



20 JUL. 1978.

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11

21

22

NUMERO	465.437
FECHA DE PRESENTACION	26-12-1977

A1

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
754.531	27-12-1976	EE.UU.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	H01M	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UNA PILA DE OXIDO DE PLOMO"		
71 SOLICITANTE (S)		
UNION CARBIDE CORPORATION		
(BP-11279-SI)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, 10017, EE.UU.		
72 INVENTOR (ES)		
Marvin Lee Kronenberg		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		
(P.-67.708)		

La presente invención se refiere a pilas de óxido de plomo no acuosas, y específicamente a pilas de este tipo en las cuales el electrodo positivo comprende partículas de dióxido de plomo que tienen una capa externa de monóxido de plomo.

El desarrollo de dispositivos de pila de gran potencia requiere la compatibilidad de un electrolito que posea propiedades electroquímicas convenientes con materiales anódicos altamente activos, tales como el litio, calcio, sodio y lo similar, y el uso eficiente de materiales catódicos de alta densidad de energía, tales como FeS_2 , Co_3O_4 , PbO_2 y lo similar. El empleo de electrolitos acuosos se halla impedido en estos dispositivos en razón de que los materiales anódicos son suficientemente activos como para reaccionar químicamente con el agua. Por consiguiente, a fin de realizar la alta densidad de energía obtenible por medio del uso de estos ánodos altamente reactivos y cátodos de alta densidad de energía, es necesario el empleo de un sistema de electrolito no acuoso.

Una de las principales desventajas del empleo del dióxido de plomo como material catódico activo en un sistema de electrolito no acuoso es que se descarga en dos potenciales diferentes. El primer escalón en la curva de descarga es atribuido a la reducción del dióxido de plomo a monóxido de plomo, mientras que el segundo escalón es atribuido a la reducción del producto de reacción, monóxido de plomo. En oposi

ción al dióxido de plomo, el monóxido de plomo se descarga en un dispositivo de pila no acuosa a un nivel unipotencial. Una ventaja en el empleo del dióxido de plomo como material catódico sobre el monóxido de plomo es que tiene casi el doble de capacidad del monóxido de plomo. De tal modo, en un sistema de electrolito no acuoso, el monóxido de plomo tendrá la ventaja de descargarse a una meseta unipotencial con la desventaja de poseer una capacidad relativamente baja, mientras que el dióxido de plomo tendrá la ventaja de tener una capacidad relativamente alta con la desventaja de descargarse a dos mesetas distintas de voltaje.

Muchas aplicaciones de pilas o baterías, particularmente en los dispositivos transistorizados tales como audífonos para sordos, relojes y lo similar, requieren una fuente de descarga sustancialmente unipotencial para un funcionamiento correcto y, por lo tanto, no pueden emplear la descarga de nivel de voltaje doble que es característica de las pilas no acuosas de dióxido de plomo. Esta característica de doble nivel de voltaje de descarga es similar a la característica de doble voltaje de descarga de las pilas acuosas alcalinas de óxido de plata divalente. Aunque se han propuesto muchos enfoques para obtener una descarga unipotencial de una pila acuosa alcalina de óxido de plata divalente, los enfoques no son necesarios cuando se emplea dióxido de plomo en un dispositivo de pila de electrolito acuoso. Específicamente,

en un dispositivo de pila de electrolito acuoso, el dióxido de plomo se descargará casi enteramente en su nivel de voltaje más alto de modo que, en efecto, la pila producirá una descarga sustancialmente unipotencial durante la vida útil de la pila. En contraposición a esto, cuando se usa dióxido de plomo como material catódico en un sistema de electrolito no acuoso, la pila se descargará en un primer potencial durante un período de tiempo significativo y luego disminuirá a un distinto potencial inferior por el resto de la descarga. Un problema encontrado generalmente en diversos dispositivos de pila es que si bien un electrodo-par puede funcionar en un electrolito acuoso, es prácticamente imposible pronosticar por adelantado el grado de buen funcionamiento, si es que funciona, en un electrolito no acuoso. De este modo, una pila se debe considerar como una unidad que tiene tres partes - un cátodo, un ánodo y un electrolito - y se debe entender que las partes de una pila pueden no ser pronosticablemente intercambiables con las partes de otra pila para producir una pila eficiente y funcional.

Una patente francesa, No. 2.288.401, publicada el 18 de junio de 1976 (contraparte de una solicitud de patente alemana No. 2.545.498, publicada el 27 de abril de 1976) revela una pila no acuosa que emplea un electrodo negativo, por ejemplo de litio, un electrolito solvente no acuoso y un electrodo positivo activo que consiste en un material positivo ac-

tivo de óxidos y sales oxidantes, cuya reducción al descargarse conduce a metales del grupo en que se incluyen el plomo, estaño, oro, bismuto, zinc, cadmio y sus aleaciones y un conductor electrónico que consiste en por lo menos la superficie de un material seleccionado entre el grupo que incluye al plomo, estaño, oro, bismuto, zinc, cadmio y sus aleaciones. Se revelan varios ejemplos en esta referencia en la cual se emplea monóxido de plomo como material positivo activo y plomo, estaño o grafito como conductor electrónico. Aunque esta referencia enseña un medio para obtener una descarga unipotencial para determinados dispositivos de pila no acuosa, como, por ejemplo, una pila que emplea monóxido de plomo como material activo positivo, la presente invención está dirigida al uso de partículas de dióxido de plomo con una capa externa de monóxido de plomo como material positivo activo de una pila no acuosa. El material positivo activo de la presente invención también se podría expresar como partículas de monóxido de plomo con un núcleo de dióxido de plomo.

En consecuencia, es el objeto principal de esta invención proveer una pila de óxido de plomo no acuosa que emplea un electrodo positivo que comprende partículas de dióxido de plomo que posee cada una una capa externa de monóxido de plomo, y que tiene un voltaje de descarga sustancialmente unipotencial.

Otro objeto de la presente invención es el de proveer una pila de óxido de plomo no acuosa que emplea un ánodo

de litio y un cátodo positivo compuesto de partículas de dióxido de plomo que tiene cada una una capa externa de monóxido de plomo, y que tiene un voltaje de descarga sustancialmente unipotencial.

Otro objeto de la presente invención es el de proveer una pila de óxido de plomo no acuosa que emplea un electrodo positivo compuesto de partículas de dióxido de plomo que tiene cada una una capa externa de monóxido de plomo, y en la cual dicho monóxido de plomo varía entre aproximadamente el 1 por ciento y el 60 por ciento ponderal de los óxidos de plomo.

La presente invención se refiere a una pila de óxido de plomo no acuosa que comprende un electrodo negativo de metal altamente activo, un electrodo positivo y un electrolito no acuoso; comprendiendo dicho electrodo positivo partículas de dióxido de plomo que tiene cada una una capa externa sustancialmente completa de monóxido de plomo, y teniendo dicha pila un voltaje de descarga sustancialmente unipotencial.

Un voltaje de descarga unipotencial significa un nivel de voltaje relativamente constante que se extiende durante por lo menos el 85 por ciento de la capacidad de descarga de la pila cuando es descargada a través de una carga fija, y en donde el voltaje no varía más de ± 10 por ciento del voltaje promedio de dicho nivel de voltaje. Por ejemplo, un nivel de descarga unipotencial puede ser representado por una

curva de voltaje-tiempo sustancialmente libre de excursiones o escalones de voltaje durante por lo menos el 85 por ciento del tiempo de descarga a través de una carga constante, definiéndose tales escalones o excursiones como lecturas de voltaje fuera del ± 10 por ciento del voltaje promedio durante dicho 85 por ciento del tiempo de descarga. Como se ilustra en la figura 1, es objeto de esta invención eliminar efectivamente o suprimir efectivamente la porción de la curva a la izquierda del punto A para dar un nivel de descarga unipotencial según lo ilustrado generalmente por la curva entre los puntos A y B.

También se halla dentro del alcance de la presente invención agregar un aglomerante, un material electrónicamente conductor, un material absorbente de electrolito o mezclas de los mismos al electrodo positivo de esta invención.

El tamaño de las partículas de dióxido de plomo recubiertas de monóxido de plomo que comprenden al cátodo de la presente invención preferiblemente debe hallarse entre aproximadamente 0,04 mm y aproximadamente 0,47 mm y más preferiblemente entre aproximadamente 0,07 mm y aproximadamente 0,23 mm. Las partículas de tamaño menor de aproximadamente 0,04 mm proveerán una superficie plana grande pero, no obstante, cuando se fabrica con ellas un cátodo, la conductividad electrónica del cátodo generalmente será insuficiente para las aplicaciones a pilas comerciales debido al gran número de contactos de

partícula a partícula que proveen el trayecto conductor a través del cátodo hasta el colector de cátodo de la pila. Un cátodo fabricado con partículas de dióxido de plomo recubiertas de monóxido de plomo con tamaño mayor de aproximadamente 0,47 mm tendrá un área superficial plana pequeña que generalmente no soporta una densidad de corriente como la requerida generalmente para una aplicación de pila comercial.

El porcentaje ponderal de monóxido de plomo en el electrodo positivo que contiene dióxido de plomo de acuerdo con esta invención debe hallarse entre aproximadamente 1 por ciento y aproximadamente 60 por ciento sobre la base del peso de los óxidos de plomo y preferiblemente entre aproximadamente el 10 por ciento y aproximadamente el 40 por ciento sobre la base del peso de los óxidos de plomo. Una cantidad de monóxido de plomo inferior a aproximadamente el 1 por ciento ponderal de los dióxidos de plomo sería insuficiente para eliminar confiablemente y sustancialmente la característica de descarga en dos mesetas de voltaje del dióxido de plomo en un dispositivo de pila de electrolito no acuoso. Una cantidad de monóxido de plomo mayor de aproximadamente el 60 por ciento ponderal de los óxidos de plomo sería ineficiente dado que demasiado material de dióxido de plomo de alta capacidad sería reemplazado por el material de monóxido de plomo de capacidad inferior.

Los materiales anódicos negativos altamente activos

útiles son por lo general metales consumibles e incluyen al aluminio, los metales alcalinos, metales alcalinotérreos y aleaciones de metales alcalinos o metales alcalinotérreos entre sí y con otros metales. El término "aleación" tal como se utiliza en esta memoria y en las reivindicaciones precedentes se propone incluir mezclas, soluciones sólidas, tales como litio-magnesio, y compuestos intermetálicos, tales como el monoaluminuro de litio. Los materiales anódicos preferidos son el litio, sodio, potasio, calcio y aleaciones de los mismos.

Los solventes orgánicos útiles empleados individualmente o mezclados con uno o más solventes distintos para usar en la presente invención incluyen las clases siguientes de compuestos:

Alquilnitrilos: por ejemplo, crotonitrilo (márgenes de estado líquido $-51,1^{\circ}\text{C}$ a 120°C)

Boratos trialquílicos: por ej., borato de trimetilo, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ (márgenes de estado líquido $-29,3$ a 67°C)

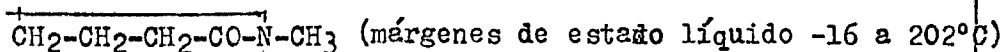
Silicatos tetraalquílicos: por ejemplo, silicato de tetrametilo, $(\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$ (punto de ebullición 121°C)

Nitroalcanos: por ejemplo, nitrometano, CH_3NO_2 (márgenes de estado líquido -17 a $100,8^{\circ}\text{C}$)

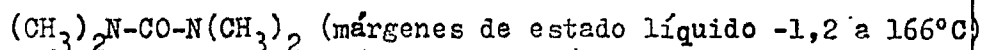
Alquilnitrilos: por ejemplo, acetonitrilo, CH_3CN (márgenes de estado líquido -45 a $81,6^{\circ}\text{C}$)

Dialquilamidas; por ejemplo, dimetilformamida, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (márgenes de estado líquido $-60,48$ a 149°C)

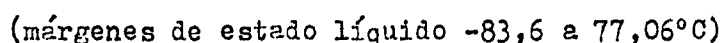
Lactamas; por ejemplo, N-metilpirrolidona,



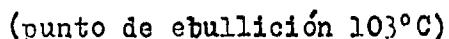
Tetraalquilureas: por ejemplo, tetrametilurea,



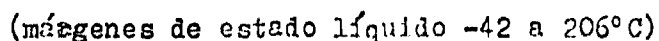
Esteres de ácido monocarboxílico: por ej. acetato de etilo



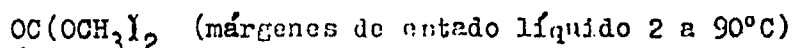
Ortoésteres: por ej., trimetilortoformiato, $\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$



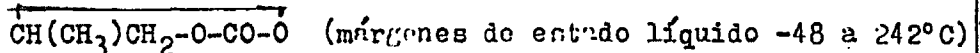
Lactonas: por ej., (gamma)butirolactona, $\overline{\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO}}$



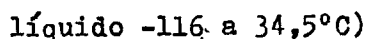
Carbonatos dialquílicos: por ej., carbonato dimetílico,



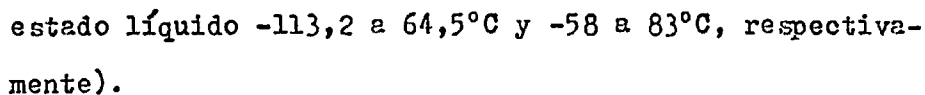
Carbonatos alquilénicos: por ej., carbonato de propileno,



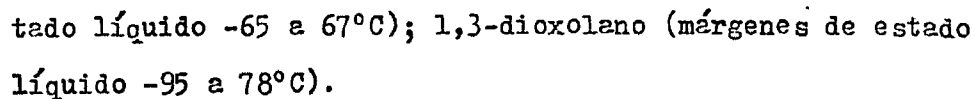
Monoéteres: por ej., éter dietílico (márgenes de estado



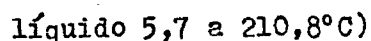
Poliéteres: por ej., 1,1- y 1,2-dimetoxietano (márgenes de



Eteres cíclicos: por ej., tetrahidrofurano (márgenes de es-



Nitroaromáticos: por ej., nitrobenzeno. (márgenes de estado



Haluros de ácido carboxílico aromático: por ej., cloruro de

benzoílo (márgenes de estado líquido 0 a 197°C); bromuro de benzoílo (márgenes de estado líquido -24 a 218°C).

Haluros de ácido sulfónico aromático: por ej. cloruro de bencensulfonilo (márgenes de estado líquido 14,5 a 251°C)

Dihaluros de ácido fosfónico aromático: por ej., dicloruro de bencenfosfonilo (punto de ebullición 258°C)

Dihaluros de ácido tiofosfónico aromático: por ej., dicloruro de bencentiofosfonilo (punto de ebullición 124°C a 5 mm)

Sulfonas cíclicas: por ej., sulfolano, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_2$ (punto de fusión 22°C);

3-metilsulfolano (punto de fusión -1°C)

Haluros de ácido alquilsulfónico: por ej., cloruro de metansulfonilo (punto de ebullición 161°C)

Haluros de ácido alquilcarboxílico: por ej., cloruro de acetilo (márgenes de estado líquido -112 a 50,9°C); bromuro de acetilo (márgenes de estado líquido -96 a 76°C); cloruro de propionilo (márgenes de estado líquido -94 a 80°C)

Heterocíclicos saturados: por ej., tetrahidrotiofeno (márgenes de estado líquido -96 a 121°C); 3-metil-2-oxazolidona (punto de fusión 15,9°C)

Haluros de ácido dialquilsulfámico: por ej., cloruro de dimetilsulfamino (punto de ebullición 80°C a 16 mm).

Halosulfonatos alquílicos: Por ejemplo, clorosulfonato de

etilo (punto de ebullición 151°C)

Haluros de ácido carboxílico heterocíclico insaturado: por ej. cloruro de 2-furoilo (márgenes de estado líquido -2 a 173°C)

Heterocíclicos insaturados de cinco miembros: por ej.; 3,5-dimetilisoaxazol (punto de ebullición 140°C);

1-metilpirrol (punto de ebullición 114°C);

2,4-dimetiltiazol (punto de ebullición 144°C);

furano (márgenes de estado líquido -85,65 a 31,36°C)

Esteres y/o haluros de ácidos carboxílicos dibásicos: por ej. cloruro de etiloxalilo (punto de ebullición 135°C)

Haluros de ácido alquil sulfónico y haluros de ácido carboxílico mixtos: por ejemplo, cloruro de clorosulfonilacetilo (punto de ebullición 98°C a 10 mm)

Sulfóxidos dialquílicos: por ej., sulfóxido de dimetilo (márgenes de estado líquido 18,4 a 189°C)

Sulfatos dialquílicos: por ej., sulfato de dimetilo (márgenes de estado líquido -31,75 a 188,5°C)

Sulfitos dialquílicos: por ej., sulfito de dimetilo (punto de ebullición 126°C)

Sulfitos de alquilenos: por ej., sulfito de etilenglicol (márgenes de estado líquido -11 a 173°C)

Alcanos halogenados: por ej., cloruro de metileno (márgenes de estado líquido -95 a 40°C); 1,3-dicloropropano (márgenes de estado líquido -99,5 a 120,4°C)

Entre lo que antecede, los solventes preferidos son el sulfolano; crotonitrilo; nitrobenzeno; tetrahidrofuran; 1,3-dioxolano; 3-metil-2-oxazolidona; carbonato de propileno; gamma-butirolactona; sulfito de etilenglicol; sulfito de dimetilo; sulfóxido de dimetilo; y 1,1- y 1,2-dimetoxietano. Entre los solventes preferidos, los mejores son el sulfolano; 3-metil-2-oxazolidona; carbonato de propileno; 1,3-dioxolano y dimetoxietano porque parecen ser más inertes químicamente a los componentes de la batería y tienen amplios márgenes de estado líquido, y especialmente porque permiten una utilización altamente eficiente de los materiales catódicos.

El soluto ionizante para utilizar en la presente invención puede ser una sal simple o doble, o mezclas de las mismas, que producirán una solución iónicamente conductora cuando se disuelven en uno o más solventes. Los solutos preferidos son complejos de ácidos de Lewis inorgánicos u orgánicos y sales inorgánicas ionizables. Los únicos requisitos para su utilización son que las sales, ya sean simples o complejas, sean compatibles con el solvente o los solventes que se emplean y que den una solución que sea suficientemente conductora iónicamente. De acuerdo con el concepto de Lewis o electrónico de ácidos y bases, muchas sustancias que no contienen hidrógeno activo pueden actuar como ácidos o aceptadores de dobles electrónicos. El concepto básico es estable-

cido en la bibliografía química (Journal of the Franklin Institute, Vol. 226 - July/December 1938, páginas 293-313 por Lewis).

Un mecanismo de reacción sugerido para la manera en la cual estos complejos funcionan en un solvente se describe en detalle en la patente estadounidense No. 3.542.602 en la cual se sugiere que la sal compleja o doble formada entre el ácido de Lewis y la sal ionizable da una entidad que resulta más estable que cualquiera de los componentes individuales.

Los ácidos de Lewis típicos apropiados para usar en la presente invención incluyen al fluoruro de aluminio, bromuro de aluminio, cloruro de aluminio, pentacloruro de antimonio, tetracloruro de zirconio, pentacloruro de fósforo, fluoruro de boro, cloruro de boro y bromuro de boro.

Las sales ionizables útiles en combinación con los ácidos de Lewis incluyen al fluoruro de litio, cloruro de litio, bromuro de litio, sulfuro de litio, fluoruro de sodio, cloruro de sodio, bromuro de sodio, fluoruro de potasio, cloruro de potasio y bromuro de potasio.

Para quienes son expertos en el arte les resultará obvio que las dobles sales formadas por un ácido de Lewis y una sal inorgánica ionizable se pueden utilizar tal cual o se pueden agregar los componentes individuales al solvente separadamente para formar la sal doble o los iones resultantes

in situ. Una sal doble de este tipo, por ejemplo, es aquella formada por la combinación de cloruro de aluminio y cloruro de litio para dar tetracloruro de litio y aluminio.

La figura 1 es una curva que demuestra las características de descarga de una pila no acuosa de óxido de plomo-litio que emplea un electrodo positivo (cátodo) de dióxido de plomo.

La figura 2 es una curva que demuestra las características de descarga de una pila no acuosa de óxido de plomo-litio que emplea un electrodo positivo de monóxido de plomo.

La figura 3 es una curva que ilustra las características de descarga de una pila no acuosa de óxido de plomo-litio que emplea un electrodo positivo compuesto de partículas de dióxido de plomo recubiertas de monóxido de plomo de acuerdo con la presente invención.

La figura 4 es una curva que demuestra las características de descarga de una pila no acuosa de óxido de plomo-litio empleando un electrodo positivo compuesto de partículas de dióxido de plomo y un electrolito que contiene hidrazina para la reducción superficial de las partículas de dióxido de plomo de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo I

Se construyó una pila de tipo plano utilizando una base de níquel metálico que tenía en la misma una depresión

poco profunda dentro de la cual fueron colocados los contenidos de la pila y sobre la cual se colocó una tapa de níquel metálico para cerrar la pila. Los contenidos de la pila consistían en cinco láminas de hoja delgada de litio con un espesor total de 2,54 mm, aproximadamente 4 ml de un electrolito, dos separadores porosos no tejidos de polipropileno (de 0,127 mm de espesor cada uno) que absorbieron parte del electrolito, y una mezcla de cátodo de dióxido de plomo.

El electrodo era un LiClO_4 1M en 77 por ciento volumétrico de dioxolano, 23 por ciento volumétrico de dimetoxietano (DME) con un vestigio de aproximadamente 0,1 por ciento volumétrico de dimetilisoxazol (DMI) como inhibidor de polimerización. El cátodo fue una capa prensada de 4,3 gramos de dióxido de plomo.

La pila fue descargada a través de una carga constante a un drenaje de 3 miliamperios y el voltaje observado en función del tiempo se ilustra trazado como la curva sobre el gráfico de la figura 1. También observado y registrado en la figura 1 es el voltaje del circuito abierto de la pila que fue de 3,5 voltios. Como es evidente por la curva en la figura 1, llevó aproximadamente cuatro días para que el voltaje disminuyera a un nivel sustancialmente unipotencial de aproximadamente 1,2 voltios. Como se expresó precedentemente, muchos dispositivos accionados por pilas y baterías que requieren una fuente de poder esencialmente unipotencial no podían

usar este tipo de dispositivo de pila debido a su significativa característica de descarga de doble nivel de voltaje.

Ejemplo II

Se construyó una pila de tipo plano usando los mismos componentes descritos en el ejemplo I excepto que la mezcla catódica fue una capa comprimida de una mezcla de 3 gramos de monóxido de plomo y 0,5 gramo de negro de humo agregado por su conductividad. Como en el ejemplo I, la mezcla de cátodo fue colocada en la depresión poco profunda en una base de níquel metálico junto con los demás componentes de la pila.

La pila fue descargada en un drenaje de 3 miliamperios y el voltaje observado en función del tiempo se ilustra trazado como la curva en el gráfico de la figura 2. También se observa y se registra en la figura 2 el voltaje de circuito abierto de la pila que fue de aproximadamente 3,2 voltios. El voltaje elevado de circuito abierto para la pila se cree que es debido a la presencia de oxígeno y/u óxidos en la superficie del negro de humo en la mezcla catódica.

Como es evidente por la curva de la figura 2, la salida de nivel de tensión sustancialmente unipotencial de esta pila la convierte en una admirable elección como fuente de poder para muchos dispositivos accionados con pila y batería. Como se expresó precedentemente, sin embargo, aunque este tipo de pila tiene la ventaja de descargarse a un nivel sustancialmente unipotencial, tiene la desventaja de tener una capacidad

bastante baja en comparación con una pila que emplea dióxido de plomo como material catódico.

Ejemplo III

Se construyó una pila de tipo plano usando los mismos componentes descritos en el ejemplo I, excepto que el cátodo estaba compuesto de partículas de dióxido de plomo recubiertas de monóxido de plomo que fueron preparadas de la manera siguiente:

Se mezclaron 6 gramos de PbO_2 con calidad de reactivo con 900 mililitros de una solución acuosa de hidrazina (N_2H_4) 0,0015 M y se agitaron durante media hora. La mezcla fue filtrada entonces, y el PbO_2 tratado fue secado durante la noche en un horno de vacío aproximadamente a $82^\circ C$. Esto redujo la capacidad del PbO_2 en aproximadamente 30% produciendo partículas de dióxido de plomo recubiertas con monóxido de plomo. Se colocaron dos gramos de las partículas de PbO_2 parcialmente reducido en la depresión poro profunda de una base de níquel metálico junto con los demás componentes de la pila según lo descrito en el Ejemplo I. Para variar la reducción de la capacidad del PbO_2 todo lo que se necesita es variar la cantidad y/o concentración de la solución de hidrazina y, si se lo desea, el tiempo y/o la temperatura de la reacción.

La pila así producida de acuerdo con esta invención fue entonces descargada a través de una carga de 1K-ohm (drenaje de aproximadamente 1,2 miliamperios) y el voltaje ob-

servado en función del tiempo se ilustra trazado como la curva del gráfico de la figura 3. También se observó y registró en la figura 3 el voltaje de circuito abierto de la pila, que fue de aproximadamente 2,95 voltios.

Como es evidente por la curva de la figura 3, el voltaje de salida de la pila se descargó a un nivel sustancialmente unipotencial casi inmediatamente, aun a este drenaje de corriente inferior, y luego continuó al nivel de voltaje monóxido de plomo-litio durante más de 11 días. De este modo, usando las enseñanzas de esta invención, se puede fabricar una pila no acuosa de dióxido de plomo que aprovecha la característica de alta capacidad del dióxido de plomo a la vez que elimina simultáneamente con eficacia la desventaja del nivel doble de voltaje del dióxido de plomo en un dispositivo de pila no acuosa.

Ejemplo IV

Se construyó una pila de tipo plano usando los mismos componentes descritos en el ejemplo I, excepto que el cátodo fue compuesto de 1,5 gramos de partículas de dióxido de plomo con tamaño entre 0,07 mm y 0,15 mm y el electrolito fue LiCF_3SO_3 1M y de hidrazina 0,5 M en 40 por ciento volumétrico de dioxolano, 30 por ciento volumétrico de dimetoxietano y 30 por ciento volumétrico de 3-metil-2-oxazolidona. Como en el ejemplo III, la superficie de las partículas de dióxido de plomo que toma contacto con la hidra-

zina fue reducida por lo cual se formó una capa de monóxido de plomo sobre dichas partículas.

La pila así producida de acuerdo con esta invención fue entonces descargada a través de una carga de 2,4K-ohm (aproximadamente un drenaje de 0,7 miliamperio) y el voltaje observado en función del tiempo se ilustra trazado como la curva en el gráfico de la figura 4. También se observó y registró en la figura 4 el voltaje de circuito abierto de la pila que fue de aproximadamente 2,7 voltios.

La curva de la figura 4 ilustra la forma en que la pila se descargó a un nivel sustancialmente unipotencial después de aproximadamente dos días en este drenaje muy bajo y luego continuó al nivel de voltaje de monóxido de plomo-litio hasta que el cátodo quedó agotado después del séptimo día. Aunque los resultados de la prueba de la pila usando este método de reducción del PbO_2 no fueron tan buenos como los resultados de la prueba de la pila usando el método revelado en el ejemplo III, el método revelado demuestra que se puede emplear para fabricar una pila no acuosa de dióxido de plomo que aprovecha la característica de alta capacidad del dióxido de plomo mientras que elimina simultáneamente con eficacia la desventaja de la característica de salida de nivel doble de voltaje del dióxido de plomo en un dispositivo de pila no acuosa.

Debe quedar entendido que también se pueden reali-

zar otras modificaciones y cambios a las modalidades preferidas de realización de la invención ilustrada y descripta en esta memoria sin apartarse del espíritu y el alcance de la invención.

En las figuras 1 a 4 se representan en abcisas el tiempo (en días), y en ordenadas la tensión de la pila (en voltios).

REIVINDICACIONES

1. Una pila de óxido de plomo, caracterizada porque comprende un electrodo negativo de metal altamente activo, un electrodo positivo y un electrolito no acuoso; comprendiendo dicho electrodo positivo partículas de dióxido de plomo que tienen una capa externa sustancialmente completa de monóxido de plomo, y teniendo dicha pila un voltaje de descarga sustancialmente unipotencial.

2. Una pila de óxido de plomo de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque la capa de monóxido de plomo sobre las partículas de dióxido de plomo varía entre aproximadamente 1 por ciento y aproximadamente 60 por ciento sobre la base del peso de los óxidos de plomo.

3. Una pila de óxido de plomo de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque dichas partículas de dióxido de plomo que tienen una capa externa sustancialmente completa de monóxido de plomo varían entre aproximadamente 0,4 mm y aproximadamente 0,47 mm.

4. Una pila de óxido de plomo de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada porque la capa de monóxido de plomo sobre las partículas de dióxido de plomo varía entre aproximadamente 1 por ciento y aproximadamente 60 por ciento sobre la base del peso de los óxidos de plomo.

5. La pila de óxido de plomo de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el electrodo negativo

de metal activo es seleccionado entre el grupo que consiste en aluminio, los metales alcalinos, metales alcalinotérreos y aleaciones de los mismos.

6. Una pila de óxido de plomo de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizada porque el electrodo negativo de metal activo es seleccionado entre el grupo que consiste en litio, sodio, potasio, calcio y aleaciones de los mismos.

7. Una pila de óxido de plomo de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizada porque el electrodo negativo de metal activo es el litio.

8. Una pila de óxido de plomo de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el soluto del electrolito es una sal compleja de un ácido de Lewis y una sal inorgánica ionizable.

9. Una pila de óxido de plomo de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el solvente del electrolito es por lo menos un solvente seleccionado entre el grupo que consiste en sulfolano, crotonitrilo, nitrobenceno, tetrahidrofurano, 1,3-dioxolano, 3-metil-2-oxazolidona, carbonato de propileno, gamma-butirolactona, sulfito de etilenglicol, sulfito de dimetilo, sulfóxido de dimetilo, 1,1- y 1,2-dimetoxietano, y dimetilisoazol.

10. La pila de óxido de plomo de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizada porque dicho por lo menos un solvente es seleccionado entre el grupo que consiste en

sulfolano, 3-metil-2-oxazolidona, carbonato de propileno, 1,3-dioxolano y dimetoxietano.

11.-Una pila de óxido de plomo.


Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11.ENE.1978

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder,



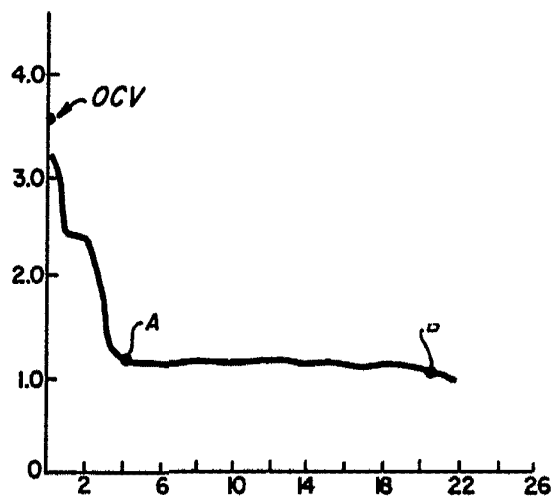


FIG. 1

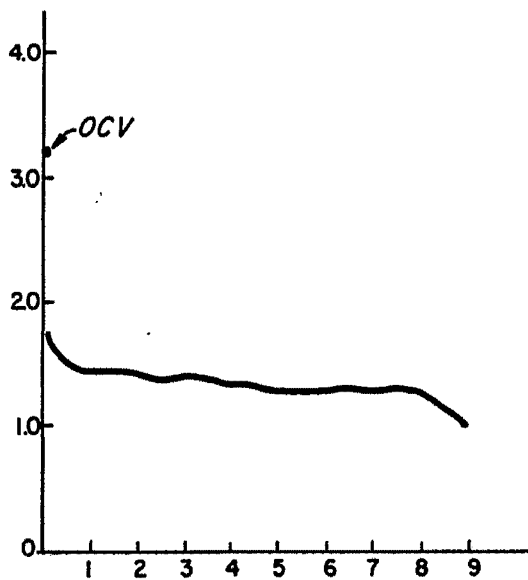
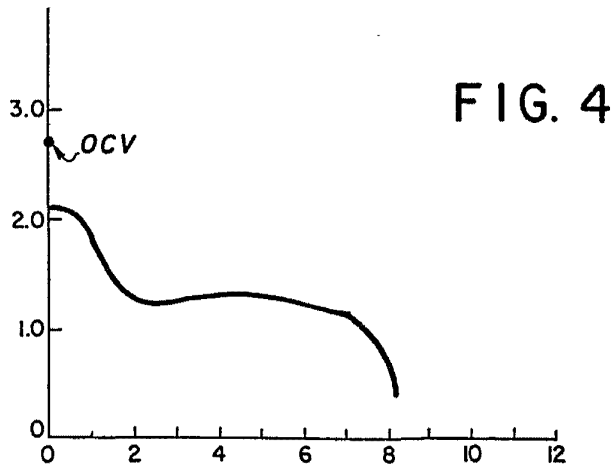
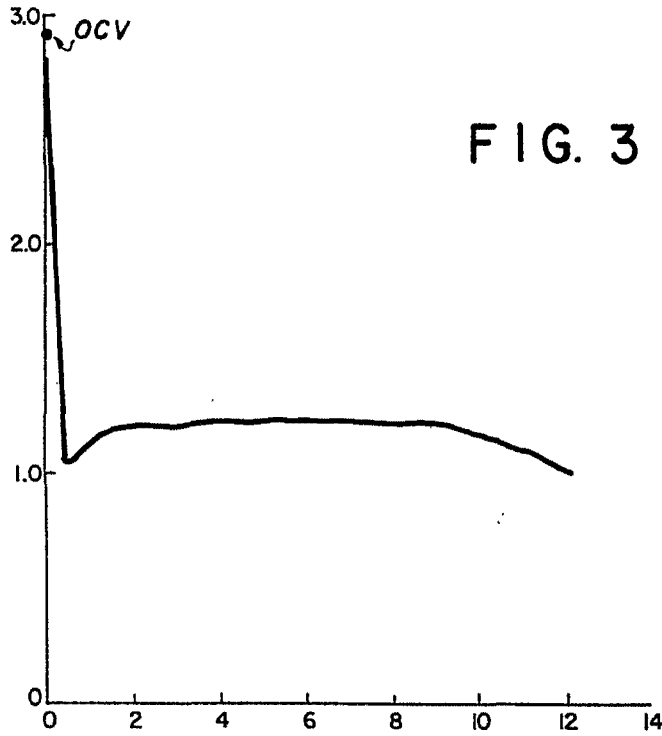


FIG. 2

Alberto de Elzaburu
Por Poder,
[Signature]



Alberto de Mazarin
Per. Fed. C.