

230650

24 AGO



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

a favor de YARDNEY INTERNATIONAL CORP., entidad norteamericana, domiciliada en Nueva York (Estados Unidos de Norteamérica), 48, Leonard Street, por "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS ELECTRODOS PARA BATERIAS ELECTRICAS".

- . -

230650

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a unos perfeccionamientos introducidos en los electrodos utilizados en baterías eléctricas, recargables o de otra clase, del tipo alcalino.

5. Los generadores electroquímicos de energía más económicos diseñados hasta ahora, en lo que se refiere a volumen y peso por unidad de carga, son las baterías alcalinas de plata-zinc del tipo en el que los electrodos son aplicados bajo presión contra un separador de material semipermeable.
- 10.

En la realización práctica de una batería plata-zinc repetidamente recargable es necesario vencer varias

230650

24 AGO.



5. dificultades debidas principalmente a la tendencia de las partículas de zinc de migrar hacia el electrodo o electrodos positivos, tal como cambios en forma y tamaño de la placa negativa al repetir los ciclos, tendiendo a producirse tales cambios después de unos 50 ciclos en una célula plata-zinc convencional.

10. Hasta ahora se ha llevado a cabo intentos para substituir el zinc por un material activo más estable dispuesto relativamente cerca del zinc en la serie electromotriz, tal como el cadmio. Los electrodos de cadmio convencionales, no obstante, han hecho necesaria la disposición de una estructura o rejilla soporte más o menos elaborada de un material electroquímicamente inerte, de modo que el aumento resultante de peso y volumen no justifica la ganancia obtenida debida a una simplificación permisible del sistema separador inter-electrónico. Asimismo, la preparación de la estructura soporte y la subsiguiente carga del mismo con una sal de cadmio, seguida por una reducción catódica de la última, es un procedimiento engorroso.

25. Además, los electrodos de cadmio conocidos presentan un gran desperdicio de espacio y limitan la cuantía de la superficie del material electroquímicamente activo expuesto al electrolito; por ejemplo, las placas de níquel sintetizado impregnadas con sales de cadmio, cuando están apretadas lo suficiente para ser estables, exponen a la solución de electrolito substancialmente solo la superficie de la pequeña cantidad del material activo electroquímicamente totalmente presente en la superficie de la placa, y, para su resistencia, dependen de la red inerte so-

30.



24 AGO.

230650

portante formada por la placa de níquel, la cual ocupa espacio y origina peso inactivo desde el punto de vista químico. Los electrodos convencionales de esta clase se encuentran en evidente contraste con las delgadas placas activas electroquímicamente formadas sin soporte adicional (excepto el proporcionado por el material conductor ocluido en ellas) de acuerdo con esta invención, con lo cual resulta una batería mas compacta y ligera.

5. La presente invención tiene por objeto principal lograr una batería eléctrica perfeccionada.

10. Mas particularmente, de acuerdo con esta invención se ha encontrado que una placa de electrodo hecha de polvo de cadmio comprimido, cuando es mantenida bajo presión constante (por ejemplo de 5 a 35 Kg por cm.²)

15. dentro del montaje electródico de una batería, conservará su forma durante un uso normal prolongado y no se desmoronará o sufrirá deformaciones perjudiciales incluso bajo repetidas cargas y descargas. Esta propiedad deseable es incrementada si el polvo de cadmio es sinterizado después de haber sido comprimido al tamaño deseado.

20. Si la masa es considerablemente mayor que el equivalente electroquímico de la masa de plata u otro material contra-electrodos asociado con él, quedará en el electrodo una zona substancial de cadmio no oxidado cuya conductibilidad apreciable excede a la del óxido de cadmio. Así resulta posible suprimir enteramente las rejillas usuales que sirven tanto como soportes mecánicos y como colectores de corriente siendo usualmente el aumento de espesor de los electrodos debido al exceso electroquímico de cadmio mucho menor que el espesor y peso adicionales

25.
30.

24 AGO.

230650



5. resultantes de la incorporación de una rejilla independiente. Una combinación particularmente ventajosa, de materiales activos según la invención, en términos de capacidad de acumulación por unidad de volumen y peso, es la de cadmio como material negativo junto con plata sintetizada como material positivo.

10. En electrodo de cadmio según la invención también se presta a la soldadura por puntos con el objeto de conectarle un terminal o similar en relación conductiva con su material activo. En el caso de placas especialmente grandes, tal terminal puede ser configurado a modo de bastidor que sirva para reforzar mecánicamente la placa mientras que proporciona un camino de baja impedancia para la corriente entre un terminal de batería y varios puntos del cuerpo del electrodo; este bastidor puede, 15. por ejemplo, estar empotrado a fin de no añadir espesor a la placa, de modo que al mismo tiempo está en contacto físico y eléctrico más íntimo con la zona interior permanentemente metálica de la estructura de cadmio. Se 20. entenderá que inclusive en tales casos el cuerpo del electrodo comprenderá grandes porciones apropiadamente descritas por el término "auto-soportantes".

La invención describe más detalladamente con referencia al dibujo adjunto en el que:

25. La figura 1 es una vista en alzado de una batería según la invención, con partes seccionadas para hacer visible el montaje del electrodo plata-cadmio;

30. la figura 2 es una vista algo esquemática que ilustra un paso de la formación de uno de los electrodos de cadmio de la figura 1;

230650



la figura 3 es una vista en perspectiva de un electrodo de cadmio modificado, de acuerdo con la invención;

5. las figuras 4 y 5 representan esquemáticamente parte del montaje electródico de la figura 1 en diferentes fases del ciclo;

la figura 6 es otra realización de un electrodo de cadmio reforzado; y

10. La figura 7 es una realización ulterior de un electrodo de cadmio hecho por un procedimiento diferente.

15. La figura 1 muestra una batería que comprende dentro de una caja -15- de forma rectangular, una pluralidad de electrodos positivos -10- que contienen plata, una pluralidad de electrodos negativos que contienen cadmio y capas -13- de material separador semi-permeable, tal como celofana o alcohol polivinílico, entre electrodos adyacentes de polaridad opuesta. El conjunto electródico -10-12-13- es mantenido bajo presión dentro de
20. la caja -15- por la hinchazón del material separador en un electrolito alcalino tal como solución acuosa de KOH al 45%.

25. Los electrodos positivos, preferiblemente son sinterizados y generalmente consisten en una mezcla de óxido de plata y peróxido de plata, predominando las formas oxidadas en el estado de carga de la batería. Los electrodos negativos consisten por lo menos en su mayor parte, en una mezcla de cadmio y óxido de cadmio en la que el cadmio metálico predomina cuando la batería está
30. cargada.



230650

2 A AGO.

5. Un método de formar el electrodo negativo es por el procedimiento representado por la figura 2 en la que un émbolo -20- queda dispuesto para moverse en la dirección de la flecha -21- para comprimir polvo de cadmio -22- en un molde -23-.

10. El polvo -22- puede ser producido por la reducción catódica de óxido de cadmio o alguna otra sal de cadmio y puede llevar en mezcla pequeñas cantidades de polvo conductor metálico, tal como níquel, o un conductor no metálico, tal como grafito.

15. Un conductor -24-, que sirve como terminal y colector de corriente está ocluído en el polvo -22- de modo que el último es comprimido a su alrededor; una porción sobresaliente de este conductor está representada extendiéndose a través de una ramura -25- prevista en el molde -23-. El conductor puede, por ejemplo, tener la forma de un bucle.

20. El émbolo -20- está proyectado para ejercer suficiente presión para hacer que las partículas se adhieran entre sí y el conductor ocluído en él. Así una presión del orden de, por ejemplo, 30 toneladas por decímetro cuadrado aplicada a un polvo de un tamaño de partícula de 0,15 mm., produce un electrodo de cadmio con una densidad total de unos 3-4 gramos por centímetro cúbico.

25. Una masa porosa así producida es capaz de resistir el manejo en un grado suficiente para ser utilizable en una batería sin la presencia de una placa soporte. Una placa de cadmio auto-soportada en una batería como la de la figura 1, ha sido encontrada particularmente
30. ventajosa ya que reduce al mínimo la necesidad de rej-

230650

24 AG 5



- llas soporte, proporcionando así una elevada relación de capacidad de acumulación en función del volumen de la batería y una elevada relación de superficie expuesta de material activo electroquímicamente con respecto a la masa total de material electrodico; el acoplamiento del hilo conductor a las partículas de material activo electroquímicamente por el metodo ilustrado proporciona una relación satisfactoria de descarga de la batería de la que forma parte tal electrodo.
- 5.
10. A fin de aumentar la resistencia de la placa de cadmio producida por el proceso ilustrado en la figura 2, cuya porosidad aparente es del orden de 50-65%, esta placa puede ser sinterizada en una atmósfera reductora, por ejemplo de hidrógeno, a una temperatura de 310°C y durante un tiempo de cinco minutos; esto es especialmente conveniente en el caso de placas mayores. Las temperaturas de sinterización mas bajas, por ejemplo hasta de 275°C., tambien pueden ser utilizadas pero generalmente requieren tiempos de tratamiento mas largos.
- 15.
20. Una tal placa prensada y sinterizada, tal como se ha indicado en -31- en la figura 3, puede ser conectada a un bastidor -32- hecho de un metal altamente conductor, tal como plata o cobre, por puntos de soldadura -33- mediante un dispositivo de soldadura indicado esquemáticamente en -33a-.
- 25.
30. El bastidor -32- está acoplado en un encaje -35- de la placa -31- a fin de quedar a un mismo nivel con una cara de la placa; este bastidor forma una tira conductora de baja resistencia así como un refuerzo mecánico para el electrodo de cadmio y tiene un saliente -34- que

230650

24 AGO



puede servir como terminal de conexión.

El electrodo negativo tambien puede tener la estructura representada en la figura 6. Esta figura es una sección transversal de una placa electródica formada por pulverización de partículas de un polvo de cadmio suspendidas en una corriente gaseosa a través de una zona en la que las partículas son calentadas hasta un punto de fusión incipiente para formar una capa porosa de cadmio, tal como en -61- y -62-, sobre las dos caras de una placa soporte maciza indicada en -63-.

La placa soporte -63- tienen que ser suficientemente fuerte para actuar como soporte mecánico para el material electródico activo y de conductibilidad eléctrica suficientemente alta para servir como colector de corriente. Esta placa puede consistir total o parcialmente en cadmio, por ejemplo comprendiendo una hoja de acero cadmiada y tiene una oreja saliente -64- que sirve de terminal de conexión.

Por el método descrito anteriormente, se obtiene un electrodo auto-soportado que no sufrirá deformaciones ni se desmoronará de modo perjudicial incluso después de un gran número de ciclos de carga-descarga.

Alternativamente, el electrodo negativo tambien puede tener la estructura ilustrada en la figura 7. Esta figura es una sección transversal de un electrodo formado por fusión termo-eléctrica de un polvo comprimido -71- de partículas de cadmio que llevan ocluida una rejilla -72- formada por un metal conductor eléctrico tal como cobre y provista de un hilo saliente -73-. La fusión de las partículas independientes entre sí y con

230650 24 AGO



el conductor -72- puede ser efectuada, por ejemplo, mediante una descarga eléctrica elevada a través de la masa pulverulenta o por la inducción de corrientes parásitas en ella.

5. Los electrodos positivos son conectados, mediante hilos terminales no ilustrados, entre sí y con el terminal -16-. Los electrodos negativos son conectados de modo similar los unos a los otros y al terminal -17-. El tapón aireador -18- es desmontable para la introducción de electrolito en el recipiente -15- y es apto para permitir el escape de gas de dentro de la batería.
- 10.

- Las capas de material separador -13- dividen la caja en compartimientos negativos -9- y compartimientos positivos -8- distintos, los cuales contienen, respectivamente, los electrodos de cadmio y de plata así como las soluciones asociadas con ellos. Así las soluciones anódica y catódica contenida en estos compartimientos se comunican solamente a través de los intersticios del material separador. Esta característica de separación de las soluciones es importante para el funcionamiento de la batería. Si los licores adyacentes a los electrodos negativo y positivo son dejados mezclarse libremente, la batería fallaría pronto.
- 15.
- 20.

- Se comprende que el separador actúa como un filtro molecular que evita substancialmente el paso de óxido de plata disuelto mientras que permite a los iones mas pequeños portadores de carga, pasar relativamente libres.
- 25.

- En el procedimiento de fabricación, el montaje electródico -10-12-13-, mantenido en forma por una en-
- 30.

7 AGO.

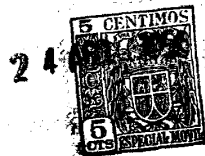


230650

- volviente -14-, es colocado en el recipiente -15- con huelgo suficiente solo para permitir una expansión limitada del material separador. Entonces es añadido el electrolito alcalino. Luego el material separador se hincha y se desarrolla una presión superior a la atmosférica, por ejemplo de 6 Kg/dm^2 o más y es mantenida en la caja entre los electrodos y el material separador que se encuentra entre ellos. El uso de tal presión estabiliza el electrodo de cadmio, que, de otra manera, se deformaría con las cargas y descargas repetidas.

Las figuras 4 y 5 muestran la relación de los componentes de los electrodos positivos y negativos en los estados cargado y descargado, respectivamente. En el estado cargado, el electrodo negativo autosoportado -12- consiste casi enteramente en cadmio metálico mientras que el electrodo positivo -10- se encuentra mayormente en estado oxidado.

Durante la descarga, el electrodo positivo -10a- es convertido de modo substancial y completamente en plata metálica, mientras que el electrodo negativo sólo es convertido parcialmente en óxido de cadmio, representando las porciones -12a- adyacentes a los separadores -13- las zonas de superficie oxidadas, mientras que la porción central -12b- permanece metálica en su mayor parte. Esto es así porque la masa de cadmio disponible en los electrodos negativos está en exceso sobre el equivalente electroquímico de la masa de plata de los electrodos positivos. Preferiblemente se ha de utilizar de 105 a 150% del equivalente químico del equivalente electroquímico de la masa de material positivo (por ejemplo



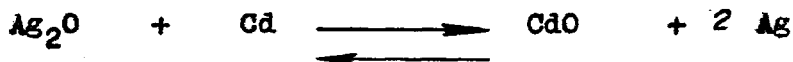
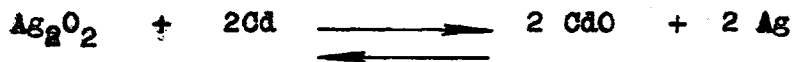
230650

plata) en el electrodo positivo para el cadmio de los electrodos negativos.

5. Con ello se conserva una secciónbcentral de altaconductibilidad y gran resistencia mecánica dentro del electrodo negativo incluso después de un gran número de ciclos de carga y descarga repetidos. Por ejemplo una célula hecha de acuerdo con este principio que tiene cinco electrodos negativos de 3.7 x 3.7 cm. y cuatro electrodos positivos del mismo tamaño interpuestos entre ellos, propbrciona inicialmente una capacidad de 8 amperes/hora a 1.15 volt., y después de 200 ciclos con una razón de descarga de 8 horas aún proporciona una capacidad de 6 amperes/hora a 1.15 volt. y con la misma razón de descarga.
- 10.

15. De manera similar será posible utilizar un exceso de cadmio sobre el equivalente químico del materialeelectrédico positivo (utilizando valores prácticos mas bien que teóricos) en el caso de óxidos de metales distintos de la plata, por ejemplo níquel o cobalto. Estos equivalentes han de ser determinados de las siguientes reacciones:
- 20.

Para la plata:



25.

según el estado de oxidación en que la batería va a ser hecha funcionar; y de modo similar:

Para el níquel:



30.



24 AG

230650



Para el cobalto:



- Se comprenderá que se puede utilizar características específicamente divulgadas con referencia a cada una de las realizaciones, en el grado de compatibilidad con algunos o todos los demás sistemas ilustrados.
- 5.

- . -

NOTA

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:-

10. 1. Perfeccionamientos en los electrodos para baterías eléctricas, que consisten esencialmente en que en su formación figura comprendido un cuerpo poroso de material activo constituido por lo menos por una mayor proporción de partículas coherentes de cadmio.

15. 2. Perfeccionamientos en los electrodos para baterías eléctricas, según la reivindicación anterior, que se caracterizan por el hecho de comprender un cuerpo a modo de placa que incluye por lo menos una capa porosa de partículas coherentes de cadmio, cuya capa se extiende sobre substancialmente toda una cara de dicho cuerpo.

20. 3. Perfeccionamientos en los electrodos para baterías eléctricas, según las reivindicaciones 1 y/a 2 que se caracterizan por el hecho de que las partículas están fundidas térmicamente las unas a las otras.

25. 4. Perfeccionamientos en los electrodos para baterías eléctricas, según las reivindicaciones 1 a 3,

230650 24



que se caracterizan por el hecho de comprender un soporte a modo de placa y por lo menos una capa porosa de partículas coherentes de cadmio unida a dicho soporte.

5. Perfeccionamientos en los electrodos para baterías eléctricas, según las reivindicaciones 1 a 4, que se caracterizan por el hecho de que las partículas están termo-fundidas las unas a las otras y a dicho soporte.

10. Perfeccionamientos en los electrodos para baterías electricas, según las reivindicaciones 1 a 5, que se caracterizan por el hecho de comprender un soporte en forma de bastidor y por lo menos una capa porosa de partículas coherentes de cadmio unidas a dicho soporte.

15. Perfeccionamientos en los electrodos para baterías eléctricas, según las reivindicaciones 1 a 6, que se caracterizan por el hecho de que dicho bastidor está empotrados en la citada capa y substancialmente a nivel con ella.

20. Perfeccionamientos en los electrodos para baterías eléctricas, según las reivindicaciones 1 a 7, que se caracterizan por el hecho de que dicho bastidor está soldado por un punto sobre la capa.

25. Perfeccionamientos en los electrodos para baterías eléctricas, según las reivindicaciones 1 a 8, que se caracterizan por el hecho de comprender un soporte a modo de placa y dos capas porosas de partículas coherentes de cadmio que se adhieren a caras opuestas de dicho soporte.

30. Perfeccionamientos en los electrodos para baterías eléctricas, según las reivindicaciones 1 a 9, que se caracterizan por el hecho de comprender un soporte

230650 24 AGO.



que contiene cadmio y una capa porosa de partículas coherentes de cadmio que se adhieren a dicho soporte,

5. 11. Perfeccionamientos en los electrodos para baterías eléctricas, según las reivindicaciones 1 a 10 que se caracterizan por el hecho de comprender un cuerpo auto-soportado de partículas de cadmio coherente y un conductor ocluido en dichas partículas de cadmio.

10. 12. Perfeccionamientos en los electrodos para baterías eléctricas, según las reivindicaciones 1 a 11, que se caracterizan esencialmente por el hecho de que en su formación se comprenden los pasos de producir polvo de cadmio reduciendo catódicamente óxido de cadmio y el comprimir dicho polvo en un cuerpo a modo de placa.

15. 13. Perfeccionamientos en los electrodos para baterías eléctricas, según las reivindicaciones 1 a 12, que se caracterizan esencialmente por el hecho de que en su aplicación a una batería eléctrica entran a formar parte de la misma, en combinación, medios de electrodo negativo que contienen cadmio y medios de electrodo positivo que contienen un material más electro-positivo que el cadmio, siendo la masa de cadmio substancialmente mayor que el equivalente electro-químico de dichos medios positivos.

25. 14. Perfeccionamientos en los electrodos para baterías eléctricas, según las reivindicaciones 1 a 13, que se caracterizan por el hecho de que en la realización de una batería eléctrica con los mismos se comprende una caja que contiene un electrolito alcalino, un electrodo negativo en dicha caja comprendiendo un cuerpo de metal activo, consistente por lo menos en una mayor parte en

30.

230650,

AGU.



partículas coherentes de cadmio, un electrodo positivo en dicha caja el cual contiene plata y medios separados entre dichos electrodos.

5. 15. Perfeccionamientos en los electrodos para baterías eléctricas, según las reivindicaciones 1 a 14, que se caracterizan por el hecho de que en la realización de una batería eléctrica con los mismos se comprende una caja que contiene un electrolito alcalino, un electrodo negativo en dicha caja y que comprende un cuerpo de metal activo consistiendo a lo menos en su mayor parte en partículas coherentes de cadmio, un electrodo positivo en dicho recipiente y que contiene plata, y medios separadores semipermeables entre dichos electrodos.

15. 16. Perfeccionamientos en los electrodos para baterías eléctricas, según las reivindicaciones 1 a 15, que se caracterizan por el hecho de que en la realización de una batería eléctrica con los mismos se comprende una caja que contiene un electrolito alcalino, un electrodo negativo en dicha caja y que comprende un cuerpo auto-guion soportado de partículas coherentes de cadmio, un electrodo positivo en dicha caja y que comprende un cuerpo de material activo consistente a lo menos en su mayor parte en partículas sinterizadas de plata y medios separadores entre dichos electrodos.

25. 17. Perfeccionamientos en los electrodos para baterías eléctricas, según las reivindicaciones 1 a 16 que se caracterizan por el hecho de que en la realización de una batería eléctrica con los mismos que comprende una caja que contiene un electrolito alcalino un electrodo negativo en dicha caja y que comprende un

30.

230650 21



5. cuerpo auto-soportado de partículas coherentes de cadmio, un electrodo positivo en dicha caja y que comprende un cuerpo de material activo consistente por lo menos en su mayor parte en partículas sinterizadas de plata y medios separadores entre dichos electrodos, estando mantenidos dichos electrodos y medios separadores bajo presión en dicha caja.

10. 18. Perfeccionamientos en los electrodos para baterías eléctricas, según las reivindicaciones 1 a 17 que se caracteriza por el hecho de que en la realización de una batería eléctrica con los mismos se comprende una caja que contiene un electrolito alcalino, a lo menos un electrodo negativo en dicha caja y que comprende un cuerpo de metal activo consistente a lo menos en una mayor parte en partículas coherentes de cadmio a lo menos un electrodo positivo en dicha caja y que contiene plata, y medios separadores semi-permeables entre dichos electrodos, los cuales dividen el interior de la caja en compartimientos positivos y negativos distintos que contienen a dichos electrodos positivos y negativos respectivamente, y que contiene además soluciones electrolíticas respectivas que se comunican las unas a las otras solo a través de dichos medios separadores.

25. 19. Perfeccionamientos en los electrodos para baterías eléctricas, según las reivindicaciones 1 a 18, que se caracteriza por el hecho de que en la realización de una batería eléctrica con los mismos se comprende una caja que contiene un electrolito alcalino, medios electrolíticos negativos, consistentes a lo menos en una mayor parte en partículas coherentes de cadmio, medios eléctricos

30.



230650 24/85

5. dicos positivos que contienen plata, y medios separadores semi-permeables entre dichos medios electródicos, dividiendo el interior de la caja en compartimientos positivos y negativos distintos que contienen a dichos medios electródicos positivos y negativos respectivamente, y además contienen respectivas soluciones electrólíticas que se comunican las unas a las otras solo a través de dichos medios separadores.

10. 20. Perfeccionamientos en los electrodos para baterías eléctricas, según las reivindicaciones 1 a 19, que se caracterizan por el hecho de que en la realización de una batería eléctrica con los mismos se comprende una caja que contiene un electrolito alcalino, medios electródicos negativos consistentes a lo menos en una mayor parte en cadmio, medios electródicos positivos que contienen un material más electro-positivo que el cadmio, y medios separadores entre dichos electródicos, siendo la masa del cadmio substancialmente mayor que el equivalente electroquímico de la masa del citado material más electro-positivo.

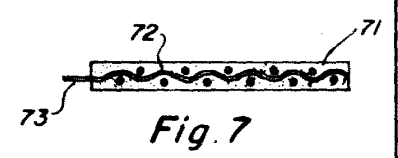
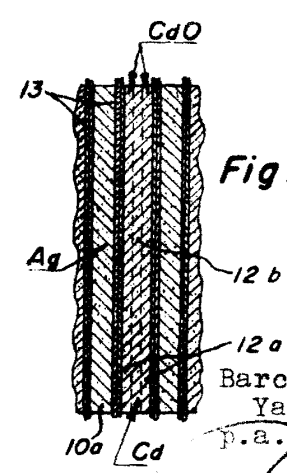
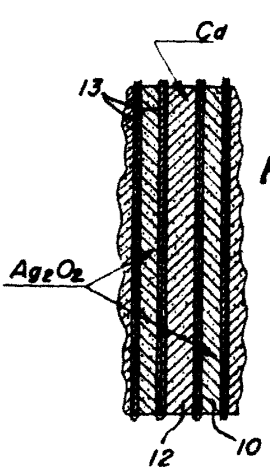
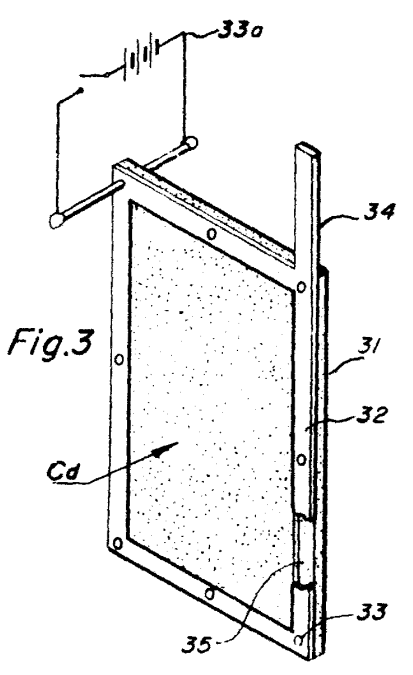
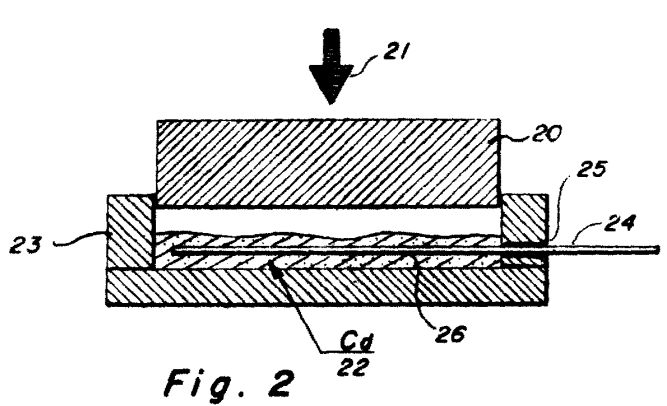
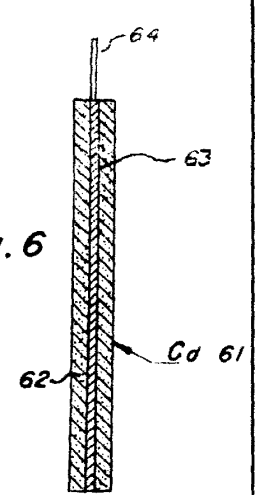
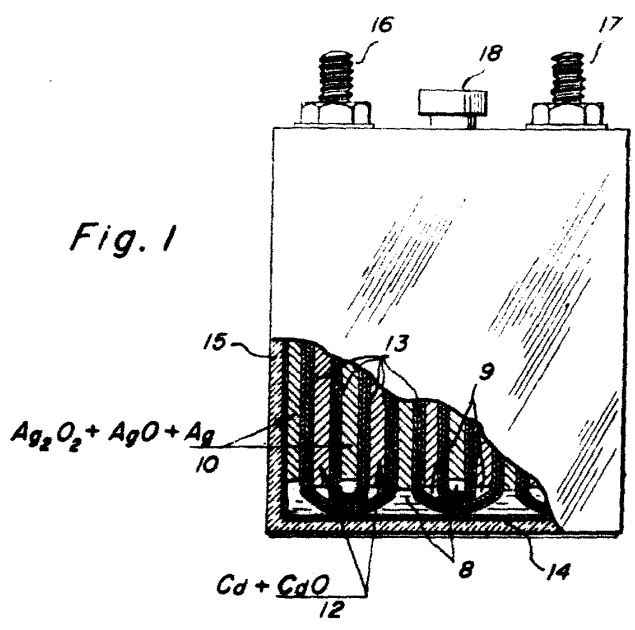
20. 21. Perfeccionamientos en los electrodos para baterías eléctricas.

La presente memoria consta de diecisiete hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, a 24 de agosto de 1956.

YARDNEY INTERNATIONAL CORP.

p.a.



Barcelona, 24 agosto 1956
 Yardney International Corp.
 p.a.