



⑩ ES	⑪ NUMERO	⑬ A I
	21	
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	
	22	13 AGO. 1976

PATENTE DE INVENCION

③① PRIORIDADES:	③② FECHA	③③ PAIS
③① NUMERO		
604.888	14 Agosto 1975	U.S.A.

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	H01M	---

⑥④ TITULO DE LA INVENCION

"Perfeccionamientos en las pilas primarias no acuosas"

⑦① SOLICITANTE (S)

ESB INCORPORATED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

5 Penn Center Plaza, Philadelphia, Pennsylvania, U.S.A.

⑦② INVENTOR (ES)

Nehemiah Margalit

⑦③ TITULAR (ES)

⑦④ REPRESENTANTE

M. Curell Suñol

79 936 (DA) MMjm
EX-FR-III

UNE A-4 MOD. 3108

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta. PREUTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20 JUL 1978

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

- solicitada en España a favor de ESB INCORPORATED, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en 5 Penn Center Plaza,
5. Philadelphia, Pennsylvania, U.S.A., por "Perfeccionamientos en las pilas primarias no acuosas", con prioridad de la solicitud norteamericana 604.888 de fecha 14 Agosto 1975. - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10. Campo de la invención:

Esta invención se refiere a una pila que tiene una elevada densidad energética volumétrica un ánodo de metal ligero, un material activo mezclado de cátodo y una solución electrolítica no acuosa. La reactividad exotérmica del material anódico con el agua requiere el uso de un disolvente orgánico no acuoso que contiene una sal disuelta como solución electrolítica. El sistema electroquímico proporciona una densidad energética volumétrica muy elevada y se prefiere generalmente el uso del sistema en pequeñas pilas para reducir el riesgo de fuego. La invención no está limitada a ningún tamaño o estructura determinado de pila ni tampoco está limitada

15.

20.

a un material anódico determinado o electrolito no acuoso de terminado. - - - - -

Descripción de la técnica anterior:

La técnica anterior da a conocer muchos sistemas de pilas de elevada densidad energética que utiliza un ánodo de metal ligero en combinación con una solución electrolítica orgánica no acuosa. De pertenencia particular son las patentes estadounidenses nos. 3.658.592 concedida a A.N. Dey y 3.736.184 concedida a A.N. Dey y R.W. Holmes, ambas cedidas a P.R. Mallory & Co., Inc. y las patentes estadounidenses nos. 3.853.627 y 3.871.915 cedidas ambas a la Societe des Accumulateurs Fixes et de Traction. - - - - -

La patente estadounidense nº 3.658.592 da a conocer una pila de electrolito orgánico y de elevada densidad energética que utiliza un ánodo de metal ligero y un cátodo de cromato metálico. El cátodo contiene un ingrediente conductor tal como grafito y un aglutinante polimérico tal como el politetrafluoroetileno mezclado con el material activo de cromato metálico. La composición catódica está moldeada sobre un colector de corriente de metal expandido. La patente dice que la pila de litio-cromato de plata tiene una tensión de circuito abierto de 3,5 y una tensión media de servicio de 2,4, presumiblemente en una solución electrolítica que comprende el perclorato de litio (LiClO_4) y tetrahidrofurano (THF). - - - - -

La patente estadounidense nº 3.736.184 da a conocer una pila de electrolito orgánico y de elevada densidad energética que utiliza un ánodo de metal ligero y un cátodo de fosfato metálico. El cátodo contiene un ingrediente conductor tal como grafito y un aglutinante polimérico tal como politetrafluoroetileno mezclado con el material activo de fosfato metálico. La composición catódica está moldeada sobre un colector de corriente de metal expandido. La patente dice que la pila de litio-fosfato de plata tiene una tensión en circuito abierto de 3,5 y una tensión media de servicio de 2,8, presumiblemente en una solución electrolítica que comprende el perclorato de litio disuelto en tetrahidrofurano. - - - - -

La patente estadounidense nº 3.853.627 concedida a Gerard Lehmann y Jean-Paul Gabano da a conocer un sistema de elevada densidad energética que utiliza un ánodo de litio y en que el cátodo está seleccionado de entre cromato de plata (Ag_2CrO_4) y cromato de plomo. La solución electrolítica preferida comprende el perclorato de litio disuelto en una mezcla de disolventes tal como tetrahidrofurano y dimetoxietano. Las pilas tienen una tensión media de descarga de 2,95 V a través de una resistencia de 9.100 ohmios y una descarga de 3,15 V a través de una resistencia de 62.000 ohmios. El cátodo contiene el 1% en peso de negro de carbón como conductor.

La patente estadounidense nº 3.871.915 concedida a Alfred Brych da a conocer una pila de litio de elevada densidad energética y en que el cátodo está seleccionado de entre

óxido de cobre o cromato de plata. El electrolito preferido comprende el perclorato de litio disuelto en un disolvente que comprende una mezcla de un éter cíclico (dioxolano) y un éster cíclico no saturado (carbonato de vinileno). Una pila con un cátodo de cromato de plata, grafito y politetrafluoro etileno y una solución electrolítica de un 80% de carbonato de vinileno y un 20% de dioxolano con un ánodo de litio tiene una descarga con dos mesetas de tensión a través de una resistencia de 300 ohmios con mesetas de tensión de 3 voltios y 2,6 voltios. - - - - -

Se han investigado pilas de electrolito orgánico y de elevada densidad energética que utilizan sistemas de litio-fosfato de plata y litio-cromato de plata y se ha determinado que el material activo de fosfato de plata proporciona una densidad energética volumétrica muy elevada. No obstante, se produce un grave problema con el fosfato de plata que se dilata substancialmente durante la descarga haciendo que el recipiente de la pila o celda se deforme gravemente. El sistema de litio-cromato de plata produce menos deformación de la pila, no obstante, tiene una densidad energética volumétrica inferior y una tensión de servicio menor que el sistema de fosfato de plata. - - - - -

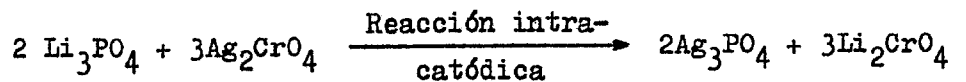
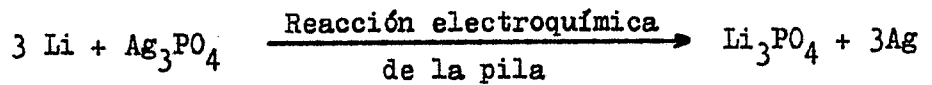
RESUMEN DE LA INVENCION

Es una finalidad de esta invención proporcionar una pila no acuosa de elevada densidad energética volumétrica que tiene un material catódico mezclado que se descarga a

- una sola tensión de servicio para la descarga de plata y tiene una capacidad de régimen de descarga más elevada que los sistemas de cromato de plata. Otra finalidad es la de proporcionar una pila no acuosa, particularmente con una estructura del tipo "botón" que no se deforme ni se dilate excesivamente durante la descarga. Otra finalidad de la invención es proporcionar una pila de botón no acuosa que tiene un material activo catódico que no contiene aglutinante, ingrediente conductor tal como el grafito ni colector de corriente de metal expandido. - - - - -
- 5.
- 10.

- Se ha descubierto que una pila no acuosa que tiene una mezcla de cromato de plata (Ag_2CrO_4) y un fosfato metálico que tenga un potencial de descarga en la solución electrolítica más elevado que el cromato de plata como material activo catódico puede descargarse a una sola tensión de servicio de al menos unos 3 voltios para la descarga de plata a través de una carga de 15.000 ohmios. El cátodo mezclado en combinación con un ánodo de litio y un disolvente orgánico no acuoso que contiene una sal disuelta es un sistema de densidad energética volumétrica muy elevada capaz de producir al menos unos 610 watios-hora/dm³ descargados a través de una carga de 30.000 ohmios a temperatura ambiente en una pila que tiene un diámetro de 11,40 mm y una altura de pila de aproximadamente 3,94 mm según se ilustra en la Figura 1.
- 15.
- 20.
- 25.
- Cuando se utiliza en la estructura de pila de botón, el cátodo mezclado evita el problema de una dilatación excesiva del material catódico durante la descarga asociado con el fosfato de plata, siempre que el contenido en fosfato metálico que

de limitado y se controle cuidadosamente el régimen de descarga. Sorprendentemente, el sistema de cátodo mezclado da una capacidad de régimen de descarga y una tensión de descarga de plata de servicio que se aproxima al sistema de fosfato de plata, y se mantiene la tensión más elevada durante toda la descarga aún cuando sólo hay una cantidad mínima de fosfato metálico presente en el cátodo. El fosfato de plata es el fosfato metálico preferido porque el catión de plata contribuye a la capacidad de la pila. Se cree que este mantenimiento de la tensión de fosfato de plata más elevada se debe a un fenómeno de reacción intracatódica que tiene lugar simultáneamente con la reacción electroquímica de la pila y que puede representarse por las siguientes reacciones: - - -



Estas reacciones simultáneas dan como resultado un "repostaje" del material activo de fosfato de plata que se descarga en la reacción electroquímica de la pila, proporcionando de esta forma un suministro continuo de fosfato de plata durante toda la descarga de la pila. Si se utiliza un fosfato metálico que no sea el de plata, puede haber algún retardo antes de lograr la tensión que se aproxima a la tensión de fosfato de plata. - - - - -

Estos sistemas de elevada densidad energética volu

- métrica son particularmente útiles como fuente de energía para relojes eléctricos que requieren un bajo régimen de consumo y una pila de pequeño volumen, preferentemente una pila del tipo de botón. También es deseable tener una fuente de energía con una tensión de aproximadamente 3 voltios que permite el uso de una pila energética en vez de dos pilas de 1,5 voltios conectadas eléctricamente en serie. El sistema de litio-fosfato de plata tiene la requerida energía de 3 voltios y una elevada densidad energética volumétrica, pero la dilatación del fosfato de plata excluye su uso como material catódico en las pilas de botón, porque el pequeño tamaño de la pila acentúa los cambios dimensionales provocados por la descarga del fosfato de plata. El cátodo mezclado de cromato de plata-fosfato metálico supera este problema de dilatación y todavía mantiene una elevada tensión que se aproxima a la del fosfato de plata durante la descarga. - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- También se ha descubierto que cromato de plata en polvo y fosfato metálico en polvo pueden mezclarse para formar una mezcla homogénea y luego comprimirse en pastillas para su uso en las pilas de botón. No se requiere ningún aglutinante polimérico ni tampoco ingrediente conductor tal como grafito presente en el cátodo. Efectivamente, ni siquiera resulta necesario usar un colector de corriente de metal expandido en la pastilla catódica. La eliminación de estos componentes "no descargables" aumenta substancialmente la capacidad electroquímica de las pilas de botón que utilizan un cátodo mezclado según esta invención. No obstante, el uso de un aglutinante tal como el politetrafluoroetileno, un ingre-
- 20.
- 25.

diente conductor tal como el grafito y/o un colector de corriente en el cátodo de cromato de plata-fosfato metálico mezclados se halla dentro del alcance de esta invención. - -

5. Se describirán con mayor detalle las finalidades y ventajas arriba citadas y otras finalidades y ventajas de esta invención en la descripción de la realización preferida, particularmente cuando se lee conjuntamente con los planos anexos que forman parte de esta memoria. - - - - -

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

10. La Figura 1 es una vista en sección transversal de la pila no acuosa de esta invención en su estado totalmente ensamblada. - - - - -

15. La Figura 2 es una curva de descarga para Ag_3PO_4 puro y Ag_2CrO_4 puro en comparación con mezclas de $Ag_2CrO_4 - Ag_3PO_4$ en 2,5M $LiAsF_6$ - formato metálico descargado contra un ánodo de litio en una pila de botón. - - - - -

(NOTA: A esta Figura le corresponde la siguiente leyenda:
Estructura de la pila = Litio/2,0M $LiAsF_6$ -formato metálico/
cátodo (descarga a temperatura ambiente, carga -15.000 ohmios)

20. Cátodo de la pila A - Ag_3PO_4 puro
Cátodo de la pila B - 60% de Ag_2CrO_4 , 40% de Ag_3PO_4
Cátodo de la pila C - 70% de Ag_2CrO_4 , 30% de Ag_3PO_4
Cátodo de la pila D - Ag_2CrO_4 puro.
Las ordenadas corresponden a la tensión en voltios y las abscisas a las horas de servicio). - - - - -
- 25.

La Figura 3 es una curva de descarga correspondiente a dos mezclas de $Ag_2CrO_4-Ag_3PO_4$ y una mezcla de $Ag_2CrO_4 - Li_3PO_4$ en una solución de 2,0M de $LiAsF_6$ - formato metálico descargadas contra un ánodo de litio en una pila de botón. -

5. (NOTA: A esta Figura le corresponde la siguiente leyenda:
Estructura de la pila: Litio/2,0M $LiAsF_6$ -formato metálico/cátodo (descarga a temperatura ambiente, carga -15.000 ohmios.)
Cátodo de la pila A - 90% de Ag_3PO_4 , 10% de Ag_2CrO_4
Cátodo de la pila B - 20% de Ag_3PO_4 , 80% de Ag_2CrO_4
10. Cátodo de la pila C - 2% de Li_3PO_4 , 98% de Ag_2CrO_4
Las ordenadas corresponden a la tensión en voltios y las abscisas a la "capacidad suministrada/capacidad teórica".) - -

DESCRIPCION DE LA REALIZACION PREFERIDA

15. La invención se refiere a una pila no acuosa que tiene una mezcla de cromato de plata (Ag_2CrO_4) y un fosfato metálico como material activo catódico, un ánodo de metal ligero, un separador entre el ánodo y el cátodo, y un disolvente orgánico que contiene una sal disuelta como solución electrolítica. La pila de esta invención puede descargarse a una
20. sola tensión de servicio de plata a pesar de la presencia de dos materiales catódicos de potencia substancialmente diferente que se esperaría dar dos mesetas de tensión de plata durante la descarga. Además, cuando se usa en una estructura de pila de botón, no hay problema de dilatación excesiva del
25. material catódico durante la descarga. - - - - -

Los ánodos de metal ligero que pueden utilizarse

en las pilas de esta invención se escogen de entre litio, magnesio, aluminio, berilio, calcio, sodio y potasio. Pueden utilizarse estos metales en su estado metálico puro o pueden formar aleaciones unos con otros o con otros metales. Por ejemplo, pueden amalgamarse los metales con mercurio que reduce la acción local sobre la superficie del ánodo y por lo tanto aumenta la duración en almacenamiento y la capacidad de almacenamiento. Estos metales pueden usarse en forma de planchita o en forma de polvo, con o sin aglutinantes plásticos.

5.

10.

La solución electrolítica no acuosa comprende un disolvente orgánico y una sal metálica disuelta en el mismo. Los disolventes orgánicos compatibles con los ánodos de metal ligero y los cátodos mezclados incluyen el tetrahidrofurano, el formato metílico, el acetato metílico, el acetato etílico, el carbonato de propileno, 1,2-dimetoxietano solo o en mezcla con tetrahidrofurano, dioxolano y substitutos del mismo, gamma-butirolactona y carbonato dimetílico. Estos disolventes son solamente representativos y pueden utilizarse otros disolventes orgánicos compatibles con el ánodo de metal ligero y el cátodo mezclado, así como mezclas de los disolventes.

15.

20.

Se disuelve una sal inorgánica de metal ligero, preferentemente del mismo metal que el ánodo, en el disolvente orgánico para formar la solución electrolítica. Se halla presente la sal inorgánica para proporcionar la conductividad eléctrica al disolvente orgánico. Pueden escogerse las

25.

- sales metálicas de entre los percloratos, los hexafluoroarsenatos, los cloraluminatos, los tetrafluoroboratos y otras sales solubles en el disolvente orgánico y compatibles con el ánodo y el cátodo mezclado. La concentración de las sales puede llegar hasta saturación, no obstante, las concentraciones preferidas se hallan entre aproximadamente 1 molar a aproximadamente 3 molar. Una solución electrolítica particularmente preferida comprende el hexafluoroarsenato de litio (LiAsF_6) disuelto en formato metílico. - - - - -
- 5.
10. El cátodo comprende una mezcla de cromato de plata en polvo y fosfato metálico en polvo y en las estructuras de pila de botón, se prefiere que no se incluyan otros ingredientes en la masa del cátodo para proporcionar la máxima capacidad electroquímica. No obstante, si se desea, puede incorporarse en la masa un ingrediente conductor tal como grafito, carbono, plata, etcétera y un aglutinante plástico tal como el politetrafluoroetileno. El fosfato metálico debe tener un potencial de descarga en la solución electrolítica más elevado que el cromato de plata para obtener una tensión más elevada que se aproxima a la del fosfato de plata. Se prefiere utilizar fosfato de plata porque el catión de plata contribuye a la capacidad de la pila. La cantidad de fosfato metálico presente en el cátodo es crítico, no obstante puede variarse sobre una gama bastante amplia según el régimen de descarga y la estructura de la pila. Se prefiere que haya suficiente fosfato metálico presente para proporcionar una tensión de servicio que se aproxima a la de un cátodo de fosfato de plata sin mezclar. Cuando se mezcla el fosfato de
- 15.
- 20.
- 25.

- plata con un cromato de plata, se prefiere que haya al menos un 10% aproximadamente en peso de fosfato de plata. Generalmente, la tensión de servicio de una pila que tiene una mezcla catódica de cromato de plata-fosfato metálico es ligeramente inferior a la del fosfato de plata puro, por ejemplo,
5. la tensión de servicio media de una pila de litio-fosfato de plata con un electrolito de formato metálico-LiAsF₆ descargada a través de una carga de 15.000 ohmios es de 3,2 voltios y la misma pila utilizando una mezcla de un 70% en peso de
10. cromato de plata - 30% de fosfato de plata tiene una tensión media de servicio de 3,1 voltios. Uno de los factores principales utilizados para determinar la cantidad de fosfato de plata que se mezcla con el cromato de plata particularmente en las pilas de botón es el grado de deformación de la pila o dilatación de cátodo que puede tolerarse. Generalmente, se
15. prefiere que el contenido en cromato de plata sea al menos un 50% aproximadamente en peso de la mezcla catódica. - - -

- Otro factor importante es que la pila con un cátodo mezclado debe tener una sola meseta de tensión de plata durante la descarga. Ello depende del régimen de descarga así
20. como la relación de la mezcla catódica que, tal como se ha indicado anteriormente, suele ir de aproximadamente 9:1 a 1:1 para las mezclas de cromato de plata/fosfato de plata. Se ha encontrado que a regímenes inferiores de consumo (cargas de aproximadamente 100.000 ohmios y superiores), el
25. contenido en fosfato debe ser bajo y con regímenes de consumo más elevados, puede aumentarse el contenido en fosfato y todavía proporcionar una meseta única de tensión de plata duran

te la descarga. - - - - -

- El ánodo de metal ligero y la masa catódica mezclada deben estar separados por un material separador para impedir cortocircuitos. Preferentemente suele utilizarse un material de estera de vidrio, siendo efectivas una o dos capas de la estera de vidrio sin perjudicar indebidamente la tensión. En algunas aplicaciones, puede ser deseable utilizar un material separador especial para impedir la migración de la plata, tal como el celofán, polipropileno microporoso, politetrafluoroetileno microporoso y polisulfuro microporoso. Si se utiliza este material especial en combinación con un separador de estera de vidrio, suele preferirse colocar la estera de vidrio al lado del ánodo porque funciona como absorbedor de electrolito que mantiene la superficie del ánodo mojada con el electrolito. Desgraciadamente, se ha encontrado que los separadores especiales para impedir la migración de plata que se han ensayado también reducen substancialmente la tensión de la pila debido al aumento de la resistencia interna. - - - - -

20. Con referencia ahora a la Figura 1, se ilustra una estructura de pila de botón 10 ya que se seleccionaron las pilas de botón para evaluar el sistema de pila no acuosa que utiliza una masa catódica mezclada. Estas pilas de botón son del tipo utilizado corrientemente como fuente de energía para los relojes eléctricos, una aplicación para la cual las pilas no acuosas de elevada tensión son particularmente efectivas. - - - - -

El recipiente 11 del ánodo comprende lo que se denomina comunmente una "doble tapa". Se colocan dos botes en contacto eléctrico físico uno con otro estando alojado el bote interior 12 en el bote exterior 13 para formar un ajuste friccional apretado. Suele preferirse unir los botes por soldadura por puntos tal como se indica en 14 para mantener un contacto eléctrico permanente. Los botes pueden hacerse de acero inoxidable que tiene una buena resistencia a la corrosión, no obstante, pueden utilizarse otros materiales tales como acero niquelado y se les puede dar a las superficies de los botes revestimientos especiales. Se prefiere el recipiente de "doble tapa" por sus superiores propiedades de prevención de fugas, no obstante, puede utilizarse un recipiente único y por lo tanto proporcionar más espacio para material electroquímicamente activo. Para asegurar un buen contacto eléctrico entre el bote interior 12 y el ánodo de metal ligero 15 durante la descarga, puede soldarse un tamiz 16 de níquel o un metal expandido al bote 12. Se moldea un collar o junta 17 de plástico apropiado tal como polietileno sobre el borde de la tapa doble para aislarla eléctricamente del recipiente 18 del cátodo. El ánodo 15 de metal ligero puede comprender cualquiera de los materiales arriba relacionados, pero suele preferirse el uso de litio. La pastilla de litio puede fabricarse cortando o punzonando una lámina de litio que tiene un espesor de 0,162 cm. La pastilla de litio tiene un diámetro de 0,711 cm. - - - - -

En los trabajos experimentales descritos en los ejemplos, el separador 19 comprende dos capas de una estera

- de vidrio de 0,025-0,038 cm de espesor. Una capa tiene un diámetro mayor (0,940 cm) y se coloca contra la mezcla catódica 20 con sus bordes doblados hacia adentro contra la junta 17. La capa de estera de vidrio de menor diámetro (0,813 cm) se coloca contra el borde doblado y en contacto físico con otra capa. Una vez añadido el electrolito preferido (LiAsF₆ disuelto en formato metílico) a estas capas separadas y cerrada la pila, es difícil que el material tal como la plata migre alrededor de los bordes de las capas separadas hinchadas. El volumen de electrolito es de 0,10 cm³, colocándose 0,03 cm³ sobre la pastilla catódica y 0,07 cm³ sobre el separador de estera de vidrio. - - - - -
- 5.
- 10.

- Se forma la masa catódica mezclada 20 mezclando fosfato metálico y cromato de plata en polvo en las proporciones deseadas. Una masa catódica de un 70% en peso de cromato de plata y un 30% en peso de fosfato de plata es capaz de una descarga de una sola meseta de tensión de plata a través de una carga de 15.000 ohmios. Después de mezclar completamente los polvos para conseguir una mezcla homogénea, se coloca la masa en una matriz para hacer pastillas y se comprime para formar una pastilla catódica. Se utiliza una fuerza de aproximadamente 1.000 kg para formar la pastilla catódica que tiene una altura de 0,127 cm y un diámetro de 1,02 cm. Después de colocada la pastilla 20 de mezcla catódica en el recipiente catódico 18, se coloca un anillo 21 de acero niquelado alrededor de la pastilla catódica. Se ensambla el recipiente 11 del ánodo y sus componentes con el recipiente catódico 18 y sus componentes. La junta 17 se apoya
- 15.
- 20.
- 25.

en el anillo de la mezcla catódica y se sella la pila por compresión del borde superior 22 del recipiente catódico con tra la junta 17 con una fuerza de cierre de aproximadamente 435 kg. - - - - -

5.

Ejemplo 1

Se hacen pilas de botón con la estructura ilustrada en la Figura 1 utilizando una mezcla catódica de un 70% en peso de Ag_2CrO_4 y un 30% en peso de Ag_3PO_4 . El ánodo es una pastilla de litio con un diámetro de 0,711 cm y un espesor de 0,162 cm y el electrolito es una solución 2,0 molar de $LiAsF_6$ en formato metílico. El separador lo constituyen dos capas de estera de vidrio según se ha descrito arriba. Se descargan las pilas a través de distintas cargas a 25°C. Se registran los siguientes resultados: - - - - -

10.

<u>Régimen de des carga (ohmios)</u>	<u>Tensión media de servicio</u>	<u>Capacidad hasta pun- to terminal de 2,8 voltios (mAh)</u>
3.000	2,84 V	80,4
7.500	2,97 V	87,4
15.000	3,03 V	86,5
100.000	3,13 V	87,1
300.000	3,17 V	87,1

15.

Ejemplo 2

Se hacen pilas de botón idénticas a las ensayadas en el Ejemplo 1 utilizando una composición catódica de un

- 90% en peso de Ag_2CrO_4 y un 10% en peso de Ag_3PO_4 . Se descargan las pilas a temperatura ambiente bajo cargas de 100.000 y 400.000 ohmios y se comparan con pilas idénticas que utilizan un cátodo de un 100% de Ag_2CrO_4 . Se registran como sigue las tensiones de servicio medias y capacidades hasta un punto terminal de 2,8 voltios: - - - - -
- 5.

<u>Cátodo</u>	<u>Carga (ohmios)</u>	<u>Tensión media de servicio</u>	<u>Capacidad hasta punto terminal de 2,8 voltios (mAh)</u>
Mezcla	100.000	3,08 V	86,8
Mezcla	100.000	3,11 V	87,4
Mezcla	100.000	3,10 V	87,1
Mezcla	400.000	3,16 V	79,0
Ag_2CrO_4	100.000	2,93 V	77,2
Ag_2CrO_4	400.000	3,06 V	75,8

- Las pilas con la mezcla de Ag_2CrO_4 - Ag_3PO_4 como cátodo se descargan a una meseta única de tensión de plata superior que el Ag_2CrO_4 puro y proporcionan una mayor capacidad cuando se descargan a través de cargas comparables. - -
- 10.

Ejemplo 3

- Se evalúan para su capacidad de almacenamiento a temperaturas elevadas pilas de botón idénticas a las ensayadas en el Ejemplo 1 con una mezcla catódica de un 80% en peso de Ag_2CrO_4 y un 20% en peso de Ag_3PO_4 . Se descargan todas las pilas a temperatura ambiente a través de una carga de
- 15.

15.000 ohmios hasta un punto terminal de 2,7 voltios. Se descargan 4 pilas sin almacenamiento a temperatura elevada y se almacenan 3 pilas durante 4 semanas a 54°C con anterioridad a la descarga. Se obtienen los siguientes resultados: - - -

	<u>Almacenamiento a temperatura elevada</u>	<u>Tensión media de servicio</u>	<u>Capacidad hasta 2,7 voltios (mAhr)</u>
Pila 1	No	3,10 V	88,6
Pila 2	No	3,10 V	88,5
Pila 3	No	3,09 V	88,4
Pila 4	No	3,09 V	88,2
Pila 5	Sí	2,92 V	46,7
Pila 6	Sí	2,94 V	61,1
Pila 7	Sí	2,95 V	56,6

5. Se realizan todas las descargas a una meseta única de tensión de plata. - - - - -

Ejemplo 4

10. Se evalúan para su capacidad de almacenamiento a elevada temperatura pilas de botón idénticas a las ensayadas en el Ejemplo 1 con una mezcla catódica de un 90% en peso de Ag_2CrO_4 y un 10% en peso de Ag_3PO_4 . Se descargan todas las pilas a temperatura ambiente a través de una carga de 15.000 ohmios hasta un punto terminal de 2,8 voltios. Se descargan 3 pilas sin almacenamiento a elevada temperatura y se almacena una pila durante 4 semanas a 54°C con anterioridad a la
- 15.

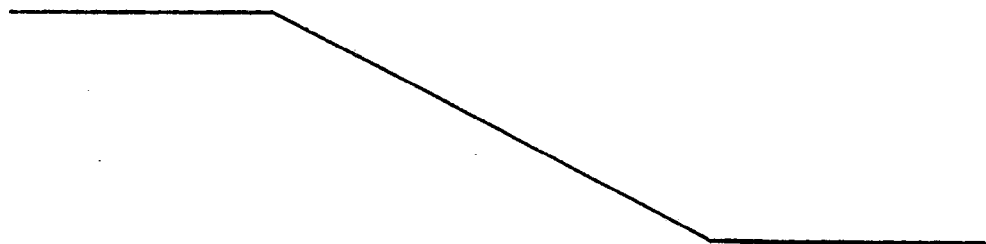
descarga. Se registran los siguientes resultados: - - - - -

	<u>Almacenamiento a temperatura elevada</u>	<u>Tensión media de servicio</u>	<u>Capacidad hasta 2,8 voltios (mAhr)</u>
Pila 1	No	2,95	84,5
Pila 2	No	2,95	89,3
Pila 3	No	2,95	84,6
Pila 4	Sí	2,99	66,9

Se realizan todas las descargas a una meseta única de tensión de plata. - - - - -

Ejemplo 5

5. Se valoran mezclas catódicas de Ag_2CrO_4 - Ag_3PO_4 en una solución electrolítica que comprende una solución de 1,5M de $LiAsF_6$ disuelto en tetrahidrofurano. Los demás componentes y la estructura son idénticos que los que se dan en el Ejemplo 1. Se descargan todas las pilas a temperatura ambiente a través de una carga de 15.000 ohmios. Se mide la capacidad de la mezcla de un 70% en peso de Ag_2CrO_4 - 30% en peso de Ag_3PO_4 hasta un punto terminal en 2,9 voltios y se mide la capacidad de la mezcla de un 60% de Ag_2CrO_4 - 40% de Ag_3PO_4 hasta un punto terminal de 2,85 voltios. Se registran los siguientes resultados: - - - - -
- 10.
- 15.



	<u>Mezcla</u>	<u>Tensión media de servicio</u>	<u>Capacidad (mAh)</u>
Pila 1	70/30	3,02	86,7
Pila 2	70/30	3,02	86,5
Pila 3	70/30	3,02	86,5
Pila 4	60/40	3,03	77,4
Pila 5	60/40	3,04	82,2
Pila 6	60/40	3,03	82,2

Se realizan todas las descargas a una meseta única de tensión de plata. - - - - -

5. Con referencia nuevamente a los dibujos, la Figura 2 ilustra curvas de descarga de meseta única de tensión de plata para pilas que tienen la estructura ilustrada en la Figura 1 y que utilizan diferentes cátodos. Se comparan las mezclas catódicas de $Ag_2CrO_4-Ag_3PO_4$ con cátodos de Ag_2CrO_4 puro y de Ag_3PO_4 puro. Las horas de servicio y las capacidades son como sigue: - - - - -

		<u>Punto terminal de 2,8 voltios</u>	
	<u>Cátodo</u>	<u>Horas</u>	<u>Whr/dm³</u>
Pila A	Ag_3PO_4	427	679
Pila B	60/40	455	687
Pila C	70/30	455	680
Pila D	Ag_2CrO_4	380	519

10. La descarga de las mezclas a una sola meseta de tensión de plata no era esperada y al mismo tiempo tampoco las mayores horas de servicio y mayor capacidad de las pilas con el cáto

do mezclado. - - - - -

5. La Figura 3 ilustra el fenómeno de esta invención en el caso de una pila en que se mezcla sólo un 2% en peso de Li_3PO_4 con 98% de Ag_2CrO_4 y proporciona una sola meseta de tensión de plata que se acerca a la tensión de servicio de Ag_3PO_4 . La Figura también ilustra una doble meseta de tensión de plata en el caso de la pila cuyo cátodo contiene un 90% de Ag_3PO_4 y sólo un 10% de Ag_2CrO_4 . Las horas de servicio y las capacidades de las pilas son las siguientes: - - -

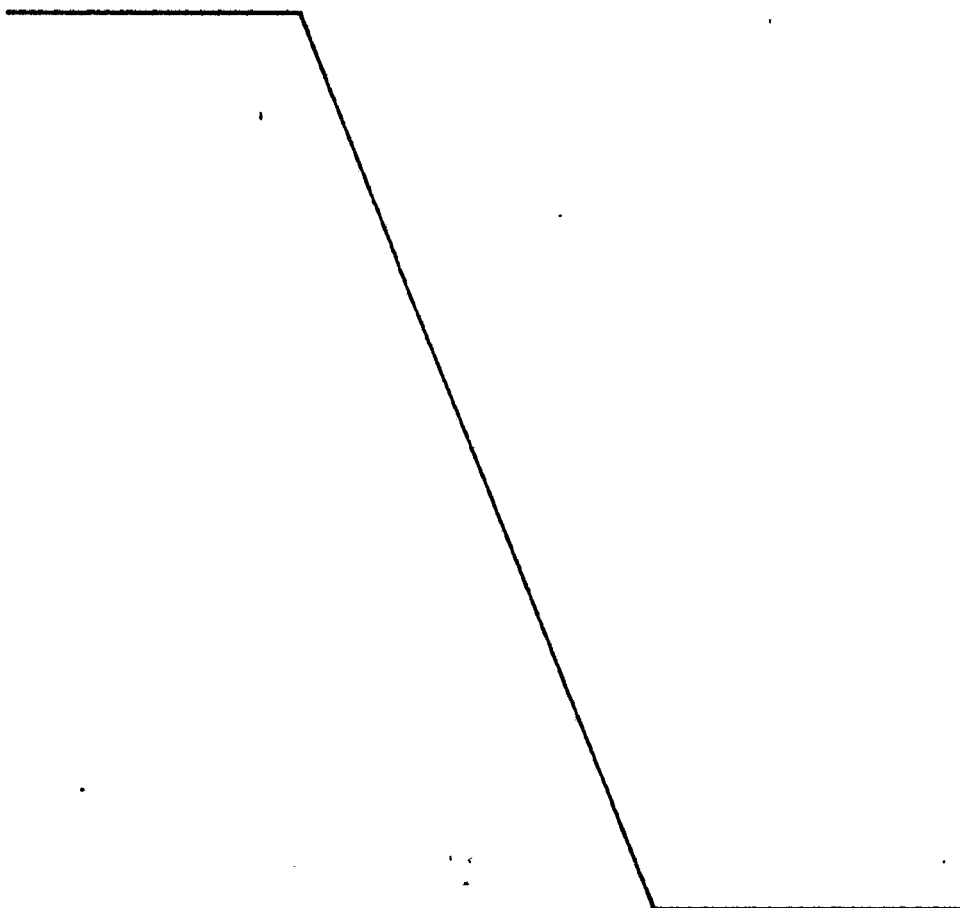
		<u>Punto terminal de 2,8 voltios</u>	
	<u>Cátodo</u>	<u>Horas</u>	<u>Whr/dm³</u>
Pila A	90% Ag_3PO_4 10% Ag_2CrO_4	358	557
Pila B	80% Ag_2CrO_4 20% Ag_3PO_4	456	656
Pila C	98% Ag_2CrO_4 2% Li_3PO_4	409	560

10. La pila A tiene una meseta doble de tensión de plata, mientras que las pilas B y C tienen mesetas únicas de tensión de plata de acuerdo con esta invención. - - - - -

15. Experimentos adicionales con una pila que tiene la estructura ilustrada en la Figura 1 utilizando una solución electrolítica de 2 M LiAsF_6 - formato metílico y una mezcla catódica de un 70% de Ag_2CrO_4 - 30% de Ag_3PO_4 indican que la pila es capaz de proporcionar una descarga de elevado régimen, mientras que una pila con un cátodo de Ag_2CrO_4 puro no

- tiene esta capacidad. Efectivamente, la pila con la mezcla del 70/30 es capaz de sostener impulsos únicos de 15 MA durante 9,5 segundos antes de que la tensión de la pila cae a 2,3 voltios. Esta capacidad de descarga de elevado régimen es una exigencia para los relojes eléctricos que utilizan el cristal líquido o diodos fotoemisores para exhibir la hora. - - - - -
- 5.

- A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -
- 10.



REIVINDICACIONES

1.- Perfeccionamientos en las pilas primarias no acuosas, caracterizados por proveer a la pila de una sola meseta de tensión de plata durante toda la descarga, median

5. te la provisión de un ánodo de metal ligero, de una disolución electrolítica no acuosa consistente esencialmente en un disolvente orgánico que contiene una sal inorgánica de un metal ligero disuelta en el mismo, de un separador y de un cátodo de material activo que comprende cromato de plata

10. y un fosfato metálico que tiene un potencial de descarga en la disolución electrolítica superior al del cromato de plata. - - - - -

2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el material activo del cátodo se dota

15. de por lo menos unos 50% en peso de cromato de plata y la pila es de una estructura del tipo pila de botón. - - - - -

3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1 ó 2, caracterizados porque el ánodo es un ánodo de litio. -

4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1 ó 2, caracterizados porque el ánodo es un ánodo de litio y

20. el fosfato metálico del material activo del cátodo es fosfato de litio. - - - - -

5.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1 ó 2, caracterizados porque el ánodo es un ánodo de litio y

mCe

el fosfato metálico del material activo del cátodo es fosfato de plata. - - - - -

5. 6.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1 ó 2, caracterizados porque el ánodo es un ánodo de litio y el cátodo que comprende cromato de plata y fosfato de plata tiene una relación de cromato de plata a fosfato de plata del orden de unos 9:1 a unos 1:1. - - - - -

10. 7.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1 ó 2, caracterizados porque el ánodo es un ánodo de litio, el cátodo comprende cromato de plata y fosfato de plata con una relación de cromato de plata a fosfato de plata del orden de unos 9:1 a unos 1:1 y el disolvente orgánico de la disolución electrolítica no acuosa es formato de metilo. - - - - -

15. 8.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1 ó 2, caracterizados porque el ánodo es un ánodo de litio, el cátodo comprende cromato de plata y fosfato de plata a una relación de cromato de plata del orden de unos 9:1 a unos 1:1, el disolvente orgánico de la disolución electrolítica no acuosa es formato de metilo y la sal inorgánica de la disolución electrolítica no acuosa es hexafluoroarsenato de litio, siendo la concentración de dicha sal en la disolución electrolítica del orden de unos 1 molar a unos 3 molar.

20. 9.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1 ó 2, caracterizados porque el ánodo es un ánodo de litio,

ME

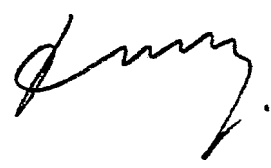
- el cátodo comprende cromato de plata y fosfato de plata con una relación de cromato de plata a fosfato de plata del orden de unos 9:1 a unos 1:1, el disolvente orgánico de la disolución electrolítica no acuosa es formato de metilo, la
5. sal inorgánica de la disolución electrolítica no acuosa es hexafluorarsenato de litio, la concentración de dicha sal en la disolución electrolítica es del orden de unos 1 molar a unos 3 molar y la pila tiene una sola tensión de plata por toda la descarga de por lo menos 3 voltios cuando se descarga a través de una carga de 15.000 ohmios. - - - - -
- 10.

10.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LAS PILAS PRIMARIAS NO ACUOSAS". - - - - -

- Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinticinco hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de una lámina de dibujos que la ilustra.
- 15.

MADRID, 13 AGOST. 1976

P.A. M. CURELL SUÑOL




Ag_3PO_4
 60% Ag_2CrO_4 , 40% Ag_3PO_4
 70% Ag_2CrO_4 , 30% Ag_3PO_4
 Ag_2CrO_4

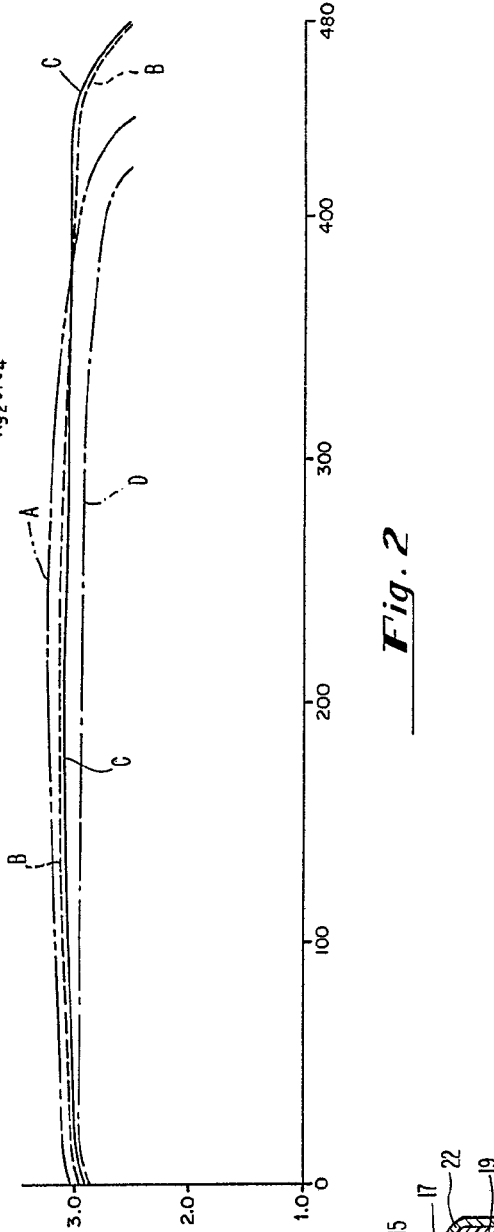


Fig. 2

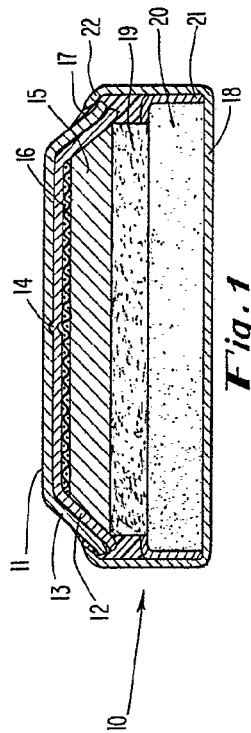
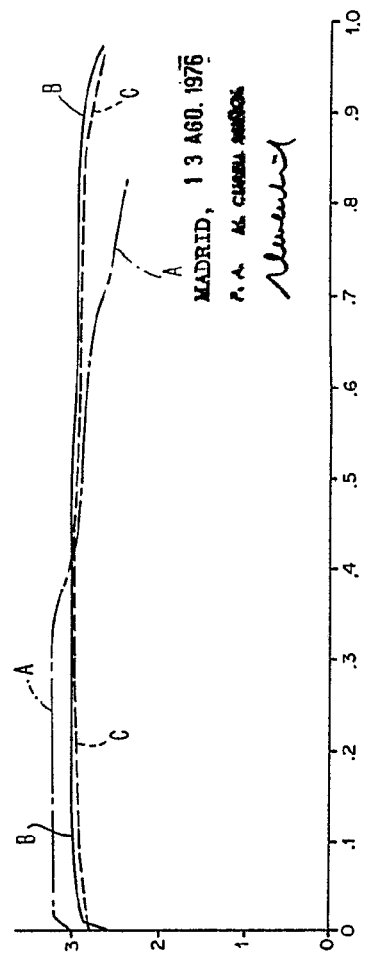


Fig. 1

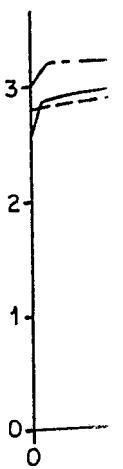
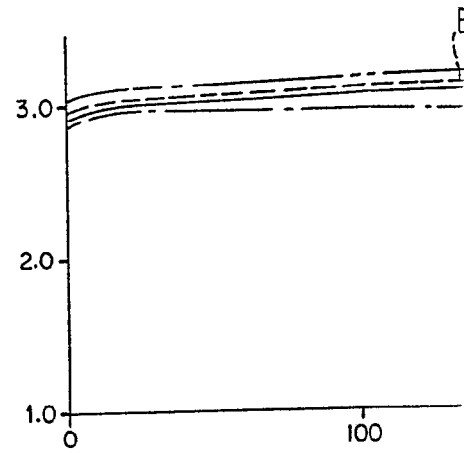
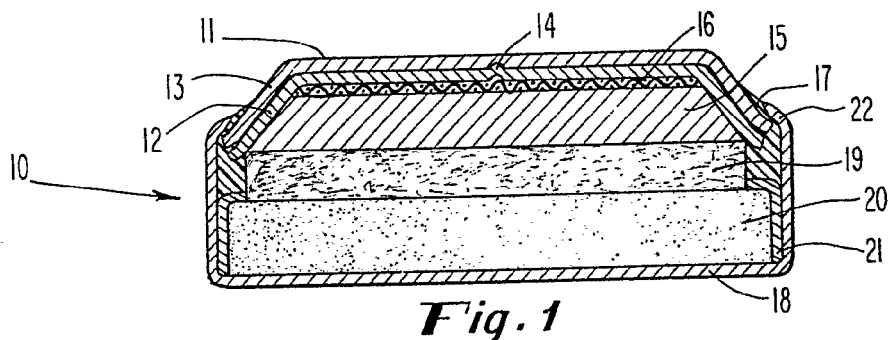
90% Ag_3PO_4 , 10% Ag_2CrO_4
 20% Ag_3PO_4 , 80% Ag_2CrO_4
 2% Li_3PO_4 , 98% Ag_2CrO_4



MADRID, 13 AGO. 1976

P. A. AL CARRERA

Alvarez



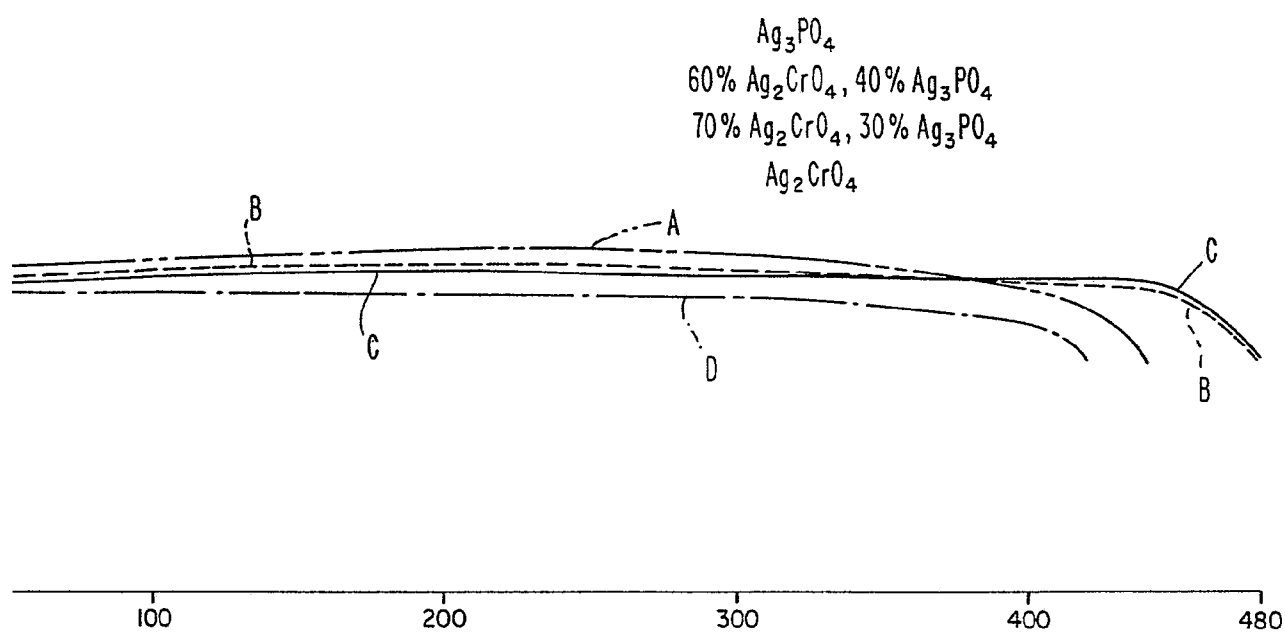


Fig. 2

90% Ag_3PO_4 , 10% Ag_2CrO_4
 20% Ag_3PO_4 , 80% Ag_2CrO_4
 2% Li_3PO_4 , 98% Ag_2CrO_4

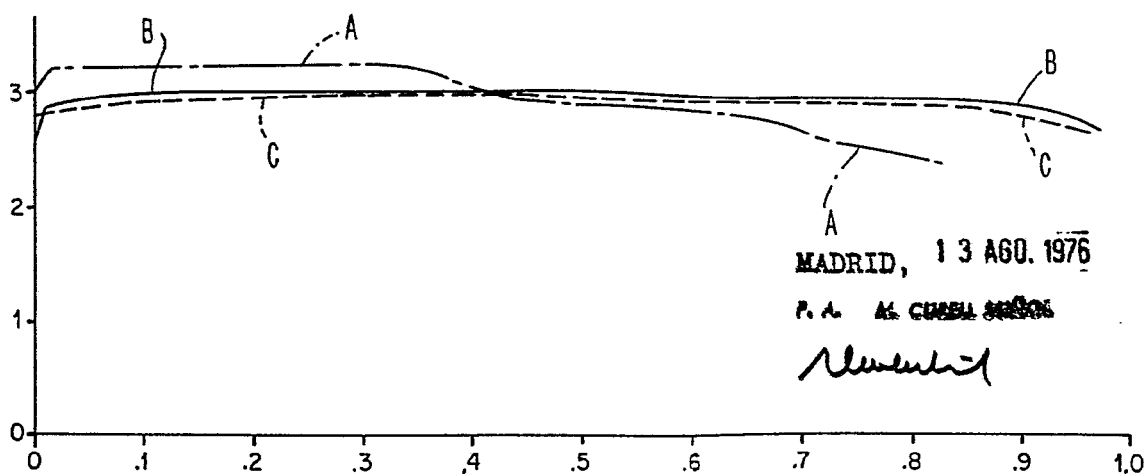


Fig. 3