

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



19	ES	11	NUMERO	486573	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	22 NOV. 1979.		

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente solicitud y en conformidad con la memoria adjunta.

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31) NUMERO				
	78 32976		22 Noviembre 1978		FRANCIA

37	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	63	PATENTE DE LA QUE ES CIVISIDARIARIA
			H01M 4/36; C08K 3/00 C08L 29/10		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACION DE GENERADORES ELECTRO-QUIMICOS PARA LA PRODUCCION DE CORRIENTE ELECTRICA"

71	SOLICITANTE (S)
	AGENCE NATIONALE DE VALORISATION DE LA RECHERCHE (ANVAR)

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	92522 NEUILLY-SUR-SEINE CEDEX (Francia) 13, rue Madeleine Michelis

72	INVENTOR (ES)
	D. Michel ARMAND y D. Michel DUCLOT

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. Alfonso Durán Olivella

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente Patente de invención se refiere a unos perfeccionamientos en la fabricación de nuevos generadores electroquímicos del tipo en los que la reacción electroquímica que origina la producción de corriente eléctrica provoca la transferencia, por conducción iónica, por intermedio de un electrolito, de cationes que proceden de un electrodo negativo o "fuente" de dichos cationes, que se encuentra a un potencial químico superior, hacia un electrodo positivo o "sumidero" para la especie no ionizada que corresponde a este catión y que se encuentra a un potencial químico inferior. La presente Patente se refiere asimismo a materiales nuevos así como a las nuevas formas de electrolito y electrodo, especialmente para la fabricación de los generadores de corriente mencionados.

La invención se refiere principalmente a los generadores en los cuales el electrodo negativo está adaptado para suministrar un catión alcalino a su entrecara con el electrolito, pudiendo ser entonces incorporado el metal alcalino que resulta de la descarga de dicho catión en contacto con el electrodo positivo, en la estructura física o molecular de este último.

Los generadores que corresponden a este tipo comprenden aquéllos en los que el electrodo negativo está constituido, por ejemplo, por un metal alcalino tal como el litio, el sodio o el potasio, por un compuesto intermetálico en el cual se encuentra aleado dicho metal alcalino a otro metal, por ejemplo aluminio o silicio o por un compuesto de inser-

ción de dicho metal alcalino en un material receptor en la red cristalina del cual se puede insertar el metal alcalino.

Se han descrito ya diversos materiales constitutivos del electrodo positivo, que pueden quedar asociados en una cadena galvánica con un electrodo negativo tal como se ha mencionado. Se trata por ejemplo de azufre o preferentemente incluso, materiales que contienen un compuesto, especialmente una sal de un metal de transición que confiere a dichos electrodos un potencial químico naturalmente inferior al del electrodo negativo. Preferentemente, se ha recurrido a compuestos de este tipo, con estructura laminar, capaces de disolver metales alcalinos, así por ejemplo las especies que corresponden a otros tipos de cationes, por ejemplo el catión amonio NH_4^+ .

Entre este último tipo de compuestos apropiados para disolver metales alcalinos formando compuestos de inserción, se pueden citar compuestos llamados "compuestos intercalares" de grafito y de una sal de metal de transición, comportando especialmente capas de grafito monomoleculares intercaladas entre dos capas de una sal de un metal de transición o metales como se han descrito en la Patente francesa N^o 72 29734 de 18 de agosto de 1972.

Existen igualmente diversos electrolitos sólidos cuya utilización se ha propuesto en los generadores del tipo mencionado, particularmente complejos o sales minerales caracterizados por una conductividad de carácter exclusivamente iónico. Se pueden citar a este respecto los compuestos de aluminatos que contienen igualmente iones alcalinos, ta-

les como los conocidos bajo la designación "alúminas β ", participando los cationes alcalinos de dichos materiales directamente en la transferencia de cargas durante el funcionamiento de los generadores electroquímicos.

5. Los generadores que corresponden a esta categoría, tanto si se trata de generadores no recargables (generadores primarios) tales como pilas o de manera más rara, generadores recargables (generadores secundarios tales como acumuladores), quedan sujetos a numerosos inconvenientes. Frecuentemente no son capaces de producir un rendimiento eléctrico satisfactorio excepto en la medida en que su funcionamiento queda asegurado a temperaturas elevadas. Así por ejemplo se pueden citar acumuladores sodio-azufre que no son apropiados para producir densidades de corrientes satisfactorias más que a temperaturas de funcionamiento superiores a 300°C, a cuyas temperaturas los materiales del electrodo se encuentran en estado fundido. Además del inconveniente considerable que representa entonces dicha temperatura de funcionamiento elevada, cabe citar los que se presentan a nivel de los cuerpos envolventes, cajas o compartimientos que encierran los elementos activos (electrodos y electrolitos) del generador, que deben ser fabricados con ayuda de materiales suficientemente resistentes que permitan dichas condiciones de funcionamiento.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Se ha propuesto ya el solucionar estas dificultades recurriendo, para la constitución de los elementos esenciales de dichos generadores, a materiales sólidos que permanecen en dicho estado durante el funcionamiento de los mencionados generadores.

Si bien la construcción de tales elementos de generadores puede quedar en este caso simplificada al nivel de la constitución de las envolventes que les contienen, subsiste una dificultad importante que prácticamente no ha sido superada hasta la actualidad. Esta dificultad proviene de las variaciones de volumen que pueden sufrir los electrodos durante el funcionamiento de dichos generadores. En particular, el volumen del electrodo negativo tiende a decrecer durante la descarga, a medida que se consume su contenido en metal alcalino, en la intercara con el electrolito, mientras que al contrario, el volumen del positivo tiende, en gran número de casos, a aumentar en la medida en la que tiene lugar la inserción en su red de átomos de metal alcalino acompañándose a menudo de una separación de los planos cristalinos del material que la constituía inicialmente, de donde se originan dificultades muy importantes en lo referente al mantenimiento de los contactos eléctricos adecuados entre el electrolito y los electrodos, con lo que las posibles polarizaciones fuertes comportan variaciones importantes de las características de descarga del generador. Este tipo de dificultad ha quedado resuelta parcialmente en los generadores del tipo definido en la patente francesa N^o 72 29734 ya mencionada. En efecto, se ha indicado que átomos de metal alcalino, por lo menos mientras sean de tamaño reducido, pueden quedar insertados entre los planos de los compuestos intercalares que se describen, sin comportar modificaciones sensibles del volumen del electrodo positivo. La indeformabilidad mecánica de estos sólidos,

haciendo naturalmente abstracción de las modificaciones de volumen que sufre el electrodo negativo durante la reacción electroquímica, hace difícil el mantenimiento de la aplicación de los elementos esenciales del generador unos
5. contra otros. A estas dificultades se suma además la realización difícil de un contacto superficial continuo y estable entre materiales sólidos. Para intentar conseguir una solución a estos problemas, se ha propuesto recurrir a la interposición de un material conductor líquido. Entonces
10. se vuelven a encontrar las dificultades que puede implicar la retención en su lugar de un componente líquido entre componentes sólidos.

La presente invención tiene por finalidad el solucionar estos inconvenientes, por lo menos en una parte importante, más particularmente tiende a proponer generadores electroquímicos y preferentemente generadores recargables, capaces de un funcionamiento satisfactorio a temperaturas reducidas, especialmente inferiores a 100°C y preferentemente inferiores incluso a 60°C, en los que la totalidad de los
15. componentes sean y permanezcan en estado sólido durante el funcionamiento y en los cuales las eventuales modificaciones de volumen puedan ser compensadas más fácilmente y en los que los riesgos de ruptura de los contactos entre los electrodos y el electrolito queden considerablemente reducidos, sinó suprimidos totalmente.
20.
25.

Un generador electroquímico realizado según la presente invención, que comprende como mínimo un electrodo negativo que forma una "fuente" de material con un potencial

- químico superior, apropiado para suministrar un catión alcalino o amonio a su entrecara con un electrolito sólido y un electrodo positivo apropiado para suministrar un "sumidero" a un potencial químico inferior para la especie no
5. ionizada correspondiente al mencionado catión alcalino, siendo el electrolito del tipo que permite la transferencia de dicho catión alcalino por conducción iónica del electrodo negativo al electrodo positivo, con ocasión de la reacción electroquímica provocada por la producción de corriente,
10. caracterizándose porque el electrolito sólido está constituido por lo menos en parte, por una solución sólida de un compuesto iónico completamente disuelto en el seno de un material macromolecular sólido, plástico:
- dicho compuesto iónico posee una fórmula general
15. M^+X^- , en la cual M es un catión derivado de un metal alcalino o el ión amonio, correspondiendo este catión por lo menos en parte al catión susceptible de ser suministrado por el electrodo negativo en su entrecara con el electrolito y siendo X^- un anión de un ácido fuerte,
20. - dicho material macromolecular está formado como mínimo en parte por uno o varios homo y/o copolímeros derivados de uno o varios monómeros que poseen por lo menos un heteroátomo, especialmente de oxígeno o de nitrógeno, apropiado para formar enlaces del tipo dador-aceptador con el
25. catión M^+ .

Preferentemente, dicho material macromolecular sólido y plástico es igualmente termoplástico y esencialmente está formado por cadenas de homopolímeros o copolí-

meros no reticulados.

Los materiales preferentes según la presente invención se prestan fácilmente a la fabricación de películas delgadas, por ejemplo por laminado en caliente, en estado no fundido, o también por depósitos sobre un soporte por evaporación del disolvente de las soluciones que forman en disolventes orgánicos o de soluciones de sus constituyentes base, es decir, del material macromolecular y de la sal M^+X^- , en un disolvente común, tal como metanol o acetonitrilo. Naturalmente se puede recurrir a materiales macromoleculares que posean una masa molecular suficiente para presentar el carácter de plasticidad requerido. Estas propiedades se adquieren generalmente para pesos moleculares del orden de 50.000, debiéndose comprender que este valor tiene solamente un carácter indicativo. En la práctica estos pesos moleculares serán mucho más elevados, por ejemplo superiores a 3.000.000.

Los electrolitos sólidos formados de esta manera están esencialmente desprovistos de humedad, es decir esencialmente anhidros.

La invención aprovecha las cualidades mecánicas de los materiales plásticos así conseguidos con pesos moleculares elevados. Estos electrolitos pueden quedar constituidos por hojas extremadamente delgadas, tal como se explicará más adelante, a título de ejemplo. Estos materiales plásticos presentan igualmente las propiedades propias de los materiales plásticos corrientes, especialmente la capacidad de sufrir variaciones de viscosidad progresivas en

función de la temperatura.

A este respecto, los materiales plásticos de la invención se distinguen de las ceras de bajo peso molecular que dan lugar a fusiones casi completas a temperaturas determinadas. Igualmente se distinguen de los geles clásicos hinchables en proporciones importantes por disolventes. Preferentemente, los materiales plásticos de la invención no son hinchables, especialmente en el agua.

Los materiales de electrolito realizados en la presente invención son verdaderas soluciones sólidas de las sales minerales antes definidas en el material plástico, esencialmente en ausencia de cualquier disolvente.

La presente invención da a conocer por lo tanto un generador cuyo electrolito sólido presenta una plasticidad que hace más fácil la compensación de las variaciones de volumen de los electrodos y presenta cualidades de adherencia a nivel de sus entrecaras con los electrodos, más particularmente, cuando éstas permanecen sólidas durante el funcionamiento del generador.

Además dichos generadores son susceptibles de funcionar de manera satisfactoria a temperaturas mucho más bajas, especialmente inferiores a 150°C y preferentemente 100°C o incluso 60°C, lo que representa una ventaja innegable desde todos los puntos de vista ya mencionados anteriormente.

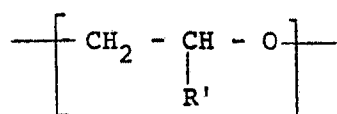
Ventajosamente, el material macromolecular para la constitución de dichas soluciones sólidas está constituido por lo menos en parte por homo o copolímeros que contie-

- nen cadenas que comprenden por lo menos un heteroátomo de oxígeno o de nitrógeno por cuatro o incluso de modo preferente dos átomos de carbono de dichas cadenas, participando dichos heteroátomos directamente en la formación de dichas cadenas o bien encontrándose directamente conectados, pero de forma lateral, a átomos de carbono de una cadena formada a partir de una sucesión homogénea de átomos de carbono, con la proporción de un heteroátomo por cuatro y preferentemente dos átomos de carbono.
- 5.
10. En el primer caso los heteroátomos se encuentran por lo tanto intercalados entre átomos de carbono próximos de la cadena. En el segundo caso, forman enlaces laterales con referencia a átomos de carbono de dichas cadenas. En el último caso, los enlaces libres restantes de dichos heteroátomos pueden quedar interesados eventualmente en un enlace con grupos o cadenas laterales.
- 15.

Los materiales macromoleculares que se prestan particularmente para la realización de dicho tipo de electrolitos sólidos son los derivados de los monómeros del tipo representado:

20.

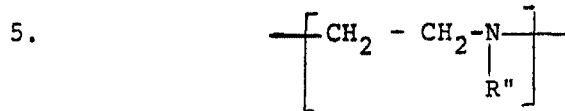
- por la fórmula siguiente:



25. en la cual R' representa un átomo de hidrógeno o uno de los grupos Ra, -CH₂-O-Ra, -CH₂-O-Re-Ra, -CH₂-N = (CH₃)₂ representando Ra un radical alquilo o cicloalquilo que posee especialmente de 1 a 16, y preferentemente de 1 a 4

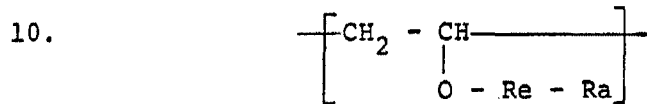
átomos de carbono y representando Re un radical polieter de fórmula general $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_p-$, poseyendo p un valor de 1 a 100 y especialmente de 1 a 2,

-o bien por la fórmula siguiente:



en la cual R'' representa Ra, -Re-Ra, poseyendo Ra y Re respectivamente una de las significaciones antes indicadas,

- o bien por la fórmula siguiente:



en la que Ra y Re poseen respectivamente una de las significaciones antes indicadas.

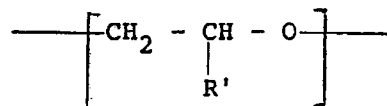
Un primer tipo de material macromolecular apropiado

15. do está constituido por un polioxi (óxido de etileno), el cual puede ser conformado por una técnica de termoformado a una cierta temperatura, por ejemplo 200°C. Tal como se apreciará en la exposición de los ejemplos siguientes, el poli(óxido de etileno) constituye ya un material macromolecular que puede ser utilizado con gran ventaja para la
20. constitución de generadores según la presente invención, a pesar de su tendencia a formar estructuras cristalinas que, por lo menos para ciertas concentraciones relativas de sales alcalinas, tiende a hacer más difícil la difusión homogénea de éstas en su seno.
- 25.

Una categoría preferente de materiales macromoleculares, nuevos en sí mismos, utilizados para la constitución de electrolito según la presente invención, quedan

constituidos por elastómeros amorfos y por consiguiente isótropos, que pertenecen a la clase general definida anteriormente y que se derivan de monómeros del tipo representado:

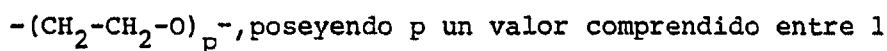
5. - o bien por la fórmula siguiente:



en la cual R' representa uno de los grupos Ra, -CH₂-O-Ra, -CH₂-O-Re-Ra, -CH₂-N=(CH₃)₂,

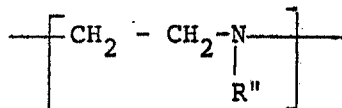
10. siendo Ra un radical alquilo o cicloalquilo que posee especialmente de 1 a 12 y preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono,

representando Re un radical polieter de fórmula general



15. y 10,

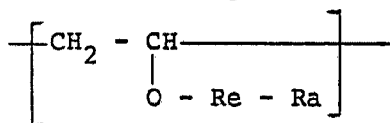
- o bien por la fórmula siguiente:



en la cual R'' representa Ra, -Re-Ra, poseyendo Ra y Re las

20. significaciones anteriormente indicadas,

- o bien por la fórmula siguiente:



en la cual

25. Ra y Re poseen respectivamente una de las significaciones antes indicadas.

Las propiedades de elasticidad, amorfismo e isotropía de estos últimos materiales contrastan con el carác-

ter cristalino de los complejos poli(óxido de etileno) tal como se ha descrito en un artículo de Peter V. Wright en el "Br. Polym. J." 1975, 7, 319-327, titulado "Electrical Conductivity in Ionic Complexes of Poly (ethylene oxide)"

5. (conductividad eléctrica en los complejos iónicos del poli(óxido de etileno)). Se observará que este autor ha incorporado ciertas sales a algunos poli(óxido de etileno) con alto grado de cristalinidad, con la finalidad de estudiar los comportamientos del complejo polímero-sal obtenido,
10. con elevada cristalinidad, especialmente en la proximidad de sus puntos de transición.

El carácter amorfo de estos materiales se puede apreciar igualmente por examen por rayos X. Su diagrama de rayos X se limita a un fondo difuso que comporta en los

15. casos más desfavorables rayas extremadamente largas en oposición a un material macromolecular más cristalino tal como el poli(óxido de etileno) cuyo diagrama de difracción a los rayos X hace aparecer bandas relativamente netas que demuestran una organización cristalina que puede ser relativamente importante, pudiendo ocupar los cristales hasta
20. el 80% del volúmen de la masa.

El carácter amorfo puede apreciarse todavía por la transparencia, por lo menos de algunos materiales en cuestión, por ejemplo el poli(óxido de propileno) en oposición al poli(óxido de etileno) que es translúcido.

- 25.

Los electrolitos constituidos a partir de dichos elastómeros se benefician por lo tanto de la ventaja suplementaria que consiste en la compensación por lo menos par-

cial de las variaciones de volumen de los electrodos durante la carga o descarga de los generadores correspondientes, gracias a su propia capacidad en, según los casos, sufrir compresiones o dilataciones.

5. La difusión de la sal alcalina M^+X^- en tales materiales amorfos, puede igualmente revelarse más fácil, cualesquiera que sean las proporciones relativas de los dos materiales, prestándose las soluciones sólidas formadas de esta manera a un termoformado, especialmente por laminado, a temperaturas que pueden ser más bajas, por ejemplo del orden de 150°C para las soluciones sólidas a base de poli(óxido de propileno).

- No es preciso decir que la proporción de sal alcalina en comparación con el material macromolecular no debe normalmente sobrepasar el límite de solubilidad máximo, más allá del cual se formarían fases distintas. Resultaría de ello precipitaciones de sal alcalina en el seno del material macromolecular, cuyas precipitaciones alterarían las proporciones de conducción iónica de los electrolitos así constituidos, especialmente por formación de zonas o puntos no conductores o poco conductores. La proporción máxima teórica (que no se puede alcanzar siempre con un cierto número de sales alcalinas susceptibles de realización) de sal alcalina en comparación con el material macromolecular, corresponde a una relación del número de heteroátomos (oxígeno o nitrógeno) con respecto al número de átomos alcalinos igual a 4. Este número 4 corresponde en efecto al máximo de cationes alcalinos M^+ susceptibles de ser solvatados por los do-

bletes electrónicos libres de dichos heteroátomos. En la práctica esta relación queda comprendida entre 4 y 30. Las conductividades máximas se muestran en general para valores de esta relación situados entre 4 y 20 aproximadamente, debiéndose comprender que este número 20, así como el número 30 antes indicado, no constituyen límites críticos más allá de los cuales las soluciones sólidas correspondientes escaparían al alcance de la invención. Quedará naturalmente evidente al técnico que la utilización de proporciones decrecientes de sal alcalina con respecto al material macromolecular que se manifiestan por consiguiente por un aumento del valor de la relación dicha, podrá comportar una reducción de la conductividad de los materiales en cuestión.

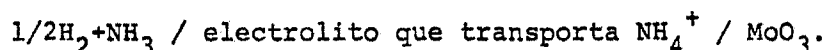
Preferentemente, la relación del número de átomos de carbono al número de heteroátomos en el material macromolecular es tan débil como sea posible, estando especialmente comprendida entre 2 y 18 y preferentemente entre 2 y 3, teniendo en cuenta el interés que existe en disponer de un número máximo de dichos heteroátomos, en razón de su acción de solvatación con respecto a los cationes M^+ antes definidos, por unidad de volumen del material del electrolito.

En lo que respecta particularmente al anión de sal M^+X^- utilizado para la constitución del electrolito sólido, queda caracterizado ventajosamente por un radio iónico igual a 181 Å (radio iónico del anión cloro) o preferentemente superior a este valor. A este respecto, el ión iodo (I^-) es preferible. Ello es particularmente cierto en lo que concierne a los aniones formados por moléculas

complejas, en las cuales la carga negativa queda compartida entre varios átomos. También se puede observar, por lo menos en lo que respecta a los ácidos estables en medio acuoso, que su fuerza es sensiblemente igual o preferentemente superior a la del ácido clorhídrico.

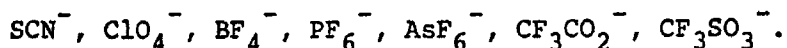
En lo que respecta al catión M^+ , se debe comprender que puede recubrir varias especies metálicas distintas, en cuyo caso la sal en cuestión pasa a ser una sal mixta de varios metales, siendo evidente que la suma de las cargas positivas de estos diversos cationes puede equilibrar las cargas negativas comportadas por los aniones. Como ejemplo de una sal mixta de este tipo se puede indicar $(Li_{0,5}K_{0,5})SCN$. La misma observación es naturalmente susceptible de extenderse a las sales del tipo M^+X^- , en las cuales podrían intervenir varios aniones de estructuras químicas distintas.

Es ventajoso poder recurrir a los cationes derivados del litio o del sodio, en la medida en que éstos poseen volúmenes reducidos que permiten su disolución más fácil en el material del electrodo positivo, a costa de una deformación eventualmente reducida de éste. No obstante no se trata de una condición crítica, pudiéndose utilizar igualmente otros cationes alcalinos de forma ventajosa. Las soluciones sólidas que liberan los iones amonio NH_4^+ son utilizables para la constitución de un generador electroquímico que comporta la cadena galvánica:

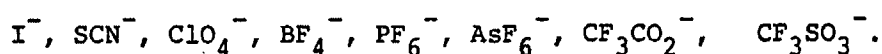


Se escogen los aniones preferentes entre los si-

güentes:



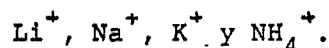
- Las soluciones sólidas preferentes según la presente invención comprenden sales cuyo catión deriva del átomo de litio o de sodio y cuyo anión se escoge entre
- 5.



Otra categoría de soluciones sólidas preferentes es aquella en la cual el anión del compuesto iónico se escoge entre los aniones siguientes:

10. $\text{SCN}^-, \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-$ y CF_3SO_3^-

y el catión se escoge entre los cationes siguientes:



- Otra categoría adicional de soluciones sólidas ventajosa es aquella en la cual el anión del compuesto iónico es
- 15.



y el catión es Rb^+ o Cs^+ .

- De modo general son compuestos ventajosos según la presente invención aquellos que presentan conductividades iónicas superiores a $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, preferentemente a temperaturas inferiores a 150°C y más particularmente inferiores a 100°C e incluso a 60°C o a la temperatura ambiente, sobretodo en el caso en el que se recurre a electrolitos muy delgados.
- 20.

- En efecto, una ventaja suplementaria importante de la invención reside en el hecho de que es posible con los materiales considerados el fabricar láminas de electrolito extremadamente delgadas, del orden de algunas centési-
- 25.

mas de milímetro, de 1 a 20/100 de milímetro o incluso menos, especialmente de 1 a 3/100 de milímetro.

Se debe observar que el electrolito juega esencialmente en los generadores de acuerdo con la invención

5. un papel de transportador de cationes del negativo al positivo, en ausencia de cualquier separador. Por lo tanto el electrolito puede ser muy delgado, especialmente mucho más delgado que los electrodos a los cuales se encuentra asociado. El espesor del electrolito puede ser por ejemplo
10. inferior a 30% o incluso menos del 10% de los espesores de los electrolitos asociados. Estas posibilidades de delgadez extrema que resultan de las cualidades mecánicas y plásticas de los materiales del electrodo pueden permitir un crecimiento importante de las capacidades de volúmen
15. de los elementos de generador constituidos de esta forma.

- En lo que respecta a la preparación de las soluciones sólidas de composición iónica M^+X^- y del compuesto macromolecular antes definido se puede por ejemplo, proceder por disolución del compuesto iónico y del polímero en un disolvente común tal como el metanol o el acetonitrilo. Otro modo de obtención de dicha solución sólida consiste en triturar una mezcla de material macromolecular y del compuesto iónico y provocar la fusión de la mezcla a una temperatura aproximadamente igual o superior a la del polímero y proceder a su malaxado en caliente, en la medida necesaria para
- 20.
 25. la formación de la solución sólida.

Las proporciones relativas de los componentes de base susceptibles de ser introducidos en este procedimiento

- corresponden sensiblemente a aquéllas que se desean en el producto final. Preferentemente se introducirá como mínimo un mol del compuesto iónico por kilo de material macromolecular, no superando las proporciones utilizadas no obstante, las que corresponden a los límites de solubilidad del compuesto iónico en el material macromolecular.
- 5.

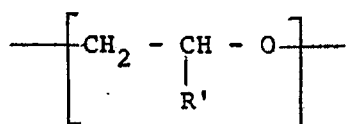
- Según una característica suplementaria de la invención, se puede adicionalmente incorporar al electrolito así constituido componentes exclusivamente con conducción iónica, tales como la alúmina β al litio, sodio o potasio, mezclas de ioduros de litio y de aluminio ($\text{LiI}(\text{Al}_2\text{O}_3)$) o incluso silico fosfato doble de circonio y sodio de fórmula $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ o incluso germanato doble de cinc y de litio tal como $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$, lo que puede tener por efecto el mejorar adicionalmente las características de conductividad iónica del electrolito compuesto conseguido de esta manera. Preferentemente esta incorporación consiste en malaxar conjuntamente una solución sólida con polvo de estos materiales minerales o someter a la evaporación una suspensión de estos materiales minerales en una solución en un disolvente orgánico tal como se ha indicado anteriormente o bien una solución sólida con conducción iónica o constituyentes a partir de los cuales se pueda formar ésta. Las proporciones relativas de cada uno de estos tipos de constituyentes pueden ser cualesquiera, no superando las del conductor iónico exclusivamente mineral aquéllas para las cuales los materiales compuestos conseguidos no podrían ya ser laminados en hojas o no podrían presentar la resistencia mecáni-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- ca deseable. La proporción de componentes minerales o exclusivamente mineral de conducción iónica podría conseguir no obstante hasta el 90% en peso de la masa total, preferentemente de 50 a 80%. Sin que los valores puedan ser interpretados en sentido de limitación crítica, se puede recurrir preferentemente a materiales minerales pulverulentos de este tipo con una granulometría aproximada de 0,1 (o incluso menor) hasta 500 micras, preferentemente de 0,1 a 10 micras, especialmente en el caso en que el material compuesto conseguido es destinado a la fabricación de hojas o películas de electrolito muy delgadas.
5. 10.

- Incluso se puede eventualmente incorporar al material del electrolito partículas de un polvo inerte no conductor. Estas partículas determinan entonces, en razón de su granulometría, los espesores mínimos susceptibles de ser alcanzados en ocasión de las operaciones de laminado.
- 15.

- No es necesario insistir en los procedimientos de fabricación de sales utilizadas como compuesto iónico. Asimismo los materiales macromoleculares son fácilmente accesibles.
- 20.

- Algunos de los monómeros o polímeros correspondientes se encuentran en el comercio o pueden ser fabricados según técnicas conocidas. Por ejemplo, se pueden mencionar entre los monómeros correspondientes a los polímeros (homopolímeros o copolímeros) que comportan motivos del tipo:
- 25.

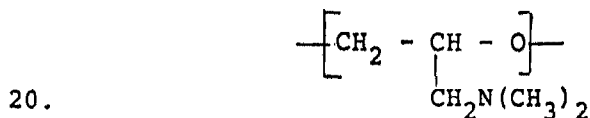


poseyendo R' la significación antes mencionada, que se encuentran disponibles en el comercio y en particular aquellos en los cuales R' representa H, CH₃, C₂H₅, HC = CH (vinilo), C₁₂H₂₄, C₁₂H₂₂ (ciclododecano), C₁₄H₃₀, C₆H₅ (fenilo) o bien

5. aquéllos en los cuales R' representa CH₂ - O - Ra, correspondiendo Ra a la categoría siguiente de radicales: CH₃, C₂H₅, C₃H₇ (n propilo e isopropilo), C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₁₃, C₈H₁₇, C₁₂H₂₅, C₁₆H₃₃, C₆H₅ (fenilo), CH₃C₆H₄ (orto, meta o para toliilo).

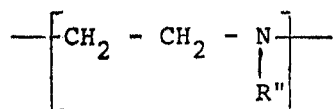
10. Los materiales macromoleculares correspondientes pueden ser conseguidos por homopolimerización o copolimerización de los monómeros correspondientes según técnicas conocidas, por ejemplo con ayuda de catalizadores, tales como los descritos en las Patentes americanas Nos 3.728.320
15. y 3.728.321.

Los materiales macromoleculares que corresponden a la categoría de los materiales antes mencionados y que se derivan del motivo monómero siguiente:



se obtienen por polimerización de la epiclorhidrina y tratamiento del polímero conseguido mediante dimetilamino o preferentemente, el dimetilamiduro de litio en el seno de un disolvente del polímero, por ejemplo tetrahidrofurano.

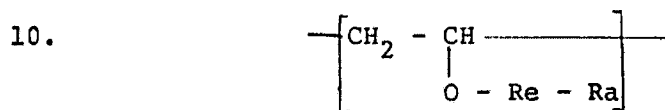
25. La categoría de los materiales macromoleculares derivados de motivos monómeros del tipo representado por la fórmula



poseyendo R" la significación antes mencionada se obtienen por ejemplo por polimerización de las aciridinas, especialmente en presencia de los catalizadores mencionados en las publicaciones siguientes:

5. W.G. Barb, J. Chem. Soc. 2577 (1955), Farbwerke Hoechst A.G. Ger. Off. 914.325 (1949), etc.

La categoría de materiales macromoleculares derivados de motivos monómeros del tipo representado por la fórmula:



poseyendo Re, Ra las significaciones antes indicadas, se encuentra disponible en el comercio representando Re, CH₂ - CH₂ - O y Ra el radical metilo o etilo, y representando

15. asimismo Re (CH₂ - CH₂ - O)_p, variando p de 2 a 4 y representando Ra el radical metilo.

Los otros materiales de dicha categoría se consiguen por vía de las síntesis descritas por ejemplo en la "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 14

20. p. 504, editada por Interscience Publishers, New York, o en la Patente USA Nº 2.311.567.

Para preparar el electrolito, en vista de su incorporación a un generador electroquímico, se puede poner en práctica especialmente uno u otro de los procedimientos

25. ya mencionados anteriormente para la fabricación del mismo material.

Partiendo por ejemplo de una solución de los materiales macromoleculares y de las sales metálicas escogi-

- das, ésta puede ser colada o moldeada sobre una placa, eliminándose a continuación el disolvente por evaporación en estufa, por ejemplo a una temperatura del orden de 50°C. Se obtiene después del secado una película que puede ser
5. despegada del soporte, estando ventajosamente constituido éste por un material no adhesivo, tal como el politetrafluoroetileno. Es evidente que el espesor de la película delgada obtenida será función de la cantidad de materia prima dispuesta en el seno de la solución.
10. El soporte en cuestión puede igualmente estar constituido por uno de los electrodos, especialmente el positivo, al cual debe quedar asociado el electrolito así formado en el generador final. El negativo puede a su vez estar constituido, particularmente cuando está realizado
15. en sodio o por una aleación de bajo punto de fusión, por colado sobre la superficie libre del electrolito del sodio o de la aleación en estado líquido y por enfriamiento de la capa así formada, debiéndose comprender en una atmósfera inerte y anhidra. Es evidente que se puede prever
20. cualquier otro método de producción de elemento generador. Igualmente se puede proceder por simple apilado de películas delgadas de los materiales de electrodo sobre las dos caras opuestas de una película de electrolito conformada previamente.
25. De manera general y mas particularmente en los generadores "todo sólido" de tipo secundario recargable, se puede recurrir para la constitución del negativo a cualquier compuesto capaz de liberar un ión alcalino en su

- entrecara con el electrolito sólido, mostrando por lo tanto una afinidad electrónica reducida con respecto al metal alcalino correspondiente. Por lo tanto se puede utilizar el metal en sí mismo, compuestos intermetálicos
5. o aleaciones que le contengan y que respondan a la condición antes indicada, por ejemplo aleaciones de litio y de aluminio o de silicio, sodio o arsénico. Igualmente se puede recurrir a compuestos de inserción de este metal
 10. la cual es susceptible de insertarse. Se puede recurrir especialmente a compuestos de estructura especialmente laminar, permitiendo la inserción de estos átomos alcalinos en su estructura, escogiéndose los compuestos intermedios o intercalados entre los que presentan un potencial químico próximo al del metal alcalino. A título de ejemplo de los compuestos de inserción conseguidos se pueden citar los de grafito, tales como los de fórmula global LiC_6 , KC_8 , etc. o incluso compuestos mixtos de estos metales alcalinos con boruros de aluminio. Es evidente que estas
 15. enumeraciones no tienen carácter limitativo alguno y que se puede utilizar con ventaja cualquier compuesto de inserción que contenga el metal alcalino y cuyo potencial químico global sólo se distinguirá moderadamente del que presenta el metal alcalino puro. Preferentemente se esco-
 20. geran los de los compuestos de inserción cuyos potenciales químicos no sean inferiores en más de 0,5 electrón-vóltios (eV), en comparación con el del metal alcalino.
 - 25.

A la inversa, es ventajoso utilizar para el

- positivo cualquier compuesto mixto o compuesto intermedio que comprenda compuestos o sales de un metal de transición alcalino que poseen una fuerte actividad electrónica con respecto de los metales alcalinos y susceptible de imponer
5. a éstos, cuando se encuentran en estado ionizado, un potencial químico débil en comparación con el que presentan cuando se encuentran en estado metálico. La diferencia entre los dos potenciales químicos considerados es preferentemente igual o superior a 2,5 eV, por ejemplo del
10. orden de 3 eV.

En cuanto a los metales de transición que se utilizan ventajosamente en el electrodo positivo se pueden citar el titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, níquel, cobalto, cobre, niobio, tántalo, molibdeno, etc.

15. Como ejemplo no limitativo se puede citar entre los compuestos que responden a condiciones de este tipo, los compuestos intermedios de grafito y de una sal de un metal de transición capaces de aceptar la inserción en su estructura de ciertas proporciones de átomos alcalinos,
20. tales como se han descrito en la Patente francesa N^o 72.29734 que se ha mencionado anteriormente. A este tipo de compuestos pertenecen por ejemplo compuestos grafito-sal de metal de transición tales como grafito-NiCl₂.

25. A título de ejemplo no limitativo se puede citar asimismo:

- los dicalcogenuros de metales de transición tales como TiS₂, NbSe₂, etc.,
- los oxihalogenuros de metales de transición, por ejem-

plo FeOCl, CrOBr, etc.,

- los halonitruros de metales de transición, por ejemplo TiNCl, ZrNCl, HfNBr, etc.

Se comprenderá que estos materiales pueden ya

- 5. poseer ciertas proporciones de metal alcalino pre insertadas en sus estructuras respectivas, debiéndose comprender dentro de la relación de saturación.

De acuerdo con una característica suplementaria referente a la invención, utilizable independientemente del

- 10. generador de acuerdo con la invención, por lo menos uno de los electrodos queda modificado por incorporación en su masa de un material formado por una solución sólida de la misma naturaleza que el electrolito, preferentemente él mismo. El electrodo puede ser considerado entonces como un
- 15. producto de aglomeración en una masa compuesta, preferentemente homogénea, del material del electrodo, especialmente material activo de éste, y en caso preciso, por lo menos un compuesto inerte de conducción electrónica que favorece la transferencia de las cargas eléctricas hacia un conductor
- 20. exterior por una parte y dicha solución sólida por otra parte.

Estos electrodos, constituidos por un material de conducción simultáneamente iónica y electrónica, son particularmente propicios a la formación de un electrodo de

- 25. generador del tipo "todo sólido", siendo en sí mismo susceptible este electrodo así constituido, gracias a la plasticidad que le es conferida por su constituyente macromolecular, de adaptarse mejor a las variaciones de volumen

a las cuales el mismo y eventualmente otros constituyentes de los generadores son susceptibles de dar lugar durante el funcionamiento del generador, bien sea durante la carga o la descarga, en el caso de un generador secundario. Se

5. obtiene asimismo electrodos cuyas superficies presentan cualidades de adherencia y de adaptación igualmente mejoradas, por ejemplo en la superficie del electrolito sólido que puede quedar asociado con el mismo.

Ello es especialmente válido cuando el material

10. macromolecular se escoge entre los que presentan, además de la plasticidad antes mencionada, propiedades elásticas que permiten al conjunto de electrodo el corregir por sí mismo, por lo menos parcialmente, las variaciones de volumen que puede sufrir su propio contenido en material activo
15. durante el funcionamiento del generador.

Además, la incorporación de la solución sólida con conducción iónica en la masa del electrodo, tiene por efecto el extender las reacciones electroquímicas en toda la masa del electrodo al nivel de los granos o partículas

20. del material activo, en oposición a los generadores clásicos en los cuales las reacciones electroquímicas quedan esencialmente limitadas a las entrecaras entre electrolito y electrodos. La mejora de las transferencias de carga iónica del electrolito a los electrodos puede llevar a una
25. disminución relativa de la temperatura de funcionamiento del generador. Preferentemente, la granulometría de las partículas de material activo y, en caso necesario, del conductor o conductores electrónicos inertes auxiliares y

eventualmente de otras cargas, se sitúa aproximadamente entre 1 y 300 μ , por ejemplo de 1 a 100 μ . En el caso de un material activo cuya propia conducción iónica es relativamente débil, puede existir interés en reducir las granulometrías antes indicadas para adoptar los valores más reducidos. Se puede observar que la solución sólida incorporada juega igualmente un papel de ligante con respecto a otros constituyentes del electrolito.

- 5.
10. Una ventaja suplementaria de la incorporación de la solución sólida en el electrodo o de la aglomeración antes mencionada se manifiesta cuando se recurre a un material activo que debe ser protegido de la atmósfera exterior. Tal es por ejemplo, en lo que concierne especialmente el positivo, el caso del sodio, que debe naturalmente ser manipulado en una ausencia total de humedad y de oxígeno. Esta condición no queda suprimida por el hecho de la incorporación del sodio al estado de granos o de polvo en un material macromolecular con conducción iónica del tipo descrito. Dicha condición se hace menos rigurosa lo que resulta en una manipulación más fácil de dichos materiales que del metal puro.
- 15.
- 20.

25. La aglomeración en una masa compuesta de la solución sólida antes mencionada y de otros componentes del electrodo es asimismo particularmente ventajosa en el caso en el que se recurre a materiales de electrodo que poseen propiedades mecánicas que les hacen poco aptos a conformaciones según volúmenes determinados. Ello es cierto por ejemplo en el material de electrodo constituido por una

aleación de aluminio y de litio que utilizado solo, es muy poco dúctil.

Las proporciones de solución sólida y de material de electrodo pueden variar en proporciones importantes.

5. Preferentemente, la proporción de solución sólida no supera no obstante el 25% en peso, si bien este valor no posee en sí mismo una significación crítica. El técnico en la materia apreciará no obstante que no puede ser interesante en la práctica un aumento excesivo de la proporción de la solución sólida en el electrodo por la simple razón que de ello resulta una reducción correspondiente de su capacidad eléctrica.

- Los electrodos modificados de esta manera pueden ser conseguidos por mezcla o malaxado íntimo de los componentes en estado pulverulento del material del electrodo por una parte y de la solución sólida por otra parte, pudiendo esta operación ser seguida, en el caso necesario, de un calentamiento para producir la fusión de las partículas de la solución sólida, teniendo por corolario una mejor adherencia de las partículas del material del electrodo entre sí. Igualmente se puede incluso proceder a la puesta en suspensión del material del electrodo en polvo en el seno de una solución, en un disolvente orgánico, del material constituido por la mencionada solución sólida o componentes a partir de los cuales pueden ser formados, en este caso el material macromolecular por una parte y la sal M^+X^- por otra parte y por evaporación del disolvente en condiciones parecidas a las que se han descrito con rela-
- 15.
 - 20.
 - 25.

ción a los modos de preparación preferidos del electrolito del generador según la invención.

Los electrodos perfeccionados que se han descrito anteriormente en razón de sus cualidades propias de plasticidad, más particularmente termoplasticidad y en el caso
5. preciso, elasticidad (cuando se utilizan los materiales macromoleculares amorfos e isótropos definidos anteriormente) pueden ser no obstante apropiados para su utilización en generadores electroquímicos que ponen en práctica
10. realizaciones clásicas de electrolitos, más particularmente electrolitos sólidos, por ejemplo los que están esencialmente constituidos por conductores iónicos minerales, igualmente los que se han definido anteriormente.

La invención permite por lo tanto una conformación fácil de los electrodos, especialmente por colado o
15. moldeo de una suspensión tal como se ha definido anteriormente sobre un soporte, por ejemplo politetrafluoroetileno.

Las composiciones con conducción simultáneamente electrónica y iónica obtenidas de esta manera, que son
20. apropiadas para la fabricación directa de electrodos de generadores electroquímicos, presentan por lo tanto de manera adicional las ventajas de una realización industrial fácil y económica de electrodos de gran superficie. En efecto, la plasticidad de estos compuestos permite la
25. conformación, especialmente por laminado, de los electrodos en cuestión. Se puede prever una gran variedad de configuraciones. Es posible realizar así elementos de generadores electroquímicos por simple apilado de hojas o películas,

respectivamente de electrolito y de los electrodos correspondientes, cuyos elementos apilados pueden eventualmente ser arrollados en espiral según métodos clásicos aplicados por ejemplo a la fabricación de condensadores eléctricos.

5. En una realización particularmente ventajosa de la invención, se recurre a la misma solución sólida para la constitución del electrolito y del material de incorporación a los electrodos, de manera que se constituyan los elementos de generadores en los cuales esta solución sólida se extiende de manera sensiblemente continua a partir del electrolito hacia dichos electrodos y dentro de los mismos, de manera que se establecen calidades de contacto que permanecen íntimas durante todas las operaciones que efectúa este elemento de generador (carga o descarga) entre el electrolito y los electrodos. Estos elementos generadores pueden ser conseguidos por ejemplo por formación en el orden apropiado de las películas sucesivas de los electrodos por una parte y del electrolito por otra parte, recurriendo por ejemplo a la técnica mencionada más arriba que consiste, según el caso, en formar las siguientes películas:
10. - por depósito sobre un soporte, preferentemente no adhesivo o sobre la película anteriormente formada del electrolito, de una suspensión del material del electrodo en una solución del material destinado a formar dicha solución sólida o de componentes necesarios para la obtención de ésta para la fabricación de los electrodos;
15. - o bien por depósito, especialmente sobre una película de electrodo anteriormente conformado a base de la
- 20.
- 25.

solución antes dicha sola, seguida de la evaporación del disolvente para la formación del electrolito.

Es naturalmente evidente que se pueden conseguir igualmente elementos de generadores que presentan características parecidas recurriendo a otros procedimientos, especialmente por conformación separada de las películas de los electrodos y de los electrolitos, quedando inmediatamente reunidas estas películas entre sí por contacto, por ejemplo por prensado en caliente a una temperatura que permite el reblandecimiento de dicha solución sólida.

La invención permite por consiguiente la fabricación de generadores de producción de corriente recargables, cuyos diferentes elementos constitutivos pueden ser extraordinariamente delgados. A título de ejemplo, es posible en especial el producir cualquier elemento de generador extraordinariamente delgado que permite realizar por ejemplo películas u hojas del electrolito que poseen un espesor comprendido entre aproximadamente 0,01 y 0,2 milímetros y hojas o películas de electrodo que poseen espesores de 0,1 a 0,5 mm. Es evidente que estas medidas solo poseen un valor indicativo que no se puede interpretar como limitativo del alcance de la invención. Los conjuntos formados de esta manera, especialmente en el caso en que se recurre a compuestos sensibles a la humedad, deben quedar aislados en cajas o compartimientos perfectamente estancos. En caso preciso, las diferentes partes de cada elemento de generador (electrolito y electrodos de signos opuestos) se mantienen bloqueados unos contra otros con intermedio de medios

elásticos o resilientes, eventualmente una hoja suplementaria de un elastómero apta para absorber las eventuales variaciones de volumen a las cuales pueden dar lugar los electrodos, en el curso del funcionamiento del generador.

5. En el caso en que se recurre a materiales macromoleculares de tipo elastómero para la constitución del electrolito y eventualmente para la incorporación en los electrodos, la utilización de dichos medios resilientes puede mostrarse inútil, en la medida en que por lo menos algunos de dichos
10. componentes esenciales de cada elemento de generador pueden ser capaces de compensar las variaciones de volumen por sí mismos, gracias a su aptitud para la dilatación o la compresión según el caso. Puede ser ventajoso prever dimensiones para las cajas o envolventes, especialmente en el
15. sentido del espesor, que corresponden a las sumas de espesores de estos constituyentes al valor normalmente mínimo que adoptarían en ausencia de compresión ejercida sobre las caras opuestas exteriores del conjunto formado por dichos componentes. Se debe comprender que los diferentes elementos
20. pueden estar conectados en serie para obtener generadores de potencia que posean rendimientos elevados.

La presente invención es aplicable a cualquier campo en que se pretenda conseguir la producción de energía eléctrica, tanto si ello se lleva a cabo al nivel de la microelectrónica, generadores de potencia muy reducida pero susceptibles de funcionamiento en duraciones importantes, tales como por ejemplo pilas de estimuladores cardíacos o "pacemakers", o en cuanto a tracción eléctrica o aplicacio-

- nes que requieran importantes transferencias de corriente eléctrica (suministro o almacenamiento de energía), por ejemplo en el campo de la regularización o alisado de las curvas de potencia de las centrales eléctricas (almacenamiento de energía durante las horas valle y grandes cantidades de energía debitada en la red durante las horas punta).

- Otras características y ventajas de la presente invención quedarán evidentes en el curso de la descripción siguiente de ejemplos de realización que ponen en evidencia las posibilidades de aplicación de la invención. Estos ejemplos poseen solamente un valor indicativo y no limitativo. Se hará igualmente referencia a los dibujos, en los cuales:

15. La figura 1 es un esquema de principio de un elemento generador secundario recargable que aplica la presente invención.

- Las figuras 2 y 3 muestran la variación de conductividad eléctrica (expresada en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) de ciertos electrolitos sólidos referidos a título de ejemplo, en función de la temperatura (expresada en $^{\circ}\text{C}$ y/o por el inverso de la temperatura Kelvin multiplicado por 1000 = $\frac{103}{T} \text{K}^{-1}$).

EJEMPLO 1:

- Este ejemplo se refiere a la fabricación de un generador. El electrolito sólido está constituido por una solución sólida de ioduro de sodio NaI en un poli(óxido de etileno). Se obtiene disolviendo 3 g de poli(óxido de etileno) de masa molecular 5.000.000 en 100 ml de metanol,

al cual se añaden 2,5 g de ioduro de sodio. A continuación se moldea una parte de la solución conseguida sobre una placa de politetrafluoroetileno y con un espesor de 5 mm. Se elimina el disolvente en estufa a 50°C. Después del

5. secado completo, se obtiene una placa que posee un espesor del orden de 0,02 mm.

El electrodo positivo está formado a partir de 75% en peso de sulfuro de titanio TiS_2 , 10% en peso de polvo de grafito y 15% en peso del electrolito antes descri-

10. to. Se obtiene por moldeo sobre una placa de politetrafluoroetileno de dimensiones parecidas a la precedente de una suspensión de los componentes del electrodo en metanol o acetonitrilo, seguida de la evaporación del disolvente orgánico. La película de electrodo conseguida tiene un

15. espesor aproximadamente de 0,3 mm. Las películas delgadas del electrodo positivo y del electrolito son puestas a continuación en contacto por prensado en caliente a 150°C y el electrodo negativo es conseguido por moldeo de sodio líquido muy puro, con un espesor de 2 mm sobre el electrodo

20. sólido.

El electrolito y los dos electrodos, de signos opuestos de dicho elemento de generador, están indicados esquemáticamente por las referencias 2,4 y 6 de la figura 1. Quedan encerrados en una caja estanca -8-. Una lámina

25. elástica -10- contribuye a mantener aplicados unos contra otros los componentes esenciales de este elemento generador. Esta necesidad de aplicación de los componentes esenciales del generador que puede ser realizada incluso en ausencia

- de dichos medios elásticos, en el caso en que el propio electrolito está constituido a partir de un material macromolecular elastómero lo cual, en el ejemplo presente, se requiere sobre todo en la entrecara del electrodo de sodio
5. -4- y del electrolito -2-. Esta aplicación de uno de los componentes contra el otro es menos necesaria entre el electrodo -2- y el positivo -6-, en la medida en que el material iónico del electrolito -2- se prolonga de alguna manera hacia el electrodo -6- por el contenido de este
10. último en material macromolecular con conducción iónica que lleva incorporado. La caja estanca permite naturalmente el paso de conductores eléctricos conectados a los electrodos, respectivamente designados -12- y -14-, que pueden estar conectados a un circuito exterior no representado.
15. El generador conseguido de esta manera presenta las características siguientes: fuerza electromotriz máxima de 2,6 voltios e intensidad de corriente suministrada a una resistencia de 10 kilo-ohmios, para una superficie de 1 cm^2 de electrodo, de 0,2 mA. Se debe observar que estos re-
20. sultados se han conseguido con un electrolito cuya conductividad es del orden de $10^{-5} \text{ ohmios}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a una temperatura de 45°C.

EJEMPLO II:

25. En las mismas condiciones se puede realizar un generador electroquímico de este tipo utilizando una hoja de electrolito preparada de la manera siguiente.

Se disuelve 1 g de poli(óxido de propileno) que posee una masa molecular del orden de 100.000 en 30 ml de

- acetónitrilo y se añade a la solución conseguida 448 g de trifluorometansulfonato de litio. A partir de esta solución se obtiene una película de solución sólida, actuando en las mismas condiciones que en el ejemplo I. Este material
5. presenta una conductividad de 10^{-5} ohmios⁻¹ . cm⁻¹ a una temperatura del orden de 45°C. Un generador que utilice este material es susceptible por lo tanto de producir rendimientos eléctricos satisfactorios a una temperatura de funcionamiento tal como se ha indicado. Estos rendimientos
10. pueden ser mejorados trabajando a temperaturas un poco más elevadas pero que permanecen muy compatibles con las características de resistencia térmica de los materiales convencionales para realizar cajas o compartimientos de generadores. Ello es cierto por ejemplo en materiales moldeables tales como polietileno, polipropileno o poliestireno,
15. cuyas temperaturas de reblandecimiento se sitúan alrededor de 100°C.

EJEMPLO III:

- Asimismo, se realizan generadores susceptibles de
20. funcionar a temperaturas poco elevadas utilizando soluciones sólidas cuyos componentes y algunas de sus características electroquímicas se indican en la tabla I expuesta a continuación. Todas estas soluciones sólidas han sido producidas por el procedimiento descrito en el ejemplo I,
25. aplicadas naturalmente en las proporciones correspondientes de material macromolecular por una parte y de sal iónica por otra parte.

En la tabla adjunta, se designa con PEO el poli(óxi-

do de etileno), PPO el poli(óxido de propileno), la cifra relacionada con los componentes de la solución sólida que representan la relación entre el número de heteroátomos con el número de cationes del metal alcalino, la temperatura (e $[10^{-5}]$) indicada corresponde a la temperatura para la cual la conductividad del electrolito constituido por dicha solución sólida es de 10^{-5} ohmios⁻¹ . cm⁻¹.

Las figuras 2 y 3 son representativas de las variaciones en función de la temperatura de las conductividades de dos materiales tomados a título de ejemplo, especialmente PEO / Na⁺CF₃SO₃⁻ y PPO / Li⁺CF₃SO₃⁻, en las cuales las relaciones de los números de heteroátomos a los números de cationes son respectivamente de 4, 5 y 6. Se observa la ausencia de punto de transición observable para el segundo de estos materiales, cuya ausencia es debida al caracter amorfo de este último.

TABLA I

Electrolito sólido	<u>Heteroátomos</u> cationes	θ $[10^{-5}]$
PEO / Li ⁺ Br ⁻	4,5	150 Ω
PEO / Na ⁺ I ⁻	6	55 Ω
PEO / Na ⁺ I ⁻	4,5	50 Ω
PEO / Li ⁺ SCN ⁻	5	75 Ω
PEO / Na ⁺ SCN ⁻	4,5	45 Ω
PEO / K ⁺ SCN ⁻	4,5	60 Ω
PEO / Rb ⁺ SCN ⁻	4,5	35 Ω
PEO / Cs ⁺ SCN ⁻	8	25 Ω
PEO / NH ₄ ⁺ SCN ⁻	4	40 Ω
PEO / Li ⁺ BF ₄ ⁻	4,5	20 Ω
PEO / Li ⁺ CF ₃ CO ₂ ⁻	4,5	75 Ω
PEO / Li ⁺ CF ₃ SO ₃ ⁻	4,5	70 Ω
PEO / Na ⁺ CF ₃ SO ₃ ⁻	4,5	85 Ω
PEO / Na ⁺ CF ₃ SO ₃ ⁻	6	40 Ω
PEO / K ⁺ CF ₃ SO ₃ ⁻	4,5	40 Ω
PPO / Li ⁺ Br ⁻	6	125 Ω
PPO / Li ⁺ CF ₃ SO ₃ ⁻	6	85 Ω
PPO / Na ⁺ CF ₃ SO ₃ ⁻	10	65 Ω
PPO / Na ⁺ CF ₃ SO ₃ ⁻	14	70 Ω

EJEMPLO IV:

En las mismas condiciones se han conseguido otras

soluciones sólidas que hacen intervenir polímeros que pertenecen a cada una de las tres categorías anteriormente citadas en las mismas condiciones. Dichas soluciones presentan las características de composición indicadas en la tabla

5. siguiente.

TABLA II

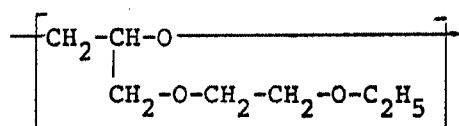
Componentes de la solución sólida		<u>Heteroátomos</u> cationes
Componente macromolecular	Componente iónico	
10.	poli (glicidil-metil eter) $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3 \end{array} \right]$	/ $\text{Li}^+ \text{ClO}_4^-$ / $\text{K}^+ \text{SCN}^-$ / $\text{Na}^+ \text{CF}_3 \text{SO}_3^-$
15.	poli (N-metil aciridina) $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]$	/ $\text{Li}^+ \text{ClO}_4^-$ / $\text{Na}^+ \text{CF}_3 \text{SO}_3^-$
20.	poli (metoxi-etoxi-etil-vinil eter) $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3 \end{array} \right]$	/ $\text{Li}^+ \text{ClO}_4^-$ / $\text{K}^+ \text{SCN}^-$ / $\text{Na}^+ \text{CF}_3 \text{SO}_3^-$

25. La conductividad de todos estos complejos medida a 80°C es en todos los casos superior a $10^{-5} \text{ohmio}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

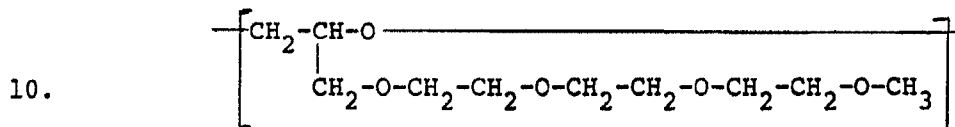
Asimismo se pueden realizar otras numerosas soluciones sólidas de este tipo, todas ellas apropiadas para la constitución de generadores según la invención, especialmen-

te las que utilizan por una parte sales minerales tales como las que se han definido y por otra parte compuestos macromoleculares tales como se indican a continuación a título de ejemplo suplementarios:

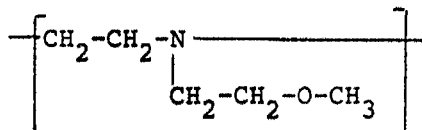
5. - poli (clícidil-etoxi-etil eter)



- poli (glicidil-metoxi-etoxi-etoxi-etil eter)



- poli (N metoxi-etil aciridina)



15. Es evidente por lo que resulta de lo anterior, que la invención no se limita solamente a sus modos de aplicación y realización tales como se han previsto especialmente e indicado, sino que se extiende por el contrario a todas las variantes y en particular los generadores
20. electroquímicos que resultan de la asociación de una pluralidad de elementos generadores reunidos en serie, constituyendo cada uno de estos elementos una unidad de generador que presenta a título individual las características que se han indicado en lo que concierne a su electrolito y sus
25. electrodos.

Todo cuanto no afecte, altere, cambie o modifique la esencia de los perfeccionamientos descritos, será variable a los efectos de la actual Patente.

N O T A

Se reivindica como objeto de esta Patente de invención:

- 1.- Perfeccionamientos en la fabricación de
5. generadores electroquímicos para la producción de corriente eléctrica, que comprenden como mínimo un electrodo negativo que forma una "fuente" de material a un potencial químico superior, apropiado para suministrar un catión alcalino o amonio a su entrecara con un electrolito sólido y un electrodo positivo apto para formar un "sumidero" a un potencial químico inferior para la especie no ionizada correspondiente al catión alcalino antes mencionado, siendo el electrolito del tipo de los que permiten la transferencia de dicho catión alcalino por conducción iónica del electrodo negativo al electrodo positivo, en el momento de la
 10. reacción electroquímica realizada por la producción de corriente eléctrica, caracterizados porque el electrolito sólido queda constituido por lo menos parcialmente por una solución sólida de un compuesto iónico completamente disuelto en el seno de un material macromolecular sólido plástico, poseyendo dicho compuesto iónico una fórmula general M^+X^- , en la cual M es un catión derivado de un metal alcalino o el ión amonio, correspondiendo este catión por lo menos en parte a un catión susceptible de ser suministrado
 15. por el electrodo negativo en su entrecara con el electrolito y siendo X^- un anión de un ácido fuerte y quedando constituido el material macromolecular por lo menos parcialmente por uno o varios homo y/o copolímeros derivados de uno o

varios monómeros que comportan por lo menos un heteroátomo, especialmente oxígeno o nitrógeno, apropiado para formar enlaces del tipo dador-aceptador con el catión M^+ .

2.- Perfeccionamientos en la fabricación de

5. generadores electroquímicos para la producción de corriente eléctrica, según la reivindicación 1, caracterizados porque dicho material macromolecular sólido y plástico es igualmente termoplástico y esencialmente está formado por cadenas de homopolímeros o copolímeros no reticulados.

10. 3.- Perfeccionamientos en la fabricación de

generadores electroquímicos para la producción de corriente eléctrica, según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizados porque sus electrodos y su electrolito son esencialmente anhidros.

15. 4.- Perfeccionamientos en la fabricación de

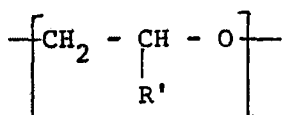
- generadores electroquímicos para la producción de corriente eléctrica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque el material macromolecular utilizado en la constitución de dichas soluciones sólidas está constituido por lo menos parcialmente por homo o copolímeros que contienen cadenas que comprenden como mínimo un heteroátomo de oxígeno o de nitrógeno por cuatro y preferentemente incluso dos átomos de carbono de dichas cadenas, participando dichos heteroátomos directamente en la formación de
20. dichas cadenas o bien encontrándose directamente ligados
25. pero de forma lateral, a átomos de carbono de una cadena formada a partir de una sucesión homogénea de átomos de carbono, en una proporción de un heteroátomo por cada

cuatro y preferentemente dos átomos de carbono.

5.- Perfeccionamientos en la fabricación de generadores electroquímicos para la producción de corriente eléctrica, según la reivindicación 4, caracterizados porque

5. el material macromolecular del electrolito sólido es derivado de motivos monómeros del tipo representado:

- por la fórmula siguiente:



10. en la cual R' representa un átomo de hidrógeno o uno de los grupos Ra, -CH₂-O-Ra, -CH₂-O-Re-Ra, -CH₂-N=(CH₃)₂, representando Ra un radical alquilo o cicloalquilo que posee especialmente de 1 a 16 y preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono y representando Re un radical polieter de la
15. fórmula general:

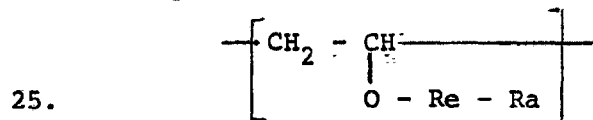
-(CH₂-CH₂-O)_p-, teniendo p un valor comprendido entre 1 y 100, especialmente de 1 a 2,

- o por la fórmula:



en la cual R'' representa Ra, -Re-Ra, teniendo Ra y Re respectivamente una de las significaciones antes indicadas,

- o por la fórmula:



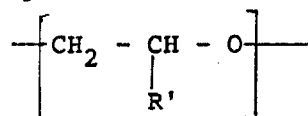
en la cual Ra y Re poseen respectivamente una de las significaciones antes indicadas.

6.- Perfeccionamientos en la fabricación de

generadores electroquímicos para la producción de corriente eléctrica, según la reivindicación 5, caracterizados porque el material macromolecular del electrolito es un poli(óxido de etileno).

5. 7.- Perfeccionamientos en la fabricación de generadores electroquímicos para la producción de corriente eléctrica, según la reivindicación 4, caracterizados porque el material macromolecular del electrolito sólido es un material elastómero amorfo, isotrópico, derivado de motivos monómeros del tipo representado:

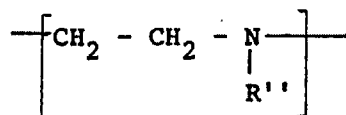
- por la fórmula siguiente



15. en la cual R' representa uno de los grupos Ra, -CH₂-O-Ra, -CH₂-O-Re-Ra, -CH₂-N=(CH₃)₂, representando Ra un radical alquilo o cicloalquilo que posee especialmente de 1 a 12 y preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono y representando Re un radical polieter de fórmula general

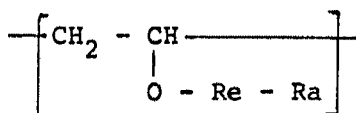
20. -(CH₂-CH₂-O)_p-, teniendo p un valor comprendido entre 1 y 10,

- o por la fórmula:



25. en la cual R'' representa Ra, Re-Ra, teniendo respectivamente Ra y Re uno de los significados antes indicados,

- o por la fórmula:



en la cual Ra y Re poseen respectivamente una de las significaciones antes indicadas.

5. 8.- Perfeccionamientos en la fabricación de generadores electroquímicos para la producción de corriente eléctrica, según la reivindicación 7, caracterizado porque el material macromolecular del electrolito sólido está constituido por poli(óxido de propileno).

10. 9.- Perfeccionamientos en la fabricación de generadores electroquímicos para la producción de corriente eléctrica, según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizados porque el material macromolecular del electrolito sólido posee una masa molecular superior a 50.000, preferentemente 3.000.000.

15. 10.- Perfeccionamientos en la fabricación de generadores electroquímicos para la producción de corriente eléctrica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizados porque la relación del número de heteroátomos del material macromolecular al número de cationes en el electrolito sólido es igual o superior a 4, especialmente de 4 a 30.

25. 11.- Perfeccionamientos en la fabricación de generadores electroquímicos para la producción de corriente eléctrica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizados porque la relación del número de átomos de carbono con respecto al número de heteroátomos en el material macromolecular que entra en la constitución del electrolito está comprendida entre 2 y 18 y preferentemente vale 2 ó 3.

12.- Perfeccionamientos en la fabricación de

generadores electroquímicos para la producción de corriente eléctrica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 caracterizados porque el anión del compuesto M^+X^- del electrolito sólido es un anión con carga deslocalizada, que

5. se escoge preferentemente entre los siguientes:

I^- , SCN^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , $CF_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$,
y que el catión es preferentemente Li^+ y Na^+ .

10. 13.- Perfeccionamientos en la fabricación de generadores electroquímicos para la producción de corriente eléctrica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizados porque el anión del compuesto iónico se escoge entre los aniones siguientes:

SCN^- , PF_6^- , AsF_6^- y $CF_3SO_3^-$

y el catión se escoge entre los cationes siguientes:

15. Li^+ , Na^+ , K^+ y NH_4^+ .

20. 14.- Perfeccionamientos en la fabricación de generadores electroquímicos para la producción de corriente eléctrica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizados porque el anión del compuesto iónico es

PF_6^- o AsF_6^-

y el catión Rb^+ y Cs^+ .

25. 15.- Perfeccionamientos en la fabricación de generadores electroquímicos para la producción de corriente eléctrica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizados porque el compuesto iónico M^+X^- del electrolito sólido se escoge entre los compuestos siguientes:

- Li⁺Br⁻, Li⁺I⁻, Na⁺I⁻, Li⁺SCN⁻, Na⁺SCN⁻, K⁺SCN⁻,
Rb⁺SCN⁻, Cs⁺SCN⁻, NH₄⁺SCN⁻, Li⁺ClO₄⁻, Na⁺ClO₄⁻, Li⁺PF₆⁻,
Na⁺PF₆⁻, K⁺PF₆⁻, NH₄⁺PF₆⁻, Li⁺AsF₆⁻, Na⁺AsF₆⁻,
K⁺AsF₆⁻, NH₄⁺AsF₆⁻, Li⁺CF₃SO₃⁻, Na⁺CF₃SO₃⁻,
5. K⁺CF₃SO₃⁻, Rb⁺CF₃SO₃⁻, Cs⁺CF₃SO₃⁻, NH₄⁺CF₃SO₃⁻.

16.- Perfeccionamientos en la fabricación de generadores electroquímicos para la producción de corriente eléctrica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizados porque el electrolito contiene además, 10. incorporado en su masa, un mínimo de otro constituyente de conducción exclusivamente iónica.

17.- Perfeccionamientos en la fabricación de generadores electroquímicos para la producción de corriente eléctrica, según la reivindicación 16, caracterizados 15. porque el electrolito está formado por una masa compuesta de aglomeración, sensiblemente homogénea, de dicha solución sólida y por lo menos de un compuesto mineral con conducción exclusivamente iónica, en estado de partículas, cuya granulometría son especialmente del orden de 1 a 500 20. micras, estando comprendida la proporción pondera de compuesto mineral con respecto a la masa del electrolito aproximadamente entre 50 y 90%.

18.- Perfeccionamientos en la fabricación de generadores electroquímicos para la producción de corriente eléctrica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25. 17, caracterizados porque el electrodo negativo está constituido por un compuesto, tal como un metal alcalino, un compuesto intermetálico, una aleación, un compuesto de inserción o análogo, susceptible de liberar un catión

- alcalino M^+ idéntico al del electrolito y porque el electrodo positivo está formado por un material que contiene un compuesto derivado de un metal de transición, especialmente una sal de este metal o un compuesto intermedio de
5. una sal de este metal, que permite la difusión en su estructura de átomos de un metal alcalino.

- 19.- Perfeccionamientos en la fabricación de generadores electroquímicos para la producción de corriente eléctrica, según cualquiera de la reivindicaciones 1 a
10. 18, caracterizados porque como mínimo uno de los electrodos está constituido por el producto de aglomeración en una masa compuesta del material de electrodo, especialmente material activo de éste y en caso necesario, un compuesto inerte de conducción electrónica por una parte y por la
15. solución sólida monofásica antes mencionada por otra parte.

- 20.- Perfeccionamientos en la fabricación de generadores electroquímicos para la producción de corriente eléctrica, según la reivindicación 19, caracterizados porque el material activo y, en caso preciso, los compuestos inertes de conducción electrónica, se encuentran en
20. proporción ponderal que no supera preferentemente el 25% en peso del electrodo considerado y que se encuentra en estado de partículas cuya granulometría está comprendida preferentemente entre 1 y 500 micras.

25. 21.- Perfeccionamientos en la fabricación de generadores electroquímicos para la producción de corriente eléctrica, según las reivindicaciones 19 ó 20, caracterizados porque el electrolito y los electrodos están formados

por un apilamiento de películas delgadas de materiales correspondientes conformados por laminación o método análogo.

- 22.- Perfeccionamientos en la fabricación de generadores electroquímicos para la producción de corriente eléctrica, según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, caracterizados porque la solución sólida antes mencionada se extiende de manera sensiblemente continua a partir del electrolito hacia la de los electrodos que están asociados con aquélla y dentro de la misma, estando formada por la mencionada masa compuesta.
- 5.
- 10.

- 23.- Perfeccionamientos en la fabricación de generadores electroquímicos para la producción de corriente eléctrica, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, caracterizados por elementos de generador formados por películas o láminas de electrolito que poseen un espesor comprendido entre 0,01 y 0,02 mm, alternando con hojas o películas de electrodo que poseen espesores de 0,1 a 0,5 mm.
- 15.

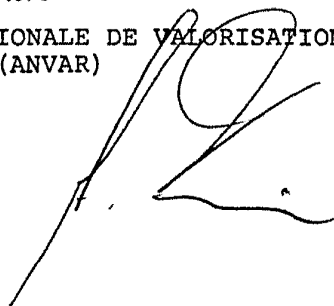
- Sean cuales fueren las circunstancias que concurran en la esencialidad de la Patente de invención definida en las anteriores reivindicaciones, cuyo objeto es:
- 20.

24.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACIÓN DE GENERADORES ELECTROQUÍMICOS PARA LA PRODUCCIÓN DE CORRIENTE ELÉCTRICA".

Consta la presente memoria de cincuenta y una
hojas foliadas, mecanografiadas por una sola cara y de los
dibujos unidos a la misma.

Barcelona, 22 NOV. 1979

P.A. de AGENCE NATIONALE DE VALORISATION DE LA
RECHERCHE (ANVAR)

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke at the end.

JR/mp

Fig.1.

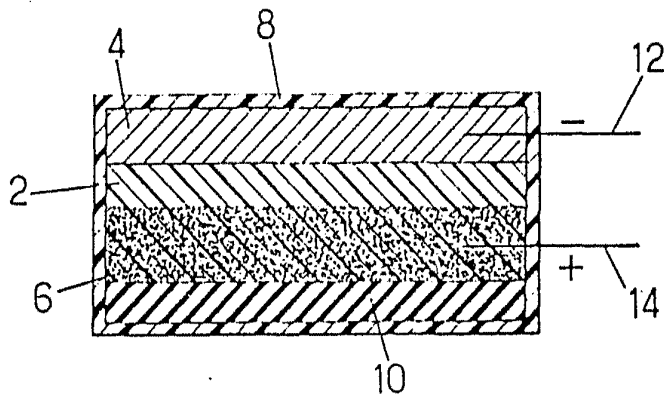


Fig.2.

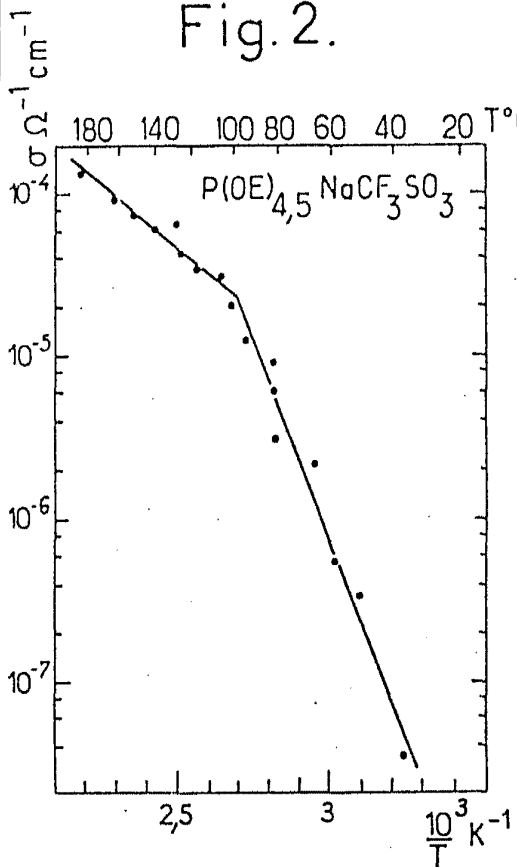
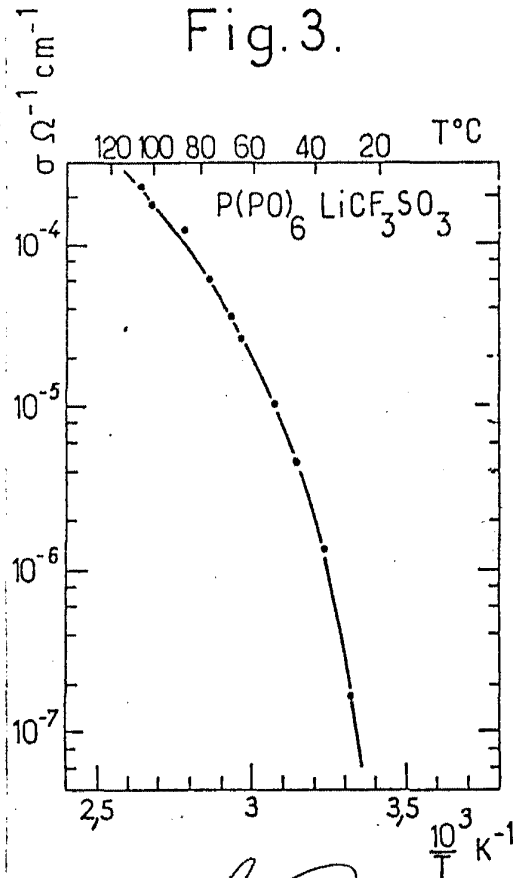


Fig.3.



BARCELONA, 22 NOV. 1979
P.A.

ESCALA VARIABLE