



ES (10) (11) NUM. 477331 (10) A 1
(21)
(22) FECHA DE PRESENTACION
1 ENE. 1979

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
78 02 601	31 de Enero de 1.978	Francia
78 04 530	17 de Febrero de 1.978	"
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	HOIM	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
PERFECCIONAMIENTOS EN GENERADORES ELECTROQUIMICOS.		
(71) SOLICITANTE (ES)		
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., Jean-Yves GRASSIEN.		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO y POMBO		

La presente invención se refiere a unos perfeccionamientos en generadores electroquímicos cuya materia activa negativa es litio y que contienen cloruro de tionilo que sirve, al menos en parte, de disolvente de electrolito y/o de materia activa positiva.

La utilización del cloruro de tionilo como disolvente de electrolito y como materia activa positiva ya se ha descrito en la patente francesa nº 70 04 833 publicada con el nº 2.079.744. Más recientemente, la patente francesa nº 72 46 158 publicada con el nº 2.166.015 ha descrito pilas cuya materia activa positiva es, entre otros, cloruro de tionilo. En pilas que deban ser conservadas algún tiempo antes de su uso, la utilización de una materia activa positiva líquida, que sirva al mismo tiempo de disolvente de electrolito (con ó sin adición de un codisolvente), es posible únicamente merced a una cierta pasivación del electrodo negativo en litio, con el que obligatoriamente entra en contacto. Este fenómeno de pasivación está en relación con fenómenos de plazo de subida de tensión que se observa durante la puesta en caudal de este tipo de pilas tras un cierto tiempo de almacenamiento.

Para remediar estos inconvenientes se ha propuesto por la patente francesa nº 76.08.397 publicada bajo el nº 2.305.863, revestir el electrodo negativo de una delgada capa de un polímero vinílico. Esto supone sin embargo un tratamiento especial del electrodo negativo y una regulación precisa del espesor de la capa de polímero, que no debe ser demasiado delgada para proteger eficazmente el litio, ni demasiado espesa para no aumentar indebidamente la resistencia interna de la pila.

La presente invención permite evitar estos inconvenientes obteniendo a la vez una pila que alcanza su tensión normal

desde el comienzo mismo de la descarga.

Tiene por objeto la invención un generador electroquímico cuya materia activa negativa es litio, cuya materia activa positiva comprende cloruro de tionilo, cuyo electrolito, compuesto de al menos un disolvente y un soluto, comprende para disolvente al menos cloruro de tionilo y para soluto una sal compleja resultante de la acción de al menos un compuesto ionizable sobre el cloruro de aluminio, se caracteriza porque el compuesto ionizable se elige en el grupo formado por el sulfuro de litio Li_2S , óxido de litio Li_2O y los óxidos de calcio y de bario CaO y BaO .

Según formas de realización preferentes, la concentración molar en el electrolito del sulfuro de litio y de los óxidos de litio, de calcio ó de bario, es sensiblemente igual a la mitad de la concentración molar del cloruro de aluminio.

Ha de hacerse notar que la patente mencionada más arriba nº 76.08.397 propone para el soluto del electrolito, por una parte, una lista de ácidos de Lewis donde figura entre otros el cloruro de aluminio y por otra parte, una lista de sales ionizables donde figura entre otros el sulfuro de litio. Sin embargo es cierto que la acción del sulfuro de litio sobre el cloruro de aluminio no se ha considerado hasta ahora puesto que precisamente permite eximirse de las medidas preconizadas por la patente en cuestión.

Por lo demás el complejo resultante de la acción del sulfuro de litio sobre el cloruro de aluminio no parece apenas haberse señalado hasta ahora.

La invención será mejor comprendida con ayuda de la descripción que sigue con referencia al dibujo anexo, en el que:

La figura 1 representa muy esquemáticamente una forma de realización de una pila según la invención.

La figura 2 representa la evolución de la conductividad de una solución de cloruro de aluminio en el cloruro de tionilo a la que se añade sulfuro de litio.

5 La figura 3 representa la variación de la conductividad de soluciones del complejo $Al_2Cl_6SLi_2$ con la temperatura.

La figura 4 representa las curvas de descarga de una pila de la técnica anterior comparada con las de pilas según la invención que utilizan el complejo $Al_2Cl_6SLi_2$.

10 La figura 5 representa los primeros minutos de las curvas de descarga de una pila de la técnica anterior y de pilas según la invención del tipo de las de la figura 4.

La figura 6 representa la evolución de la conductividad de una solución de cloruro de aluminio en cloruro de tionilo a la que se añade óxido de litio.

15 La figura 7 representa la variación de la conductividad de soluciones del complejo $Al_2Cl_6OLi_2$ con la temperatura.

La figura 8 representa las curvas de descarga de una pila de la técnica anterior y de una pila según la invención que utiliza el complejo $Al_2Cl_6OLi_2$.

20 La figura 9 representa los primeros minutos de las curvas de descarga de pilas según la técnica anterior y según la invención utilizando el complejo $Al_2Cl_6OLi_2$ después del almacenamiento a $70^{\circ}C$.

25 La figura 10 representa los primeros minutos de la curva de descarga J de una pila según la invención utilizando el complejo $Al_2Cl_6OC_a$.

La figura 11 representa la curva de descarga J' (en función del tiempo t' en horas) de la pila de la figura 10.

30 Un ejemplo de pilas según la invención, ilustrado por la figura 1, presenta una forma cilíndrica con las siguientes di

mensiones:

Altura : 3,73 cm, diámetro: 1,15 cm.

Un cangilón 1 de acero inoxidable contiene la masa del colector catódico 2 a base de carbono. Puede obtenerse por mezclado de politetrafluoretileno en hollín de acetileno a razón de 15 % aproximadamente en peso de politetrafluoretileno en estado seco. Este mezclado seco y sinterizado en forma de un anillo contra las paredes del cangilón 1 tiene una porosidad del orden del 82 %.

Un espesor 3 de fibras de vidrio se interpone entre el colector 2 y el electrodo negativo 4 de litio. Este se compone de dos semi-cilindros, pasando el plano de separación por el eje del cilindro. En el interior de los semi-cilindros se dispone una trenza metálica cilíndrica 5 sobre la que ejerce un muelle 7, por mediación de un tirante 7, una acción que tiende a acortarla y a ensancharla. De este modo los semi-cilindros del electrodo negativo 4 son constantemente empujados hacia el separador 3 como se ha descrito en la solicitud de patente francesa nº 77 11 565 del 18 de Abril de 1.977 publicada con el nº 2.388.414. La trenza 5 sirve de colector negativo y la corriente es transmitida por el tirante metálico 6 y el muelle 7 a la tapa 8 de la pila, que está separada del cangilón 1 por una junta aislante 9.

El aislamiento del fondo del cangilón es asegurado, de forma de por sí conocida, por un disco de fondo 10 y una copela de centrado 11.

La superficie aparente interna del colector 2 es 8,57 cm². En la pila se han puestos dos 2,5 cm³ aproximadamente de la solución de cloruro de tionilo, que sirve a la vez de electrolito y de materia activa positiva, conforme a la invención. Varios tipos de soluciones de cloruro de tionilo se describirán ahora.

Las figuras 2 a 5 se refieren a un primer tipo, preparado del siguiente modo.

En una solución molar de cloruro de aluminio en cloruro de tionilo, se ha añadido poco a poco sulfuro de litio siguiendo la conductividad de la solución sobre un aparato de medida. Se ha obtenido así el diagrama de la figura 2 en el que las conductividades Λ en $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$ han sido llevadas en ordenadas, mientras que las concentraciones C de Li_2S en molaridad han sido llevadas en abscisas. La operación ha sido llevada a 16°C . Claramente se vé sobre la curva que las conductividades no cambian ya a partir del momento en que la molaridad de Li_2S alcanza aproximadamente 0,5. Ventajosamente se utilizará esta composición de soluto, que incluye sensiblemente una molécula de Li_2S para dos moléculas de AlCl_3 , es decir una fórmula próxima a $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{SLi}_2$.

La variación de las conductividades de la solución a $1/2$ moles de Li_2S por litro con la temperatura ha sido representada en el diagrama de la figura 3 donde las temperaturas T en grados centígrados son llevadas en abscisas y las conductividades Λ en $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$ en ordenadas. Como se vé, la conductividad es conveniente para el electrolito de una pila al litio, incluso a -40°C .

Duplicando las proporciones en soluto, (solución 2M en AlCl_3 y 1M en Li_2S) se ha obtenido una conductividad de $16 \times 10^{-3} \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

La figura 4 muestra las curvas de descarga, por una parte, de pilas según la técnica anterior donde el electrolito es una solución molar de tetracloroaluminato en cloruro de tionilo y, por otra, de pilas según la invención donde el electrolito resulta de la acción de sulfuro de litio sobre cloruro de aluminio en cloruro de tionilo, siendo las concentraciones respectivas

de cloruro de aluminio y de sulfuro de litio un mol/litro y 0,5 moles/litro. Las capacidades descargadas Ca en una resistencia de 75 ohms son llevadas en abscisas en mAh y las tensiones V en voltios en ordenadas.

5 La curva A representa la descarga de una pila de la técnica anterior en estado reciente.

La curva B representa la descarga de una pila según la invención después de un almacenamiento de 21 días a 25°C.

10 La curva C representa la descarga de una pila según la invención después de un almacenamiento de 21 días a 25°C y después 14 días a 70°C.

La curva D representa la descarga de una pila de la técnica anterior después de un almacenamiento de 14 días a 70°C.

15 Como se vé en las curvas A y B, las pilas de la técnica anterior en estado reciente y según la invención almacenadas a 25°C tienen capacidades sensiblemente iguales.

20 La curva C muestra que la descarga de una pila según la invención, tras un almacenamiento a 70°C, situándose a la vez a una tensión un poco inferior a la de una pila almacenada a 25°C, dá una capacidad mucho más superior. Por el contrario la curva D de la pila de la técnica anterior almacenada a 70°C presenta el fenómeno de retraso en la subida de tensión y es inferior a la pila según la invención en cuanto a tensión y a capacidad se refiere.

25 La figura 5 representa los primeros minutos de descarga sobre una resistencia de 75 ohms de una pila según la técnica anterior almacenada 14 hasta 70°C (curva D'), y de pilas según la invención almacenadas durante un mes a 25°C (curva B') y durante un mes a 25°C, y después 14 días a 70°C (curva C') llevando el tiempo T en minutos en abscisas y las tensiones V en voltios

30

en ordenadas.

Como se vé, las pilas según la invención al principio están a su tensión de umbral de descarga, mientras que la pila de la técnica anterior tiene una tensión próxima de 0. Esta última pila no alcanza su tensión de umbral hasta después de hora y media.

Las figuras 6 a 9 se refieren a un segundo tipo de electrolito preparado como el primer tipo, pero sustituyendo el sulfuro de litio por óxido de litio Li_2O que ha sido por tanto añadido poco a poco a una solución 1M de cloruro de aluminio en cloruro de tionilo.

Siguiendo la conductividad de la solución en el diagrama de la figura 6, en el que las conductividades Λ en $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$ han sido llevadas en ordenadas y las concentraciones C de Li_2O en molaridad en abscisas, se vé que las conductividades no cambian ya a partir del momento en que la molaridad de Li_2O alcanza 0,5 aproximadamente. (La operación ha sido llevada a 16°C) El soluto tiene por tanto para esta concentración una composición de una molécula de Li_2O para dos moléculas de AlCl_3 , es decir una fórmula próxima de $\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{OLi}_2$ que se puede denominar oxiclороaluminato de litio.

La variación de las conductividades de la solución a $1/2$ moles de oxiclороaluminato de litio por litro ha sido representada en el diagrama de la figura 7 donde las temperaturas T en grados centígrados son llevadas en abscisas y las conductividades Λ en $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1} \times 10^{-3}$ en ordenadas. Aunque más débiles que las conductividades de una solución similar de tioroclороaluminato de litio a las mismas temperaturas, estas conductividades no son por ello menos suficientes para el electrolito de una pila. Por lo demás ha de hacerse notar que las conductividades son considerable

mente mejoradas cuando se aumenta la concentración general conservando a la vez las proporciones de óxido proporcionalmente al cloruro de aluminio.

5 La figura 8 da las curvas de descarga de una pila según la técnica anterior donde el electrolito es una solución molar de tetracloroaluminato de litio en cloruro de tionilo, y de una pila según la invención que utiliza el complejo $Al_2Cl_6OLi_2$. Las pilas han sido descargadas en estado fresco sobre una resistencia de 75 ohms. En abscisas se han llevado las capacidades descargadas Ca en miliamperios-hora y en ordenadas las tensiones de descarga V en voltios.

10 La curva E representa la curva de descarga de la pila de la técnica anterior y la curva F la curva de descarga de la pila según la invención.

15 Otras pilas han sido almacenadas durante cuatro días a $70^{\circ}C$ y la figura 9 representa los primeros minutos de su descarga. Se han llevado los tiempos de descarga t en minutos en abscisas y las tensiones V en voltios en ordenadas. La curva G corresponde a la descarga de una pila de la técnica anterior mientras que la curva H corresponde a la descarga de una pila según la invención. Se vé que la pila de la técnica anterior presenta el fenómeno de retraso de subida de tensión. No alcanzará la tensión de 3 voltios más que al cabo de diez minutos aproximadamente, mientras que desde el momento mismo de la descarga la pila según la invención está a una tensión de 3,35 voltios.

20 Asimismo, pilas según la invención descargadas a $40^{\circ}C$ han presentado desde el comienzo mismo una tensión de descarga de 3 voltios, mientras que las pilas de la técnica anterior no llegan a la tensión de descarga y las pilas de igual capacidad al litio-anhídrido sulfuroso presentan un retraso de 30 a 40 se-

30

gundos antes de la subida de tensión.

Otras sales diferentes de las sales de litio se han revelado capaces de dar con el cloruro de aluminio compuestos similares que tienen efectos comparables. Tan es así que haciendo reaccionar los óxidos de calcio ó de bario sobre el cloruro de aluminio se han obtenido compuestos de fórmula Al_2Cl_6OCa y Al_2Cl_6OBa . Estos compuestos sin embargo son más difíciles de disolver en cloruro de tionilo que las sales de litio y solo después de un largo tratamiento se ha podido llegar a la solución de 0,5M. Sin embargo, utilizando como electrolito una solución 0,15M (es decir 0,3M en $AlCl_3$) se han montado pilas idénticas a las de los ejemplos anteriores. El resultado de las descargas de dichas pilas se representa en las figuras 10 y 11. La descarga se realiza siempre sobre una resistencia de 75 ohms.

En estas figuras se han representado en ordenadas la tensión de las pilas V en voltios y en abscisas el tiempo de descarga (curva J , t en minutos y curva J' , t' en horas).

Se vé sobre la curva J la ausencia práctica de retraso en el ascenso de tensión. Las pilas descargadas habían sido mantenidas 10 días a $25^\circ C$. Se vé incluso con un electrolito poco concentrado y por consiguiente bastante poco conductor (la conductividad es del orden de $1,5 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e incluso a un régimen bastante fuerte de descarga, la descarga dura cerca de 20 horas, es decir que la capacidad es de más de 800 mAh.

Quede bién entendido que la invención no se limita a los ejemplos anteriores.

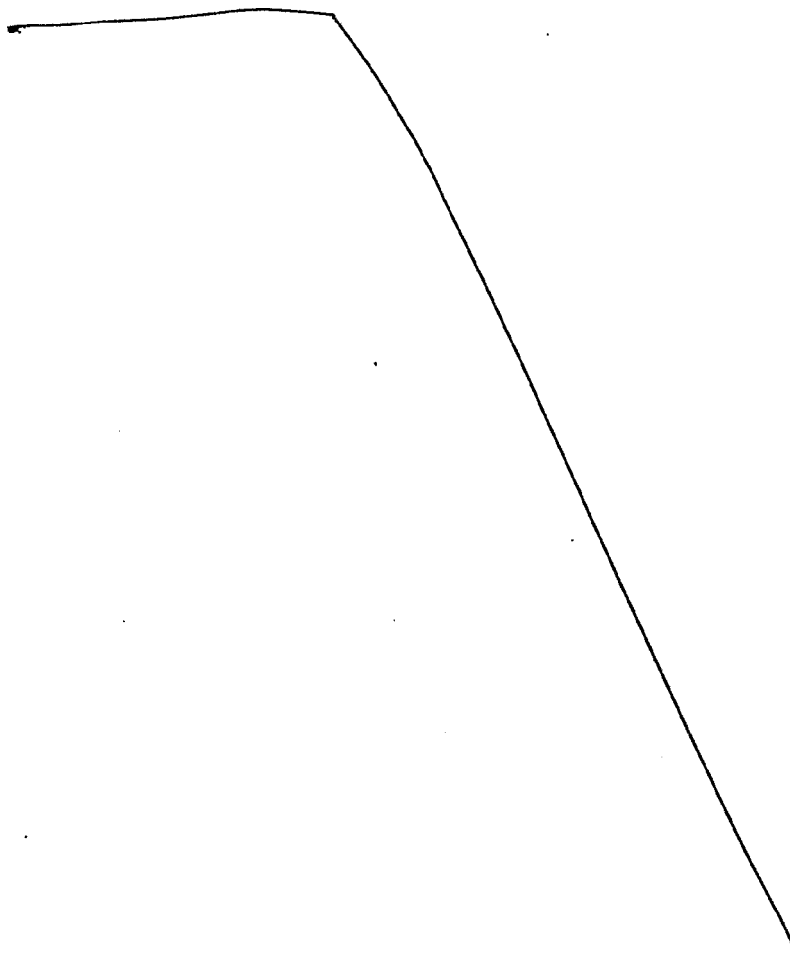
Se pueden aportar diversas variantes a la composición del electrolito-materia activa positiva de estas pilas sin salir de los límites de la invención; por ejemplo el electrolito puede comprender un codisolvente tal como cloruro de fosforilo. -

Una parte del óxido de litio puede ser sustituida por cloruro de litio, ó por sulfuro de litio, ó por una mezcla de estos cuerpos. Las concentraciones del electrolito pueden variar igualmente. Finalmente, la pila de la invención puede presentar cualquier otra configuración geométrica.

5

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.

10



REIVINDICACIONES

5 1.- Perfeccionamientos en generadores electroquímicos, cuya materia activa negativa es litio, cuya materia activa positiva comprende cloruro de tionilo, y cuyo electrolito, compuesto de al menos un disolvente y un soluto, incluye para el disolvente al menos cloruro de tionilo y para el soluto una sal compleja resultante de la acción de al menos un compuesto ionizable sobre el cloruro de aluminio, caracterizados porque el compuesto ionizable se elige en el grupo formado por el sulfuro de litio Li_2S , el óxido de litio Li_2O , y los óxidos de calcio y de bario CaO y BaO .

15 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque la concentración molar del sulfuro de litio en el electrolito es sensiblemente igual a la mitad de la concentración molar del cloruro de aluminio.

3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque la concentración molar del óxido de litio en el electrolito es sensiblemente igual a la mitad de la concentración molar del cloruro de aluminio.

20 4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque la concentración molar del óxido de calcio ó del óxido de bario en el electrolito es sensiblemente igual a la mitad de la concentración molar del cloruro de aluminio.

25 5.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el electrodo positivo comprende un colector poroso a base de carbono.

30 6.- Perfeccionamientos según la reivindicación 5, caracterizados porque el colector está constituido por una mezcla de hollín de acetileno y de politetrafluoretileno a razón de - 15 % aproximadamente de este último producto, que presenta una -

porosidad del órden del 82 %.

7.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el electrolito comprende igualmente como disolvente cloruro de fosforilo.

5 8.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el compuesto ionizable - comprende igualmente cloruro de litio.

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

10 Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina - por una sola cara.

Madrid, a 1 ENE. 1979

SAFT SOCIETE DES ACCUMULATEURS

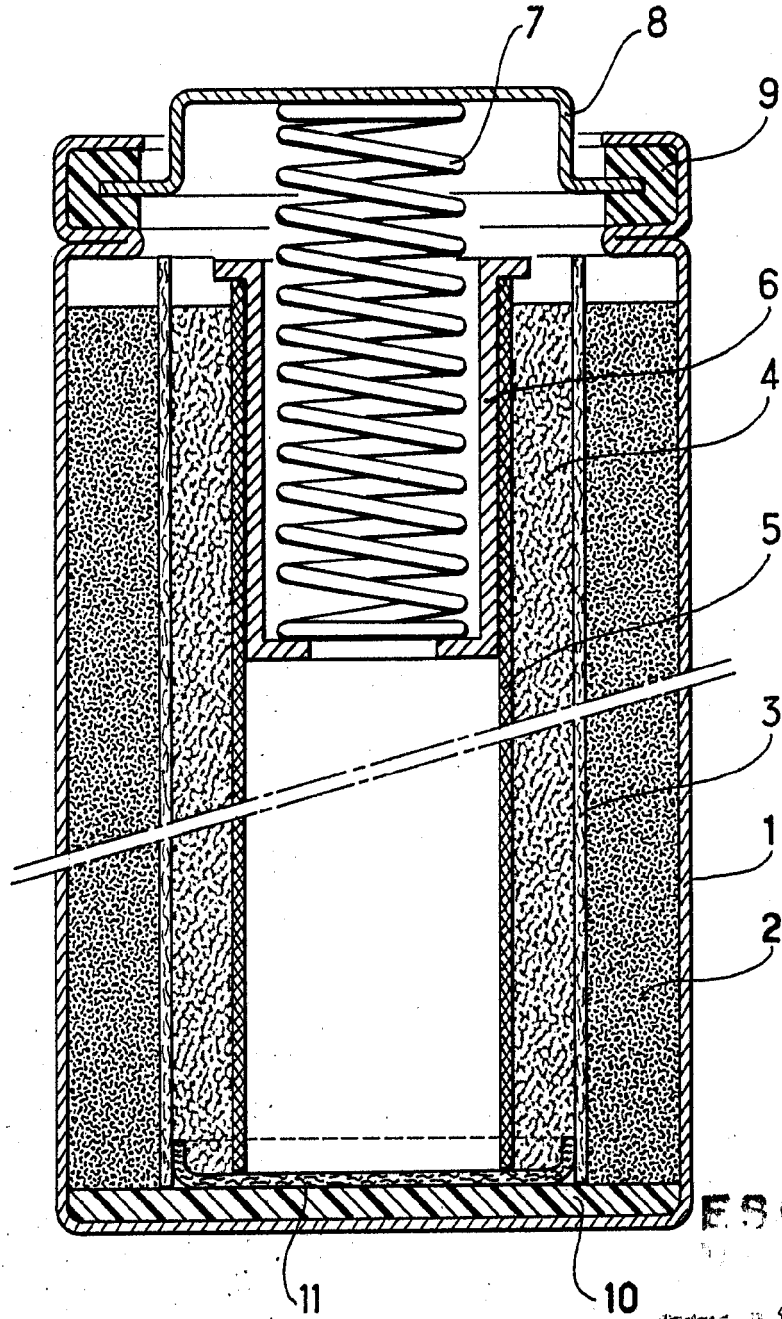
FIXES ET DE TRACTION.

L. H. GONNET ARRES Y PONS

p. p. Firmador J. Suarez Diaz

15

FIG.1



ESCALA

1. ENE. 1975
J. M. QUIZADA Y COMESA
p. p. Escala: 1/50 mm

FIG.2

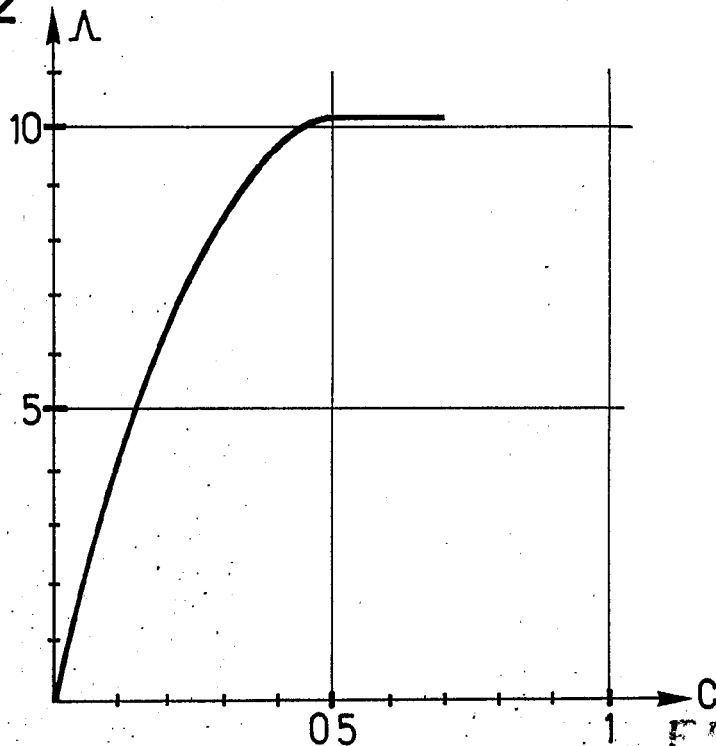
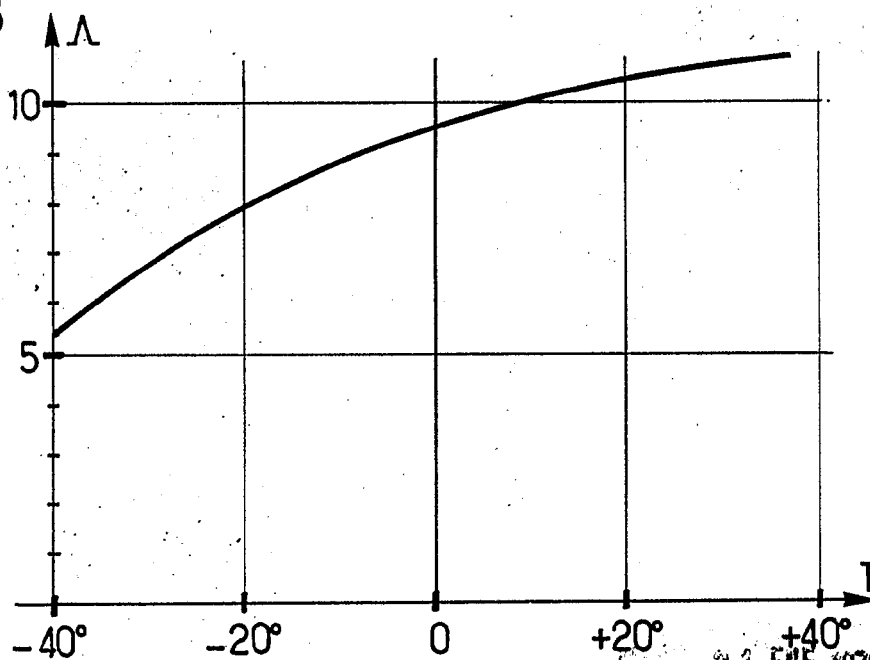
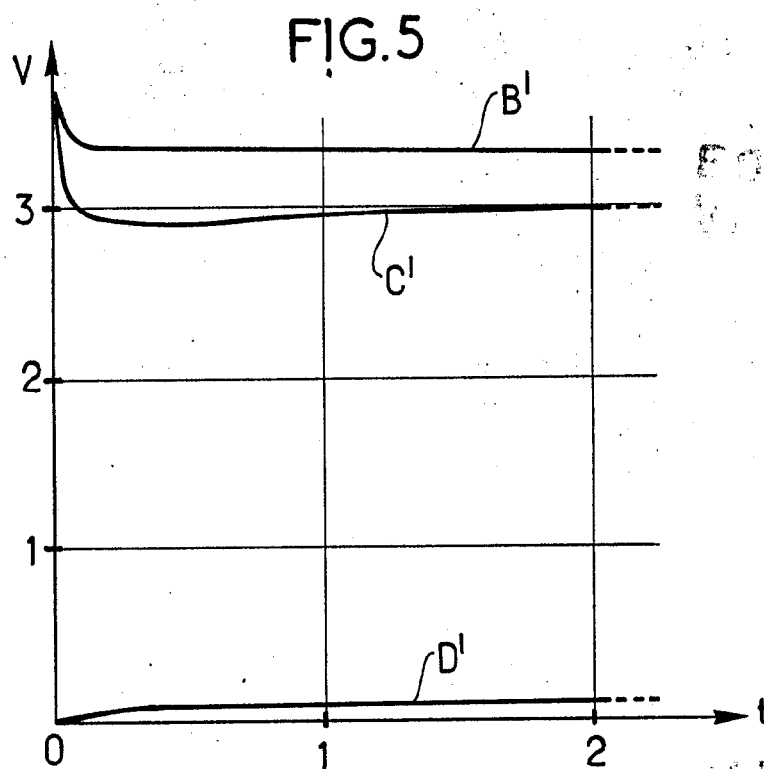
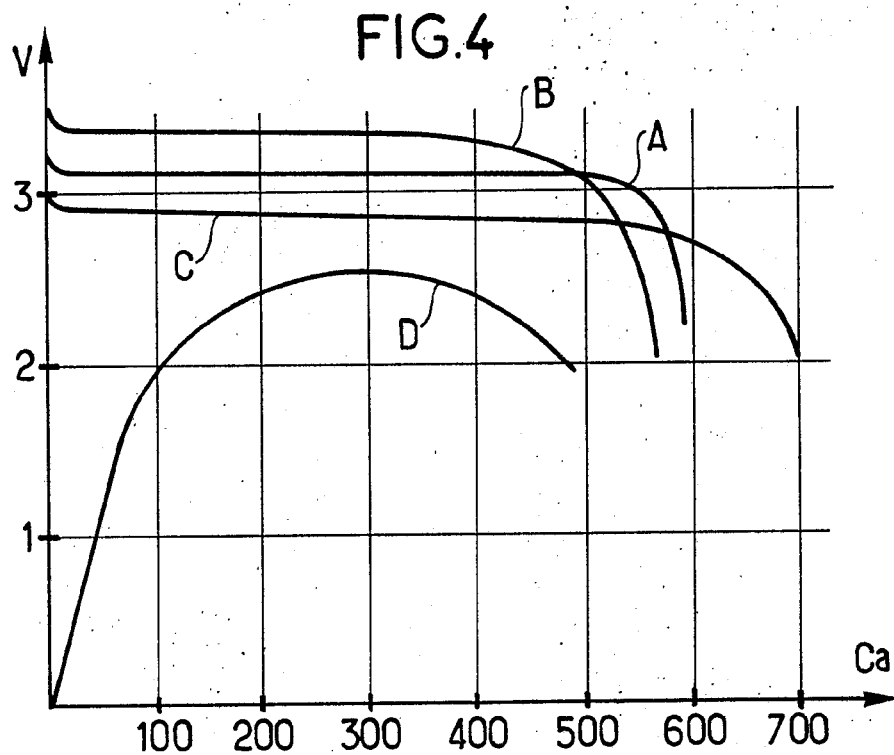


FIG.3



SAFT - SOCIETE DES ACCUMULATEURS
FIXES ET DE TRACTION
1970
I.M.U.
D. P. F. 10000



RECEIVED 1924
FEB 10 1924
SAFT

FIG. 6

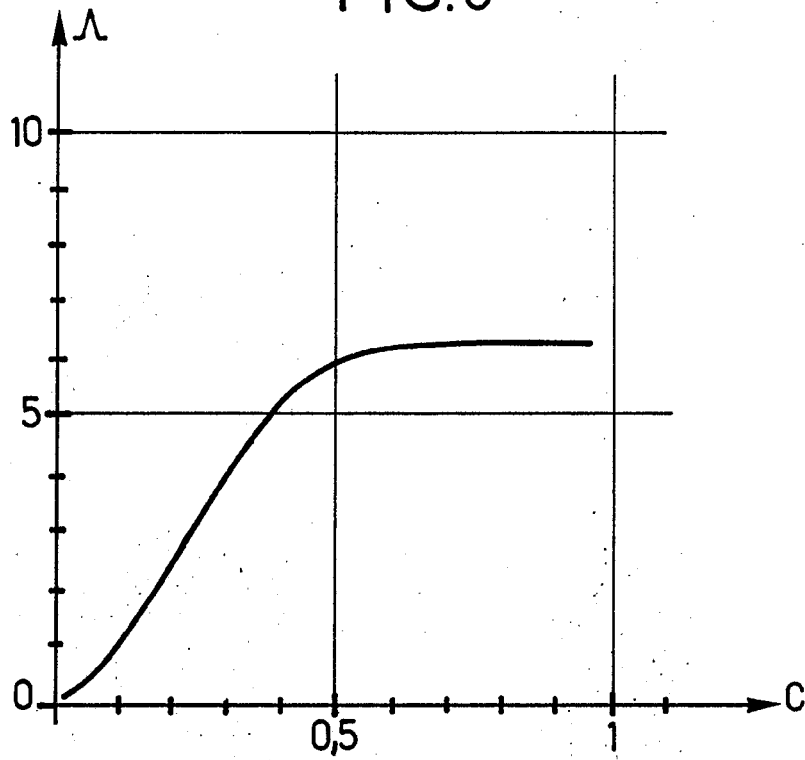
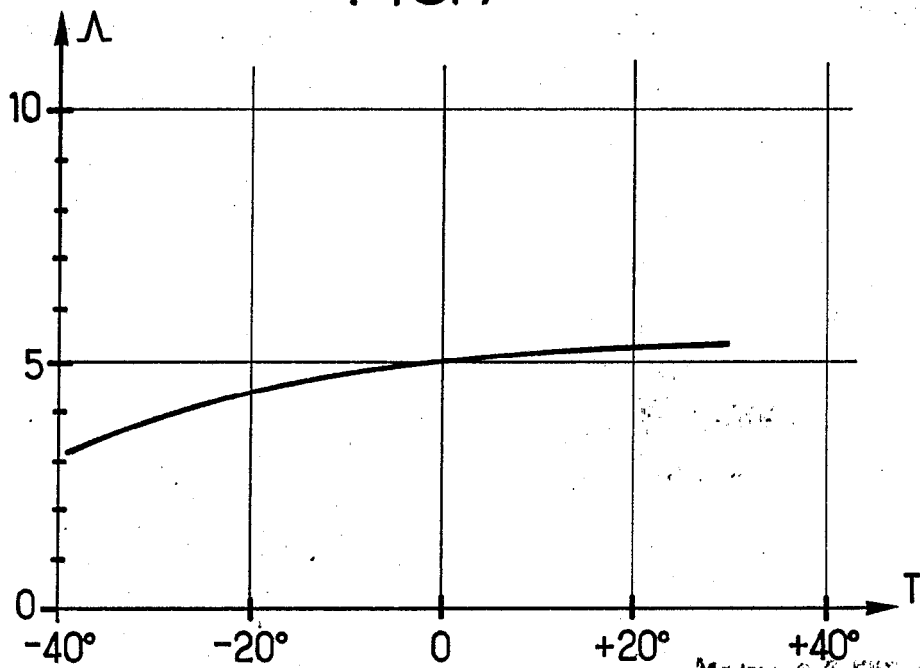
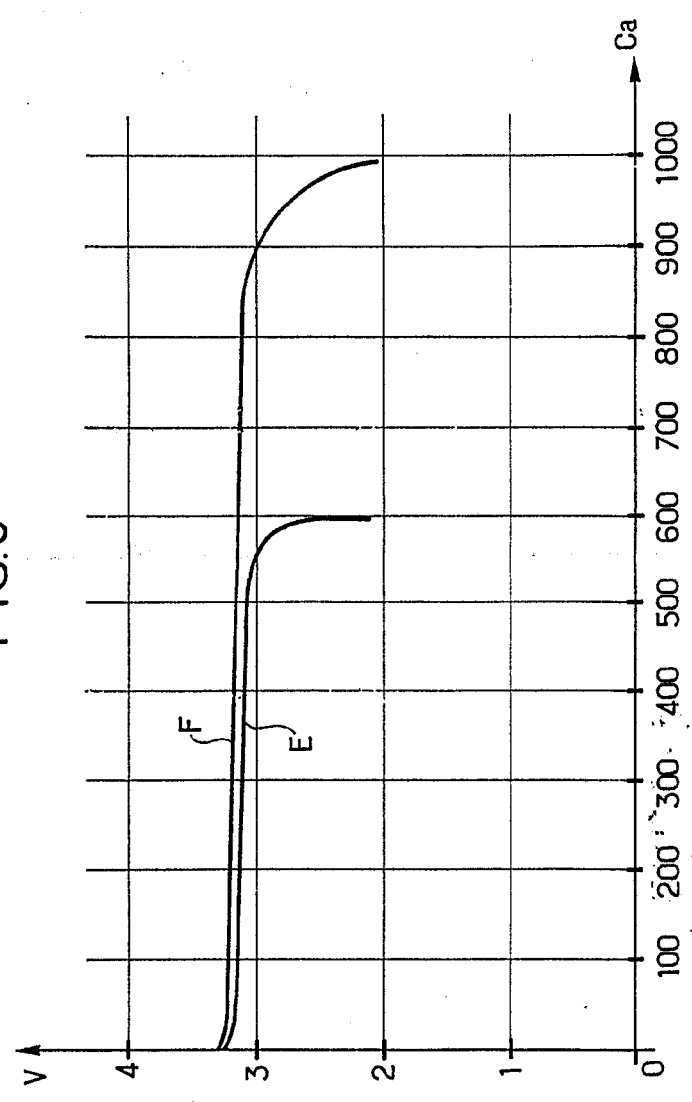


FIG. 7



~~MINISTERIO DE FOMENTO~~
~~COMISIÓN GENERAL DE~~
J. M. GONZÁLEZ ACEBO Y PARRA
Ingeniero Titular de Obras Públicas

FIG. 8



ESCALA
VARIABLE

J. M. GONZALEZ ARRIAGA Y PARRA
Ingeniero en Quimica

FIG. 8

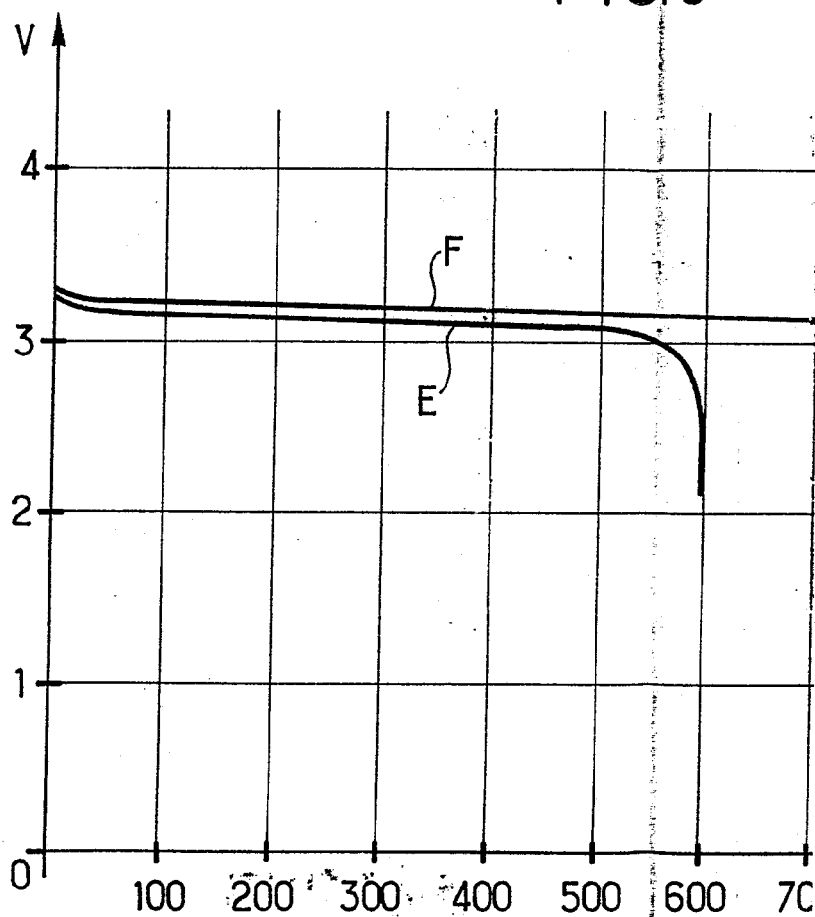
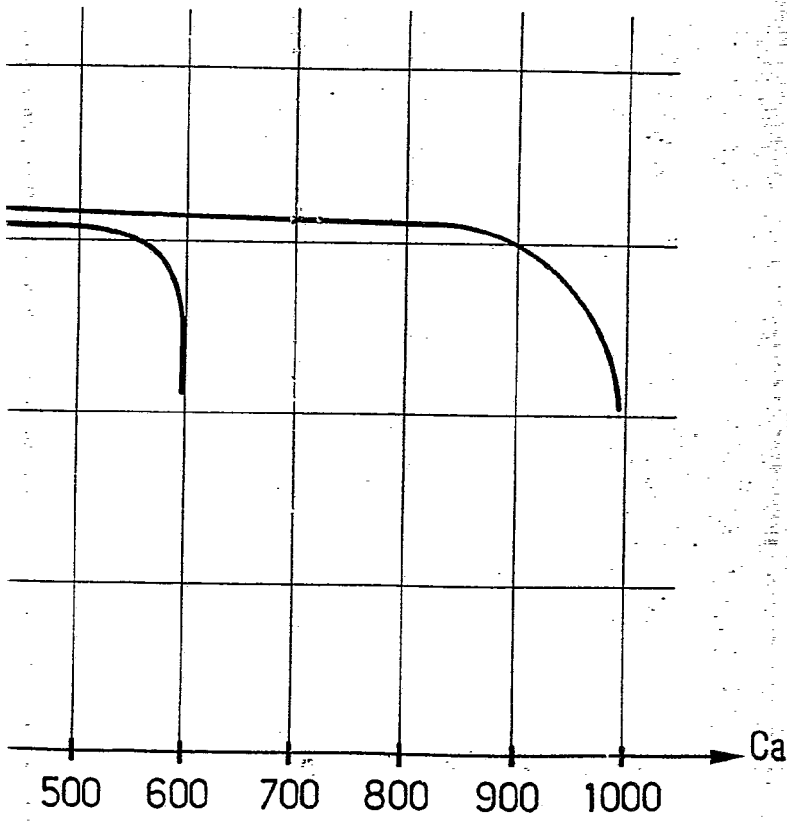


FIG.8



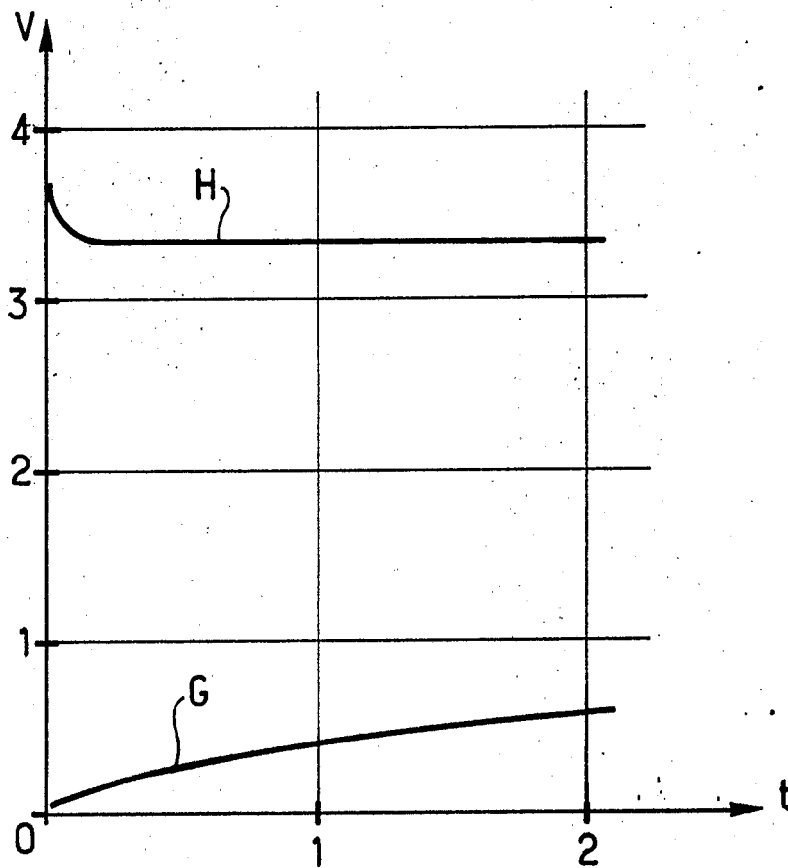
**ESCALA
VARIABLE**

~~MEMORIA G. S. E.H.F. 4250~~

J. EL GOMEZ ALVARO Y POMBO

Dr. P. Alameda J. Gomez Diaz

FIG. 9



ESCALA
VARIABLE

ENE. 1979

~~H. GONZALEZ AGUDO Y POMA~~
Ingeniero en Electricidad

[Handwritten signature]

FIG.10

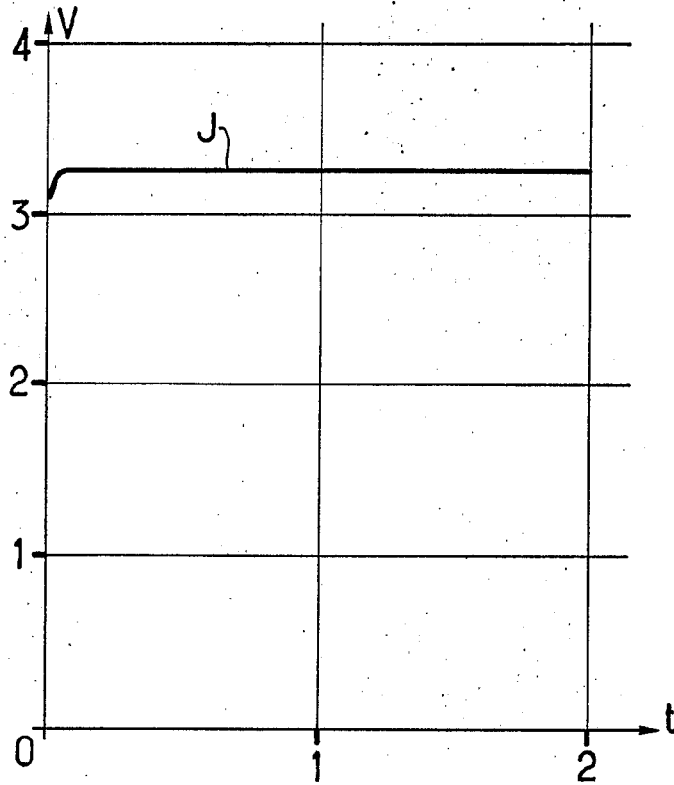
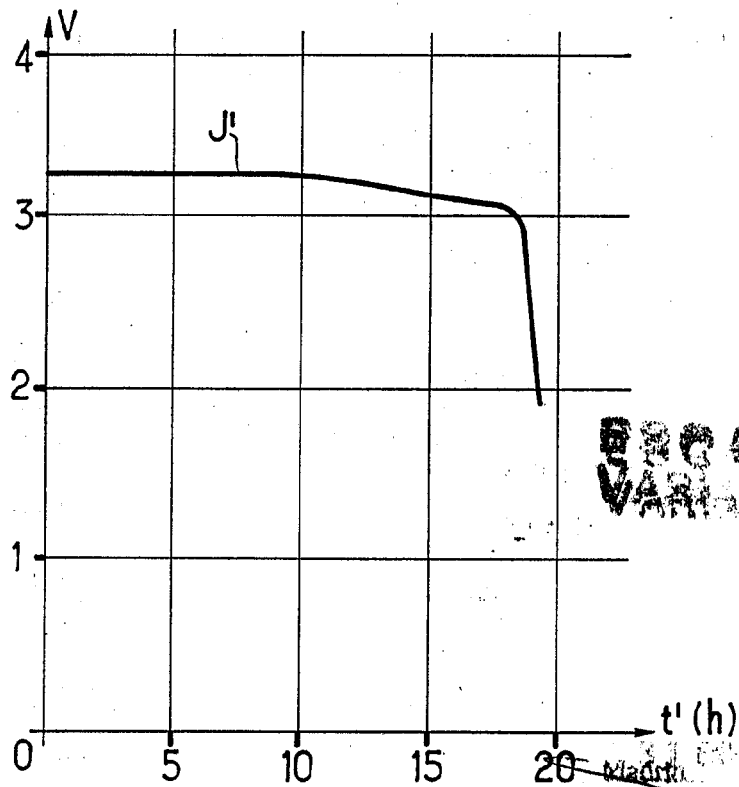


FIG.11



SAFT
VARSA

SAFT
A
[Handwritten signature]