



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con lo que figura en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	488596	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		14 FEB. 1980	

**PATENTE DE INVENCION**

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

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
79 03 773.	14 de febrero de 1.979	FRANCIA
80 00 898	16 de enero de 1.980	FRANCIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	H01M 6/14, 4/36	

54 TITULO DE LA INVENCION

PERFECCIONAMIENTOS EN GENERADORES ELECTROQUIMICOS.

71 SOLICITANTE (S)

Société Anonyme dite: SAFT LECLANCHE

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Rue Georges Leclanché, 86009 POITIERS, Francia.

72 INVENTOR (ES)

Michel BROUSSELY., Sylvie BAUDRY, Techn.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención se refiere a un generador electroquímico, con electrolito no acuoso-líquido a temperatura y presión ordinaria.

5. La finalidad de la presente invención es proponer un nuevo tipo de materias activas positivas para generadores electroquímicos, utilizables en conjunción con un electrolito no acuoso líquido a temperatura y presión ordinaria y una materia activa negativa constituida por un metal alcalino ó alcalino-térreo, en particular litio.

10. La invención se refiere a una materia activa positiva para generador electroquímico con electrolito no acuoso líquido a temperatura y presión ordinarias que se caracteriza porque está constituida por un compuesto vítreo resultante de la adición de una pequeña cantidad de sílice en al menos un óxido metálico electroquímicamente reducible.

15. Se sabe que la sílice  $\text{SiO}_2$  es capaz de combinarse con óxido metálicos para dar origen a compuestos vítreos ó vídrios, es decir sustancias que se distinguen por una parte de los compuestos moleculares y de las mezclas por una continuidad de las uniones ó enlaces químicos a través de todo su volúmen, y por otra de los compuestos cristalizados por la ausencia de una estructura periódica descubrible por las técnicas radiocristalográficas.

20. La entidad solicitante ha descubierto que la incorporación de óxidos metálicos electroquímicamente reducibles en dichos compuestos vítreos podía hacerse no solo conservando la actividad electroquímica de éstos óxidos, sino mejorando algunas de sus propiedades. Al no ser la sílice en sí misma electroquímicamente activa, hay gran interés en utilizar solo una pequeña cantidad, próxima del mínimo necesario para obtener la

25.

30.

estructura vítrea. La cantidad del sílice puede ser del orden del 10% del peso del vidrio, ó inferior.

5. Las materias activas según la invención no deben confundirse con los silicatos metálicos, que ya se ha propuesto utilizar como materias positivas en generadores con electrolito no acuoso. Estos silicatos son compuestos cristalizados.

10. El compuesto vítreo que constituye la materia activa según la invención puede resultar en particular de la adición de una pequeña cantidad de sílice a una proporción preponderante de óxido de plomo. En éste caso, se ha comprobado una tensión de descarga más elevada que para el óxido de plomo cristalizado.

15. El compuesto vítreo puede resultar igualmente de la adición de una pequeña cantidad de sílice a proporciones preponderantes de óxido de plomo y de al menos otro óxido, por ejemplo óxido de bismuto. (Se entiende por proporciones preponderantes, proporciones que sobrepasan en total la mitad del peso del vidrio, siendo la proporción de cada uno de los constituyentes considerados de al menos un 20% aproximadamente del peso del vidrio.

20. Según otra variante, el compuesto vítreo puede resultar de la adición de una pequeña cantidad de sílice a una cantidad preponderante de óxido de cobre  $\text{CuO}$  y de óxido de bismuto  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , en la proporción de al menos una molécula de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  para una molécula de  $\text{CuO}$  aproximadamente. Preferentemente se elige la proporción de una molécula de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  para una molécula de  $\text{CuO}$ .

25. El compuesto vítreo puede comprender además la adición de una pequeña cantidad de óxido de cromo, es decir un 10% aproximadamente ó menos.

30.

5. La invención tiene igualmente como finalidad un generador electroquímico que comprende un electro positivo, un electrolito no acuoso líquido a temperatura y presión ordinarias y un electrodo negativo a base de un metal alcalino ó alcalino-térreo, en el que el electrodo positivo contiene una materia activa según la invención. El electrolito es por ejemplo una solución de al menos una sal en al menos un disolvente orgánico.

10. La invención será mejor comprendida merced a los ejemplos de realización descritos a continuación a título ilustrativo pero no limitativo, con referencia al dibujo anexo en el que las figuras 1 a 3 representan curvas de descarga de pilas eléctricas según la invención y a título comparativo curvas de descarga de pilas según la técnica anterior.

15. La figura 1 se refiere a curvas de descarga de una pila que contiene como materia activa un vidrio compuesto de  $PbO$  y de  $SiO_2$  (pila A) y, a título comparativo, de una pila que contiene como materia activa  $PbO$  (pila B). Se trata de pilas botón de módulo 44 (diámetro 11,4 mm, altura 5,35 mm).

20. La primera de ellas contiene como materia activa positiva un vidrio compuesto en peso de 90 % de  $PbO$  y 10% de  $SiO_2$ ; 650 mg de masa positiva constituida por un 90% de este vidrio y por un 10% de polvo de plomo como conductor, son comprimidos bajo 1,2 toneladas sobre un colector para formar el electrodo positivo. El electrodo negativo contiene una cantidad de litio en exceso con respecto a la capacidad positiva. El electrolito es una solución dos veces molar de perclorato de litio en dioxolano.

30. La segunda pila contiene 1,07 g de una masa positi-

va constituida por un 77 % de PbO y 23 % de plomo, comprimida bajo 5 toneladas aproximadamente. El litio es igualmente en exceso y el electrolito es el mismo que anteriormente.

5. Estas dos pilas han sido descargadas a través de una resistencia de 5000 ohms. Las curvas A y B de la figura 1 son curvas de descarga obtenidas respectivamente para las dos pilas (tensión U en voltios en función de la duración de descarga t en horas). La tensión de descarga de la pila en el vidrio es netamente más elevada que la de la pila en óxido de plomo cristalizado. Proporciona para una tensión de parada de 1,2
10. voltios prácticamente la capacidad teórica correspondiente a la reducción completa del plomo (123 mAh para 126 mAh teóricos). Para esta misma tensión, la pila testigo solo proporciona 120 mAh sobre 198 mAh teóricos.

15. La pila a la que corresponde la curva C de la figura 2 (pila C) tiene como materia activa un vidrio compuesto de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , PbO y  $\text{SiO}_2$ , siendo la proporción de  $\text{SiO}_2$ , 5% en peso y siendo igual la relación atómica bi/Pb a 1, de modo que se puede considerar que este vidrio es un producto de adición
20. de  $\text{SiO}_2$  y de bismutato de plomo  $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$ . La pila contiene 750 mg de masa positiva que comprende 10% en peso de polvo de plomo, siendo las otras condiciones las mismas que para la pila que es objeto de la curva A de la figura 1 (pila A). La pila cuya descarga está representada por la curva D de la figura 2 (pila D) difiere de la pila C en que su materia activa es el bismutato de plomo cristalizado  $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$ .
- 25.

30. Estas dos pilas han sido descargadas sobre resistencias de 5000 ohms, con puntas de un segundo a un miliamperio, indicadas por flechas en la figura . Las curvas C y D representan la variación en el tiempo de la tensión de las pilas durante

la descarga sobre resistencia. Las curvas E y F representan, respectivamente para las dos pilas, la evolución de la tensión medida al final de las puntas.

5. Aquí, todavía la tensión al comienzo de la descarga es más elevada para la pila al vidrio que para la otra pila, tanto es umbral como durante las puntas. La capacidad obtenida para una tensión de parada de 1,2 voltios es de 146 mAh (es decir 77,5 % de la capacidad teórica correspondiente a la reducción total de Bi y Pb) para la pila C, y 160 mAh (80,7 % de la capacidad teórica) para la pila D. La tensión en punta de la pila C al vidrio permanece más elevada que la de la pila D hasta la tensión de parada.

10. Igualmente se ha realizado una pila que tiene como materia activa un vidrio que contiene 5 % de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , estando constituido el complemento por  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , PbO y  $\text{SiO}_2$  en las mismas proporciones relativas que en la pila C. Esta adición de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  no ha tenido efecto descubrible en la curva de descarga de la pila.

15. La figura 3 representa curvas de descarga de una pila G según la invención y de una pila testigo H del arte anterior de materia activa positiva cristalizada.

20. Se trata de pilas botón de diámetro 11,4 mm y de altura 3,5 mm. La materia activa positiva según la invención es un vidrio compuesto en peso de 92,5 % de bismutato de cobre  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  y de 7,5 % de sílice  $\text{SiO}_2$ . Una masa positiva, constituida de 90 % en peso de este vidrio y de 10% de polvo de plomo como conductor electrónico, es comprimida sobre un colector para formar el electrodo positivo. El electrodo negativo contiene una cantidad de litio en exceso con respecto a la capacidad positiva. El electrolito es una solución molar de perclorato

25.

30.

de litio en una mezcla equimolar de carbonato de propileno-dimetoxietano. La pila testigo H de aiso realizada utilizando como materia activa positiva  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  cristalizado.

5. Estas pilas han sido descargadas a través de las resistencias de 15000 ohms. Proporcionan para una tensión de parada de un voltio capacidades de 110 y 109 mAh respectivamente, es decir 91 y 87% de la capacidad teórica. La energía específica obtenida es 517 y 495 Wh/dm<sup>3</sup>.

10. Se vé que el umbral inicial de descarga de la pila según la invención (curva G) es ligeramente más elevado que el de la pila testigo (curva H) y que se prolonga más lejos, lo que es una ventaja muy apreciable.

15. Otros óxidos, electroquímicamente reducibles o no, pueden introducirse en las materias activas vítreas según la invención, para mejorar tal ó cual aspecto del funcionamiento de las pilas. Igualmente es posible, bien entendido, modificar las proporciones relativas de los componentes principales tales como  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{PbO}$ , ó  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuO}$ . Sin embargo, en el caso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuO}$ , si la relación molar  $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  sobrepasa sensiblemente 1 en ausencia de otros aditivos que  $\text{SiO}_2$ , se asiste a una separación de  $\text{CuO}$  cristalizado. Además, al ser  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  menos interesante electroquímicamente, no hay interés en que esta relación sea demasiado pequeña.

25. La cantidad mínima de  $\text{SiO}_2$  para obtener una estructura vítreas dependerá de la naturaleza y de las proporciones relativas de los otros constituyentes. A título de ejemplo, se puede obtener una estructura vítreas, fundiendo bismutato de cobre con sílice, encontrándose esta última en una proporción de al menos 7 % en peso aproximadamente.

30. Las materias activas según la invención pueden prepararse muy simplemente fundiendo en conjunto la sílice y los demás

constituyentes (ya sea en forma de óxidos simples tales como  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{pbO}$ ,  $\text{CuO}$  ó bien en forma de óxidos mixtos tales como  $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$  ó  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ ), y enfriando bruscamente el baño fundido, por ejemplo por colada sobre un substrato frío; el vidrio es a continuación triturado.

5.

Quede bien entendido que la invención no se limita a los ejemplos descritos. Se podrá, sin salir del marco de la invención, sustituir toda disposición por una disposición equivalente.

10.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Perfeccionamientos en generadores electroquímicos, no acuoso-líquido a temperatura y presión ordinarias, caracterizados porque comprende una materia activa positiva constituida por un compuesto vítreo que resulta de la adición de una pequeña cantidad de sílice al menos un óxido metálico electroquímicamente reducible.

10 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el compuesto vítreo resulta de la adición de una pequeña cantidad de sílice a una proporción preponderante de óxido de plomo.

15 3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el compuesto vítreo resulta de la adición de una pequeña cantidad de sílice a proporciones preponderantes de óxido de plomo y de al menos otro óxido reducible.

20 4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3, caracterizados porque el otro óxido es óxido de bismuto.

25 5.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizados porque el compuesto vítreo comprende la adición de una pequeña cantidad de óxido de cromo.

30 6.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el óxido en cuestión es óxido de cobre  $CuO$  al que se añade óxido de bismuto  $Bi_2O_3$  en la proporción de al menos una molécula de  $Bi_2O_3$  para una molécula de  $CuO$  aproximadamente.

35 7.- Perfeccionamientos según la reivindicación 6, caracterizados porque la proporción es de una molécula

aproximadamente de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  para una molecula de  $\text{CuO}$ .

5 8.- Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque comprende un electrodo negativo a base de un metal alcalino ó alcalino -terreo.

9.- Perfeccionamientos según la reivindicación 8, caracterizados porque el electrolito es una solución de al menos una sal en al menos un disolvente orgánico.

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

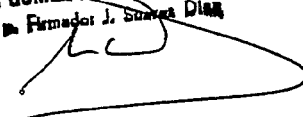
Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

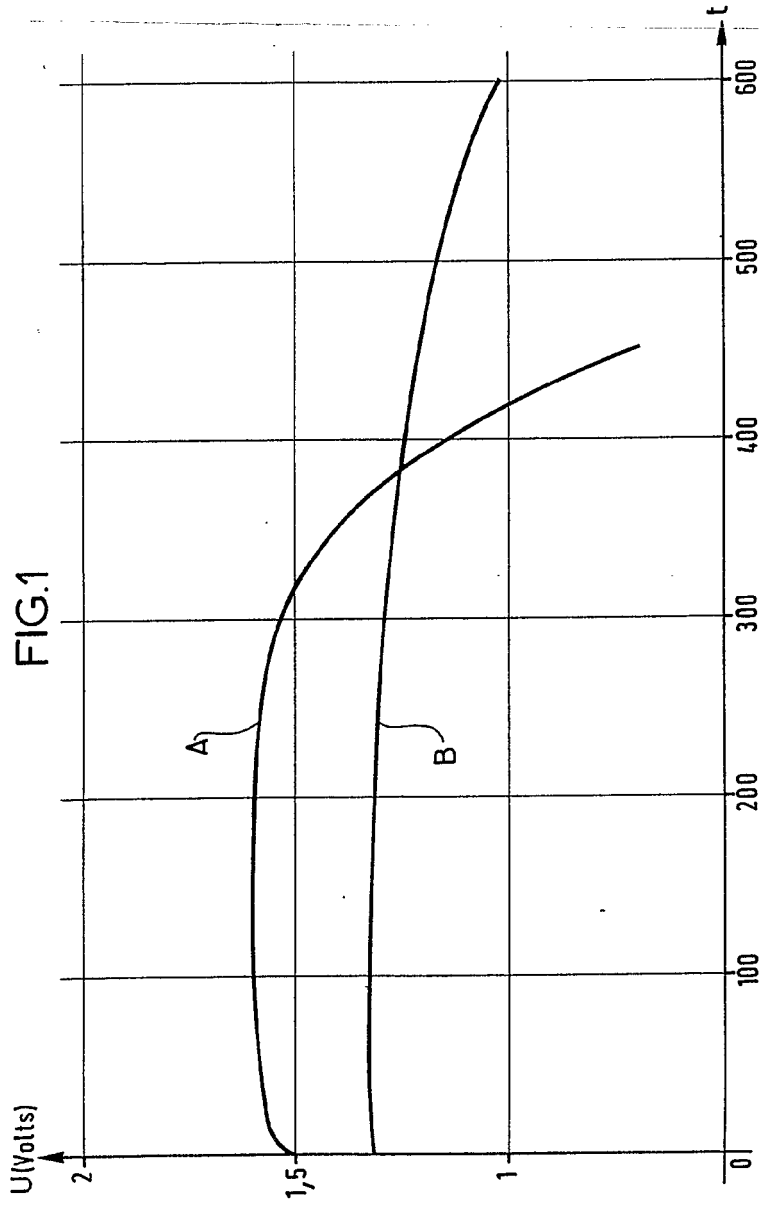
Madrid, 14 FEB. 1980

Société Anonyme dite:

SAFT-LECLANCHE

J. M. GOMEZ ALBU Y PUMBU  
Firmador J. Suarez Diaz





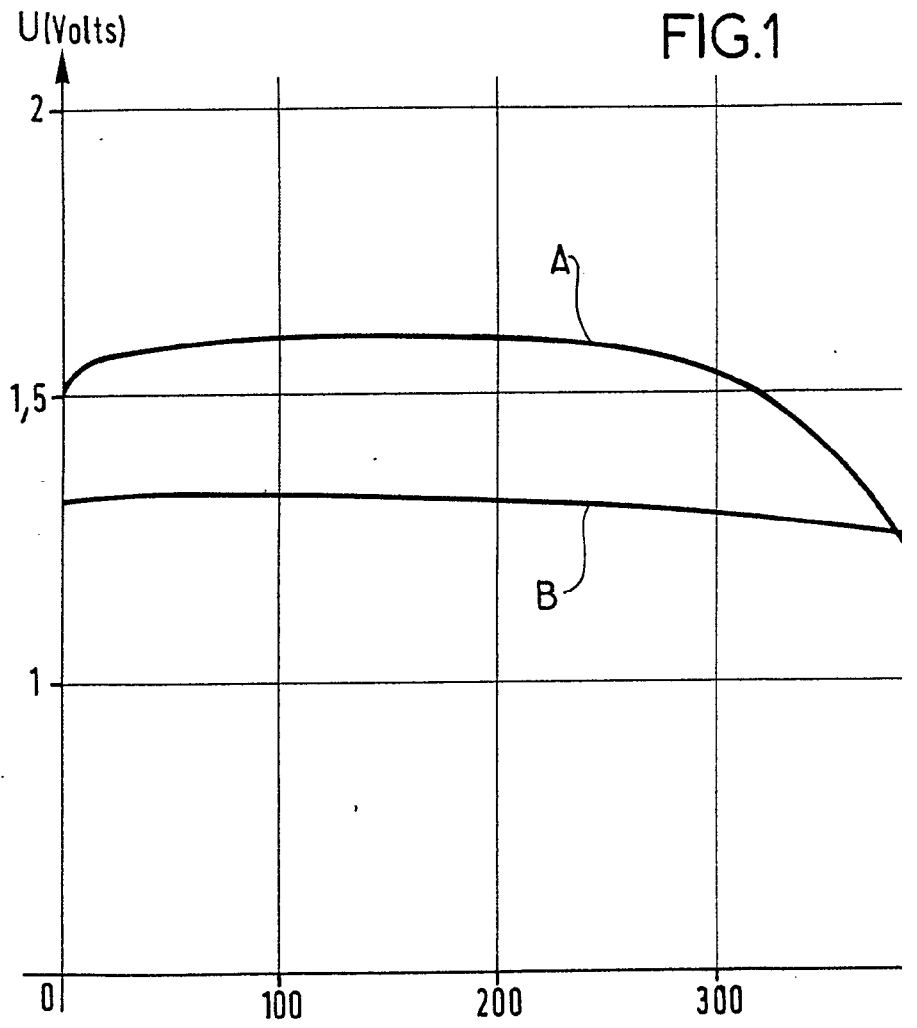
ESCALA VARIABLE

Madrid

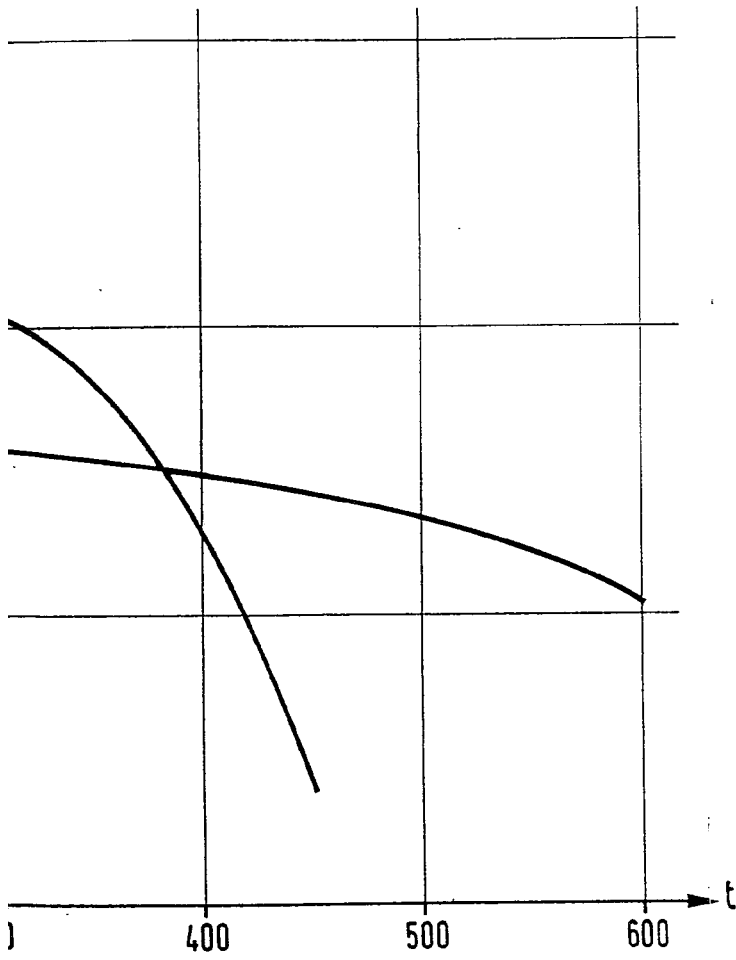
8 & FE 1909

J. M. ROMEZ-ADEBO Y POMBO  
P. M. Escobedo Suarez Diaz

SAFT



1.1



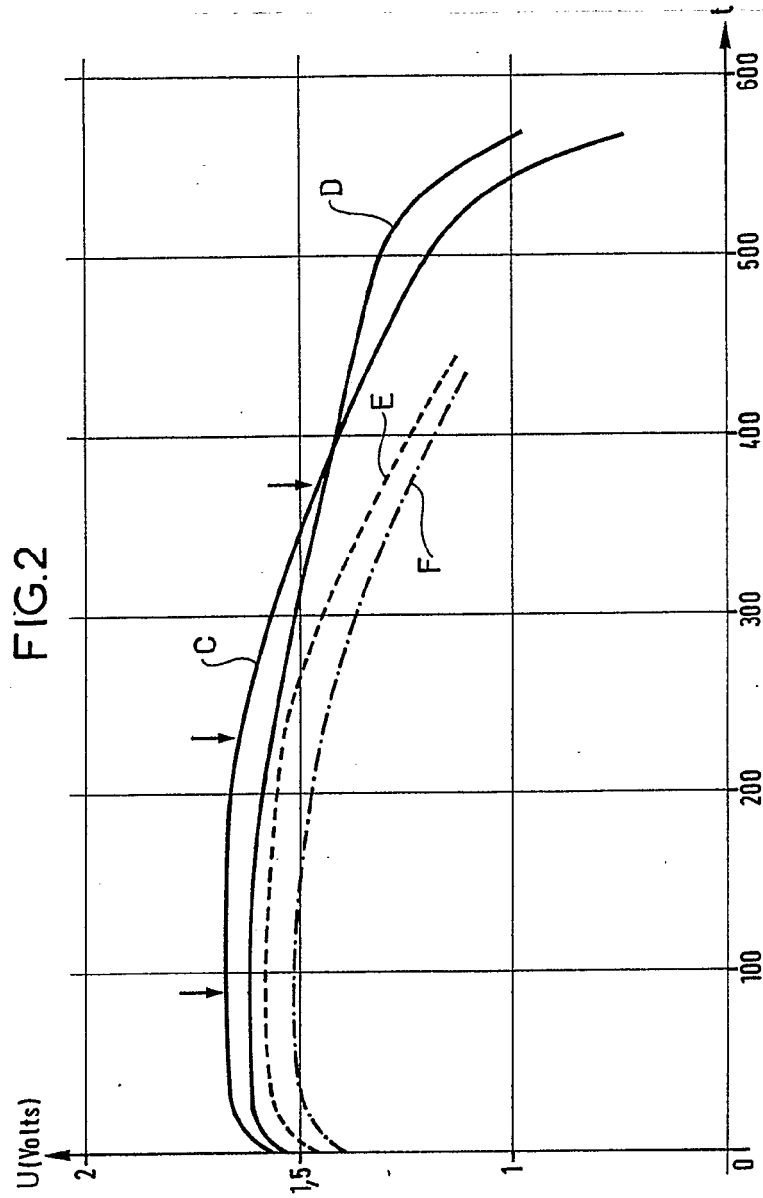
ESCALA  
VARIABLE

Madrid

04 FEB 1977

J. M. GÓMEZ ACEBO Y POMBO

D. Firmados J. Suarez Diaz



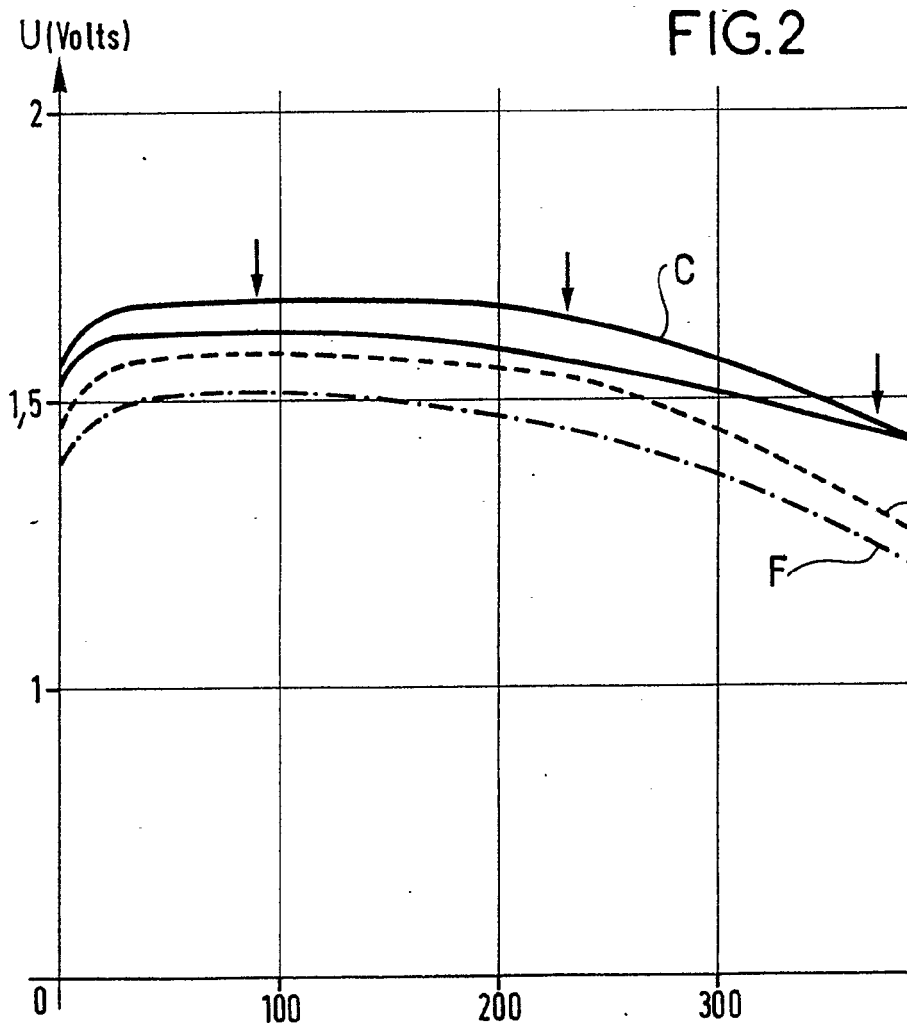
ESCALA  
VARIABLE

8 4 FEB 1980

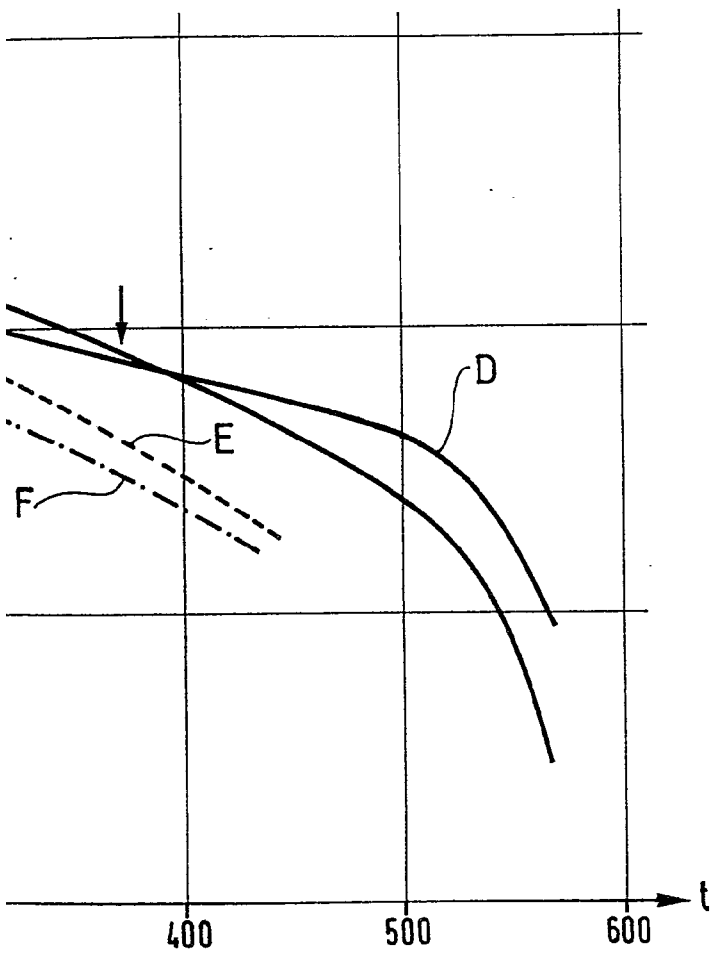
Madrid

A. M. BOMIEZ ARCEO Y PONSIO  
D. P. B. BOMIEZ ARCEO Y PONSIO

SAFT



.2

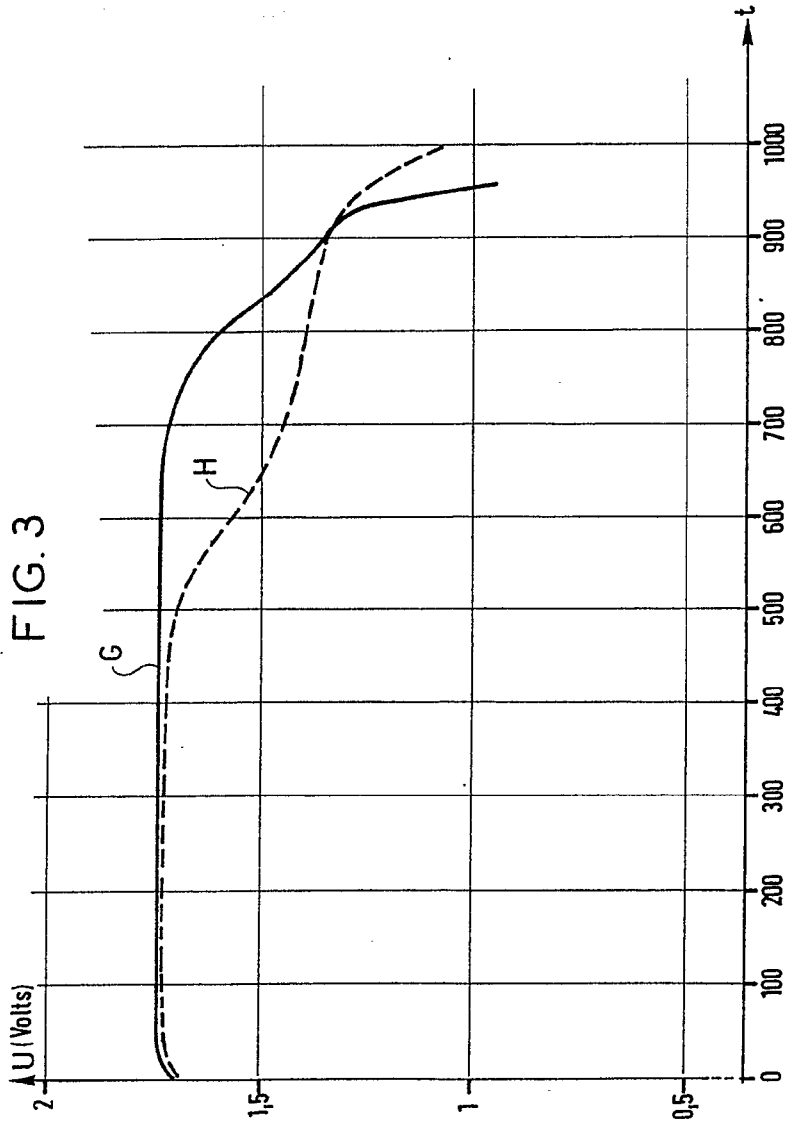


ESCALA  
VARIABLE

16 FEB. 1980

~~Madrid~~

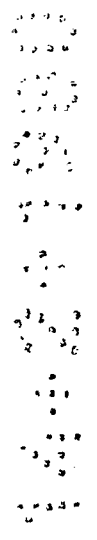
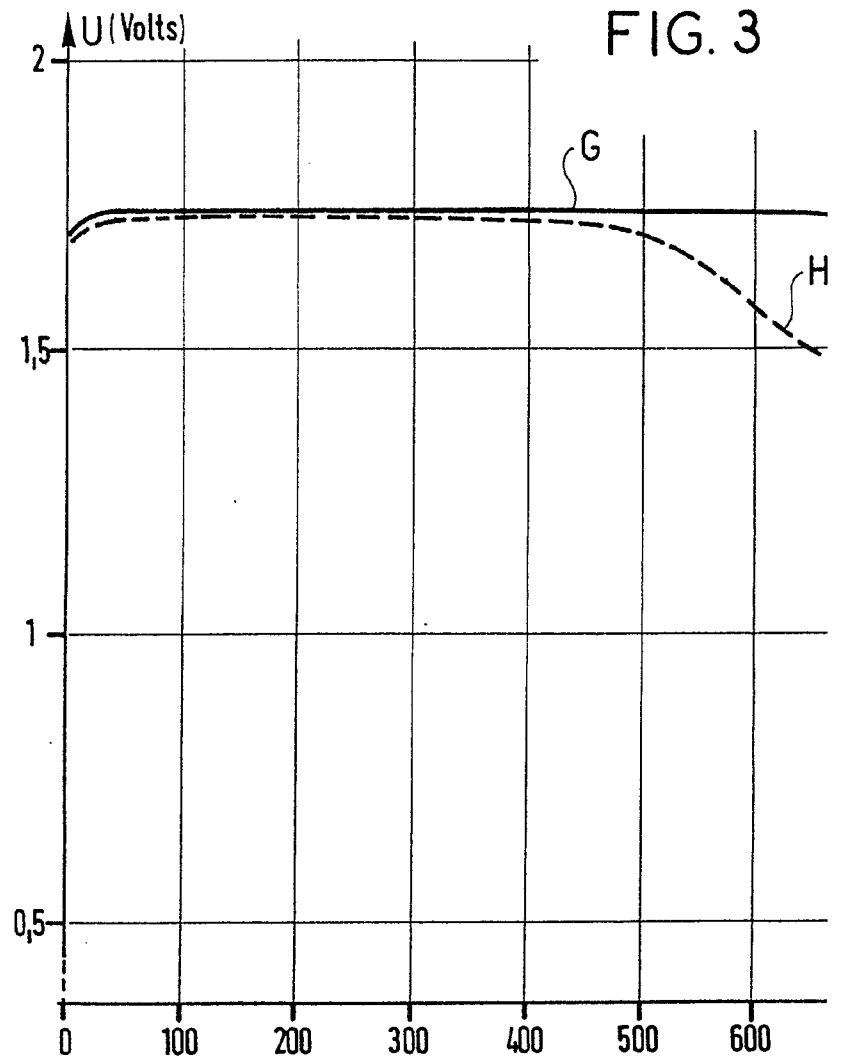
~~J. M. GOMEZ ACEBU Y POMBO  
Dr. D. Fernando J. Suarez Diaz~~



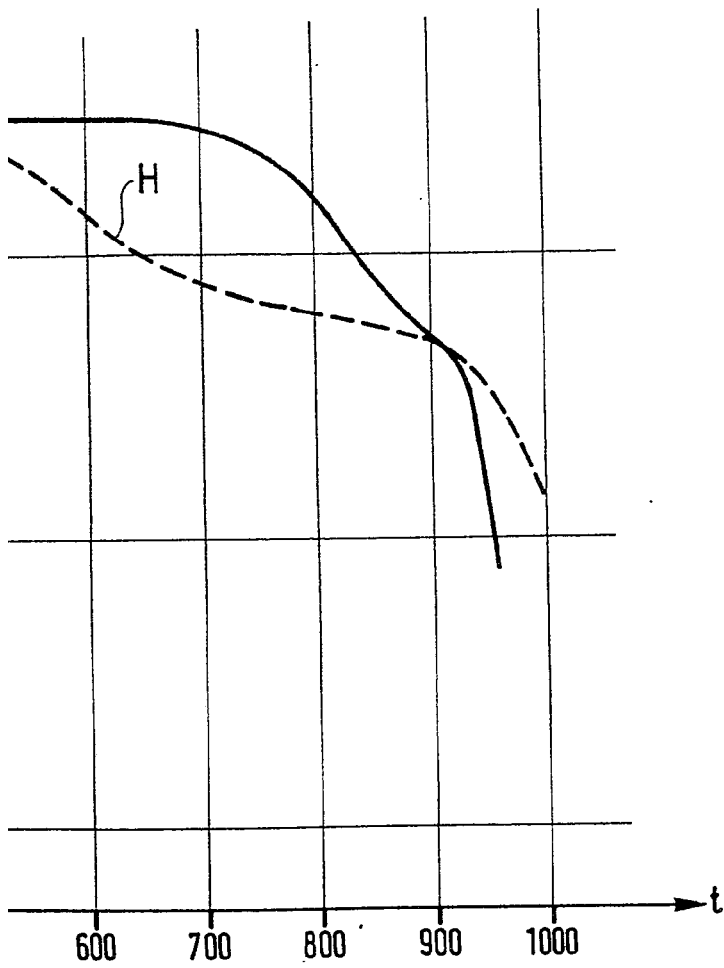
ESCALA VARIABLE

Madrid 14 FEB 1908  
M. GONZALEZ RUBIO Y COMPAÑIA  
Ingenieros

SAFT



3.3



ESCALA  
VARIABLE

Madrid 14 FEB. 1980

J. M. GÓMEZ ABEJO Y POMBO  
P. P. Firmador J. Suarez Diaz