

38927

EX-F-II



SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	H-01
SUBCLASE	M

Nº. 370.933

P A T E N T E   D E   I N T R O D U C C I O N

por DIEZ años

cuyo privilegio se solicita para España, sus te  
rritorios y plazas de soberanía, a favor de:

ESB INCORPORATED

entidad norteamericana, domiciliada en 2 Penn  
Center Plaza, Filadelfia, Pensilvania, U.S.A.,  
relativa a:

"PERFECCIONAMIENTOS EN LAS PILAS ELECTRICAS Y  
SIMILARES"

=====

Fuente de información: Patente francesa 1508638  
de fecha 19 enero 1967.



MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere de modo general a unos perfeccionamientos en las pilas eléctricas, baterías y similares. - - - - -

- 5. Algunas aplicaciones de las pilas precisan de una tensión sensiblemente constante durante la descarga. Otras aplicaciones requieren una tensión de descarga particular. La mayor parte de las aplicaciones exigen que la pila presente una capacidad máxima a la vez que limitar simultáneamente sus dimensiones y su peso. El problema de suministrar una pila para una aplicación dada es complicado por el hecho de que, si bien ciertas materias activas de electrodos poseen buenas capacidades propias, se descargan a dos potenciales distintos o a un número mayor de potenciales.
- 10. Además, las materias que son más activas, y por lo tanto son las más ventajosas para emplear en las pilas, se descargan de un modo característico a diversos niveles de tensión, lo que impide emplearlas en la práctica. Otras materias activas que presentan buenas capacidades y tensiones de descarga sensiblemente constantes se descargan a potenciales que puede que no convengan para una aplicación particular. - - - - -
- 15.
- 20.

En consecuencia, la presente invención tiene como



objetivo proporcionar pilas que incluyan: - - - - -

Un electrodo de construcción nueva y perfeccionada, caracterizado por un aumento de capacidad por unidad de peso y de volumen; - - - - -

5. Electrodo que sirvan para utilizar una materia activa a un potencial más débil que el de una segunda materia activa; - - - - -

10. Un electrodo que permita realizar una descarga a un potencial único a partir de un óxido polivalente tal como el óxido de plata divalente, que se descarga a dos potenciales o a un número mayor de potenciales; - - - - -

Un electrodo que se componga de dos materias activas distintas y que utilice la capacidad de estas dos materias al potencial de la materia cuyo potencial es más bajo;

15. La invención tiene por objeto proporcionar una pila en forma de botón, de construcción nueva y perfeccionada. - - - - -

20. Aunque no se limite a ello, el principio de la presente invención puede ilustrarse por medio de un electrodo de óxido de plata divalente que se descarga a dos potenciales diferentes. Durante la descarga inicial de tal electrodo, el óxido de plata divalente se reduce a óxido de plata monovalente. En teoría esta reacción prosigue hasta que el óxido de plata divalente haya reaccionado en su totalidad. A continuación el óxido de plata monovalente se

25.



reduce a su vez a plata metálica. La primera reacción, durante la cual existe óxido de plata divalente, proporciona un potencial a circuito abierto, en un electrodo alcalino, de 1,8 V aproximadamente frente al cinc. La segunda reacción durante la cual existe óxido de plata monovalente, da un potencial en circuito abierto en un electrodo alcalino de 1,6 V aproximadamente frente al cinc. - - - - -

En la práctica, a consecuencia de efectos tales como la polarización y el tapado del óxido divalente por la formación de óxido monovalente, la tensión de salida cae a 0,2 V antes que una pila de óxido de plata divalente haya alcanzado la mitad de su duración en servicio útil. Un gran número de tipos de equipos electrónicos que utilizan pilas no pueden admitir una variación de tensión de esta importancia. Un electrodo de óxido de plata divalente según la presente invención proporciona sin embargo toda su capacidad al potencial del óxido monovalente, lo que asegura una tensión de salida sensiblemente constante. - -

Para obtener una descarga a un potencial más débil a partir de una materia activa según la presente invención, deben cumplirse tres condiciones. En primer lugar, el producto de descarga de la materia activa cuyo potencial es más bajo debe poder ser oxidado fácilmente en el electrolito de la pila por la materia activa cuyo potencial es más elevado. En segundo lugar, la materia activa cuyo potencial es más elevado debe estar en contacto electrónico con la materia cuyo potencial es más bajo. En tercer lugar, el

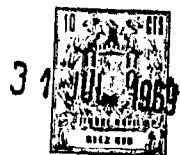
3



circuito de descarga sólo debe estar en enlace electrónico con la materia activa cuyo potencial es más bajo. - - - -

- El óxido de plata divalente y el óxido de plata monovalente constituyen ejemplos de materias activas que
- 5. responden a la primera condición indicada más arriba. El producto de descarga de la materia activa de potencial más bajo, el óxido de plata monovalente, es plata metálica. La plata metálica puede ser oxidada fácilmente por la materia activa de potencial más elevado, es decir el óxido de plata divalente en óxido de plata monovalente. La segunda y
  - 10. tercera condición se cumplen según la presente invención con la ayuda de una nueva estructura de electrodo que utiliza como materia activa principal una masa de óxido de plata divalente que lleva sobre ella, como materia activa secundaria, una capa de óxido de plata monovalente. El me-
  - 15. dio de contacto del electrodo, es decir el circuito eléctrico de descarga, sólo está en contacto con la capa de óxido de plata monovalente. - - - - -

- 20. Si bien la presente invención se ha descrito aquí para el óxido de plata divalente y para el óxido de plata monovalente, sus principios pueden aplicarse a otras materias activas de electrodos. De manera general, la presente invención permite hacer funcionar una pila a un potencial más bajo que el que normalmente es producido por la materia
- 25. activa principal. Para hacerlo, se saca corriente de la materia activa principal por medio de un circuito de corriente constituido sólo por una capa interpuesta formada de una



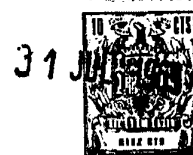
materia activa secundaria de un potencial más débil y que da un producto de descarga que puede ser oxidado fácilmente por la materia activa principal. El potencial más bajo que se obtiene del electrodo es el producido por la capa

5. interpuesta de materia activa secundaria. En otros términos, según la presente invención se mantiene un contacto electrónico durante la descarga entre la materia activa principal y el circuito de descarga, pero sólo a través de la materia activa secundaria. - - - - -

10. A título de ejemplo de la posibilidad de aplicar la presente invención a otras materias activas, se puede descargar bióxido de manganeso al potencial más débil del óxido de cobre. Asimismo se puede descargar óxido de plata divalente al potencial del óxido de cobre, así como el potencial del bióxido de plomo. El permanganato potásico puede descargarse a un potencial más débil tal como el del oxido de plata monovalente o del óxido de cobre. Estos ejemplos no representan más que algunas combinaciones de electrodos que se hacen posibles con la ayuda de la presente
15. invención. - - - - -
- 20.

Otras ventajas y características de la presente invención se pondrán de manifiesto en el curso de la descripción detallada que sigue hecha teniendo a la vista los planos anexos que dan a título explicativo, pero en modo

25. alguno limitativo, varias formas de realizaciones según la presente invención. - - - - -



En los planos: - - - - -

5. La figura 1 es una curva que presenta la característica de descarga teórica de una pila primaria plata-cinc que utiliza como materia activa del electrodo positivo el óxido de plata monovalente; en esta figura, así como en las figuras 2, 3 y 9, las abscisas representan tiempo en horas y las ordenadas tensión en voltios; - - - - -

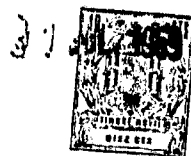
10. La figura 2 es una curva que representa la característica de descarga teórica de una pila primaria plata-cinc idéntica a la pila primaria de la figura 1 pero que utiliza como materia activa positiva un volumen igual de óxido de plata divalente; - - - - -

15. La figura 3 es una curva que representa la característica de descarga teórica de una pila primaria plata-cinc idéntica a las pilas de las figuras 1 y 2 pero que utiliza un electrodo positivo según la presente invención;

La figura 4 es una sección de una pila primaria plata-cinc que incorpora un electrodo positivo compuesto de plata según la presente invención; - - - - -

20. La figura 5 es una vista en planta según la línea 5-5 de la figura 4; - - - - -

La figura 6 es una sección de un electrodo según la presente invención, en el que la capa aislante de materia activa secundaria está formada por la reducción in situ



de la materia activa principal por el metal de la superficie interior de la cubeta del electrodo; - - - - -

La figura 7 es una sección parcial según la línea 7-7 de la figura 6 a una escala mayor; - - - - -

5. La figura 8 es otra sección parcial según la línea 7-7 de la figura 6 que representa una variante de la figura 7; y - - - - -

10. La figura 9 es una curva que representa la característica de descarga de una pila primaria plata-cinc real, según la presente invención, comparada con la característica de descarga de otra pila del mismo tipo pero que comprende un electrodo positivo constituido por un volumen igual de óxido de plata monovalente. - - - - -

15. Como se ha indicado antes, las características generales y particulares de la presente invención pueden representarse ambas en relación con un electrodo positivo de plata. La capacidad en miliamperios-hora por gramo, y el peso específico del óxido de plata monovalente y del óxido de plata divalente se dan en la siguiente Tabla:

20.

TABLA I

	mAh/g	Peso específico
Oxido de plata monovalente (Ag <sub>2</sub> O)	232	7,14
Oxido de plata divalente (AgO)	433	7,44



- Como se ve, el óxido de plata divalente presenta una capacidad que es por gramo 1,87 veces más importante que el óxido monovalente y presenta una capacidad por unidad de volumen 1,95 veces mayor que el óxido monovalente.
5. La importancia de esto resulta visible cuando se hace referencia a las figuras 1 y 2. La figura 1 representa una curva de descarga teórica de una pila primaria de plata-cinc clásica que utiliza el óxido de plata monovalente como materia activa positiva. La figura 2 representa la curva de
10. descarga teórica de un elemento semejante que emplea un volumen igual de óxido de plata divalente como materia activa positiva. Las dos características de descarga representadas representan descargas continuas a través de una carga de 300 ohms a una temperatura de 23°C. Es evidente que el elemento de la figura 2, es decir el elemento que emplea óxido
15. de plata divalente como materia activa positiva, presenta una capacidad mucho más utilizable que el elemento de la figura 1. No obstante, por más que el elemento de óxido de plata divalente presente una capacidad mucho mayor que el
20. elemento de óxido de plata monovalente, su descarga está caracterizada por escalones de tensión distintos. El primero se halla aproximadamente a 1,72 V y el otro a 1,5 V aproximadamente. Un gran número de aplicaciones de pilas, en particular en dispositivos con transistores, tales como los
25. auxiliares de audición, no pueden admitir una caída de tensión como la que presenta el elemento de la figura 2. - - -

La estructura de electrodo de la presente inven-



- ción está concebida para suministrar un medio que permita utilizar la capacidad de una materia de capacidad inherente elevada, tal como el óxido de plata divalente, al potencial de una segunda materia que presente un potencial más débil, tal como el óxido de plata monovalente. Con referencia a la figura 3, representa la curva de descarga teórica de un elemento plata-cinc idéntico a los representados en las figuras 1 y 2 excepto el hecho de que utiliza un electrodo según la presente invención. La curva de la figura 3 está trazada para condiciones de descarga idénticas a las de las figuras 1 y 2. Como se ve por esta curva, el elemento no presenta más que un único potencial de descarga que se encuentra al nivel del potencial del óxido monovalente, a la vez que emplea la capacidad del óxido de plata divalente a este potencial más débil. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Con referencia, ahora, a la figura 4, representa una sección de un elemento primario plata-cinc indicado por la referencia 1 y que incorpora un electrodo positivo según la presente invención. El elemento 1 es clásico según todos los puntos de vista, excepto la construcción del electrodo positivo. El elemento 1 comprende un receptáculo en dos partes, que comprenden una sección superior o tapa 2 que sirva para alojar el electrodo positivo. Como se ve, la copela inferior 3 presenta un saliente anular 4 que lleva un bordón 5 que se engasta hacia el interior durante el montaje para hacer estanco el elemento. La copela inferior 3 puede estar realizada en acero revestido de níquel y la
- 20.
- 25.



tapa 2 puede ser de acero revestido de estaño. La tapa 2 está aislada de la copela 3 y del bordón 5 por medio de una arandela 7 que es comprimida entre la tapa 2 y el bordón 5 durante la operación de engastado del montaje del elemento para formar una junta por compresión entre estos elementos. La arandela 7 puede ser de una materia elástica apropiada, resistente al electrolito, como por ejemplo neopreno. - - - - -

El electrodo negativo del elemento 1 está constituido por una pastilla ligeramente comprimida 8 de cinc amalgamado finamente dividido. El electrodo de cinc 8 está separado del electrodo positivo por medio de una capa 9 que absorbe el electrolito y por una barrera de membrana 10. La capa 9 que absorbe el electrolito puede ser de una substancia extremadamente absorbente, resistente al electrolito, como por ejemplo fibras de algodón trenzadas. Una materia así puede hallarse en el comercio bajo el nombre comercial de "Webril". La capa de barrera 10 puede ser de una materia semipermeable, como por ejemplo celofana, o bien puede estar constituida por un vehículo orgánico tal como polietileno o cloruro de polivinilo, en el que se dispersa de manera homogénea un polielectrolito. Una materia tal está descrita en la patente norteamericana nº 2.965.697. - - - - -

El electrodo positivo del elemento 1 está constituido, según la presente invención, por una primera pastilla 11 de óxido de plata divalente, que está rodeada por

31



sus superficies interiores y laterales por una capa de óxido de plata monovalente 12. La pastilla 11 de óxido de plata divalente constituye la materia activa principal y constituye la mayor parte de la materia activa en el electrodo que sirve para la descarga. La capa de óxido de plata monovalente 12 constituye la segunda materia activa. Como se ve en las figuras 4 y 5, la capa 12 de óxido de plata monovalente aísla la pastilla de óxido de plata divalente y la pone al abrigo de cualquier contacto electrónico con la copela inferior 3 que constituye el borne positivo del elemento y el contacto del electrodo. - - - - -

Este electrodo puede estar formado según un cierto número de modos. Por ejemplo la pastilla 11 puede formarse aglomerando primero polvo de óxido de plata divalente finamente dividido en una matriz apropiada. A continuación esta pastilla puede centrarse en una matriz de pastilla mayor y puede comprimirse alrededor de ella polvo de óxido de plata monovalente finamente dividido para formar la pastilla compuesta del tipo representado en las figuras 4 y 5. Igualmente es posible formar el electrodo aglomerando una cantidad apropiada de polvo de óxido de plata divalente y reduciendo a continuación químicamente su superficie en óxido monovalente. Además, si se desea, la capa superficial de la pastilla de óxido de plata divalente puede reducirse a plata metálica y esta capa puede ser luego oxidada de nuevo en óxido monovalente. Igualmente se puede utilizar una reducción electroquímica para reducir la capa de



superficie de la pastilla, de óxido de plata divalente en óxido de plata monovalente. Conviene hacer notar que cuanto más delgada es la capa de óxido de plata monovalente, más importante es la cantidad de óxido divalente incorporada al electrodo, lo que aumenta su capacidad. No obstante, en ningún caso debe existir discontinuidad entre la capa óxido monovalente que podría formar un contacto electrónico directo entre la masa de óxido divalente y el circuito de descarga. Una discontinuidad tal haría descargar el electrodo de una manera clásica con las dos etapas de tensión.--

Con referencia a la figura 6, representa otro modo de realización del electrodo de la presente invención en que la capa de óxido de plata monovalente se forma in situ por una reacción química entre la pastilla de óxido divalente y un revestimiento metálico de la copela del electrodo. En particular, la superficie interior de la copela 3 está revestida de una capa 13 de un metal que será oxidado por el óxido de plata divalente. Como se ve en la figura 7, esta reacción deja una capa de óxido 14 del metal y una capa de óxido de plata monovalente 15 entre la pastilla 11 de óxido divalente y el revestimiento metálico 13 de la copela 3. La superficie interior de la copela 3 es revestida antes del montaje del elemento. Cuando la pastilla 11 de óxido divalente se coloca en la copela 3 oxida la superficie de la capa de revestimiento 13 para formar sobre ella una película 14 del óxido de este metal y, simultáneamente, una capa 15 de óxido de plata monovalente se reduce sobre



la superficie contigua 11 de óxido divalente. Cuando está terminada esta reacción, la capa 15 de óxido de plata monovalente aísla por completo la pastilla 11 de óxido divalente de todo contacto electrónico con la capa de óxido metálico 14, y por consiguiente de todo contacto con la copela 3. La presencia del electrolito que es absorbido a través de toda la pastilla 11 facilita la reacción. Con ayuda de este procedimiento, es posible obtener la capa de óxido monovalente más delgada posible y en consecuencia incorporar al elemento la cantidad más importante posible de óxido de plata divalente. Se ha encontrado que diversos metales convienen para formar un revestimiento sobre la superficie interior de la copela 3 y producir la capa de óxido de plata monovalente aislante. Estos metales comprenden el cinc, el cobre, el níquel y la plata. - - - - -

El empleo del cinc para la capa 13 que forma el revestimiento presenta un cierto número de ventajas en un elemento plata-cinc. Lo que es, no obstante, más importante es que la capa de óxido de cinc se forma fácilmente en presencia de un electrolito alcalino y presenta una resistencia eléctrica extremadamente débil entre la copela 3 y la pastilla 11. - - - - -

Cuando se usa níquel para la capa 13 de revestimiento, su superficie es oxidada por el óxido de plata divalente para formar una capa de óxido de níquel que es transformada por el electrolito en hidróxido de níquel. El

31 JUL



- revestimiento de níquel y la capa de hidróxido de níquel son ambos buenos conductores. Sin embargo, la reacción entre el óxido de plata divalente y el níquel es lenta y necesita un envejecimiento del elemento antes de cualquier descarga para permitir que la capa de óxido de plata monovalente se forme y aisle por completo la pastilla de óxido de plata divalente. Desde este punto de vista, un período de dos semanas a temperatura ambiente se ha mostrado satisfactorio para formar la capa de óxido de plata monovalente aislante. La reacción entre el níquel y el óxido de plata divalente es acelerada por el calor y la duración de envejecimiento de la célula puede reducirse con temperaturas de envejecimiento más elevadas. No obstante hay que prestar atención a no exponer los elementos a temperaturas que produzcan la reducción del óxido de plata divalente del elemento en óxido de plata monovalente. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Igualmente puede emplearse la plata para formar la capa 13 del revestimiento, a condición de que el espesor de la capa se regule cuidadosamente. Con referencia nuevamente a la figura 7, la reacción entre una capa 13 de un revestimiento de plata, y la pastilla 11 de óxido de plata divalente, produce una capa de óxido de plata monovalente 14 sobre la capa del revestimiento de plata 13 y una capa 15 de óxido de plata monovalente en la superficie de la pastilla 11 de óxido de plata divalente. La capa 15 de óxido de plata monovalente, debido a su permeabilidad a un
- 20.
- 25.



- electrolito, constituye una capa de débil resistencia. La capa 14 de óxido de plata monovalente, sin embargo, por haber sido producida por la oxidación de una superficie metálica, carece de permeabilidad iónica y en consecuencia forma una capa de resistencia elevada. A menos que se limite el espesor de la capa 14 de óxido de plata monovalente, la impedancia interna del elemento se eleva hasta un punto en que las posibilidades de utilización del elemento se hacen muy limitadas. A título de ilustración se ha encontrado que
5. elementos que normalmente presentarían impedancias internas de 5 ohms, presentaban impedancias internas próximas a 300 ohms a causa del aumento de la capa 14 de óxido monovalente.
- 10.

- Se puede mantener a un valor débil la resistencia de la capa 14 de óxido monovalente impidiéndole que se desarrolle y adquiera un espesor importante. Para obtener este resultado, la capa de revestimiento de plata no debe sobrepasar en espesor el de un pequeño número de capas moleculares y ha de presentar una naturaleza tal que se consuma casi por completo por la reacción de oxidación que produce una capa 14 de óxido monovalente de un espesor limitado. Cuando el espesor de la capa del revestimiento es limitado de manera apropiada, la capa 14 de óxido de plata monovalente presenta la débil resistencia necesaria para las aplicaciones prácticas del elemento. Esto se representa esquemáticamente en la figura 8, en que la capa 13 del revestimiento es completamente oxidada para formar la capa 14 de óxido de plata monovalente y desaparece. La capa 15 de óxi-
- 15.
- 20.
- 25.



do de plata monovalente, que se encuentra sobre la pastilla de óxido de plata divalente, se produce como anteriormente. - - - - -

- Para fabricar electrodos del tipo en que la capa de óxido de plata monovalente aislante se produce por una reacción in situ entre una capa de revestimiento 13 y la pastilla 11 de óxido de plata divalente, hay que prestar atención a que el óxido de plata divalente no se perfora ni rompa de otro modo la capa de revestimiento de metal, estableciendo contacto directo con la copela 3. Ello es particularmente cierto en el caso de la plata, en que el espesor de la capa de revestimiento ha de ser extremadamente delgado. Como se ha indicado antes, si se establece un contacto electrónico directo con el óxido de plata divalente, se obtiene una descarga clásica con dos etapas de tensión en vez de la descarga al potencial del óxido monovalente que caracteriza la presente invención. - - - - -
- 5.
  - 10.
  - 15.

- Las curvas de la figura 9 indican el aumento de capacidad que puede obtenerse realmente de un elemento según la presente invención. En esta figura, la curva A es la curva de descarga de un elemento clásico plata-cinc, y la curva B es la curva de descarga para un elemento que incorpora un electrodo positivo según la presente invención. La construcción del elemento que se ha empleado en estos dos elementos era la representada en la figura 4. Los electrodos negativos de los dos elementos estaban constituidos
- 20.
  - 25.



- por cinc metálico de calidad pila, ligeramente comprimido, amalgamado con 14% de mercurio. Los elementos se han hecho estancos con arandelas de caucho de neopreno. En ambos elementos la separación entre los electrodos estaba constituida por una capa de "Webril" absorbente y por una capa de membrana de un espesor de 75 micras realizada según las enseñanzas de la patente norteamericana nº 2.965.697 antes citada. La capa que absorbía el electrolito estaba saturada de un electrolito elaborado disolviendo 100 g de hidróxido potásico y 16 g de óxido de cinc en 100 cm<sup>3</sup> de agua. - - -
- 5.
- 10.

- El electrodo positivo del elemento A comprendía 1,73 g de óxido de plata monovalente de calidad pila que se encuentra en el comercio comprimido en una pastilla de un espesor de 2,5 mm y de 12,3 mm de diámetro. El electrodo positivo del elemento B, es decir el elemento según la presente invención, comprendía una pastilla central que contenía 1,2 g de óxido de plata divalente con un espesor de 2,2 mm y un diámetro de 9,8 mm. Esta pastilla central estaba rodeada de 0,6 g de óxido de plata monovalente que estaba comprimido para formar una pastilla compuesta de un espesor de 2,5 mm y un diámetro de 12,3 mm. La mezcla de óxido de plata divalente a partir del cual se comprimó la pastilla central comprendía 96% de óxido de plata divalente de débil contenido de gas, preparado especialmente, y 4 g de bióxido de plomo al que se había agregado 3,5 cm<sup>3</sup> del electrolito descrito anteriormente por 100 g de mezcla en seco. - - - -
- 15.
- 20.
- 25.

Ambos elementos presentaron una tensión en circui-



to abierto comprendida entre 1,58 y 1,59 V y cada uno de ellos presentaba una impedancia inferior a 6 ohms. Las curvas 9 se refieren a una descarga continua de los elementos a través de una resistencia de 300 ohms a una temperatura de 23°C. Como se ve según estas curvas, el elemento B, es decir el elemento según la presente invención, presenta una capacidad útil que es aproximadamente superior en un 30% a la de un elemento de dimensiones idénticas del tipo de óxido de plata monovalente clásico. Igualmente importante es el hecho de que este aumento de capacidad se ha obtenido sin las dos etapas habituales de tensión de descarga que suelen ir asociadas al óxido de plata divalente. - - -

Se han construido electrodos según la presente invención empleando materiales de electrodo distintos de los óxidos de plata divalente y monovalente. Por ejemplo, se descargó óxido de plata divalente a un potencial de 0,9 V frente a cinc, a través de una carga de 300 ohms a una temperatura de 23°C, utilizando óxido cúprico como segunda materia de electrodo. El electrodo compuesto con óxido cúprico se construyó comprimiendo mecánicamente óxido cúprico finamente dividido alrededor de una pastilla de óxido de plata divalente. Otro electrodo óxido cúprico-óxido de plata divalente fue construido de modo semejante al del electrodo representado en la figura 6. En este electrodo la superficie interior de la copela inferior de la pila se revistió con cobre que luego fue oxidado por la pastilla de óxido de plata divalente y transformado en óxido cúprico



en presencia del electrolito formado por hidróxido de potasio. - - - - -

Se dispone de otras combinaciones de electrodos.

Por ejemplo se puede descargar el potencial del óxido cúprico

- 5. bióxido de manganeso cuyo potencial en un electrolito alcalino frente al cinc es de 1,5 V. Dicho electrodo bióxido de manganeso-óxido cúprico se construyó y descargó según la presente invención aglomerando primero una pequeña pastilla de bióxido de manganeso y luego comprimiendo alrededor de
- 10. dicha pastilla una capa exterior de óxido cúprico finamente dividido. El electrodo se descargó frente a un electrodo de cinc, a través de una carga de 300 ohms a una temperatura de 23°C a 0,9 V. - - - - -

Algunos ejemplos de combinaciones de electrodos

- 15. que pueden construirse según la presente invención, así como sus tensiones en circuito abierto en un electrolito alcalino se enumeran en la siguiente Tabla:

TABLA II

Materia activa principal		Materia activa secundaria	
Materia	Tensión frente a cinc (en circuito abierto)	Materia	Tensión frente a cinc (en circuito abierto)
MnO <sub>2</sub>	1,5	CuO	1,1
AgO	1,8	Ag <sub>2</sub> O	1,6
AgO	1,8	CuO	1,1
KMnO <sub>4</sub>	1,8	Ag <sub>2</sub> O	1,6
KMnO <sub>4</sub>	1,8	CuO	1,1
AgO	1,8	PbO <sub>2</sub>	1,5



En cada caso la materia activa principal debe ser capaz de oxidar el producto de descarga de la materia activa secundaria. Si las materias elegidas responden a esta exigencia, y si la materia activa principal está en contacto electrónico con la materia activa secundaria mientras el circuito de descarga no está conectado electrónicamente más que con la materia activa secundaria, como se ha descrito, el electrodo no se descarga más que al potencial más bajo de la materia activa secundaria. - - - - -

- 5. Según cuanto precede, puede verse que con ayuda de la estructura de electrodo especial descrita, se ha realizado un electrodo que permite obtener un solo potencial de descarga de una materia activa de electrodo tal como óxido de plata divalente, que se descarga a dos potenciales.
- 10. Además es posible utilizar la capacidad de una materia activa de electrodo al potencial más bajo de una segunda materia activa. Igualmente es importante que el procedimiento y la estructura de electrodo de la presente invención proporcionan un medio que permite regular en ciertos límites los potenciales de descarga de materias activas. No sólo esto da una cierta flexibilidad en la concepción de una pila, sino que en numerosos casos se obtiene así un medio que permite obtener elementos de mayor capacidad que los de que se disponía hasta ahora. Cuando se examina la presente invención, hay que notar igualmente que aunque se haya empleado como electrodo de referencia electrodos de cinc, y como electrodo negativo elementos particulares descritos, ello no ha sido hecho más que a título de ilustración y no



de limitación. Todo electrodo según la presente invención puede utilizarse en los elementos en que el electrodo de la polaridad opuesta es de cualquier tipo clásico. - - - -

5. Ni que decir tiene que la presente invención no ha sido descrita en lo anterior más que a título explicativo, pero en modo alguno limitativo, y que se podrá aportar a ella todas las variantes que entren en su ámbito. -

#### N O T A

10. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

#### R E I V I N D I C A C I O N E S

15. 1.- Perfeccionamientos en las pilas eléctricas y similares, y más particularmente en las pilas que tienen un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito, caracterizados porque la pila comprende un electrodo positivo que tiene una materia activa principal, una materia activa secundaria y unos medios de contacto eléctrico, estando dispuestas dichas dos materias activas de tal manera que dicha materia activa secundaria esté interpuesta  
20. entre dicha materia activa principal y dichos medios de contacto eléctrico a la manera de una capa continua en contacto físico y eléctrico con dicha materia activa principal aislando físicamente dicha materia activa principal de dichos medios de contacto, teniendo dicha materia activa  
25. secundaria un potencial inferior que dicha materia activa



principal y un producto de descarga que en presencia del electrolito reacciona con dicha materia activa principal para formar una materia activa secundaria, teniendo lugar dicha reacción con un régimen superior que la reacción entre la materia activa principal y el electrodo negativo, siendo dicho electrodo suficientemente poroso para permitir que haya electrolito presente en el punto de dicha reacción entre dicha materia activa principal y el producto de descarga de dichas materias activas secundarias, teniendo dicha pila una tensión de salida por toda la descarga caracterizada por la tensión de dicha materia activa secundaria. - - - - -

2.- Perfeccionamientos en las pilas eléctricas y similares, y más particularmente en las pilas que tienen un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito, caracterizados porque la pila comprende un electrodo positivo que tiene una materia activa principal, una materia activa secundaria y unos medios de contacto eléctrico, estando dispuestas dichas dos materias activas de tal manera que dicha materia activa secundaria esté interpuesta entre dicha materia activa principal y dichos medios de contacto eléctrico a la manera de una capa continúa en contacto físico y eléctrico con dicha materia activa principal aislando físicamente dicha materia activa principal de dichos medios de contacto, teniendo dicha materia activa secundaria un potencial inferior que dicha materia activa principal y un producto de descarga que en presencia del



electrolito es oxidado por dicha materia activa principal para formar una materia activa secundaria junto a la inter-  
 cara con dicha materia activa principal, teniendo lugar di-  
 cha reacción de oxidación con un régimen superior que la  
 5. reacción entre la materia activa principal y el electrodo  
 negativo, siendo dicho electrodo suficientemente poroso pa-  
 ra permitir que haya electrolito presente en el punto de di-  
 cha reacción entre dicha materia activa principal y el pro-  
 ducto de descarga de dicha materia activa secundaria, te-  
 10. niendo dicha pila una tensión de salida por toda la descar-  
 ga de dichas dos materias activas característica del par  
 formado por dicha materia activa secundaria y dicho elec-  
 trodo negativo. - - - - -

3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2,  
 15. caracterizados porque dicha materia activa principal es óxi-  
 do de plata divalente y dicha materia activa secundaria se  
 elige del grupo compuesto por óxido de plata monovalente y  
 óxido cúprico. - - - - -

4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2,  
 20. caracterizados porque dicha materia activa principal es  
 dióxido de manganeso y dicha materia activa secundaria es  
 óxido cúprico. - - - - -

5.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2,  
 25. caracterizados porque dicha materia activa principal es per-  
 manganato potásico y dicha materia activa secundaria es un  
 óxido elegido del grupo compuesto por óxido cúprico y óxido



de plata monovalente. - - - - -

- 6.- Perfeccionamientos en las pilas eléctricas y similares, y más particularmente en las pilas que tienen un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito, caracterizados porque la pila comprende un electrodo positivo alojado en una copela de cátodo cuya materia activa principal está constituida por óxido de plata divalente y cuya materia activa restante está constituida por una capa continua de óxido de plata monovalente en contacto físico y eléctrico con dicho óxido de plata divalente, aislando físicamente dicha capa de óxido de plata monovalente a dicho óxido de plata divalente del contacto con dicha copela de cátodo, estando dispuesta dicha capa de óxido de plata monovalente contra la superficie interior de dicha copela de cátodo, la cual superficie interior es humedecida por dicho electrolito y está constituida por un metal capaz de ser oxidado por dicho óxido de plata divalente en presencia de dicho electrolito, estando caracterizada dicha pila durante toda la descarga por un potencial característico del óxido de plata monovalente. - - - - -
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

- 7.- Perfeccionamientos según la reivindicación 6, caracterizados porque dicha capa de óxido de plata monovalente se forma sobre dicho óxido de plata divalente como resultado de que dicho óxido de plata divalente se dispone contra la superficie interior de una copela de cátodo, la cual superficie interior está compuesta por una capa de plata que tiene un espesor tal que es suficientemente oxi-
- 25.



dada por dicho óxido de plata divalente para producir una capa contínua, de baja resistencia, de óxido de plata monovalente. - - - - -

5. 8.- Perfeccionamientos según la reivindicación 6, caracterizados porque dicha capa de óxido de plata monovalente se forma sobre dicho óxido de plata divalente como resultado de que dicho óxido de plata divalente se dispone contra la superficie interior de una copela de cátodo, la cual superficie interior está constituida por una capa de un metal elegido del grupo compuesto por cinc y cobre. - -

10. 9.- Perfeccionamientos en las pilas eléctricas y similares, y más particularmente en las pilas de plata-cinc que tienen un solo potencial de descarga a la tensión característica del par óxido de plata monovalente-cinc, caracterizados porque la pila comprende, en combinación, un electrolito alcalino, un electrodo negativo de cinc amalgamado y un electrodo positivo, cuya mayor parte de la materia activa está constituida por una masa de óxido de plata divalente alojada en una copela metálica resistente al electrolito y hallándose una capa contínua de óxido de plata monovalente en contacto físico y eléctrico con dicha masa de óxido de plata divalente y aislando dicho óxido de plata monovalente de dicha copela metálica, por lo que cuando tiene lugar la descarga del óxido de plata monovalente a plata se reoxida a óxido de plata monovalente por la reducción del óxido de plata divalente para el desarrollo durante toda la descarga de la pila del potencial de óxido de plata



monovalente-cinc, siendo dicho electrodo positivo lo suficientemente poroso para permitir que haya electrolito presente en el punto de dicha reacción de oxidación y reducción, estando caracterizada además dicha pila por una capacidad substancialmente superior a la que se proporcionaría por substitución de dicho óxido de plata divalente por un volumen igual de óxido de plata monovalente. - - - - -

5.

10.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LAS PILAS ELECTRICAS Y SIMILARES". - - - - -

10. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintisiete hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de dos láminas de dibujos que la ilustran.

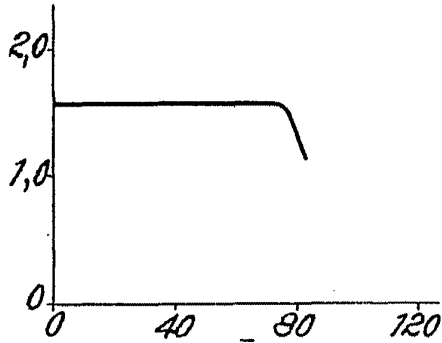
BARCELONA, 31 JUL. 1969

P. A. M. CURELL SURTEL

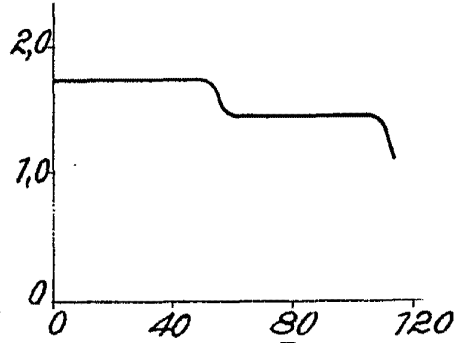
370933



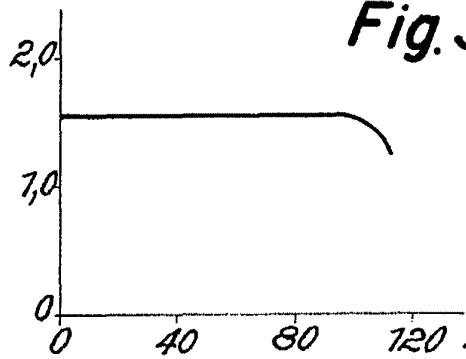
**Fig. 1**



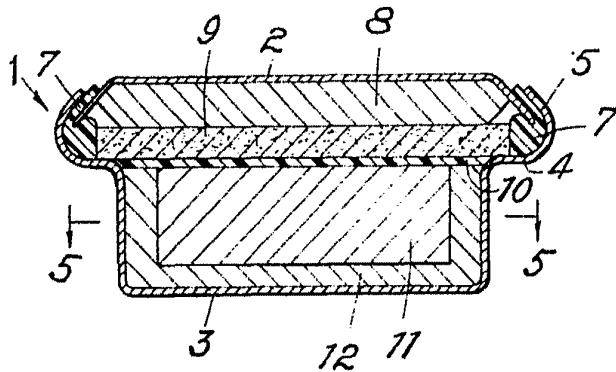
**Fig. 2**



**Fig. 3**



**Fig. 4**



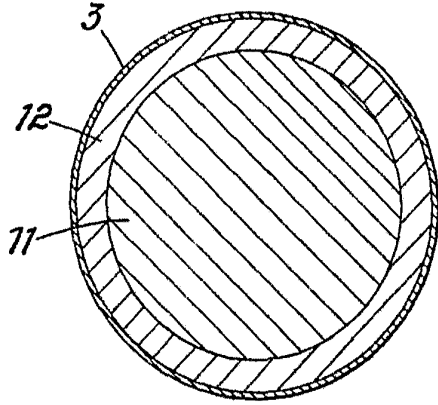
BARCELONA, 31 JUL. 1969

P. A. M. CURELL SUÑOL

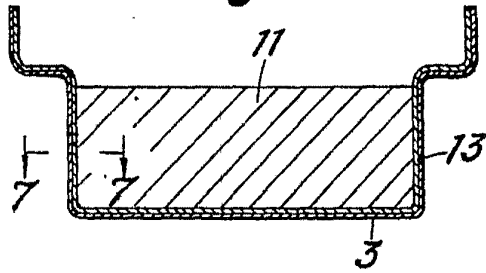
370933



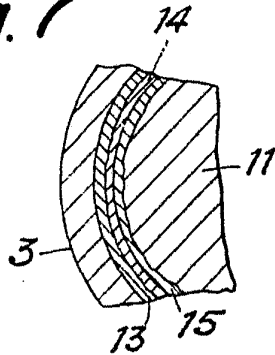
**Fig. 5**



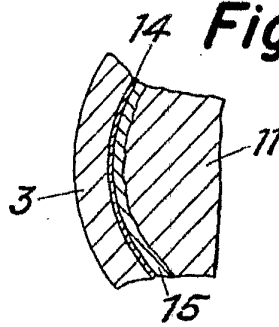
**Fig. 6**



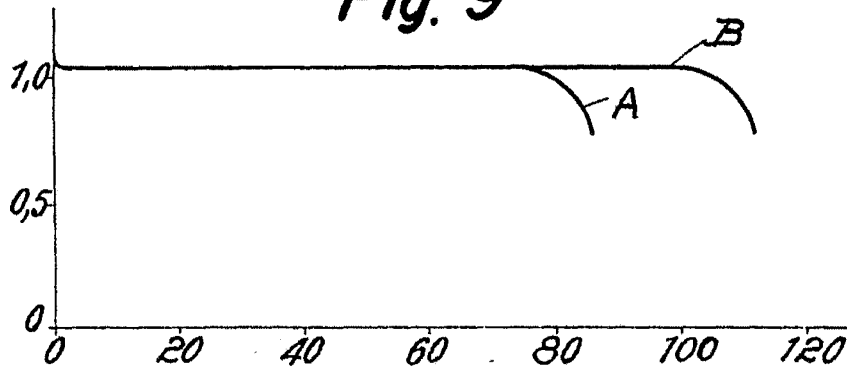
**Fig. 7**



**Fig. 8**



**Fig. 9**



BARCELONA, 31 JUL. 1959

P. A. M. CURELL SUÑOL