

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	11 NUMERO 453.453	10 A 1
21	23 FECHA DE PRESENTACION 18 NOV. 1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 666.657	32 FECHA 15 Marzo 1976	33 PAIS U.S.A.
---	---------------------------	-------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL H07M	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA - - -
------------------------	--	---

54 TITULO DE LA INVENCION "Perfeccionamientos en las pilas eléctricas alcalinas"

71 SOLICITANTE (S) ESB INCORPORATED
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 5 Penn Center Plaza, Filadelfia, Pensilvania, U.S.A.

72 INVENTOR (ES) El Sayed Megahed

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE M. Curell Sufol

81032 DA GBR/jm
EX-FR-II

POOR
QUALITY

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, Filadelfia, Pensilvania, U.S.A., por "Perfeccionamientos en las pilas eléctricas alcalinas", con prioridad de la solicitud norteamericana 666.657 de fecha 15 Marzo 1976. - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVAANTECEDENTES DE LA INVENCION

5. En la industria de la energía autónoma se da cada vez más énfasis al desarrollo de pilas eléctricas de pequeño volumen y elevada capacidad. A continuación se facilita una comparación de la capacidad y tensión de algunos de los materiales activos utilizados en la actualidad en las pilas disponibles en el comercio: - - - - -

<u>Material activo</u>	<u>FEM frente a Zn en electrolito alcalino</u>	<u>Capacidad</u>	
		<u>ma-hr./g</u>	<u>amo-hr./ce</u>
HgO	1,35 v.	248	2,76
Ag ₂ O	1,60 v.	232	1,76
AgO	1,82 v.	432	3,22

El óxido de plata bivalente (Ag^0) es un material activo excelente para pilas de elevada capacidad, pero tiene dos propiedades que han limitado su uso como material activo en pilas. Durante la descarga de una pila que utiliza el óxido de plata bivalente como material activo positivo, la tensión inicial se encuentra al nivel de tensión más elevado (1,82 v. frente a Zn en electrolito alcalino) correspondiente al material bivalente hasta que substancialmente todo el Ag^0 se ha convertido en Ag_2O , y a continuación la descarga continúa al nivel de tensión inferior (1,60 v. frente Zn en electrolito alcalino) correspondiente al material monovalente. Este nivel de tensión de dos mesetas durante la descarga no puede ser tolerado por muchos tipos de equipos accionados por pila. - - - - -

Otro problema encontrado con el uso del óxido de plata bivalente como despolarizador (material activo positivo) es su falta de estabilidad cuando está en contacto con soluciones alcalinas acuosas. Es bien conocido que el óxido de plata bivalente produce oxígeno cuando está en contacto con soluciones alcalinas acuosas, y este fenómeno de despreñamiento de gas provoca la autodescarga del óxido de plata bivalente, convirtiéndolo en óxido de plata monovalente o plata metálica. No puede utilizarse el óxido de plata bivalente como material activo positivo en pilas cerradas herméticamente a causa de esta inestabilidad en soluciones alcalinas y el riesgo consiguiente de un aumento de presión y posible ruptura de la pila. - - - - -

- Anteriormente se ha superado el problema del nivel de tensión de dos mesetas durante la descarga eléctrica del óxido de plata bivalente con las invenciones dadas a conocer en las patentes estadounidenses nos. 3.615.856 y 3.655.450
5. concedidas a Luis Soto-Krebs. Estas patentes dan a conocer una pila que tiene un electrodo positivo que comprende un material activo principal (por ejemplo el óxido de plata bivalente) y un material activo secundario (por ejemplo el óxido de plata monovalente) cuyo producto de descarga se oxida fácilmente por el material activo principal en presencia de
10. electrolito alcalino, y en el que se hace que la trayectoria electrónica única para descarga del material activo principal sea a través del material activo secundario. Se caracteriza la pila inventada por Soto-Krebs durante toda la descarga por el potencial del material activo secundario (Ag_2O)
15. frente al electrodo negativo en el electrolito alcalino. La pila tiene la ventaja de un solo nivel de tensión durante la descarga eléctrica y también la capacidad aumentada proporcionada por el material activo positivo de óxido de plata bivalente. - - - - -
- 20.

- El problema de la inestabilidad del óxido de plata bivalente ha sido superado por las invenciones dadas a conocer en las patentes estadounidenses nos. 3.476.610 y 3.484.295
25. concedidas a Luis Soto-Krebs y Robert Dawson. Estas patentes dan a conocer una pila que tiene un electrodo positivo que comprende un material activo principal (por ejemplo el óxido de plata bivalente) y un material activo secundario (por

- ejemplo el óxido de plata monovalente) utilizado como capa substancialmente impermeable al electrolito interpuesta entre el material activo principal y los componentes de la pila que contienen el electrolito. Esta estructura aísla el material activo principal de contacto con el electrolito hasta que se ha descargado el material activo secundario proporcionando de esta forma una mejor duración en almacenamiento. -
- 5.

RESUMEN DE LA INVENCION

- Es la finalidad general de esta invención proporcionar una pila alcalina de elevado régimen de consumo que tiene un despolarizador mixto de óxido de plata bivalente y óxido de plata monovalente que es estable en el electrolito alcalino de hidróxido potásico y que está caracterizada por una sola meseta de tensión durante la descarga. Otra finalidad de la invención es proporcionar una pila alcalina de elevado régimen de consumo, particularmente del tipo de estructura de "pila de botón" que tiene una capacidad aumentada por peso y volumen unitarios en comparación con una pila que utilice únicamente el óxido de plata monovalente como material activo positivo. Otra finalidad es proporcionar una pila alcalina de elevado régimen de consumo que tiene un electrodo positivo que comprende una mezcla de óxido de plata bivalente y óxido de plata monovalente que utiliza la capacidad de ambos materiales activos y tiene una tensión máxima en circuito abierto (frente a Zn en electrolito alcalino) de aproximadamente 1,75 voltios. Otra finalidad es proporcionar un método nuevo de fabricar un despolarizador mixto de óxido
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

de plata bivalente y óxido de plata monovalente revestido con una capa de plata. - - - - -

- Se ha descubierto que una pila alcalina de elevado régimen de consumo que tiene un despolarizador mixto de óxido de plata bivalente y óxido de plata monovalente puede descargarse con una sola meseta de tensión. Se han utilizado despolarizadores mixtos que contienen hasta aproximadamente un 70% en peso de óxido de plata bivalente en pilas alcalinas de elevado régimen de consumo que tienen un electrodo negativo de zinc e hidróxido potásico como electrolito y se han descargado estas pilas con una sola meseta de tensión con una tensión máxima de circuito abierto de aproximadamente 1,75 voltios. Sorprendentemente, se ha encontrado que el despolarizador mixto puede descargarse con una sola meseta de tensión sin limitar la trayectoria electrónica al óxido de plata monovalente, no obstante, es esencial que la superficie del despolarizador mixto junto al separador esté revestida con una capa de plata. Se prefiere que la capa de plata sea substancialmente continua y permeable al electrolito y puede formarse tratando la superficie del despolarizador mixto con un fuerte agente reductor tal como hidracina o formaldehído. Puede reducirse la superficie del despolarizador mixto bien antes a colocarse en el recipiente de la pila, o preferentemente, después de consolidar la mezcla en el recipiente. La capa de plata sobre el despolarizador mixto es esencial para lograr una sola meseta de tensión durante la descarga de la pila y también proporciona una estabilidad mejo-
5.
10.
15.
20.
25.

rada del despolarizador mixto en el electrolito de hidróxido potásico. - - - - -

5. Las pilas alcalinas de elevado régimen de consumo de esta invención son particularmente útiles como fuente de energía para relojes electrónicos, y se fabrican según la estructura de "pila de botón" para su uso en pequeños dispositivos eléctricos tales como relojes y aparatos para sordos. Las pilas tienen la característica requerida de descarga con meseta única de tensión y también la estabilidad del despolarizador mixto en el hidróxido potásico usado como electrolito sin incorporar aditivos especiales, tales como los que se dan a conocer en la patente estadounidense nº 3.650.832. Las pilas alcalinas tienen una capacidad eléctrica química substancialmente aumentada sobre la que proporcionan las pilas que utilizan un despolarizador de óxido de plata monovalente. Estas pilas también tienen la capacidad mejorada de elevado régimen de consumo que se requiere para los impulsos para activar un diodo fotoemisor. - - - - -
- 10.
- 15.

20. Se describirán a continuación más completamente las finalidades y ventajas arriba citadas y otras de esta invención en la descripción de la realización preferida, particularmente cuando se lee conjuntamente con el plano anexo que forma parte de esta memoria. - - - - -

BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

25. La Figura 1 es una vista en sección transversal de

la pila alcalina de elevado régimen de consumo de esta invención en estado totalmente montado. - - - - -

DESCRIPCION DE LA REALIZACION PREFERIDA

Esta invención comprende una pila alcalina de elevado régimen de consumo que tiene como despolarizador (cátodo) una mezcla de óxido de plata bivalente (AgO) y óxido de plata monovalente (Ag_2O) revestida con una capa de plata, un electrodo negativo (ánodo), un separador entre el despolarizador mixto y el electrodo negativo y una solución acuosa de hidróxido potásico como electrolito. Es esencial que la superficie del despolarizador mixto junto al separador esté revestida con una capa de plata que proporciona una estabilidad mejorada del despolarizador mixto en el electrolito de hidróxido potásico y proporciona para la pila la meseta única de tensión durante la descarga. Puede formarse la capa de plata tratando la superficie del despolarizador mixto con un agente reductor fuerte, tal como hidracina, que proporciona una capa de plata substancialmente continua y permeable al electrolito. La tensión máxima en circuito abierto de la pila es de 1,75 voltios y se prefiere que la tensión en circuito abierto sea aproximadamente 1,6 voltios que es característica del óxido de plata monovalente. Se mide la tensión en circuito abierto descargando la pila a través de una carga muy elevada del orden de uno a cien megachomios. Si una pila tiene una tensión en circuito abierto inferior a 1,75 voltios, debe proporcionar una sola meseta de tensión durante la descarga en circuito cerrado, incluso a bajos niveles de

consumo, por ejemplo descargas a través de cargas de aproximadamente 100.000 hasta aproximadamente 500.000 ohmios. - -

- Además de la capa de plata sobre el despolarizador mixto, es crítica la cantidad de óxido de plata bivalente presente en el despolarizador mixto. Se prefiere tener la cantidad máxima de óxido de plata bivalente y todavía lograr una sola meseta de tensión durante la descarga y un despolarizador mixto estable. Se ha determinado que la cantidad de óxido de plata bivalente no debe ser mayor que aproximadamente un 70% en peso de la mezcla de óxido de plata. Además de los óxidos de plata bivalente y monovalente, el despolarizador puede contener cantidades menores de un lubricante y/o ligante tal como el politetrafluoroetileno u otro ligante plástico apropiado. Pueden incorporarse también otros ingredientes en el despolarizador al efecto de proporcionar una estabilidad de tensión, tal como plata en polvo, y para asegurar la estabilidad del óxido de plata bivalente en el electrolito alcalino, por ejemplo el hidróxido de oro tal como se da a conocer en la patente estadounidense n° 3.853.623.
5. El electrodo negativo puede ser zinc, cadmio, indio, magnesio, aluminio, titanio o manganeso. Se prefiere usar el zinc como material activo que puede tener la forma de partículas de zinc finamente divididas, partículas de zinc gelificadas o semi-gelificadas, o una lámina de zinc.
10. Generalmente se prefiere que el zinc, como material activo, debe estar amalgamado independientemente de la forma que se utilice. - - - - -
- 15.
- 20.
- 25.

- Entre el despolarizador mixto y el electrodo negativo se coloca un separador que generalmente comprende tanto un componente absorbente como un material de barrera. El componente absorbente puede ser un material celulósico tal como
5. fibras de algodón enmarañadas o material no celulósico tal como el polietileno microporoso. El material absorbente retiene el electrolito (generalmente en contacto con el material activo negativo) y pueden utilizarse una pluralidad de capas. El material de barrera puede comprender también una o
10. más capas para impedir el paso de los iones metálicos o el crecimiento dendrítico desde un electrodo al otro. El material de barrera puede ser cualquier material apropiado semipermeable tal como celofán, bien solo, bien en combinación con una barrera sintética tal como el polietileno injertado con ácido metacrílico. Se prefiere utilizar un material de
15. barrera estratificado que comprende una capa de polietileno injertado con ácido metacrílico entre capas de celofán. - -

- Las pilas de esta invención utilizan un electrolito alcalino que consiste esencialmente en una solución acuosa de hidróxido potásico. Preferentemente se limita el electrolito a una cantidad suficiente sólo para proporcionar la
20. humectación de los componentes de la pila sin establecer un nivel líquido de electrolito libre en la pila. El electrolito alcalino tiene preferentemente una concentración en hidróxido potásico de al menos un 3% en peso hasta aproximadamente un 50% en peso. Puede contener cantidades menores de aditivos tales como el óxido de zinc para inhibir la disolución
- 25.

del material activo negativo de zinc y otros hidróxidos de metal alcalino por ejemplo cesio, rubidio o sodio, pueden reemplazar porciones menores del hidróxido potásico. - - - -

- Una característica crítica de esta invención es la
5. formación de la capa de plata en la superficie del despolarizador mixto junto al separador. Puede formarse una capa substancialmente continua y permeable al electrolito de plata tratando la superficie del despolarizador mixto con un fuerte agente reductor tal como una solución de hidracina o de
 10. formaldehído. Pueden utilizarse también otros agentes reductores relativamente fuertes tales como hidrógeno, metales (zinc y hierro) cloruro de estaño, sulfato de hierro, ácido sulfuroso, ácido oxálico, ácido fórmico, e hidroxilamina, siempre que sean lo bastante fuertes para reducir el despolarizador mixto a plata dentro de un tiempo razonable. Cuando
 15. se utiliza hidracina o formaldehído se prefieren soluciones metanólicas del agente reductor y se trata la superficie del despolarizador mixto durante varios minutos, generalmente de unos 2-6 minutos es suficiente. Una elevada proporción de
 20. AgO puede requerir un tratamiento con agente reductor de mayor duración. El tratamiento con el agente reductor suele realizarse a temperatura ambiente no obstante pueden utilizarse temperaturas elevadas, particularmente si se desea acelerar la reducción. Pueden utilizarse soluciones acuosas del
 25. agente reductor así como una solución en disolvente orgánico. - - - - -

Puede mezclarse físicamente el despolarizador mix-

to, con la incorporación de aditivos para efectos especiales, y luego comprimirse para formar una pastilla. Puede reducirse toda la superficie de la pastilla a plata remojando la pastilla o volteándola en la solución de agente reductor.

5. No es un método preferido ya que se encontró que se desconchan trozos de la pastilla comprimida del despolarizador durante el tratamiento reductor, y en algunos casos había una reducción no uniforme de la pastilla. Además de la mezcla física el despolarizador mixto puede prepararse (1) oxidando plata en polvo (2) reduciendo una parte de un material activo de óxido de plata bivalente o (3) reduciendo el AgO in situ mezclándolo con un metal reductor tal como zinc o cadmio. - - - - -

15. El método preferido para fabricar el despolarizador mixto comprende (1) formar la mezcla del despolarizador mixto que comprende óxido de plata bivalente y óxido de plata monovalente, (2) comprimir la mezcla en una prensa para formar una pastilla utilizando una presión del orden de unas 40.000 a unas 60.000 libras/pulgada² (aproximadamente 2810 a 4220 kg/cm²), (3) colocar la pastilla en un recipiente de cátodo, (4) consolidar la pastilla en el recipiente por compresión utilizando una presión de consolidación del orden de unas 50.000 a unas 70.000 libras/pulgada² (aproximadamente 3515 a 4920 kg/cm²) y (5) tratar el componente de pastilla consolidada/recipiente de cátodo con la solución de agente reductor. En este método preferido el fondo y los lados de la pastilla del despolarizador mixto permanece sin reducción,
- 20.
- 25.

no obstante, el tratamiento con el agente reductor puede regularse con anterioridad a la consolidación. Se prefiere colocar un manguito alrededor del borde superior del despolarizador mixto y puede hacerse con anterioridad a la consolidación de la pastilla en el recipiente de cátodo. El manguito funciona como superficie de soporte para proteger la pastilla despolarizadora durante la consolidación y cuando se cierra la pila por engarce del borde superior del recipiente de cátodo sobre la arandela moldeada sobre el borde del recipiente del ánodo. - - - - -

Una de las finalidades principales de esta invención es aumentar la densidad energética por peso o volumen unitario del despolarizador. Se lograría una densidad energética máxima utilizando únicamente óxido de plata bivalente como material del despolarizador, pero la pila resultante tiene dos mesetas de tensión durante la descarga y el óxido de plata bivalente es muy inestable en el hidróxido potásico que se utiliza como electrolito. Se ha encontrado que el despolarizador mixto puede contener un máximo de aproximadamente un 70% en peso de óxido de plata bivalente y todavía proporcionar una pila alcalina de elevado régimen de consumo que tiene una sola meseta de tensión y despolarizador estable. En la producción en serie de pilas alcalinas de elevado régimen de consumo, suele preferirse utilizar un despolarizador mixto que comprende al menos aproximadamente un 50% de óxido de plata bivalente para asegurar que la pila tenga una sola meseta de tensión, una estabilidad satisfactoria a tem-

peratura elevada y una capacidad electroquímica mejorada. -

Con referencia ahora a la Figura 1, se ilustra una estructura (10) de pila de botón, puesto que las pilas alcalinas de elevado régimen de consumo de esta invención están particularmente adaptadas para su uso en esta estructura y se usaron pilas de botón para valorar las mezclas de óxido de plata bivalente y óxido de plata monovalente utilizadas como despolarizador. Estas pilas de botón son del tipo utilizado actualmente como fuente de energía para relojes electrónicos, una aplicación para la cual las pilas alcalinas de elevado régimen de consumo que tienen un despolarizador mixto de óxido de plata bivalente y óxido de plata monovalente revestido de una capa de plata son particularmente efectivas.

El recipiente (11) del electrolito negativo (ánodo) comprende lo que se denomina comúnmente "tapa doble". Se ponen dos tapas en contacto eléctrico físico una con otra estando alojada la tapa interior (12) en la tapa exterior (13) para formar un ajuste apretado a fricción. Suele preferirse unir las tapas con un punto de soldadura según se indica en (14) para mantener un contacto eléctrico permanente. Las tapas pueden hacerse de acero niquelado que tiene una buena resistencia a la corrosión, no obstante pueden utilizarse otros materiales y las superficies de las tapas pueden recibir revestimientos especiales. Se prefiere el recipiente de ánodo de "tapa doble" por sus superiores propiedades de prevención de fugas, no obstante, puede utilizarse un recipiente de tapa única. Se moldea un collar o arandela (15) de

nylon o polietileno sobre el borde del recipiente (11) del ánodo para aislarlo eléctricamente del recipiente (15) del despolarizador (cátodo). El electrodo negativo o ánodo (17) tiene como material activo el zinc en forma de un gel o semi-gel que comprende partículas de zinc finamente divididas, una pequeña cantidad de agente gelificante tal como la goma guar o carboximetilcelulosa (por ejemplo un 0,2% en peso) y una parte de la solución acuosa de hidróxido potásico utilizada como electrolito. - - - - -

5.

10.

El separador comprende un componente absorbente (18) y un material (19) de barrera. Se prefiere usar fibras de algodón emmarañadas (disponibles en el comercio bajo la marca "Webril") como componente absorbente que también contiene una parte del electrolito alcalino. El material de barrera semi-permeable comprende una capa (20) de polietileno injertado con ácido metacrílico (disponible en el comercio bajo la marca "Parlon") entre capas (21) de celofán. Se coloca el componente absorbente (18) en contacto con el material activo de zinc y el material de barrera está en contacto con la capa de plata (22) de la superficie del despolarizador mixto (23). - - - - -

15.

20.

25.

El despolarizador mixto o cátodo (23) comprende una mezcla de óxido de plata bivalente (AgO) y óxido de plata monovalente (Ag_2O) y aditivos para efectos especiales. El despolarizador mixto suele contener politetrafluoroetileno como ligante y lubricante. La mezcla puede contener también

una cantidad menor de un supresor de gases tal como el hidróxido de oro para asegurar la estabilidad del óxido de plata bivalente. A continuación se da una composición preferida de una mezcla para despolarizadora: - - - - -

<u>Ingrediente</u>	<u>Cantidad (% en peso)</u>
Oxido de plata bivalente (Ag_2O)	50
Oxido de plata monovalente (Ag_2O)	48,35
Politetrafluoroetileno (Teflón)	1,5
Hidróxido de oro	0,15

5. Se forma la capa (22) de plata in situ sobre el despolarizador mixto después de su consolidación en el recipiente (16) del cátodo por inmersión en una solución metanólica al 3% en peso de hidracina durante unos cinco minutos. Cuando se forma de esta manera, la capa de plata es substancialmente continua y permeable al electrolito. Se coloca un manguito (24) alrededor del borde superior del despolarizador mixto, no obstante, no es un componente esencial de la estructura de pila de botón. Si se desea, puede reducirse toda la superficie del despolarizador mixto (23) llevando a cabo el tratamiento de reducción con anterioridad a la consolidación en el recipiente (16). - - - - -
- 10.
- 15.

Las pilas alcalinas de elevado régimen de consumo de esta invención están diseñadas y construidas especialmente como fuente de energía para relojes electrónicos que tienen una esfera con diodos fotoemisores. Estos relojes requie

20.

- ran una pila que sea capaz de proporcionar una descarga de elevado régimen de consumo en forma de impulsos. Es esencial para iluminar la esfera durante un número razonable de impulsos que las pilas alcalinas sean capaces de proporcionar una corriente instantánea superior a una media de 0,2 amperios por cm^2 del área en sección transversal de la pila. Además, el sistema de la pila debe tener una estabilidad mejorada en presencia del electrolito alcalino, ya que el electrolito de hidróxido potásico requerido para la capacidad de elevado régimen de consumo acentúa la propensión del óxido de plata bivalente a desprender gas en presencia de soluciones alcalinas. En algunos casos puede ser necesario precondicionar la pila antes de utilizarla como fuente de energía poniendo la pila en cortocircuito durante unos segundos. Se ha descubierto que este precondicionamiento aumenta la corriente instantánea de la pila y proporciona un rendimiento de corriente instantánea más uniforme. - - - - -
5. corriente instantánea superior a una media de 0,2 amperios por cm^2 del área en sección transversal de la pila. Además, el sistema de la pila debe tener una estabilidad mejorada en presencia del electrolito alcalino, ya que el electrolito de hidróxido potásico requerido para la capacidad de elevado régimen de consumo acentúa la propensión del óxido de plata bivalente a desprender gas en presencia de soluciones alcalinas. En algunos casos puede ser necesario precondicionar la pila antes de utilizarla como fuente de energía poniendo la pila en cortocircuito durante unos segundos. Se ha descubierto que este precondicionamiento aumenta la corriente instantánea de la pila y proporciona un rendimiento de corriente instantánea más uniforme. - - - - -
10. Se ha descubierto que este precondicionamiento aumenta la corriente instantánea de la pila y proporciona un rendimiento de corriente instantánea más uniforme. - - - - -
15. Se ha descubierto que este precondicionamiento aumenta la corriente instantánea de la pila y proporciona un rendimiento de corriente instantánea más uniforme. - - - - -

Ejemplo 1

- Se ensayaron pilas de botón alcalinas (del tamaño RW 44 con un diámetro de recipiente de cátodo de 0,450 pulgada (aproximadamente 11,43 mm) y una altura que va de aproximadamente 0,150 a 0,162 pulgada (aproximadamente 3,81 a 4,1 mm)) con la estructura ilustrada en la Figura 1 para determinar el efecto de una capa de plata colocada sobre la superficie del despolarizador mixto para pilas de elevado régimen (solución electrolítica acuosa al 35% de KOH + 1% de ZnO). Además de la mezcla de óxidos de plata bivalente y monovalen
20. Se ensayaron pilas de botón alcalinas (del tamaño RW 44 con un diámetro de recipiente de cátodo de 0,450 pulgada (aproximadamente 11,43 mm) y una altura que va de aproximadamente 0,150 a 0,162 pulgada (aproximadamente 3,81 a 4,1 mm)) con la estructura ilustrada en la Figura 1 para determinar el efecto de una capa de plata colocada sobre la superficie del despolarizador mixto para pilas de elevado régimen (solución electrolítica acuosa al 35% de KOH + 1% de ZnO). Además de la mezcla de óxidos de plata bivalente y monovalen
25. Además de la mezcla de óxidos de plata bivalente y monovalen

- te el despolarizador mixto contenía un 1,9% en peso de politetrafluoroetileno y un 0,15% en peso de hidróxido de oro.
- Se sumergió el despolarizador mixto, después de su consolidación en el recipiente de cátodo en una solución metanólica al 3% en peso de hidracina durante 3 minutos para formar una capa de plata substancialmente continua. El ánodo era una mezcla de zinc que comprendía un 99,8% en peso de partículas de zinc amalgamado (7% de mercurio) y un 0,2% en peso de goma guar como agente gelificante. Se midió la tensión en circuito cerrado (CCV) a través de una carga de 167 ohmios. Se registraron las propiedades eléctricas y estabilidad como la media de 30 pilas. Se midió la corriente instantánea conectando eléctricamente una pila a un amperímetro standard (con una resistencia interna de aproximadamente de 0,015 ohmios) y determinando la corriente a 0,5 segundos. Se registraron los siguientes resultados: - - - - -

Porcentaje de AgO en despolarizador	Elec tro-lito	Capa de plata	<u>Propiedades eléctricas</u>				Dilatación de la pila 4 semanas a 165°C (74°C) (milésimas)
			Impedancia (ohmios)	OCV (vol-tios)	CCV (vol-tios)	Corr. inst. (amp.)	
40	KOH	No	34,4	1,85	1,28	0,15	538,5
40	"	Sí	3,4	1,60	1,55	0,69	317,5
30	"	No	35,7	1,85	1,15	0,13	525,8
30	"	Sí	3,0	1,60	1,55	0,71	218,4

Se demuestra claramente el rendimiento y propiedades superiores de las pilas con una capa de plata sobre el despolarizador mezclado. - - - - -

Ejemplo 2

Se prepararon pilas de botón alcalinas (tamaño RW 44) con la estructura ilustrada en la Figura 1 para determinar el efecto de variar la relación de AgO/Ag_2O en combinación con y sin un tratamiento de reducción con hidracina para formar una capa de plata sobre el despolarizador mixto. El tratamiento con hidracina consistió en remojar las pastillas consolidadas en una solución metanólica al 1% en peso de hidracina, con agitación, durante tres minutos. En cada una de las pilas, el manguito alrededor de la pastilla del despolarizador está plateado. Como electrolito se usó una solución acuosa al 40% de KOH + 1% ZnO. Se registraron los siguientes resultados: - - - - -

Propiedades eléctricas

<u>Porcentaje de AgO en despolarizador</u>	<u>Capa de plata</u>	<u>Impedancia (ohmios)</u>	<u>OCV (vol-tios)</u>	<u>OCV (167 ohmios) (voltios)</u>	<u>Dilatación de la pila 7 días a 165°F (74°C) (milésimas)</u>
40	No	98,4	1,86	1,33	213,4
40	Si	2,9	1,61	1,55	111,8
45	No	97,4	1,86	1,34	177,8
45	Si	2,7	1,61	1,55	157,5
50	No	93,6	1,86	1,37	391,2
50	Si	9,9	1,61	1,54	416,6
55	No	99,4	1,86	1,34	188,0
55	Si	51,1	1,64	1,50	177,8
60	No	88,5	1,86	1,35	264,2
60	Si	28,5	1,62	1,53	233,7

Se registraron las propiedades eléctricas como la media de

treinta pilas. Se demuestra claramente el rendimiento y propiedades superiores de las pilas dotadas de la capa de plata sobre el despolarizador mixto. - - - - -

Ejemplo 3

5. Se trataron pilas de botón alcalinas (tamaño RW 44) con dos agentes reductores fuertes diferentes para formar una capa de plata sobre el despolarizador mixto y se determinaron la tensión y estabilidad de la pila. El despolarizador mixto comprendió un 50% en peso de una mezcla AgO un 49% en peso de Ag_2O y un 1% en peso de politetrafluoroetileno. La mezcla de AgO tenía la siguiente composición - - - - -
- 10.

<u>Ingredientes</u>	<u>Cantidad (% en peso)</u>
AgO	95,2
Plata en polvo	3,0
Politetrafluoroetileno (TeFlón)	1,5
Hidróxido de oro	0,3

15. Se remojaron todas las mezclas de despolarizador durante 1 minuto en una solución 90/10 de 30% KOH/metanol, seguido de aclarado y secado con anterioridad al tratamiento con el agente reductor fuerte. Todas las pilas tenían un manguito plateado alrededor de la pastilla despolarizadora. - - - - -

Se trató el lote A en una solución metanólica al 1% en peso de hidracina durante 3 minutos a temperatura ambiente. Se trató el lote B en aproximadamente 100 ml de una

5. solución acuosa al 30% KOH a la cual se añadió 2 ml de una solución metánolica al 37% de formaldehído. Se calentó la solución que contiene el despolarizador mixto consolidado a 50°C y se realizó el tratamiento durante 15 minutos. Cada lote comprende 40 pilas y cada pila tiene un ánodo de gal de zinc, (99,8% en peso de partículas de zinc amalgamado + 0,2% de goma guar) y una solución electrolítica acuosa de 40% KOH + 1% ZnO. Se registraron los siguientes resultados: - -

Lote Nº	OCV	CCV (167 ohmios)	Impedencia (ohmios)	Corriente in- termiténcia (amperios)	Dilatación de la pila 1 se- mana a 165°F (77°C) (milé- simas)
A	1,62v.	1,55v.	2,3	0,76	68,6
B	1,61v.	1,57v.	2,3	0,77	177,8

10. Estos resultados demuestran que la formación de la capa de plata sobre la superficie del despolarizador mixto puede lograrse con cualquier agente reductor fuerte capaz de reducir AgO a Ag. - - - - -

Ejemplo 4

15. Se ensayaron pilas alcalinas (tamaño RW 44) con una estructura similar a la pila ilustrada en la Figura 1, para determinar el efecto de usar diferentes proporciones de óxido de plata bivalente (AgO) en la mezcla del despolarizador. Se hicieron todas las pilas con una solución acuosa al 40% de hidróxido potásico que contiene un 1% de hidróxido de zinc. Además de los óxidos de plata, la mezcla para el despo-

20.

larizador contenía aproximadamente un 1,5% en peso de politetrafluoroetileno. Se trataron las pilas de los lotes A-D en una solución metanólica al 1% en peso de hidracina durante 6 minutos a temperatura ambiente y se trataron los lotes E-I, en la solución de hidracina durante tres minutos. Se indican las propiedades eléctricas como la media de 12 a 40 pilas, con CCV medida a través de una carga de 30 ohmios para los lotes A-D y una carga de 167 ohmios para los lotes E-I y se registraron los datos eléctricos un día después del cierre para los lotes A-D y 2 semanas después del cierre para los lotes E-I. Los datos de dilatación de las pilas son la media de 4 a 6 pilas. Se registraron los siguientes resultados: - - - - -

Lote nº	Agente		Impedancia (ohmios)	OCV (vol.)	CCV (30 ohmios)	Corriente instantánea (amperios)	Dilatación de la pila 1 semana a 160°F (71°C) (milésimas)
	AgO	Ag ₂ O					
A	10	88,5	2,7	1,59	1,43	0,53	0
B	20	78,5	2,5	1,59	1,44	0,57	0
C	30	68,5	2,6	1,60	1,44	0,67	0
D	40	58,5	2,4	1,60	1,45	0,72	0
CCV (167 ohmios)							
E	50	48,5	15,7	1,60	1,48	0,49	101,6
F	60	38,5	77,3	1,58	1,49	0,58	177,8
G	70	28,5	26,0	1,75	1,47	0,53	203,2
H	80	18,5	30,0	1,83	1,46	0,55	304,8
I	90	8,5	26,5	1,85	1,38	0,44	228,6

Estos resultados indican que la tensión en circuito abierto y la estabilidad contra desprendimiento de gases

- (dilatación de la pila) no representan problema alguno hasta que el despolarizador mixto contiene al menos aproximadamente un 50% de AgO y que las pilas con despolarizadores mixtos que contienen al menos aproximadamente un 80% AgO tienen tensiones de circuito abierto que son demasiado elevadas y la dilatación de la pila es aumentada. - - - - -
- 5.

N O T A

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

10. REIVINDICACIONES

- 1.- Perfeccionamientos en las pilas alcalinas de elevado régimen de consumo, que comprenden un electrodo negativo, un despolarizador mixto de óxido de plata bivalente y óxido de plata monovalente, un separador entre dicho electrodo negativo y el despolarizador mixto y un electrolito acuoso de hidróxido potásico conteniendo dicho despolarizador mixto hasta aproximadamente un 70% en peso de óxido de plata bivalente y una capa de plata substancialmente continua y permeable al electrolito sobre la superficie del despolarizador mixto junto al separador, caracterizados porque el despolarizador mixto es estable en el electrolito de hidróxido potásico, porque la pila tiene una tensión en circuito abierto máxima de aproximadamente 1,75 voltios, una meseta única de tensión durante la descarga y porque su capacidad de proporcio-
- 15.
- 20.

nar una corriente instantánea superior a una media de 0,2 amperios por cm^2 del área en sección transversal de la pila. -

5. 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque se forma la capa de plata en el despolarizador mixto tratando la superficie del despolarizador mixto con un agente reductor fuerte capaz de reducir los óxidos de plata bivalente y monovalente a plata metálica. - - -

3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2, caracterizados porque el agente reductor es hidracina. - -

10. 4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2, caracterizados porque el óxido de plata bivalente se halla presente en el despolarizador mixto en una cantidad del orden de aproximadamente un 40% a un 60% en peso de la porción del despolarizador mixto constituida por óxido de plata. -

15. 5.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque sólo la superficie del despolarizador mixto junto al separador está revestida con una capa de plata substancialmente continua y permeable al electrolito. - -

20. 6.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque la concentración del electrolito acuoso de hidróxido potásico es del orden de aproximadamente al menos un 3% en peso hasta aproximadamente un 50% en peso de hidróxido potásico. - - - - -

7.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LAS PILAS ELECTRICAS

ALCALINAS". -----

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

MADRID 13 ECV. 1976

P.A. M. CURELL SUÑEZ

M. Curell Suñez