se añade para mejorar la conductividad de los materiales catódicos líquidos activos y reducibles, o mezclado con un soluto conductor y un material co-disolvente reactivo o no reactivo. Un material co-disolvente reactivo es uno electroquímicamente activo y, por lo tanto, actúa como material catódico activo, mientras que un material co-disolvente no reactivo es uno electroquímicamente inactivo y, por lo tanto, no puede actuar como material catódico activo.

Cualquier sólido compatible que sea sustancialmente electrónicamente conductor es útil como colector del cátodo en las pilas de la presente invención.

Es deseable que haya todo el contacto superficial posible entre el cátodo-electrolito y el colector. Por lo tanto, se prefiere emplear un colector poroso, ya que da una gran superficie de interfase con el electrolito-cátodo líquido. El colector puede ser metálico, y puede estar presente en cualquier forma física, tal como una película metálica, una tela metálica o un polvo comprimido. Preferiblemente, sin embargo, un colector

tor de polvo comprimido tiene que ser, al menos parcialmente, de material carbonoso u otro material de elevada área superficial.

5 El soluto puede ser una sal sencilla o  
doble que produzca una disolución iónicamente conductora  
al disolverse en el disolvente. Los solutos prefe-  
ridos son complejos de ácidos de Lewis inorgánicos u  
orgánicos y sales ionizables inorgánicas. Los únicos  
10 requerimientos para que sean útiles son que la sal, tan-  
to sencilla como compleja, sea compatible con el disol-  
vente que se emplea, y que produzca una disolución ióni-  
camente conductora. Según el concepto de Lewis, o elec-  
trónico, de ácidos y bases, muchas sustancias que no  
15 contienen ningún hidrógeno activo pueden actuar como áci-  
dos o aceptores de pares de electrones. El concepto básico  
se explica en la bibliografía química (Journal of the  
Franklin Institute, Vol. 226, Julio/Diciembre 1938, pá-  
ginas 293-313, escrito por Lewis).

20 Se sugiere con detalle un mecanismo de  
reacción del modo en que estos complejos actúan en un  
disolvente en la Patente de los EE.UU. nº 3.542.602, en  
la que se sugiere que la sal compleja o doble formada entre  
el ácido de Lewis y la sal ionizable produce una en-  
25 tidad que es más estable que cualquiera de los componen-  
tes por separado.

Los ácidos de Lewis típicos adecuados para uso en la presente invención incluyen el fluoruro de aluminio, bromuro de aluminio, cloruro de aluminio, pentacloruro de antimonio, tetracloruro de zirconio, pentacloruro de fósforo, fluoruro de boro, cloruro de boro y bromuro de boro.

Las sales ionizables útiles en combinación con los ácidos de Lewis incluyen el fluoruro de litio, cloruro de litio, bromuro de litio, sulfuro de litio, fluoruro de sodio, cloruro de sodio, bromuro de sodio, fluoruro de potasio, cloruro de potasio y bromuro de potasio.

Para los expertos en la técnica será evidente que las sales dobles formadas por un ácido de Lewis y una sal inorgánica ionizable puede usarse como tales, o bien los componentes individuales pueden añadirse por separado al disolvente, para formar in situ la sal o los iones resultantes. Una de estas sales dobles es, por ejemplo, la formada por combinación de cloruro de aluminio y cloruro de litio para producir tetracloruro de litio y aluminio.

Según la presente invención, se proporciona un sistema electroquímico no acuoso que comprende un ánodo de metal activo, un colector de cátodo y un cátodo-electrolito, constando esencialmente dicho cátodo-electro

lito de un soluto disuelto en un disolvente catódico reducible y activo de un oxihalogenuro de un elemento del Grupo V ó el Grupo VI del Sistema Periódico de los Elementos, con o sin co-disolvente. El disolvente electro-  
5 lítico reducible y activo efectúa la doble función de actuar como disolvente de la sal del electrolito, y como despolarizador de cátodo activo de la pila. La expresión "cátodo-electrolito" se usa aquí para describir electrolitos que contienen disolventes que puede reali-  
10 zar esta doble función.

El uso de un sólo componente de la pila como vehículo del electrolito y como despolarizador de cátodo activo al mismo tiempo es un desarrollo relativamen-  
15 te reciente, ya que anteriormente se consideraba en general que las dos funciones eran necesariamente independientes, y no podían realizarse por el mismo material. Para que un vehículo de electrolito actúe en una pila es necesario que esté en contacto tanto con el ánodo como con el despolarizador del cátodo, para formar un paso iónico conti-  
20 nuo entre ellos. Así, se ha supuesto generalmente que el cátodo no debe estar nunca en contacto directo con el ánodo, y, por lo tanto, parecía que las dos funciones eran mutuamente excluyentes. Sin embargo, se ha descubierto re-  
25 cientemente que ciertos materiales catódicos activos, tales como los oxihalogenuros líquidos, no reaccionan apre-

ciablemente con un metal anódico activo en la superficie de separación entre el metal y el material catódico, lo que permite que el material catódico esté en contacto directamente con el ánodo y actúe como vehículo del electrolito. Aunque la teoría que explica la causa de la inhibición de la reacción química directa no se comprende plenamente hoy día, y en la presente solicitud no se desea limitarse a ninguna teoría inventada, parece que la reacción química directa se inhibe, o bien a causa de una energía de activación inherentemente alta de la reacción, o a la formación de una delgada película protectora sobre la superficie del ánodo. Cualquier película protectora que se forme sobre la superficie del ánodo no ha de hacerlo en tan gran exceso que dé como resultado un gran aumento en la polarización del ánodo.

Aunque los oxihalogenuros líquidos reducidos y activos inhiben la reacción directa de las superficies del ánodo de metal activo lo bastante para permitirles que actúen tanto como material catódico como vehículo del electrolito para pilas no acuosas, dan lugar a la formación de una película superficial sobre el ánodo de metal activo durante el almacenamiento de la pila, particularmente a temperaturas altas, que consiste en una capa más densa de material cristalino. Parece que esta capa cristalina da lugar a la pasivación del

ánodo, lo que determina un retraso de voltaje en la des  
carga inicial, juntamente con una alta impedancia de la  
pila, en el intervalo de 11 a 15 ohmios para una pila  
tipo de tamaño C.

5 El grado de pasivación del ánodo puede  
medirse observando el tiempo requerido para que el vol  
taje en circuito cerrado de la pila almacenada alcance  
su valor deseado una vez comenzada la descarga. Si es-  
te retraso excede de 1 segundo, se considera que la pa  
10 sivación del ánodo es excesiva. Lo que se ha observado,  
por ejemplo, en sistemas de pilas de litio-oxihalogenu-  
ro es que, una vez aplicada una carga a través de los  
terminales de la pila, el voltaje de la pila cae inme-  
diatamente por debajo del valor de descarga pretendido,  
15 y aumenta después a una velocidad que depende del grado  
de pasivación del litio y la densidad de corriente de la  
descarga.

No se conoce la composición exacta de  
esta capa, pero se cree que contiene algo de  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{Li}_2$   
20  $\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Se observó que el espesor y  
la densidad de la capa cristalina, así como el tamaño  
y la forma de los cristales, variaban con la duración  
del período de almacenamiento, y también con la temperau  
tura durante el mismo; por ej. a bajas temperaturas hay  
25 un crecimiento relativamente pequeño de la capa crista-

lina, en comparación con el mayor crecimiento de la capa a temperaturas superiores, de aproximadamente 70°C. Se ha observado también que cuando los oxihalogenuros tales como el cloruro de tionilo o de sulfurilo se saturan con SO<sub>2</sub>, y se colocan después en una pila con ánodo de litio, se forma rápidamente una superficie cristalina sobre la superficie del litio, pasivándolo.

Para impedir sustancialmente esta pasivación del ánodo que tiene lugar en sistemas de pilas de cátodo-electrolito de oxihalogenuro de metal activo durante la descarga, la superficie del metal activo puede cubrirse con una película de polímero vinílico que se adherirá al metal, permanecerá estable y no se disolverá en el cátodo-electrolito activo, y que no disminuirá prácticamente la capacidad de la pila durante su almacenamiento y descarga, y en algunos casos incluso aumentará la capacidad de la pila en la descarga. Aunque en la presente solicitud no se quiere limitarse a ninguna teoría nueva, parece que una de las razones por las que los polímeros vinílicos, por ej. polímeros de cloruro de vinilo, son estables en el sistema de pila de cátodo-electrolito de oxihalogenuro, por ej. un sistema de pila de litio-oxihalogenuro, puede explicarse como sigue. Uno de los mecanismos aceptados de la degradación de los polímeros de cloruro de vinilo es la deshidrocloración, es decir el

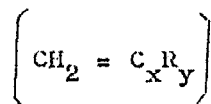


el predominante en sistemas de oxihalogenuro. En otras palabras, si se aumenta la concentración de cualquiera de los productos de degradación, el equilibrio de la reacción se desplazará en favor del polímero no degradado original.

5

Los materiales polímeros no saturados adecuados para recubrir ánodos de metal activo según esta invención, pueden representarse por medio de la fórmula general empírica siguiente de la unidad monómera del polímero:

10



donde  $R_x$  y  $R_y$  en una unidad monómera son los mismos que los de otras unidades monómeras (homopolímeros), o donde  $R_x$  ó  $R_y$  en la unidad monómera de uno de los polímeros son diferentes de los de la unidad monómera en el segundo polímero (copolímeros), y estando:

15

$R_x$  seleccionado del grupo que consta de hidrógeno, halógeno tales como Cl y Br, y grupos alcoxi que contienen grupos alcohilo de 1-5 átomos de carbono (por ej. acetoxi), y

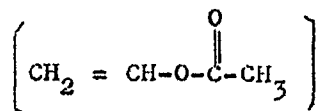
20

$R_y$  seleccionado del grupo que consta de halógenos tales como Cl y Br, y grupos alcoxi que contienen grupos alcohilo de 1-5 átomos de carbono (por ej. acetoxi).

25

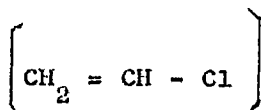
De los anteriores condicionantes se deduce que  $R_x$  y  $R_y$  no pueden ser ambos H ni grupos alcano, alqueno o alquino ni combinaciones de los mismos, ya que éstos no proporcionarían ningún grupo activo para unirse al litio. Sin embargo, tanto  $R_x$  como  $R_y$  pueden ser grupos alcoxi, siempre que se satisfagan los requerimientos de impedimento estérico. Son ejemplos de polímeros adecuados el acetato de vinilo, en el que la unidad monómera es

10



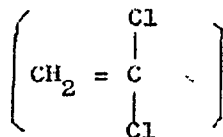
cloruro de vinilo, en el que la unidad monómera es

15



y el cloruro de vinilideno, en el que la unidad monómera es

20



Un ejemplo de un copolímero sería cloruro de vinilo-acetato de vinilo, en el que  $R_x$  es H en la

25

unidad monómera de ambos polímeros, y  $R_y$  es Cl en la uni  
dad monómera de uno de los polímeros, y un grupo acetoxi  
en la unidad monómera del segundo polímero.

5 Los polímeros para uso en esta invención  
han de ser solubles en un disolvente que no ataque el  
ánodo de metal activo, tal como litio; no han de degra-  
darse ni descomponerse ni en presencia del disolvente  
usado para el procedimiento de recubrimiento ni del cáto-  
do-electrolito de oxihalogenuro usado en la pila; y han  
10 de formar un recubrimiento delgado que se adhiera tenaz-  
mente a la superficie del ánodo en presencia del electro-  
lito de la pila, y sin interferir en la descarga útil de  
la pila.

15 Para aplicaciones en pilas, la película  
de polímero vinílico formada sobre la superficie del  
ánodo tiene que ser iónicamente permeable, electrónica-  
mente no conductora e insoluble en el cátodo-electrolí-  
to.

20 Aunque no todos los materiales del grupo  
anterior tienen las características antedichas, cualquier  
técnico puede seleccionar fácilmente los que lo hacen,  
simplemente probando el material como recubrimiento sobre  
una superficie de metal activo sumergida en un electroli-  
to de oxihalogenuro líquido, estando el oxihalogenuro se-  
25 leccionado del Grupo V y el Grupo VI del Sistema Periódico.

co. Por ejemplo, el polietileno y el polipropileno no serían adecuados, porque se descompondrían en el oxihalogenuro líquido.

5 Pueden seleccionarse materiales polímeros vinílicos adecuados para uso en esta invención del grupo que consta de copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, por ej. 85% de cloruro de vinilo-14% de acetato de vinilo, y poli(cloruro de vinilo).

10 El espesor de la película de polímero vinílico puede variar entre unos 0,0001 cm y unos 0,0025 cm, y preferiblemente entre aproximadamente 0,00013 cm y aproximadamente 0,00025 cm. Un espesor de película inferior a aproximadamente 0,0001 cm sería ineficaz para impedir sustancialmente la pasivación del ánodo de metal  
15 activo, tal como litio en un sistema litio-oxihalogenuro, mientras que un espesor superior a unos 0,0025 cm aumentaría de modo no deseable la resistencia interna de la pila. Sin embargo, cuando la película o recubrimiento de polímero vinílico sustituye al separador de la pila,  
20 su espesor puede llegar hasta 0,025 cm.

La película de polímero vinílico puede aplicarse a la superficie de metal activo por cualquier técnica convencional, tal como pulverización, pintado o similar, con o sin un medio de suspensión líquido adecuado.  
25 Un medio líquido de suspensión adecuado podrían ser

los disolventes de oxihalogenuro usados en la pila, como por ejemplo cloruro de tionilo ( $\text{SOCl}_2$ ) o cloruro de sulfurilo ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ). Así pues, un polímero vinílico tal como uno de cloruro de vinilo-acetato de vinilo (86% de cloruro de vinilo y 14% de acetato de vinilo, con un peso molecular de aproximadamente 40.000) puede disolverse en cloruro de tionilo y aplicarse después a la superficie de un ánodo de metal, bien sumergiendo el ánodo de metal en la disolución, o pintando o pulverizando la disolución sobre la superficie del ánodo de metal. Por evaporación del disolvente de oxihalogenuro queda una película delgada muy adherente sobre la superficie del ánodo de metal.

La concentración del polímero vinílico en el medio líquido de suspensión puede variar ampliamente, siempre que se deposite sobre el ánodo de metal un espesor de película tal como se ha especificado antes. Se ha observado que una concentración adecuada del polímero vinílico esta comprendida entre aproximadamente 0,5 y 6,0 por ciento en peso, basado en el peso del medio líquido de suspensión. Una concentración inferior a 0,5 por ciento en peso sería probablemente insuficiente para dar una película eficaz sobre el ánodo de metal, tal como litio, mientras que una concentración superior a 6,0 por ciento en peso no daría ninguna protección adicional importan-

te contra la pasivación del ánodo de metal, si la película de polímero vinílico no se usa también como separador. Cuando se recubre un ánodo de litio usando un polímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo disuelto en cloruro de tionilo, se observa que con concentraciones de aproximadamente 6 por ciento en peso y superiores, el espesor de la película de vinilo formada sobre el ánodo de litio queda aproximadamente igual, por ej. entre 1,3 y 1,7 micras. La razón de ésto no se comprende completamente, pero se cree que este polímero vinílico forma una fina capa quimisorbida sobre la superficie del litio, es decir se cree que hay una reacción química entre el litio metálico y el polímero. Esta reacción puede ocurrir, posiblemente, a través del grupo carbonilo o el cloruro del polímero, de modo similar al enseñado en la patente de los EE.UU. nº 3.833.458, que comprende compuestos de metal-polímero y sus métodos de preparación. Cualquiera que sea la teoría, una vez que esta capa o película delgada cubre la superficie del litio, el polímero disuelto restante queda en el disolvente. La película delgada muy adherente de polímero no se redisuelve en el electrolito de oxihalogenuro, sino que queda sobre la superficie del ánodo de metal durante el almacenamiento y la descarga de la pila, aún en el punto en que el material del ánodo de metal se consuma sustancialmente por completo en

la descarga.

Aunque el polímero vinílico para uso en esta invención puede ser soluble en un oxihalogenuro líquido, ha de ser insoluble en el cátodo-electrolito de oxihalogenuro de la pila, constando dicho cátodo-electrolito de oxihalogenuro de un soluto disuelto en un oxihalogenuro de un elemento del Grupo V o el Grupo VI del Sistema Periódico, con o sin un codisolvente.

Además de impedir sustancialmente la pasivación del ánodo de metal en pilas de oxihalogenuro no acuosas, la película de polímero vinílico de esta invención proporcionará un consumo más uniforme del ánodo de metal durante la descarga, y, cuando se usa como único separador de las pilas, da como resultado una disminución de la parte de pérdidas por IR de la pila que se atribuyen a los separadores de tipo convencional.

La presente invención se ilustra además por medio de los Ejemplos siguientes.

20 Ejemplo I

Varias muestras de hoja de litio puro obtenidas comercialmente de Foote Mineral Co., de 2,54 cm por 3,8 cm, se recubrieron con varias concentraciones de polímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo (obtenido

comercialmente de Union Carbide con la denominación VYHH, que consta de 86% de cloruro de vinilo y 14% de acetato de vinilo, con un peso molecular medio de aproximadamente 40.000) en un medio líquido de suspensión (disolvente) de cloruro de tionilo ( $\text{SOCl}_2$ ). Cada muestra de litio se sumergió en la disolución de recubrimiento durante aproximadamente 1 minuto, y cuando se retiró se evaporó el disolvente.

Se midió el espesor de la capa de polímero formada sobre cada una de las muestras de litio, y se indica en la Tabla 1.

TABLA 1

Concentración* de VYHH (tanto por ciento en peso)	Espesor de la capa de VYHH sobre la muestra de litio (centímetros)
1	0,00012
3	0,00015
6	0,00018

\* Tanto por ciento en peso basado en el peso de disolvente.

EJEMPLO II

Varias muestras de litio, con y sin película de polímero vinílico, preparadas como en el Ejemplo I, se sumergieron en un cátodo-electrolito líquido que

constaba de  $\text{LiAlCl}_4$  1 M en  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  durante varios períodos de tiempo y en diversas condiciones de temperatura. Las muestras de litio envejecidas se colocaron después bajo un microscopio electrónico de exploración para examinar la formación cristalina. Los resultados fueron que la hoja de litio no recubierta tenía una capa cristalina superficial, cuyos cristales variaban de tamaño y forma según el período de tiempo y las condiciones de temperatura de la permanencia del litio en el cátodo-electrolito líquido. Específicamente, al aumentar la temperatura aumentaba la proporción de material cristalino, así como el tamaño de los cristales.

Por el contrario, las muestras de litio recubiertas con polímero vinílico, una vez envejecidas en  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  que contenía  $\text{LiAlCl}_4$  1M durante 7 días a temperaturas comprendidas entre 45°C y 71°C, no mostraron ninguna formación cristalina eficaz sobre la superficie de la película de polímero vinílico. Este ensayo demostró que el recubrir la superficie de litio con un polímero vinílico impide la formación de un depósito cristalino denso, que se ha asociado a la pasivación del litio en un cátodo-electrolito líquido tal como  $\text{LiAlCl}_4$  1M en  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

### EJEMPLO III

Se construyeron pilas redondas de tamaño C, usando un cartucho de acero inoxidable, que servía también como colector del ánodo. La pared interior y el fondo del cartucho se revistieron interiormente con una lámina de litio que tenía un área superficial interior de unos  $18 \text{ cm}^2$  expuesta a la acción del cátodo-electrolito, y que servía de superficie de ánodo activa. El colector del cátodo constaba de un cilindro de carbono poroso que tenía un área superficial exterior aparente de unos  $18 \text{ cm}^2$ . Una capa de fibra de vidrio servía para aislar eléctricamente las paredes del ánodo del cilindro de grafito. Se colocó un disco de fibra de vidrio en el fondo de la pila para dar aún mayor separación física y eléctrica entre el cilindro de carbono y el ánodo de litio. La pila se completó añadiendo 12 mililitros de una disolución 1 molar de tetracloruro de litio y aluminio en cloruro de sulfurilo, y cerrando herméticamente la pila por arriba con una tapa de politetrafluoroetileno. El cloruro de sulfurilo actuaba tanto de despolarizador del cátodo soluble como de disolvente de la sal electrolítica de tetracloruro de litio y aluminio.

En algunas pilas la superficie del ánodo se recubrió con un polímero de 86% de cloruro de vinilo y

14% de acetato de vinilo (VYHH) como en el Ejemplo I. Las pilas se almacenaron durante un mes a temperatura ambiente, y después se descargaron a través de una carga de 20 ohmios hasta un voltaje de corte de 2,5 voltios.

5 Los datos de ensayo de las pilas se muestran en la Tabla 3 y demuestran claramente que el retardo de voltaje es, en promedio, menor, y la capacidad de la pila hasta un voltaje de corte de 2,5 voltios es mayor, usando los principios de esta invención.

10

TABLA 2

Pila tamaño C	Impedancia		Retardo de voltaje (seg.)	Voltaje medio de carga hasta corte a 2,5V	Amp-h hasta corte a 2,5V	Capacidad en Wh/cm <sup>3</sup> hasta corte a 2,5V
	Inicial (ohm)	Final				
15						
	*Control	2,98 5,47	0	2,95	4,13	0,5
	"	3,55 7,44	18	2,99	5,24	0,64
	"	3,19 4,00	0	3,00	4,46	0,55
20	Anodo recubierto con polímero	2,10 3,10	1	3,13	6,33	0,81
	"	2,01 2,80	0	3,11	6,31	0,80

\* Cátodo-electrolito de SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> - LiAlCl<sub>4</sub> 1M.

Aunque la presente invención se ha descrito con referencia a muchos detalles particulares, no se

pretende que estos detalles se consideren limitativos del objeto de esta invención.

5

### REIVINDICACIONES

10

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

15

1a.- Una pila electroquímica no acuosa mejorada, que comprende un ánodo de metal activo, un colector del cátodo y una disolución de cátodo-electrolito iónicamente conductora que contiene un soluto disuelto en un despolarizador de cátodo activo de oxihalogenuro líquido de al menos un elemento del Grupo V ó el Grupo VI del Sistema Periódico, en la que la mejora comprende recubrir la superficie del ánodo de metal activo que se pone en contacto con el electrolito con una película de

20

25

19.2.76

polímero vinílico que impide de modo eficaz la pasivación del ánodo durante el almacenamiento, adhiriéndose dicha película de polímero vinílico tenazmente a la superficie del ánodo y siendo iónicamente permeable, electrónicamente no conductora e insoluble en el cátodo-electrolito.

2ª.- Una pila electroquímica no acuosa según la reivindicación 1ª, en la que la unidad monómera de dicho polímero vinílico tiene la fórmula



donde  $R_x$  está seleccionado del grupo que consta de hidrógeno, halógenos y grupos alcoxi que contienen grupos alcohol de 1-5 átomos de carbono, y  $R_y$  está seleccionado del grupo que consta de halógenos y grupos alcoxi que contienen grupos alcohol de 1-5 átomos de carbono.

3ª.- Una pila electroquímica no acuosa según la reivindicación 1ª, en la que dicho ánodo de metal activo es de litio.

20 4ª.- UNA PILA ELECTROQUIMICA NO ACUOSA MEJORADA.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

25

19.2.76

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

Madrid, 23 MAR. 1976

5

P.A.

Oscar de Elzaburu  
Por Poder



10

15

20

25

19.2.76

JMN/.