

CONCEDIDA
16 SEPT. 1976,
nº 429.503

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

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

ESB INCORPORATED

entidad norteamericana, domiciliada en 5
Penn Center Plaza, Filadelfia, Pensilva-
nia, U.S.A., relativa a:

"PERFECCIONAMIENTOS EN LAS PILAS ALCALI-
NAS Y SIMILARES"

Inventor: Stuart M. Davis

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº
384.752 de fecha 1 Agosto 1973.

Int. Cl.²: H01M

MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5. En la industria de la energía "envasada" se da cada vez más importancia al desarrollo de pilas eléctricas, baterías y similares de pequeño volumen y gran capacidad. Sigue a continuación una comparación de algunos materiales activos positivos normalmente utilizados en las pilas comercialmente disponibles: - - - - -

Material activo	FEM contra Zn en electrolito alcalino	Capacidad	
		mA-h/g	A-h/cc
HgO	1,35V	248	2,76
Ag ₂ O	1,60V	232	1,67
AgO	1,82V	432	3,22

10. Las comparaciones anteriores indican claramente que el óxido de plata bivalente (AgO) tiene la mayor capacidad por gramo o centímetro cúbico y también la FEM más alta. Con el avance de la tecnología de los semiconductores y el uso creciente de los semiconductores en los dispositivos electrónicos existe mayor necesidad que nunca de fuentes de energía "envasada"

15. de alta capacidad y pequeño volumen y que tengan altas tensiones. - - - - -

- Como lo ilustra la tabla anterior, el óxido de plata bivalente es un excelente material activo positivo de alta capacidad que tiene una FEM relativamente alta pero, desgraciadamente, su uso se halla limitado en cuanto a material activo para baterías o pilas debido a su falta de estabilidad cuando está en contacto con disoluciones alcalinas acuosas. Es bien conocido que el óxido de plata bivalente desprende oxígeno cuando está en contacto con disoluciones alcalinas acuosas como se representa por medio de la siguiente reacción: $2AgO \rightarrow Ag_2O + \frac{1}{2}O_2$. Como resultado de esta inestabilidad, las pilas alcalinas que emplean un material positivo de óxido de plata bivalente sufren de pérdida de capacidad cuando se activan debido a la conversión del óxido de plata bivalente en óxido de plata monovalente. Además, el desprendimiento de gases del óxido de plata bivalente impide su uso en pilas y baterías herméticas debido al peligro de presurización y posible estallido de la pila hermética. La formación de burbujas de gas dentro de la pila hermética aumenta también la impedancia de la pila. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
20. Muchos entendidos en la técnica de las baterías y pilas han estudiado las propiedades del material activo de óxido de plata bivalente y existen dos artículos publicados que se refieren a aditivos para óxido de plata y que son particularmente pertinentes en el caso de esta invención. El artículo "Fenómenos en los electrodos de un sistema de plata-
-óxido de plata en baterías o pilas alcalinas" de Shiro Yoshizawa y Zenichiro Takehara, publicado en el Journal of the Electrochemical Society of Japan, Volumen 31, Número 3,
- 25.

- páginas 91-104 (1963) señala el efecto de varios aditivos metálicos sobre la oxidación de los electrodos de plata. Entre los aditivos estudiados por los japoneses se hallaba el oro del que se indicaba que aumentaba la velocidad de formación de óxido de plata bivalente durante la formación electroquímica de electrodos de plata, es decir la oxidación de plata. Otro artículo titulado "La resistividad eléctrica del óxido de plata" de Aladar Tvarusko publicado en el Journal of the Electrochemical Society, Volumen 115, Número 11, páginas 1105-1110 (Noviembre 1968) se refería a varios aditivos metálicos y a su efecto sobre la resistividad eléctrica del óxido de plata bivalente. El artículo indica que el mercurio disminuye la resistividad eléctrica del óxido de plata. - - -
- 5.
- 10.

- La literatura de patentes contiene también publicaciones que revelan aditivos para baterías o pilas alcalinas que emplean electrodos positivos de plata. La patente norteamericana n° 3.617.384, concedida a Kamai et al el 2 Noviembre 1971 revela una pila alcalina secundaria de zinc en la cual pueden añadirse, al ánodo de zinc, plata, aleaciones de la misma, óxidos e hidróxidos. La patente norteamericana n° 3.650.832, concedida a Aladar Tvarusko el 21 Marzo 1972, revela aditivos para óxido de plata bivalente elegidos de entre el mercurio, el selenio, el telurio y las combinaciones del mercurio con estaño o plomo. La solicitud de patente japonesa n° 48-1929, que fue abierta a inspección pública el 22 Enero 1973, revela la adición de hidróxido de oro al electrolito de una pila alcalina de óxido de plata. - - - - -
- 15.
- 20.
- 25.

RESUMEN DE LA INVENCION

Es el objetivo general de esta invención proporcionar una batería o pila alcalina mejorada que emplee material activo positivo de óxido de plata bivalente (AgO) y que contenga un aditivo de oro iónico ya sea en el electrolito alcalino del lado positivo del separador o barrera de la batería o en el material activo positivo. El aditivo puede estar compuesto esencialmente por iones de oro e iones de mercurio que son particularmente eficaces como estabilizantes del material activo de óxido de plata cuando se utilizan en combinación. Se prefiere que el material activo de óxido de plata bivalente comprenda por lo menos 50% en peso de óxido de plata bivalente de modo que mejore la conductividad eléctrica del material activo y proporcione un material activo para baterías o pilas que tenga una mayor capacidad. Otros objetivos y ventajas de esta invención pueden determinarse a partir de la descripción que sigue. - - - - -

Se ha descubierto que un aditivo de oro iónico incorporado en el electrolito alcalino en el lado positivo del separador de la batería o pila o en el material activo de óxido de plata bivalente mejora substancialmente la estabilidad del material activo de óxido de plata bivalente en un electrolito alcalino acuoso sin afectar adversamente las reacciones electroquímicas durante la descarga de la batería o pila. En general se prefiere incorporar el aditivo de oro en cantidades que oscilan entre unos 0,1 y unos 10% en peso de la plata presente en el material activo de óxido de plata bivalente.

te. Además, el aditivo puede comprender una combinación de iones de oro y de iones de mercurio, siendo oro la cantidad principal (en peso) del aditivo. El aditivo de oro puede mezclarse físicamente con el material activo de óxido de plata bivalente aunque en general se prefiere incorporar un compuesto soluble de oro en el electrolito alcalino utilizado para prehumedecer el material activo de óxido de plata bivalente. - - - - -

DESCRIPCION DETALLADA

10. Se ha descubierto que las pilas alcalinas que emplean material activo positivo de óxido de plata bivalente y un aditivo de oro iónico en el electrolito alcalino sólo en el lado positivo del separador o barrera de la batería o pila tienen un comportamiento superior por lo que se refiere a menor impedancia, mayor amperaje instantáneo y mayor capacidad total, que las pilas idénticas sin tal aditivo en el electrolito alcalino. Se ha hallado que las combinaciones de aditivos de oro y mercurio pueden ser particularmente útiles para mejorar la estabilidad del material activo de óxido de plata bivalente en electrolito alcalino acuoso. - - - - -

25. El aditivo de oro puede incorporarse ya sea en el material activo positivo de óxido de plata bivalente o en el electrolito alcalino. Si se desea, el aditivo puede incorporarse tanto en el material activo positivo como en el electrolito alcalino. El aditivo de oro puede incorporarse en la batería o pila disolviéndolo en el electrolito alcalino o pue

de incorporarse a la manera de un sólido en el material activo positivo que se disolverá en el electrolito alcalino in situ. En general se prefiere incorporar el oro y el mercurio, si es que este último se utiliza, en forma de óxido, pero pueden emplearse compuestos de oro y de mercurio distintos de los óxidos siempre que los compuestos sean solubles en el electrolito alcalino y el anión no afecte adversamente la reacción electroquímica durante la descarga de la batería o pila. - - - - -

5.

10.

Se ha hallado que se requieren procesos especiales para preparar el aditivo de oro eficaz para suprimir el desprendimiento de gases del óxido de plata bivalente en el electrolito alcalino. Los electrolitos que contienen óxido de oro (Au_2O_3) requieren un envejecido por ebullición prolongada o con un tiempo muy largo a temperatura ambiente cuando se preparan primero, a fin de proporcionar la mayor estabilidad del material activo de óxido de plata bivalente. Si el electrolito no se hierve o no se envejece durante un período substancial de tiempo, la adición del óxido de oro al electrolito alcalino puede incluso acelerar, en vez de suprimir lo, el desprendimiento de gases del material activo de óxido de plata bivalente del electrolito. - - - - -

15.

20.

25.

Se ha descubierto también que el aditivo de oro afecta adversamente al electrodo negativo de zinc. Debido a este efecto adverso sobre electrodo de zinc, cuando el aditivo de oro se incorpora en el electrolito, el electrolito que contiene el oro debe añadirse sólo al material activo positi-

vo de óxido de plata bivalente y debería utilizarse un material separador semipermeable que impidiera la migración de los iones oro para separar el material activo positivo del electrodo negativo de zinc. - - - - -

5. Dado que un objetivo de esta invención es proporcionar un material activo de óxido de plata bivalente que tenga una mejor capacidad y una mejor conductividad eléctrica, es importante que el material activo contenga por lo menos 50% en peso de óxido de plata bivalente (Ag_2O) siendo el resto del material activo óxido de plata monovalente (Ag_2O) y plata metálica. El óxido de plata monovalente tiene una resistencia eléctrica relativamente alta y, por ello, es importante mantener el contenido de óxido de plata monovalente a un mínimo. Además, el óxido de plata monovalente tiene una capacidad mucho menor por peso unitario que el óxido de plata bivalente y, por ello, se prefiere el óxido de plata bivalente. Se prefiere particularmente que por lo menos un 90% del material activo positivo sea óxido de plata bivalente. -
- 10.
- 15.

- A fin de proporcionar una célula o pila alcalina mejorada que emplee material activo positivo de óxido de plata bivalente según esta invención, se prefiere que el aditivo de oro se incorpore en la batería o pila en cantidades que oscilen entre unos 0,1 y unos 10% en peso de la plata presente en el material activo positivo. Si se añaden tanto oro como mercurio, la cantidad total de oro y de mercurio debe estar preferentemente dentro de esta gama de unos 0,1 a unos 10% y se prefiere en general que el oro constituya por lo menos
- 20.
- 25.

50% en peso de los aditivos combinados. Aunque el aditivo es en general eficaz cuando se halla presente en estas cantidades, puede afectar adversamente la descarga de la batería o pila cuando está presente en cantidades mayores y, cuando se incorpora en el material activo positivo, la mayor cantidad del aditivo disminuye la cantidad del material activo positivo. - - - - -

Los siguientes ejemplos ilustran la mejor estabilidad del material activo positivo de óxido de plata bivalente en electrolito alcalino acuoso, - - - - -

EJEMPLO I

Un electrolito alcalino que contiene los aditivos de dos componentes según esta invención se preparó por ebullición de 0,2 gramos de sesquióxido de oro (Au_2O_3) en un matraz de vidrio que contenía 100 ml de disolución de hidróxido potásico al 45% en peso durante exactamente quince minutos. Entonces se añadieron 0,05 gramos de óxido de mercurio (HgO) a la disolución que contenía el óxido de oro y que se había hervido previamente, y la disolución que contenía los óxidos de oro y de mercurio se volvió a hervir durante diez minutos. Entonces la disolución alcalina se enfrió y el volumen se ajustó con agua destilada para compensar el agua evaporada. - - -

Se introdujeron porciones de 0,5 gramos de material activo de óxido de plata bivalente (AgO) que contenía 96,1% en peso de óxido de plata bivalente en varias muestras del

electrolito y se determinó el régimen de desprendimiento de gases del material activo de óxido de plata bivalente durante un período de 24 horas. Se obtuvieron los siguientes resultados de ensayo: - - - - -

<u>Electrolito</u>	<u>Régimen de desprendimiento de gases (ml/g/AgO/día)</u>
1. 45% KOH	0,316
2. 45% KOH saturado con HgO	0,212
3. 45% KOH saturado con HgO + 2 mg/ml Au ₂ O ₃	0,011
4. 45% KOH + 2 mg/ml Au ₂ O ₃	0,027

5. Estos resultados demuestran claramente la mejora de la estabilidad del material activo de óxido de plata bivalente en electrolito alcalino proporcionada por el aditivo de oro. Se observará que la combinación de los aditivos de oro y mercurio era mejor que cualquiera de los aditivos de oro o mercurio utilizados solos y que con el electrolito N° 3 se eliminó prácticamente el desprendimiento de gases. - - - - -
- 10.

EJEMPLO II

15. Se colocaron grageas, preparadas a partir de 0,25 g de material activo de óxido de plata bivalente (AgO) que contenía 95,7% en peso de AgO, en una disolución acuosa de electrolito de hidróxido potásico al 45% en peso, saturada con óxido mercuríco (HgO). Se colocó una gragea en un electrolito que contenía 2 miligramos por mililitro de óxido de oro (Au₂O₃)

- y la otra gragea se colocó en un electrolito sin el aditivo de oro. La gragea de AgO del electrolito sin oro tuvo un régimen de desprendimiento de gases de 0,070 mililitros de gas por gramo de AgO y por día, mientras que la gragea del electrolito que contenía oro tuvo un régimen de desprendimiento de gases de solamente 0,03 ml/g AgO/día. - - - - -
- 5.

EJEMPLO III

- Se construyeron pilas botón de óxido de plata bivalente/zinc y se ensayaron por lo que se refiere a la impedancia y al amperaje instantáneo o punta después del almacenaje a 113°F (aprox., 45°C). Las pilas se prepararon a partir de los siguientes componentes: - - - - -
- 10.

Anodo de zinc: 0,20 - 0,21 g de zinc granulado amalgamado al 14%.

15. Cátodo de óxido de plata: AgO que contenía 1% en peso de politetrafluoretileno (Teflon).

20. Electrolito del cátodo: Los cátodos de algunas pilas se prehumedecieron con 2,8 ml/100 g de sólidos de una disolución acuosa de KOH al 45% en peso saturada con HgO. En algunas pilas, este electrolito contenía 6 mg de Au₂O₃ por ml de disolución.

25. Gragea de los cátodos: Una mezcla de 0,472 - 0,482 g de AgO + Teflon se comprimó a 3.000 libras (aprox., 1350 kg) en una matriz que tenía un diámetro de 0,410 pulgadas (aprox., 10,5 mm).

30. Separador: La capa absorbente era un material celulósico (Webril 40 2401) tratado con un agente humectante (Triton X-100). La capa de barrera era un ácido polimetacrílico reticulado al 95% que tenía un diámetro de 0,420 pulgadas (aprox., 10,7 mm).

Electrolito: 0,145 - 0,155 g de disolución acuosa de KOH al 45% en peso y que contenía 7% en peso de ZnO.

5. La impedancia de las pilas se midió utilizando una fuente de corriente continua de 1,000 ciclos, calibrada, y un voltímetro. La tensión punta se midió por cortocircuito inactivo de un amperímetro a través de las pilas. Se obtuvieron los siguientes resultados: - - - - -

<u>Edad de la pila</u>	<u>Impedancia (ohmios)</u>		<u>Intensidad o amperaje punta (amperios)</u>	
	<u>Oro</u>	<u>Sin oro</u>	<u>Oro</u>	<u>Sin oro</u>
Inicial	4,5	4,5	0,43	0,46
4 semanas a 113°F (aprox., 45°C)	9,0	29,0	0,23	0,04
6 semanas a 113°F (aprox., 45°C)	15,0	27,0	0,17	0,16

10. Estos resultados ilustran los efectos beneficiosos proporcionados por el aditivo de oro sobre la impedancia y el amperaje o intensidad punta después del almacenaje de las pilas de botón a elevada temperatura. - - - - -

EJEMPLO IV

15. Se construyeron pilas de botón de óxido de plata bivalente (AgO)-zinc similares a las pilas del Ejemplo III que se ensayaron para determinar el efecto, si lo había, del aditivo de oro sobre la capacidad. El aditivo de oro era óxido de oro (Au₂O₃) disuelto en una disolución o masa de electrolito de KOH al 45% a bajo nivel (0,5 mg/ml de Au₂O₃) y a alto nivel (2 mg/ml de Au₂O₃). El electrolito de las pilas de en-

20.

5. sayo se saturó con óxido mercuríco (HgO) pero la pila de control no contenía aditivo de oro ni de mercurio. En uno de los grupos de las pilas de ensayo, el electrolito que contenía Au₂O₃/HgO se hallaba presente tanto en el material de cátodo de óxido de plata bivalente (AgO) como en la capa absorbente del separador que quedaba contigua al ánodo de zinc. En otro grupo de pilas, el electrolito que contenía Au₂O₃/HgO se añadió solo al material activo de cátodo. - - - - -

10. Las pilas se almacenaron durante 4 semanas a 113°F (aprox., 45°C)/50% de humedad relativa antes del ensayo. La capacidad se determinó descargando las pilas a través de una carga de 625 ohmios durante un período de 16 horas por día. La descarga total en horas a un punto de corte de 0,9 voltios para una media de 3 pilas proporcionó los siguientes resultados: - - - - -

	Nivel bajo de Au ₂ O ₃ + HgO en el cátodo y absorbente	Nivel alto de Au ₂ O ₃ + HgO en el cátodo	Nivel alto de Au ₂ O ₃ + HgO en el cátodo y absorbente	Nivel alto de Au ₂ O ₃ + HgO en el cátodo
<u>Control</u>				
18,5 h	41,3 h	53,9 h	26,4 h	57,2 h

20. Estos resultados demuestran claramente los efectos beneficiosos de la combinación de aditivos de Au₂O₃/HgO con respecto a la mejor capacidad después de almacenaje a elevadas temperaturas. Además, indican también que la presencia del aditivo en la capa de absorbente en contacto con el ánodo de zinc tuvo un efecto perjudicial sobre la capacidad de las pilas. - -

EJEMPLO V

Se ensayaron, por lo que se refiere a la estabilidad en almacén a elevada temperatura, pilas de reloj del tamaño RW-32 que emplea material activo positivo de óxido de plata bivalente (AgO), material activo negativo de zinc, un separador de barrera que comprende un estratificado de celofana entre polietileno injertado con cloruro de polivinilo (Permion) y un electrolito de hidróxido potásico. La variable era la adición de hidróxido de oro al material activo positivo y al material activo negativo. La estabilidad se determinó midiendo la dilatación (hinchado) de la pila después del almacenaje a 165°F (aprox., 74°C) durante tres días. Se registraron los siguientes resultados: - - - - -

	<u>Dilatación de la pila</u> <u>(pulgadas) ³</u>
15. Control - Sin aditivo de oro	0,0275
0,3% en peso de Au en el positivo	0,0045
0,3% en peso de Au en el positivo y en el negativo	0,0035
20. 0,3% en peso de Au en el positivo y 3% en el negativo	0,025

* 1 pulgada = 25,4 mm, aprox.

Estos resultados indican que la presencia de 3% de Au en el material activo negativo tenía un efecto perjudicial sobre la estabilidad de la pila. - - - - -

EJEMPLO VI

Como resultado de la exposición de los japoneses (Yoshizawa y Takehara) se preparó un material activo positivo a partir de polvo de plata pura y de polvo de plata que contenía 2% de oro. Se halló que el óxido de plata bivalente se formaba más fácilmente por oxidación anódica en disolución de KOH de la plata que contenía el aditivo de oro, confirmando las enseñanzas de los japoneses. La oxidación del polvo de plata pura proporcionó 29,86% de AgO mientras que el polvo de plata que contenía el oro proporcionó 42,01% de AgO. - - - - -

Se ensayaron ambos materiales de óxido de plata por lo que se refiere a su estabilidad en un volumen en exceso de disolución alcalina de electrolito a 165°F (aprox., 74°C). Se registraron los siguientes resultados: - - - - -

<u>Material</u>	<u>45% KOH + 7% ZnO</u>	<u>18% NaOH + 1,25% ZnO</u>
Ag ₂ O/AgO (29,86% AgO)	867 μ l/h/g	98 μ l/h/g
Ag ₂ O/AgO + 2% Au (42,01% AgO)	156 μ l/h/g	12,5 μ l/h/g

Estos resultados indican que la adición de oro al polvo de plata para aumentar la formación de óxido de plata bivalente tal como lo revelan los japoneses aumenta aparentemente la estabilidad del óxido de plata en el electrolito alcalino. Los japoneses no revelan tal mejora de estabilidad y no revelan la adición de oro al material activo de óxido de

plata que ha sido ya oxidado ni ninguna razón para añadirle oro. -----

EJEMPLO VII

Se prepararon pilas o baterías de reloj del tamaño RW32 en las cuales los compuestos de oro se mezclaron en seco con material activo positivo de óxido de plata bivalente (AgO) que tenía un régimen de desprendimiento de gases medio de más de 150 $\mu\text{l/g/h}$ en una disolución de NaOH al 18% a 165°F (aprox., 74°C). Se mezclaron en seco óxido de oro (Au₂O₃) o cloruro de oro (AuHCl₄ · 3H₂O) con polvo de AgO (98,5 g), polvo de politetrafluoretileno (1,5 g) y polvo de sílice (3,0 g). Las pilas tenían ánodos de polvo de zinc, un separador absorbente (Webril) y una barrera semipermeable de celofana entre polietileno injertado con cloruro de polivinilo y una disolución de electrolito de NaOH al 18% en peso (peso total del electrolito de unos 0,139 g) que contenía 1,25% en peso de ZnO. Se registraron los siguientes datos: - - - -

Material positivo de AgO	Hinchamiento de la pila (milésimas de pulgada) [§]		Capacidad (MAH/pila)	Vida en almacén	
	1 día a 165°F (aprox., 74°C)	12 semanas a 130°F (aprox., 54°C)-50% HR		12 semanas a 130°F (aprox., 54°C)-50% HR	
Control sin Au	8,5	23,5	245	4/6	
0,2% Au ₂ O ₃	8,0	14,5	240	4/6	
0,4% Au ₂ O ₃	7,5	11,5	253	2/6	
0,6% Au ₂ O ₃	6,5	10,5	262	2/6	
2,0% Au ₂ O ₃	8,5	24,0	218	4/6	
0,1% AuHCl ₄	6,5	11,5	242	5/6	
0,2% AuHCl ₄	6,5	13,0	250	5/6	
0,3% AuHCl ₄	3,0	10,0	241	6/6	

§ 1 pulgada = 25,4 mm.

Los datos de la capacidad de la pila se obtuvieron por descarga continua de las pilas a una carga de 6.500 ohmios. Los datos de vida en almacen representan el número de células desactivadas (denominador). Las células o pilas que contienen 0,6% de Au_2O_3 demostraron tener las mejores propiedades de vida en almacen, de capacidad y de hinchamiento. - - - - -

EJEMPLO VIII

Se ensayó también el efecto del hidróxido de oro $[Au(OH)_3]$ sobre la estabilidad del óxido de plata bivalente en el electrolito alcalino. Las pilas se realizaron como en el Ejemplo VII con la única diferencia de que el $Au(OH)_3$ era la fuente de ion oro y de que el óxido de plata bivalente procedía de una carga diferente que tenía un régimen medio de desprendimiento de gases de más de 200 $\mu l/g/h$ en NaOH. Se registraron los siguientes resultados: - - - - -

Propiedad	Control (sin Au)	Invencción $[0,3\% Au(OH)_3]$
Dilatación (milésimas de pulgada) [■] 3 días a 165°F (aprox., 74°C)	26	7
Dilatación (milésimas de pulgada) 4 semanas a 113°F (aprox., 45°C)-50% HR	19	1
Dilatación (milésimas de pulgada) 8 semanas a 113°F (aprox., 45°C)-50% HR	22	3
Capacidad inicial de las pilas (6.500 ohmios)	244	260

■ 1 pulgada = 25,4 mm.

Resulta evidente la mejora substancial de la estabilidad proporcionada por el $Au(OH)_3$. - - - - -

N O T A

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

5. 1.- Perfeccionamientos en las pilas alcalinas y similares, que tienen un electrodo negativo, un electrolito alcalino, un electrodo positivo de óxido de plata bivalente que tiene un contenido de óxido de plata bivalente (AgO) de por lo menos 50% en peso, y un separador de barrera semipermeable entre dichos electrodos negativo y positivo, caracterizados porque dicho electrolito alcalino solamente en el lado del electrodo positivo de dicho separador de barrera contiene iones oro en una cantidad que oscila entre unos 0,1 y
10. unos 10% en peso de plata en el material activo del electrodo positivo, por lo que se mejora la estabilidad del material de óxido de plata bivalente en el electrolito alcalino
15. de modo que proporcione menos de unos 65 microlitros de gas por gramo y por hora cuando se mide a 165°F (aprox., 74°C)
20. en una batería o pila que tiene un electrolito de 18% en peso de hidróxido sódico. - - - - -

25. 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el material activo de óxido de plata bivalente contiene también un compuesto de oro, oscilando la cantidad total del oro en el electrolito y en el material activo entre unos 0,1 y unos 10% en peso de plata en el mate-

rial activo positivo. - - - - -

5. 3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el electrolito contiene también iones mercurio en el lado del electrodo positivo del separador de barrera, oscilando la cantidad total de oro y mercurio en el electrolito en el lado positivo de la barrera entre unos 0,1 y unos 10% en peso de plata en el material activo positivo y porque dichos iones oro constituyen por lo menos unos 50% en peso del contenido total de mercurio y oro. - - - - -

10. 4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2, caracterizados porque el electrolito contiene también iones mercurio en el lado del electrodo positivo del separador de barrera, oscilando la cantidad total de oro y mercurio en el lado positivo de la barrera entre unos 0,1 y unos 10% en peso de plata en el material activo positivo y porque dicho oro constituye por lo menos 50% en peso del contenido total de mercurio y oro. - - - - -

15.

20. 5.- Perfeccionamientos según la reivindicación 4, caracterizados porque el material activo de óxido de plata bivalente contiene también un compuesto de mercurio. - - - - -

25. 6.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque las pilas están específicamente diseñadas como fuente de energía para un reloj eléctrico, porque el electrodo negativo es de zinc, porque el electrolito alcalino es un electrolito de hidróxido sódico, porque el conte-

nido de óxido de plata bivalente (AgO) es de por lo menos 90% en peso, porque un material separador absorbente está en contacto con el electrodo negativo de zinc, y porque los iones oro están presentes en una cantidad que oscila entre unos 0,1 y unos 2% en peso de plata en el material activo de óxido de plata bivalente, por lo que la estabilidad del material de óxido de plata bivalente en la disolución de hidróxido sódico se mejora de modo que proporcione menos de 25 microlitros de gas por gramo y por hora cuando se mide a 165°F (aprox., 74°C) en una pila que tiene un electrolito de 18% en peso de hidróxido sódico. - - - - -

5.

10.

7.- Perfeccionamientos según la reivindicación 6, caracterizados porque la concentración del electrolito de hidróxido sódico es de unos 18% en peso. - - - - -

15.

8.- Perfeccionamientos según la reivindicación 6, caracterizados porque el separador de barrera comprende un estratificado de celofana entre polietileno injertado con cloruro de polivinilo. - - - - -

20.

9.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LAS PILAS ALCALINAS Y SIMILARES". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinte hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 1 AÑOS. 1974
P.A. M. CURELL SUÑOL



maf.

