



ES 456295 A I
FECHA DE PRESENTACION 077

PATENTE DE INVENCION

90 PRIORIDADES:		
91 NUMERO	92 FECHA	93 PAIS
EN. 76 06 706	9 de Marzo de 1.976	Francia
94 FECHA DE PUBLICIDAD	95 CLASIFICACION INTERNACIONAL	96 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	H01M	
97 TITULO DE LA INVENCION		
PERFECCIONAMIENTOS EN GENERADORES ELECTROQUIMICOS.		
98 SOLICITANTE (S)		
SAFT - SOCIETE DES ACCUMULATEURS FIXES ET DE TRACTION.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
156 Avenue de Metz, 93230 ROMANVILLE, Francia.		
99 INVENTOR (ES)		
JEAN-PAUL GABANO, Ing.		
100 TITULAR (ES)		
101 REPRESENTANTE		
D. JAIME GOMEZ-ACEBO y MODET.		

La presente invención se refiere a unos perfeccionamientos en generadores electroquímicos de gran energía específica y más particularmente a los generadores donde la materia activa negativa es litio y la materia activa positiva es una sal de plata.

5 Tales generadores ya han sido descritos, por ejemplo en la patente francesa nº 70 39 140 (2.110.765) y su certificado de adición nº - 71 01 175 (2.122.011), y la solicitud de patente francesa nº 75 28 230.

10 En virtud de la insolubilidad de las sales de plata en los disolventes de electrolito (en particular los ésteres, tales como carbonato ó sulfitos), se produce una cierta polarización del electrodo positivo durante la descarga, lo que aumenta la imperancia del generador al final de la descarga.

La presente invención tiene como finalidad remediar este inconveniente.

15 Tiene por objeto un generador electroquímico que tiene como materia activa negativa litio, como materia activa positiva una sal ó un óxido de plata y como electrolito una solución que comprende un soluto y al menos dos disolventes, eligiéndose el primero de los disolventes en el grupo de los ésteres, caracterizado porque el segundo disolvente del electrolito se elige en el grupo de los hidrocarburos aromáticos.

20 En un generador así concebido la polarización del electrodo positivo es muy atenuada y así resulta que las tensiones de descarga son mucho más constantes que en los generadores de la técnica anterior.

25 Entre los derivados del benceno que se han utilizado con éxito se encuentran el tolueno y el xileno (orto, meta ó para).

Según una realización, el ester es un carbonato, tal como el carbonato de propileno, el carbonato de etileno, ó carbonato de dimetilo, y en este caso el soluto es ventajosamente perclorato de litio.

30 Según otra realización, el ester es un sulfito tal como sulfito de dimetilo, sulfito de propileno, sulfito de propileno glicol, sulfito

de etileno glicel y sulfito de vinileno. En este caso, se puede emplear ventajosamente como soluto el hexafluoroarseniato de litio.

La invención será mejor comprendida con ayuda de los ejemplos siguientes descritos con referencia al dibujo anexo, en el que :

5 La figura 1 representa las curvas de descarga de un generador de la técnica anterior y de dos generadores diferentes según la invención.

La figura 2 representa las curvas de descarga de otro generador de la técnica anterior y de otro generador según la invención.

10 La figura 3 representa la curva de descarga, durante una hora de un generador de la técnica anterior y de cinco generadores según la invención.

La figura 4 representa la curva de descarga, durante una hora, de los generadores de la figura 3, pero a una densidad de corriente más elevada.

15 EJEMPLO 1

Una pastilla de ferrocianuro de plata $Fe(CN)_6Ag_4$ se obtiene mezclando ferrocianuro de plata, grafito y politetrafluoretileno en las proporciones respectivas siguientes: 71,4% 14,3% y 14,3%. Se comprimen dos gramos de esta mezcla en un colector de plata de metal desplegado a una presión de 0,6 toneladas aproximadamente por centímetro cuadrado, siendo la superficie de una cara circular de 5 cm^2 aproximadamente. Dos arandelas de litio de 3,2 cm de diámetro y de 0,6 mm de espesor se disponen a una y otra parte del electrodo con capas separadoras intercaladas, estando compuestas dos de estas capas de un papel de estraza en contacto con el cátodo y otras dos de 25 fibras de algodón fieltadas. La distancia entre los electrodos es de 5 mm. El conjunto se baña en el electrolito. Este electrolito es una solución molar de perclorato de litio en carbonato de propileno. Las pilas se descargan a una intensidad de 1 mA, lo que representa una densidad de corriente de $0,1\text{ mA/cm}^2$, puesto que la pastilla catódica trabaja en sus dos caras.

30 La curva A de la figura 1 da la evolución de la tensión en vol-

tios de las pilas en función de la capacidad descargada en mAh (tensiones en ordenadas y capacidad descargada en abscisas).

EJEMPLO 2

5 Con la misma disposición y las mismas materias activas se han montado pilas según la invención, donde el electrolito tenía como disolvente una mezcla de 85% de carbonato de propileno y 15% de tolueno (en volúmen). El soluto era todavía perclorato de litio a razón de un mol por litro. La descarga de estas pilas en las mismas condiciones que en el primer ejemplo, está re-
10 presentada en el mismo diagrama que anteriormente por la curva B. Esta curva se sitúa por encima de la curva A y está menos inclinada hacia el eje - de las abscisas.

EJEMPLO 3

15 Siempre con las mismas disposiciones que en los ejemplos anteriores, se han montado pilas según la invención, similares a las pilas del segundo ejemplo, pero donde el tolueno es sustituido en las mismas proporciones por benceno. La descarga de estas pilas siempre en las mismas condiciones ha dado la curva C que parte del mismo modo que la curva B y después pasa por debajo, pero permanece horizontal más tiempo.

20 Las pilas de los segundo y tercer ejemplos que están de conformidad a la presente invención son por tanto superiores a las pilas de la técnica anterior (primer ejemplo), para la constancia de la tensión y la longitud de la descarga, como se ve en la figura 1.

EJEMPLO 4

25 Se han construido pilas similares a las del primer ejemplo en cuanto a la forma y a los electrodos, pero sustituyendo el electrolito por una solución molar de exafluoroarseniato en sulfito de dimetilo. La curva de descarga de dichas pilas, en las mismas condiciones que en los ejemplos anteriores, se representa en la figura 2 por la curva D.

EJEMPLO 5

30 Las pilas de este ejemplo que son pilas según la invención, son similares

-4-

a las pilas del cuarto ejemplo, pero el disolvente del electrolito, en lugar de ser sulfito de dimetilo puro, es una mezcla de 85% de sulfito de dimetilo y 15% de tolueno (en volumen). Su descarga, siempre en las mismas condiciones, se representa en la figura 2 por la curva E.

5 La ventaja de las pilas según la invención es evidente también en la figura 2, donde la curva E está mucho menos inclinada que la curva D que corresponde a las pilas de la técnica anterior.

10 A fin de apreciar rápidamente el efecto de la adición de los compuestos según la invención en el electrolito de los generadores sobre su polarización, se ha procedido a una serie de ensayos de descarga sobre células de ensayo diferentes de las pilas anteriores.

EJEMPLO 6

15 Una pequeña cantidad de una mezcla de ferrocianuro de plata y de grafito se comprime en una copela metálica a una presión superior a 1 Tm/cm^2 , y el electrodo resultante se opone a un electrodo de litio en un electrolito de peclorato de litio disuelto en carbonato de propileno a la concentración de un mol por litro. La célula resultante se descarga durante una hora a una densidad de corriente de $0,163 \text{ mA/cm}^2$. La variación de tensión V (vol-

20 tios) de esta célula en función del tiempo T (horas) se presenta en la figura 3 por la curva F.

EJEMPLOS 7 a 11

25 La misma célula se ha montado con la excepción de que el disolvente del electrolito es un disolvente según la invención donde el carbonato de propileno es adicionado a razón de 15% para 85% (en volumen) de carbonato de propileno, de benceno, tolueno, o-xileno, m-xileno y p-xileno respectivamente. Las curvas de descarga se confunden prácticamente y están representadas en G, H en la figura 3. Estas curvas se sitúan por encima de la curva F.

EJEMPLO 12

30 La misma célula que la del ejemplo 6 ha sido descargada durante una hora a una densidad de corriente de $0,814 \text{ mA/cm}^2$ (cinco veces la densidad de -

corriente de los ejemplos 6 a 11). La variación de la tensión en función del tiempo se representa en la figura 4 por la curva I.

EJEMPLO 13

5 La misma célula es tomada con un disolvente de electrolito compuesto por 85% de carbonato de propileno y 15% de tolueno, siendo el resto idéntico al del ejemplo 12, y se trata del mismo modo que en este ejemplo 12. La variación de tensión en función del tiempo se presenta por la curva J en la figura 4.

EJEMPLO 14

10 Se ha descargado una célula idéntica a la del ejemplo 13 sustituyendo el tolueno por benceno. La curva correspondiente es la curva K.

EJEMPLOS 15 a 17

15 Células similares a la del ejemplo 13, pero donde el tolueno ha sido sustituido por o-xileno, m-xileno y p-xileno respectivamente, han sido descargadas a la misma densidad de corriente. Las tres curvas de descarga se confunden y están representadas por la curva L de la figura 4.

En estos últimos ejemplos se ve que a una densidad de corriente mayor que en los ejemplos 6 a 11, las células según la invención (ejemplos 13 a 17) dan descargas significativamente mejores que la del ejemplo 12 que representa la técnica anterior.

20 La invención no se limita a los ejemplos que anteceden. Ensayos sobre cromato de plata, por ejemplo, aunque menos significativos que anteceden, han puesto de manifiesto que la imperancia al final de la descarga de las pilas según la invención era menos fuerte que la de las pilas de la técnica anterior, con electrolitos exentos de benceno ó de derivados den benceno.

25 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.

REIVINDICACIONES

1.- Perfeccionamientos en generadores electroquímicos, que tienen como materia activa negativa litio, como materia activa positiva una sal ó un óxido de plata y como electrolito una solución que comprende un soluto y al menos dos disolventes, eligiéndose el primero de los disolventes en el grupo de los ésteres, caracterizados porque el segundo disolvente del electrolito es un hidrocarburo aromático.

2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el hidrocarburo aromático se elige en el grupo formado por el benceno, tolueno y los xilenos.

3.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones 1 ó 2 caracterizados porque el ester se elige en el grupo compuesto por los carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dimetilo.

4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3, caracterizados porque el soluto es perclorato de litio.

5.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados porque el ester se elige en el grupo de los sulfito de dimetilo sulfito de propileno, sulfito de propileno glicol, sulfito de etileno y sulfito de vinileno.

6.- Perfeccionamientos según la reivindicación 5, caracterizados porque el soluto es hexafluorarseniato de litio.

7.- Perfeccionamientos en generadores electroquímicos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria, consta de 6 hojas, escritas a máquina por una so
la cara.

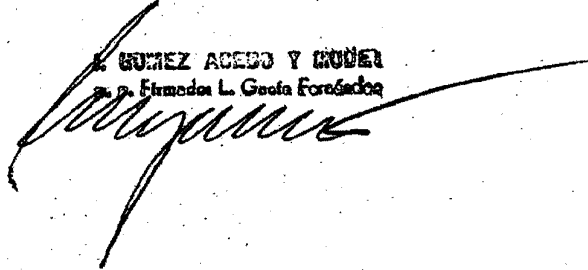
25 FEB. 1977

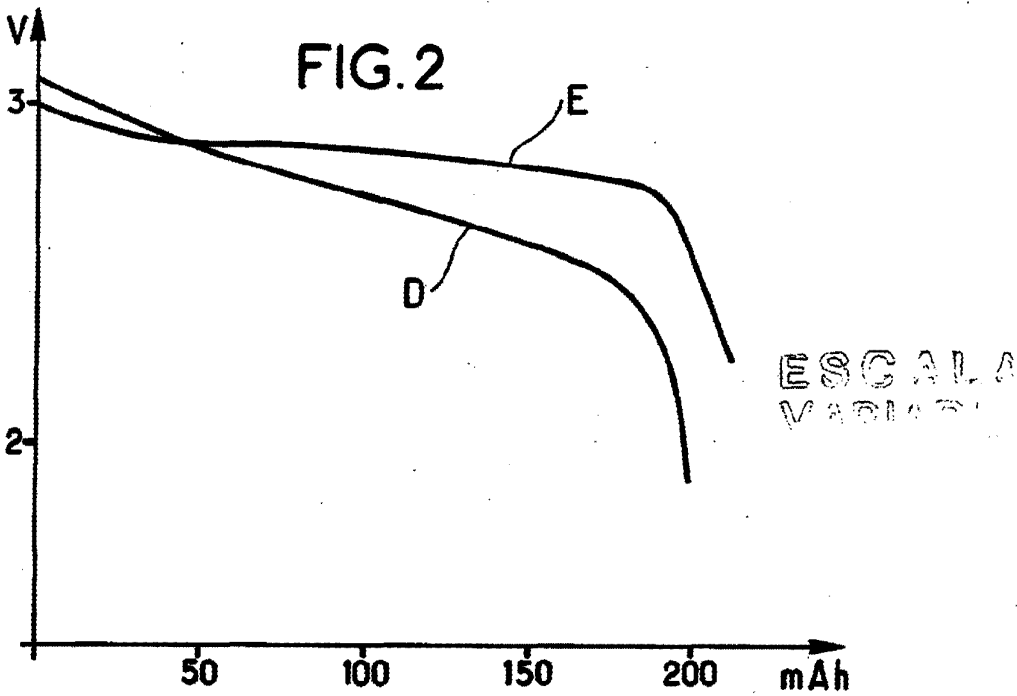
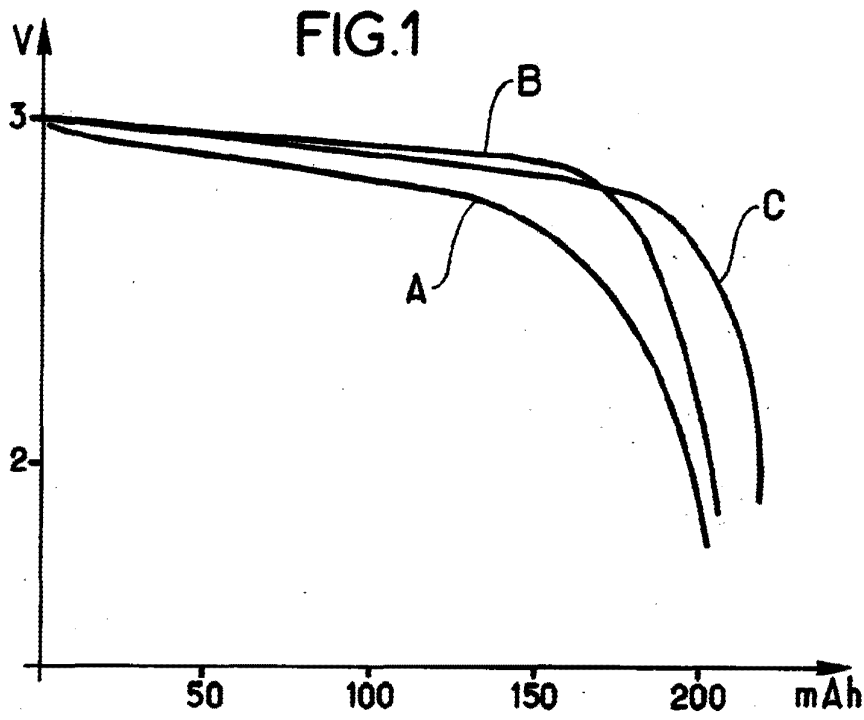
Madrid,

SAFT - SOCIETE DES ACCUMULATEURS

FIXES ET DE TRACTION.

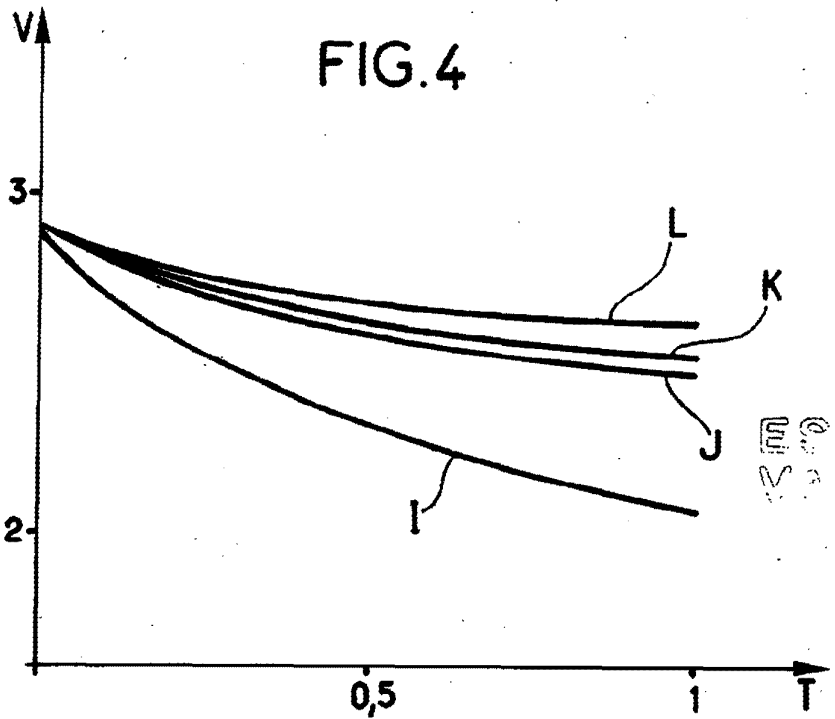
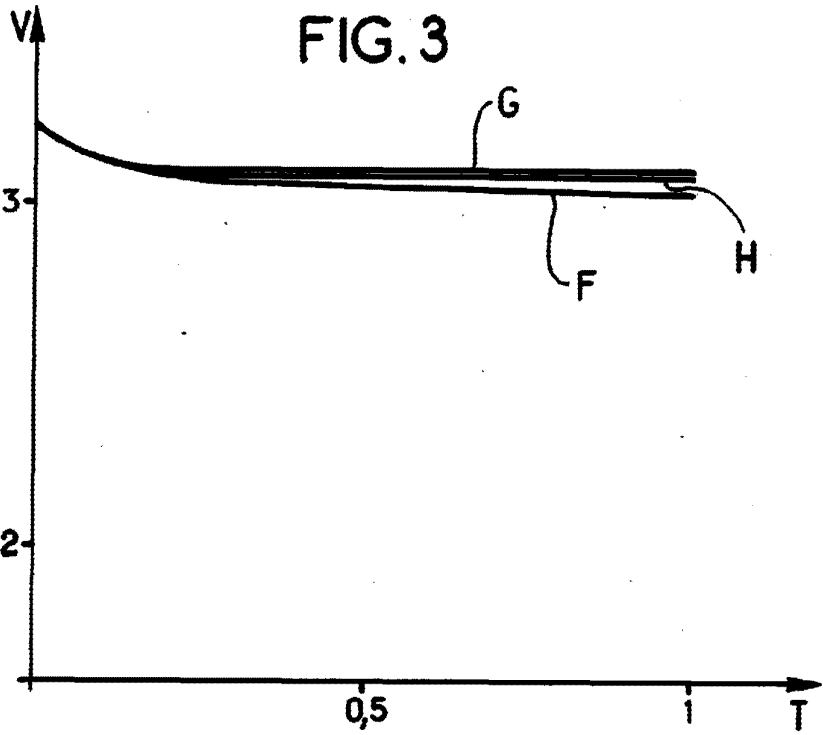
J. GOMEZ ACEBO Y BODER
S. P. Filiales L. Gasta Forésidos

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name and company information.



Madr 25 FEB. 1977

L. GOMEZ... Y CIA...
De p. Firme de la Gracia...



ESCALA
VARIADA

25 FEB. 1976

M. B. GARCIA
L. BERNIZ ACEBO Y MOYER
E. p. Firmados L. Garcia Ferrer