

La presente invención se refiere a perfeccionamientos en pilas de gran energía específica, y más particularmente para pilas de ánodos de litio y electrólito constituido por una solución cuyo disolvente es un compuesto aprótico.

5 Se conocen ya materias activas positivas constituidas por sales metálicas oxigenadas, cuyo anión complejo está fuertemente coordinado por el oxígeno, como enlace. El átomo central del anión puede ser un metaloide (fósforo, arsénico) o un metal (cromo, molibdeno, vanadio..) dados como equivalentes. Pilas cuya materia activa positiva está constituida por cromato de plata han dado en particular descarga de régimen débil, de una
10 estabilidad tal que se han podido utilizar para aplicaciones como la relojería o los estimuladores cardíacos. Aunque esta materia activa haya dado satisfacción, se han tratado de encontrar materias de sustitución de la misma que puedan ser empleadas en caso de penuria de cromato de plata,
15 cuya preparación es bastante delicada.

La finalidad de la presente invención es, pues, aportar materias activas positivas de funciones por lo menos análogas a las de las materias activas constituidas por sales en las que el enlace del anión es el oxígeno.

20 El objeto de la invención es una materia activa positiva para pilas de gran energía específica, constituida por una sal metálica cuyo catión es la plata monovalente y cuyo anión complejo se compone de un átomo central y de enlaces, caracterizada por el hecho de que dichos enlaces están constituidos, por los menos parcialmente, por aniones monovalente.

25 Según una realización preferida, el anión monovalente que constituye el enlace en un halogenuro o un pseudohalogenuro, y está más particularmente constituido por el cianuro, considerado este último como un pseudo-halogenuro.

30 Resulta ventajoso que el elemento del anión complejo de la sal metálica se escoja entre los metales de transición, y entre éstos el hierro.

1

se ha revelado como aportador de muy buenos resultados, tanto si es di- como trivalente.

5. Tiene igualmente la invención por objeto una pila de gran energía específica, cuyo electrodo negativo está constituido por litio, cuyo electrolito es una solución que tiene por disolvente por lo menos un compuesto aprótico, caracterizada por el hecho de que su materia activa positiva es la que anteriormente ha quedado definida.

10. Se comprenderá mejor el invento con ayuda del ejemplo que sigue en relación con el dibujo adjunto, en el que una figura única representa las curvas de descarga de dos pilas según la presente invención.

Primer Ejemplo:

15. Se han constituido unas pilas tomando como electrodo negativo litio, y como electrólito una solución molar de perclorato de litio en carbonato de propileno. La materia activa positiva estaba constituida por ferricianuro de plata, $Fe(CN)_6Ag_3$, y se mezcló con grafito para obtener una conductibilidad aceptable y con politetrafluoretileno (Soreflon) para servir de aglutinante. Las proporciones de esta mezcla eran:

	Ferricianuro de plata	100 g
	Grafito	20 g
20.	Polímero fluorado	20 g

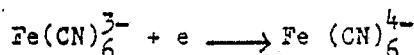
25. Se comprimió una pastilla de 2 g de esta mezcla sobre un colector de plata en metal desplegado, bajo una presión de aproximadamente 0,6 toneladas por cm^2 , siendo la superficie de una cara circular de aproximadamente $5 cm^2$. Trabajando este electodo sobre ambas caras, la superficie activa es de $10 cm^2$.

30. Se disponen dos arandelas de litio de un diámetro de 3,2 cm y de un grueso de 0,6 mm como mínimo, a uno y otro lado del electrodo, con capas separadoras intercaladas, estando compuestas dos de estas capas de un papel de trapos, en contacto con el cátodo, y otras dos de fibras de algodón afieltradas; la distancia entre los electrodos es de 5 mm. El conjunto

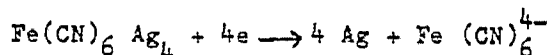
se baña en el electrolito.

La curva 1 de la figura única representa la descarga de la pila en corriente constante de 0,1 mA por cm², o sea, en total 1 mA, habiéndose se representado las tensiones V (vatios) en ordenada, en función del tiempo T (horas) de descarga en abscisa.

Como puede verse, la curva empieza en 3,4 voltios y va decreciendo rápidamente para estabilizarse al cabo de aproximadamente 18 horas en un nivel comprendido entre 2,7 y 2,9 voltios. Esta primera parte de la curva corresponde a la reducción ferricianuro ferrocianuro, según reacción



La descarga de la materia activa corresponde a continuación a la descarga de la plata hasta la valencia 0, según la reacción



Ejemplo Segundo:

Este resultado queda confirmado por la descarga de otra serie de pilas en las que se ha reemplazado el ferricianuro de plata por ferrocianuro de plata $\text{Fe}(\text{CN})_6 \text{Ag}_4$ en las mismas proporciones, quedando idénticas las demás condiciones. Se ha representado en la figura la curva de descarga de esta segunda serie de pilas por la curva 2 en líneas de trazos. Como se ve, el nivel de descarga del ferrocianuro comienza esta vez desde el principio de la curva.

Parece, que preferible la utilización del ferrocianuro de plata a la del ferrocianuro si se quiere evitar la sobre tensión inicial debida a la reducción del ión ferrocianuro tal como se presenta en el primer Ejemplo.

Quede bien entendido que la invención no se limita a los ejemplos que acabamos de describir.

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

REIVINDICACIONES

5 1.- Perfeccionamientos en pilas de gran energía específica, cuya materia activa del electrodo positivo es una sal de plata, caracterizados porque la sal se elige en el grupo constituido por el ferrocianuro y el ferrocianuro de plata.

2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el electrodo negativo está constituido por litio y porque el electrolito es una solución que tiene como disolvente al menos un compuesto aprótico.

10 3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2, caracterizados porque el electrolito está constituido por una solución de perclorato de litio en carbonato de propileno.

4.- Perfeccionamientos en pilas de gran energía específica, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 14 Oct. 1977

SAFT, SOCIETE DES ACCUMULATEURS
FIXES ET DE TRACTION.

J. M. GONZALEZ Y POMBO
p. p. Firmado: J. Suarez

