

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11

21

22

NÚMERO 473601
FECHA DE PRESENTACION 2 SET. 1978

A1

PATENTE DE INVENCION 20 FEB. 1979

30 PRIORIDADES: 31 NÚMERO 77 28 707	32 FECHA 23 de Septiembre de 1.977	33 PAIS Francia
---	---	------------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL H O L M	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION PERFECCIONAMIENTOS EN GENERADORES ELECTROQUIMICOS.

71 SOLICITANTE (S) Société Anonyme dite: SAFT-SOCIETE DES ACCUMULATEURS FIXES ET DE TRACTION.
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 156 Avenue de Metz, 93.230 ROMAINVILLE (Francia)

72 INVENTOR (ES) Jean-Faul GABANO, Michel BROUSSELY
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO y POMBO
--

La presente invención se refiere a unos perfeccionamientos en generadores electroquímicos de gran energía específica que tienen como materia activa negativa un metal alcalino, preferentemente el litio. Más especialmente se refiere a la materia activa positiva de éstos.

5 Desde al menos el 1.060 se ha propuesto, utilizar óxidos de plomo como materia activa positiva de generadores electroquímicos cuya materia activa negativa está constituida, entre otros, por litio, ver por ejemplo patente americana nº 2.937.219. Más recientemente la patente española 441.883 ha descrito pilas a base de litio cuya materia activa positiva estaba constituida por los óxidos de plomo de fórmula PbO ó Pb_3O_4 .

10 Sin embargo sería más seductivo utilizar como materia activa el peróxido de plomo PbO_2 , que tiene una capacidad específica teórica superior a la de Pb_3O_4 y con mayor razón PbO . El peróxido de plomo es propuesto además como materia activa en la patente americana 2.937.219 mencionada más arriba. Sin embargo el peróxido de plomo tiene el inconveniente de descargarse en dos niveles lo que es un inconveniente en numerosos casos.

15 La finalidad de la invención es conseguir un generador electroquímico cuya materia activa positiva tenga una mayor capacidad específica que el minio Pb_3O_4 , teniendo a la vez un solo nivel de descarga.

20 Tiene por objeto un generador electroquímico cuyo electrodo negativo es de litio, cuyo electrolito es una solución cuyo disolvente es un compuesto aprótico y cuya materia activa positiva está formada de partículas de óxido de plomo de fórmula PbO_x , caracterizados porque x es inferior a 1,87 y superior ó igual a 1,4.

25 Dicha materia activa positiva puede obtenerse por reducción prevista del peróxido de plomo PbO_2 , por ejemplo por medio de un tratamiento térmico apropiado.

30 Durante la reducción de PbO_2 , mientras x permanece superior ó igual a 1,87, PbO_x mantiene la estructura cristalina de PbO_2 y comporta una sola fase no estequiométrica. Cuando x se vuelve inferior a 1,87, aparecen

en el diagrama de rayos X los espectros característicos del óxido Pb_2O_3 . Tiene por tanto una mezcla de Pb_2O_3 y de PbO_2 no estequiométrica. Para $x = 1,5$, PbO_x está constituido esencialmente por la fase Pb_2O_3 , y para $x = 1,5$ por una mezcla de Pb_2O_3 y de Pb_3O_4 .

5 La materia activa según la invención se señala por tanto por la presencia en su diagrama de rayos X de los espectros de Pb_2O_3 con una intensidad más ó menos importante según que x esté más ó menos próxima de 1,5 y ello para cada una de las partículas que constituyen la materia activa, ó al menos para una parte substancial de ellas.

10 Se comprueba que en estas condiciones la descarga del generador se realiza en un solo nivel. Si por el contrario se mezclase por ejemplo los óxidos PbO_2 y Pb_3O_4 , se obtendría una materia activa en la que algunas partículas estarían formadas de la única fase PbO_2 y se observarían los dos niveles de descarga.

15 Preferentemente, x se elige inferior ó igual a 1,8 pudiendo obtenerse tales valores fácilmente de forma homogénea por tratamiento térmico.

A título de ejemplo, se ha obtenido $PbO_{1,8}$ calentando PbO_2 a $380^{\circ}C$ durante 30 mn, y $PbO_{1,5}$ calentando a $300^{\circ}C$ durante 2 horas. Quede bien entendido que la duración de tratamiento a temperatura dada para conseguir una composición dada, depende de la granulometría del producto de partida y de las demás condiciones operatorias.

20 La realización práctica de la materia activa positiva según la invención es análoga a la que se ha descrito en la patente española 441.883 mencionada más arriba. Así pues, un conductor electrónico se mezcla a la materia activa; ventajosamente este conductor es uno de los que se mencionan en la patente anterior, a saber elegido en el grupo formado por el plomo, cinc, estaño, oro, bismuto, cadmio y sus aleaciones, prefiriéndose los tres primeros metales.

30 El electrolito es una solución cuyo disolvente puede ser un -

éter, ó un éster ó mezclas de éteres y de ésteres. Entre los éteres utilizables se puede citar el dioxolano, el tetrahidrofurano, el dimetoxietano, ó sus mezclas y entre los ésteres el formiato de metilo, el sulfito de dimetilo, el carbonato de propileno, el carbonato de etileno, etc. Es preciso
5 hacer notar que los óxidos de plomo pueden ser ligeramente solubles en algunos ésteres, debiéndose por tanto emplear con ciertas precauciones, por ejemplo en pilas cebables.

La solución del electrolito preferentemente es una sal de litio tal como perclorato. Otras sales de litio pueden resultar igualmente convenientes y pueden citarse en tetrafluoroborato, fluorometil sulfonato (LiCF_3SO_3), hexafluoroarseniato.

La invención será mejor comprendida con ayuda de los ejemplos siguientes ilustrados por el dibujo anexo en el que las figuras 1 y 2 representan la descarga de tres pilas, una pila según la técnica anterior y dos
15 pilas según la invención.

Las tres pilas son idénticas a excepción de la materia activa positiva. Son del tipo botón, de diámetro exterior 11,6 mm y de 5,4 mm de altura total. La caja está compuesta de dos copelas de acero niquelado separadas por una junta que sirve para la estanquidad y para el aislamiento
20 eléctrico de las copelas entre sí. La copela negativa contiene litio, que es una lámina incrustada en un colector constituido por una rejilla de acero niquelado soldado a la copela. La copela positiva contiene la masa activa positiva y un separador constituido por varias capas de papel y fieltro celulósico, embebido de electrolito, se interpone entre el litio y la masa
25 positiva. Este electrolito es una solución 2M de perclorato de litio en dioxolano.

La masa positiva tiene la composición siguiente: para 9 g de óxido de plomo, hay 2,84 g de plomo pulverulento y 0,50 g de politetrafluoretileno. El conjunto es mezclado, tamizado y después comprimido en la copela
30 positiva bajo una presión de 1,5 toneladas/cm², siendo la cantidad de masa

tal que la altura del cátodo sea de 1,35 mm. El volumen y la presión son por tanto los mismos para los cátodos de las tres pilas.

Una de las pilas A tiene como óxido de plomo el minio Pb_3O_4 ($x = 1,33$) que corresponde a la técnica descrita en la patente española -
 5 antes mencionada. Otra pila B, tiene como óxido el sesquióxido de plomo Pb_2O_3 ($x = 1,5$) y la tercera pila C tiene como óxido un metaplumbato no estequiométrico $PbO_{1,8}$ ($x = 1,8$). Las pilas B y C son por tanto pilas según la invención.

La figura 1 da la descarga de las tres pilas en una resistencia de 5.000 ohmios, y las curvas han sido designadas por las referencias de las pilas. La figura 2 da la descarga de pilas similares pero, mientras las pilas de la figura 1 estaban recientes, las pilas de la figura 2 han -
 sido conservadas, antes de la descarga durante un mes a $45^{\circ}C$. En estas figuras, se ha llevado en abscisas el tiempo T en horas, y en ordenadas la
 15 tensión U en voltios.

El cuadro siguiente da las capacidades teóricas, las capacidades en estado reciente (tensión de parada 2 voltios) y las capacidades después del almacenamiento de un mes de las tres pilas, de donde se han deducido los rendimientos y las pérdidas de capacidad en porcentaje en el almacenamiento.
 20

Pilas	Capacidad teórica	Capacidad en estado fresco	Rendimiento en estado fresco	Capacidad después del almacenamiento	Rendimiento después del almacenamiento.	Pérdida en el almacenamiento.
	mAh	mAh	%	mAh	%	%
25 A	148	145	98	124	84	14,5
B	185	163	88	157	85	3,7
C	221	163	74	155	70	5

Se vé que, si el rendimiento del minio (pila A) es el mejor en estado fresco, el del sesquioxido (pila B) le sobrepasa en conservación. -
 30 Además se vé en particular en las figuras que a volumen y presión constan-

tes, la capacidad de las pilas B y C según la invención es mayor que la de la pila A y que la tensión de las pilas B y C permanece más constante puesto que la tensión de la pila A después de haber sido superior a la de las pilas B y C en la primera parte de la descarga pasa a ser inferior.

5 . Quede bien entendido que la invención no se limita en modo alguno a la forma de realización descrita que solo ha sido dada a título de ejemplo.

10 . 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.

15

REIVINDICACIONES

1.- Perfeccionamientos en generadores electroquímicos, cuyo electrodo negativo es de litio, cuyo electrolito es una solución cuyo disolvente es un compuesto aprótico, cuya materia activa positiva está formada de partículas de óxido de plomo de fórmula PbO_x , caracterizados porque x es inferior a 1,87 y superior ó igual a 1,4.

2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque x es inferior ó igual a 1,8.

3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2, caracterizados porque x es próximo de 1,5

4.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la materia activa se obtiene por calentamiento de partículas de peróxido de plomo PbO_2 .

5.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la materia activa positiva es adicionada de un conductor electrónico.

6.- Perfeccionamientos según la reivindicación 5, caracterizados porque el conductor electrónico se elige en el grupo formado por el plomo, cinc, estaño, oro, bismuto, cadmio y sus aleaciones.

7.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el disolvente del electrolito se elige en el grupo constituido por el dioxolano, el tetrahidrofurano, el dimetoxietano, el formiato de metilo, el sulfito de dimetilo, el carbonato de propileno, el carbonato de etileno y sus mezclas.

8.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la solución del electrolito es una sal de litio elegida en el grupo constituido por el perclorato, tetrafluoroborato, - fluorometil sulfonato, hexafluoroarseniato.

9.-Perfeccionamientos en generadores electroquímicos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en -

los dibujos adjuntos.

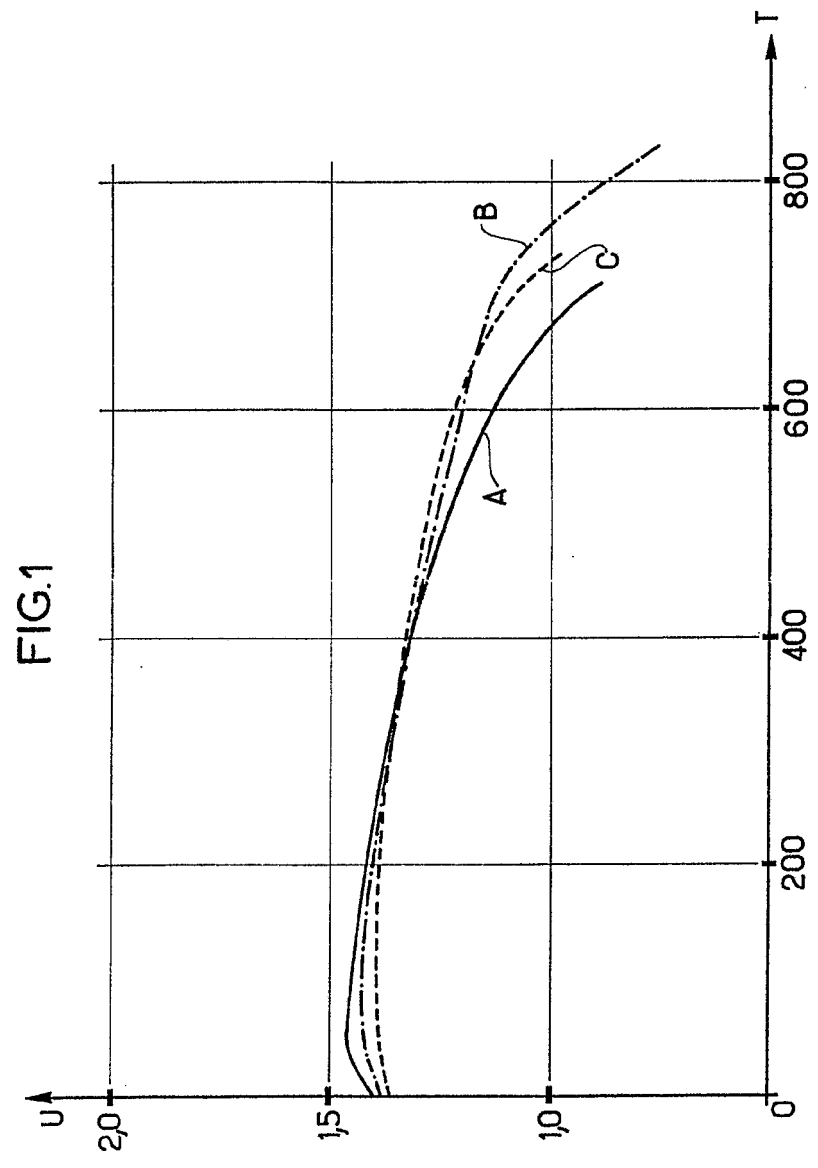
Esta Memoria consta de 7 hojas escritas a máquina por una sola cara.

2 SET. 1978

Madrid,

Société Anonyme dite: SAFT SOCIÉTÉ DES ACCUMULATEURS FIXES.

J. M. GUINER AGUIRRE Y PONDO
P. P. Firmador J. Suarez Diaz



ESCALA
VARIABLE

2 SEL-300

FIG.1

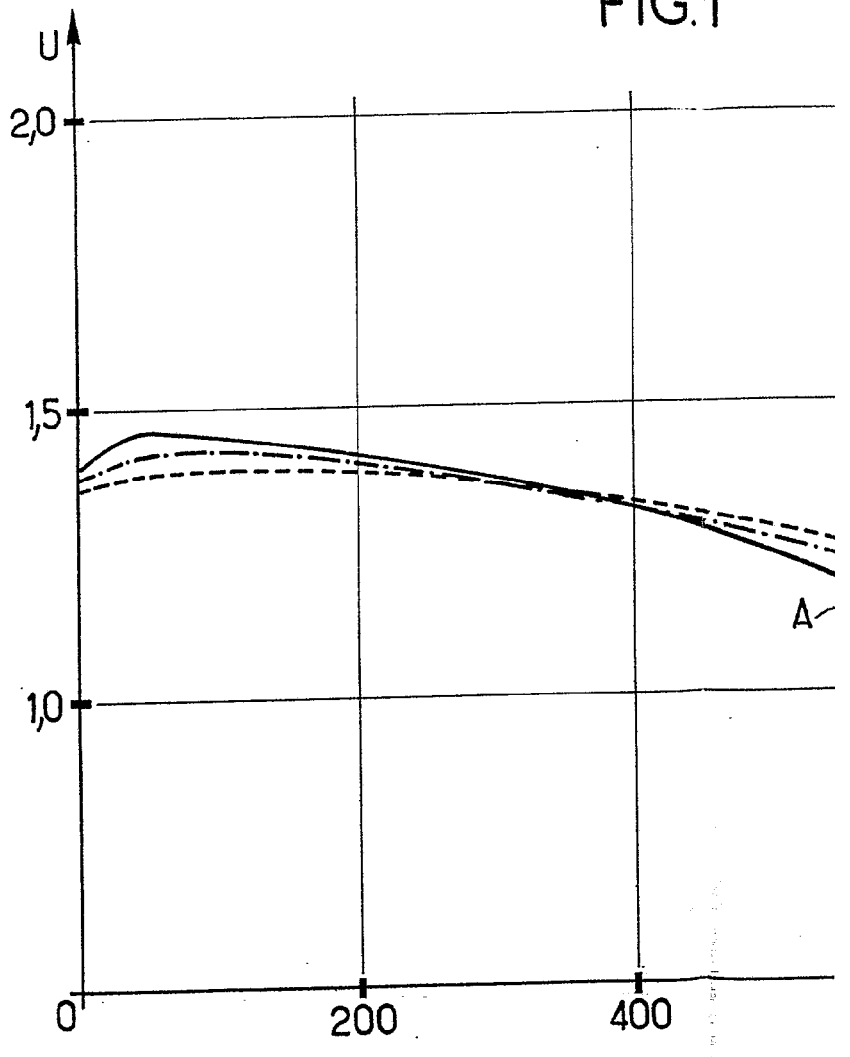
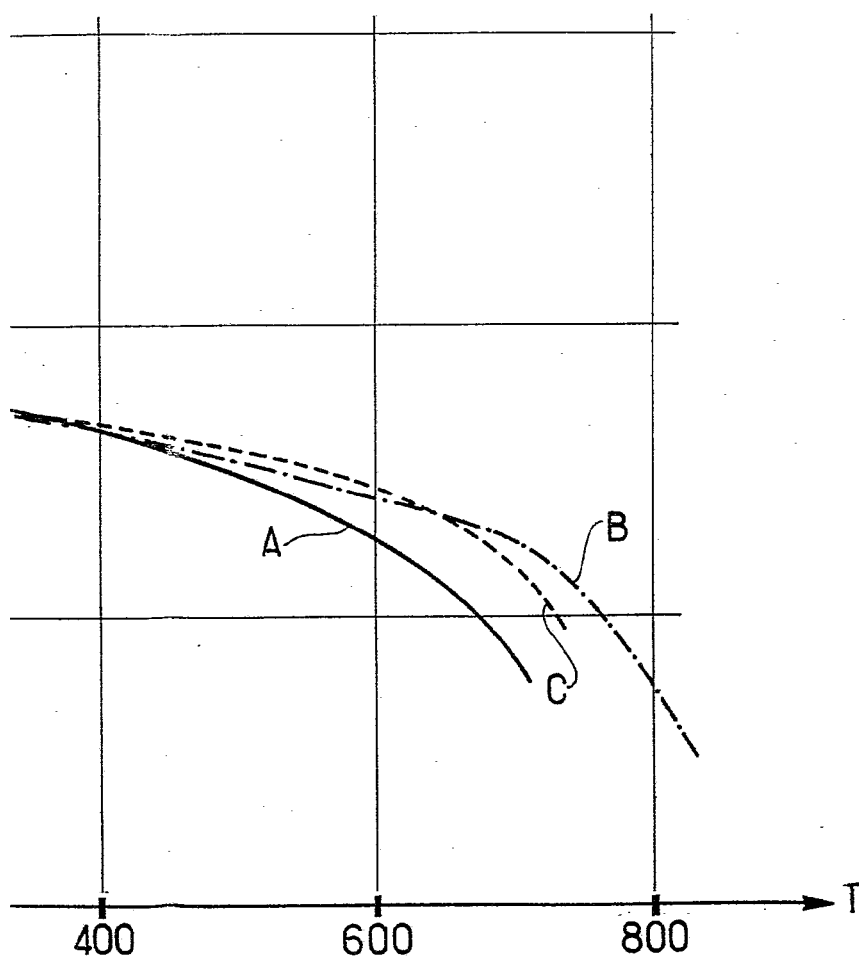


FIG.1

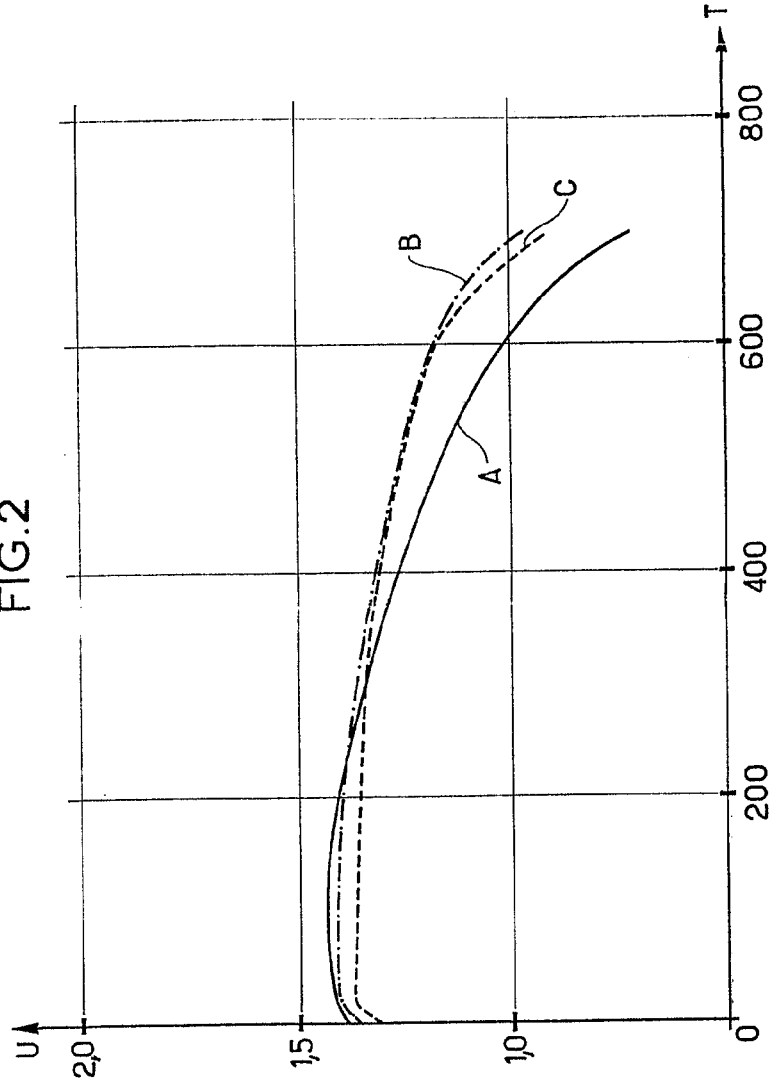


**ESCALA
VARIABLE**

~~SEPT 2 SET 1976~~

10. AURE
[Handwritten signature]

FIG.2



SCALB
VARIABLE

2 SET. 1978

FIG.2

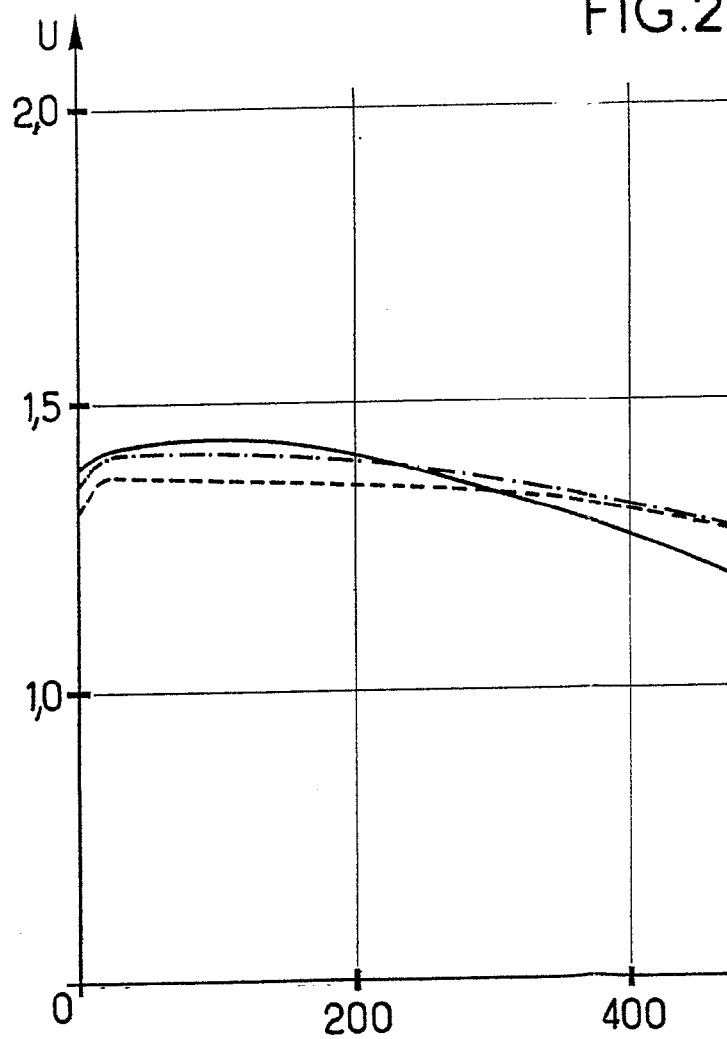
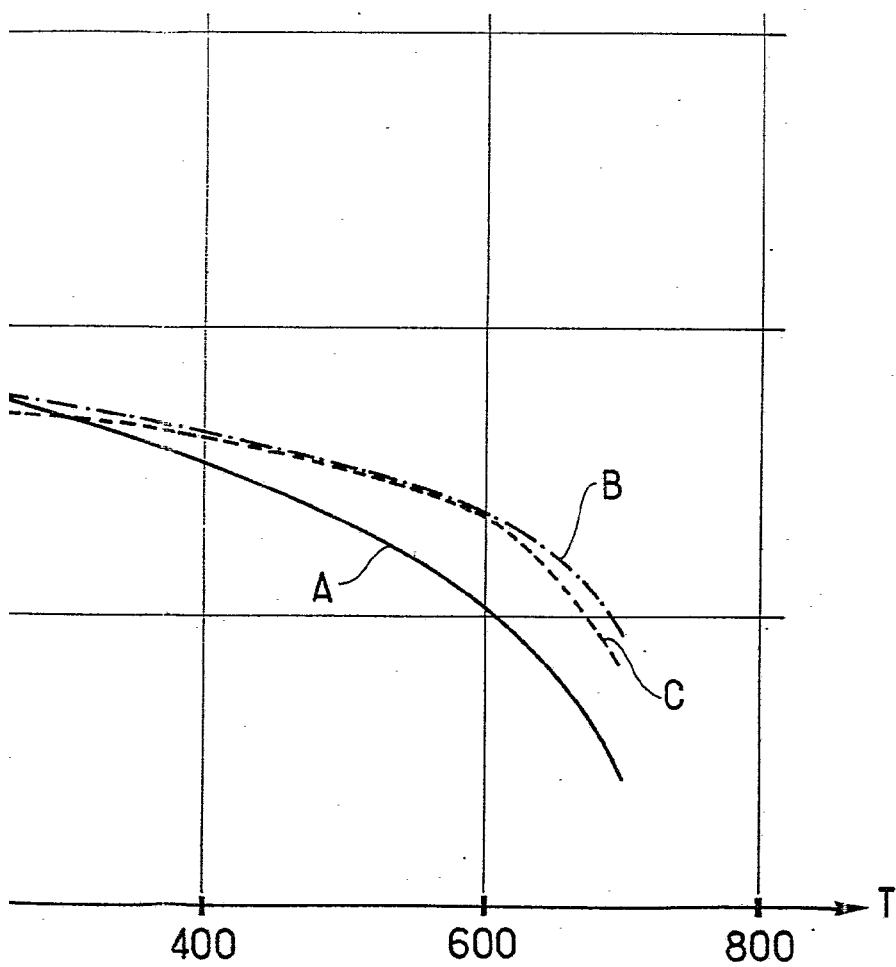


FIG.2



**ESCALA
VARIABLE**
Madrid 2 SET. 1978

[Handwritten signature]