



474185
10 ES 11 NUMERO 10 A1
21
22 FECHA DE PRESENTACION
13 OCT. 1978

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
77 30 946	14 de Octubre de 1.977	Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL H 01 M	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
PERFECCIONAMIENTOS EN GENERADORES ELECTROQUIMICOS

71 SOLICITANTE (S)
SAFT - SOCIETE DES ACCUMULATEURS FIXES ET DE TRACTION

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

72 INVENTOR (ES)
Jean Paul GABANO, Ing., Michel BROUSSLEY, Ing.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE NIGUEL GOMEZ-ACEBO y POMBO

La presente invención se refiere a los generadores electroquímicos de gran energía específica que tienen como materia activa negativa el litio y que comprenden un electrolito cuyo disolvente es un componente aprótico. Más específicamente se refiere a la materia activa positiva de estos generadores.

La patente Española 441.883 depositada el 17 de Octubre de 1.975 describe pilas a base de litio cuya materia positiva está constituida, entre otras, por óxido de plomo de fórmula $PbO_{3/4}$, ó minio.

Durante sus investigaciones, la entidad solicitante ha comprobado que algunos compuestos que presentaban con el minio la analogía de resultar de la combinación de un óxido de carácter anhídrico de ácido con óxido de plomo PbO que tiene, por su parte, caracteres básicos, daban resultados al menos iguales a los del minio, cuando eran empleados como materias activas positivas en los generadores a base de litio.

La invención tiene por tanto como objeto un generador electroquímico cuya materia activa negativa es litio, el electrolito una solución cuyo disolvente es un líquido aprótico y la materia activa positiva un derivado del óxido de plomo divalente PbO , caracterizándose porque el derivado en cuestión es una combinación del óxido de plomo con un óxido elegido en el grupo de los óxidos de bismuto Bi_2O_3 , de antimonio Sb_2O_3 y de estaño SnO_2 .

El bismutato de plomo de fórmula $Pb_2Bi_2O_5$ ha dado entre otros, excelentes resultados. Esta materia activa positiva posee además sobre el minio las siguientes ventajas físicas:

- su polvo se moldea perfectamente para formar electrodos aglomerados, sin que sea necesario añadir un aglutinante como en el caso del minio,

- es mucho menos soluble en el carbonato de propileno, entre otros, lo que permite utilizar este disolvente de electrolito para pilas que deben ser conservadas largo tiempo.

Los electrolitos que pueden utilizarse en las pilas según la invención son soluciones cuyo disolvente puede ser un éter ó un éster ó mezclas de éteres ó ésteres. Entre los éteres utilizables en 1 puede citarse el dioxolano, el tetrahidrofurano, el dimetoxietano ó sus mezclas, y entre los ésteres, en sulfito de dimetilo, el carbonato de propileno, -
5 el carbonato de etileno, etc.

La solución es preferentemente una sal de litio, tal como perclorato, tetrafluoroborato, fluorometilsulfonato, hexafluorarseniato.

La invención será mejor comprendida con ayuda de los ejemplos siguientes, ilustrados por el dibujo anexo en el que la figura 1 representa una sección de una estructura de pila utilizable en el marco de la invención y la figura 2 la descarga de dos pilas, una pila de la técnica anterior y otra según la invención.
10

Se han preparado pilas de tipo botón tales como la representada en la figura 1, de diámetro exterior 11,6 mm y de altura total 5,4 mm.
15

La carcasa se compone de dos copelas 1 y 7 de acero niquelado ó acero inoxidable, separadas por una junta 8 de materia plástica, ó elastomero, que sirve para la estanquidad y para el aislamiento eléctrico de las copelas entre sí. La copela negativa 7 contiene litio que está en forma de una capa 5 incrustada en un colector 6, constituido por una rejilla de acero niquelado, ó acero inoxidable, soldada a la copela. La copela positiva 1 contiene la materia activa pulverulenta 2 que es adicionada de un conductor electrónico y, eventualmente, de un aglutinante. Esta masa activa es comprimida en la copela 1 que puede comprender, tal como se representa, un anillo metálico 9 (en acero niquelado ó en acero inoxidable) que -
20 sirve para mantener la materia activa y para reforzar el apoyo de la junta 8 sobre la que se abate la copela 1.
25

Las materias activas positiva y negativa son separadas por una barrera de papel 3 y capas de fieltro celulósico 4 embebidas de electrolito.
30

1er ejemplo de realización según la técnica anterior:

Una primera serie de pilas ha sido montada sobre el modelo - descrito más arriba. La masa activa positiva se componía de minio pulverulento al que se habían añadido plomo pulverulento y politetrafluoretileno, siendo las proporciones respectivas 73 %, 23 % y 4 % en peso. El conjunto de esta masa ha sido comprimido a una presión de 1,5 toneladas/cm² en la copela positiva, dando la cantidad introducida un espesor de 1,35 mm a la masa catódica. La capacidad teórica es de 148 mAh.

El electrolito está constituido por una solución 2M de perclorato de litio en dioxolano. Estas pilas representan las pilas de la técnica anterior.

Estas pilas han sido descargadas sobre una resistencia de - 5.000 ohmios. La curva A de la figura 2 representa la curva de descarga de estas pilas, habiendo sido llevadas las tensiones V, en voltios, en ordenadas y los tiempos de descarga en T, en horas en abscisas. Si se toma - 1,2 voltios como tensión de parada, el tiempo de descarga es de 550 horas aproximadamente, lo que corresponde a una capacidad efectiva de 145 mAh. Es preciso sin embargo hacer notar que a tensiones de 1,3 a 1,2 voltios es muy probable que el politetrafluoretileno participe en la descarga y que como consecuencia el rendimiento deba atribuirse al conjunto del minio y del politetrafluoretileno.

Segundo ejemplo de realización según la invención:

Una segunda serie de pilas similares ha sido montada, pero con una materia activa positiva según la presente invención. Esta materia activa se componía de bismutato de plomo $Pb_2Bi_2O_5$. Se añadió plomo pulverulento como conductor electrónico, pero la adición de aglutinante se hizo inútil por las cualidades de compresibilidad del polvo de bismutato. La masa es entonces más conductora que la mezcla de minio y de politetrafluoretileno y la cantidad de plomo pulverulento puede disminuirse hasta el 10 %.

La masa es por tanto de un 90 % en peso de bismutato, y de un

10 % de plomo metal. La compresión se efectúa a razón de 1 tonelada/cm² para obtener la altura de 1,35 mm. La capacidad teórica de la masa así obtenida es de 198 mAh.

5 La curva B de la figura 2 representa la descarga de estas pilas sobre una resistencia de 5.000 ohmios. Como puede verse, aunque con dimensiones exteriores iguales a las del primer ejemplo de realización, las pilas de estas serie, que utilizan la materia activa positiva según la invención, se descargan a una tensión superior (1,45 voltios de tensión media, frente a 1,37 para la primera serie). Su descarga dura 600 hora, lo
10 que corresponde a una capacidad de 175 mAh.

Quede bién entendido que la invención no se limita en modo alguno a las formas de realización descritas y representadas, que solo han sido dadas a título de ejemplo.

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.

REIVINDICACIONES

1.- Perfeccionamientos en generadores electroquímicos, cuya -
materia activa negativa es litio, el electrolito una solución cuyo disol-
vente es un líquido aprótico y la materia activa positiva un derivado del
5 óxido de plomo divalente PbO , caracterizados porque el derivado es una -
combinación de óxido de plomo con un óxido elegido en el grupo de los óxi-
dos de bismuto Bi_2O_3 de antimonio Sb_2O_3 y de estaño SnO_2 .

2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracteriza-
dos porque la materia activa positiva es bismutato de plomo $Pb_2Bi_2O_5$.

10 3.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones 1 y
2, caracterizados porque la materia activa positiva es adicionada de un -
conductor electrónico.

4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3, caracteriza-
dos porque el conductor electrónico es polvo de plomo.

15 5.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones ante-
riores, caracterizados porque el disolvente del electrolito se elige en -
el grupo constituido por dioxolano, tetrahidrofurano, dimetoxietano, sulfi-
to de dimetilo, carbonato de propileno, carbonato de etileno y sus mezclas.

20 6.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones ante-
riores, caracterizados porque la solución del electrolito es una sal de -
litio elegida en el grupo constituido por el perclorato, tetrafluoroborato,
fluorometilsulfonato, hexafluoroarseniato.

25 7.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones ante-
riores, caracterizados porque el electrolito es una solución de perclorato
de litio a razón de 2 moles/litro en dioxolano.

8.- Perfeccionamientos en generadores electroquímicos; tal y
como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en
el dibujo adjunto.

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

Madrid, 13 OCT. 1978

SAFT SOCIETE DES ACCUMULATEURS

13 OCT. 1978

J. M. GOMEZ ACEDOS I HEREDU

p. p. Firmado J. Gomez ACEDOS

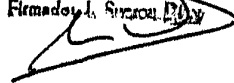


FIG.1

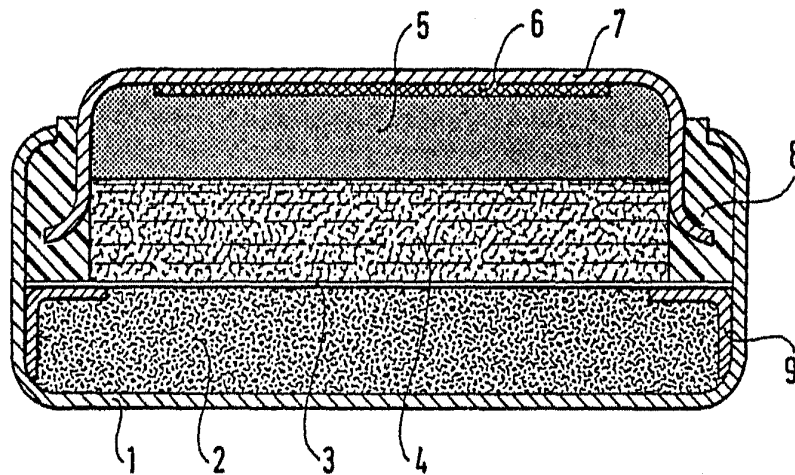
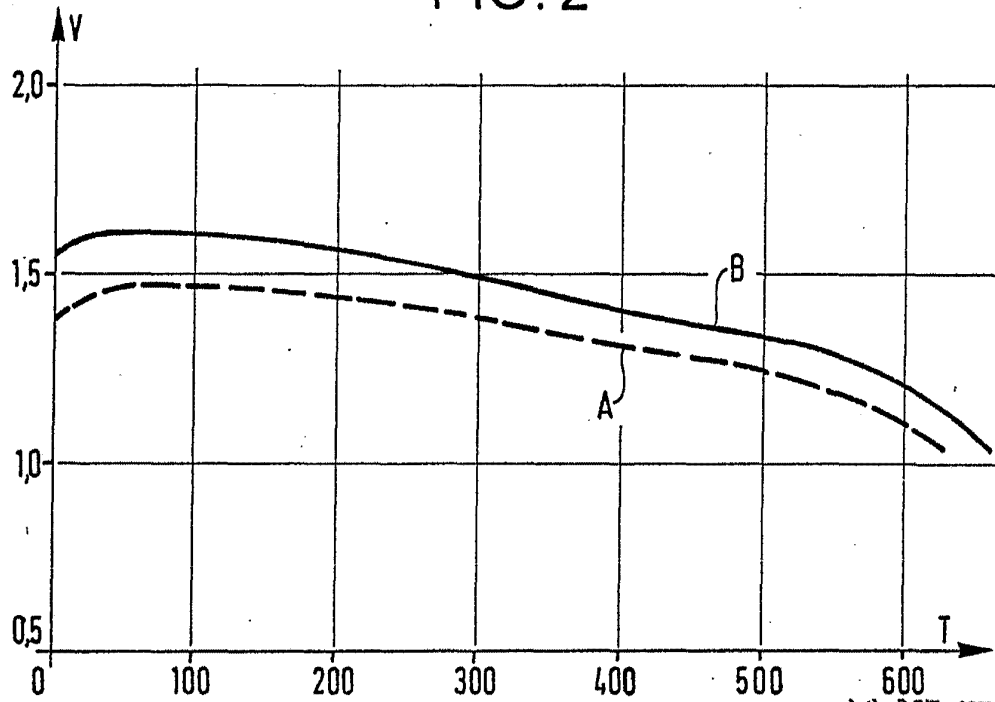


FIG.2

ESCALA
VARIABLE



13 OCT. 1978

Madrid

J. M. GOMEZ AGUIRRE & FERRAZ

Procurador J. Suarez Diaz