

24



249295

249295

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), 40-50 Leonard Street, por "PERFECCIONAMIENTOS EN CELULAS ELECTROQUIMICAS".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a baterías recargables, y más particularmente a baterías recargables que funcionan bajo el principio del negativo soluble, tales como las que tienen zinc como material activo del electrodo negativo.

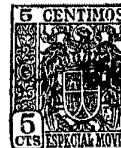
5.

En los sistemas de células a base de plata-zinc y electrolito alcalino asociado, la solubilidad y la migración de iones del material activo negativo pueden ser controladas, tal como ha sido indicado por H. André en las patentes norteamericanas números 2594 709 a

10.

249295

24



2594 714, mediante el empleo simultáneo de presión y de membranas separadoras semipermeables.

5. Los perfeccionamientos recientes de los métodos de André, incluyendo los tratamientos especiales de la superficie de los electrodos y la permeabilidad controlada del sistema separador, han traído como consecuencia una vida de ciclo ampliada de las células de plata-zinc, la cual, no obstante, todavía no es totalmente satisfactoria para ciertas aplicaciones.
10. El objeto principal de la presente invención es el proporcionar una vida de ciclo mejorada para baterías recargables que tienen zinc como material activo negativo.
15. Otro objeto de la invención es el proporcionar un nuevo sistema de electrolito que tiene un depresor de la solubilidad, para evitar la formación de zinc soluble en álcali.
20. Un objeto ulterior de esta invención es el proporcionar un electrolito que tiene componentes disueltos para evitar la formación de zincatos solubles.
25. Los objetos anteriores son conseguidos de acuerdo con la invención por el empleo, en las baterías recargables basadas en zinc como material activo negativo, de un electrolito que contiene en disolución sales alcalinas de metales anfóteros. El uso de tales sales metálicas proporciona un estado dentro del electrolito, mediante el cual los iones hidroxílicos normalmente presentes en los electrolitos alcalinos son suprimidos

249295



hasta el punto de que su escasez impide la formación de zincatos alcalinos.

- Según se ha demostrado, tales zincatos tienden a reducirse, en los ciñlos sucesivos, a un estado filiforme en toda la solución. Estas partículas de zinc filiformes tienen la tendencia de crecer desde la cara del electrodo negativo, a través de los poros de las membranas tanto permeables como semipermeables, hacia el electrodo positivo. Al producirse el contacto con los electrodos positivos, estos caminos filiformes proporcionan trayectos muy conductores para la descarga de la célula. Estos caminos filiformes, o "arborescencias", tal como son conocidos en la industria de las baterías, tienden, de esta manera, a cortocircuitar la célula, de manera que no sólo disipan la energía electroquímica almacenada, sino que también dan lugar a desarrollos de calor peligrosos.
- 5.
- 10.
- 15.

- Entre las varias sales alcalinas de materiales anfóteros se ha encontrado que las más adecuadas son aquéllas que tienen un alto grado de solubilidad en el electrolito, proporcionan soluciones muy conductoras con el electrolito y tiene coeficientes de reactividad, a comparación con los de los zincatos alcalinos, que favorecen la formación de anfoteratos alcalinos con preferencia a los zincatos alcalinos. Este coeficiente de reactividad favorable puede resultar de cualquiera de entre varios mecanismos químicos que incluyen la formación de complejos anfotéricos, la reduo-
- 20.
- 25.

249295

2



ción de la solubilidad de los zocatos y/o la inmovilización del zinc soluble en la cara del electrodo negativo. Entre los iones anfóteros se puede mencionar aluminatos, molibdatos, tungstatos, arseniados, vanadatos, stannatos y plumbatos. Todos los anteriores, en el grado en que son solubles, contribuyen a evitar según se ha mencionado anteriormente, la formación de zincatos en el electrólito. Los compuestos más favorables de entre los mencionados son aquéllos que tienen una tal posición en la serie electroquímica que no serán liberados en forma metálica durante la fase de carga del ciclo, sobre la cara del electrodo negativo. Incluyen, particularmente los aluminatos.

La invención será descrita particularmente con referencia a los anteriores aluminatos. Los aluminatos preferidos son los de sodio, potasio y litio, aunque también son útiles los de cesio y rubidio.

Los electrólitos de esta invención están comprendidos en tres clases generales. Estas clases consisten, apriamente, en electrólitos alcalinos que llevan disueltos aluminatos alcalinos de la misma acción alcalina. Un ejemplo de tal electrólito es la solución de aluminato potásico en hidróxido potásico. Otra clase consisten en un electrólito alcalino que lleva disuelto un aluminato alcalino de distinta acción alcalina. Esta clase de electrólitos incluye soluciones de aluminatos de sodio y/o litio en hidróxido potásico. La tercera clase de electrólitos consiste en soluciones

249295



acuosas de los aluminatos alcalinos; todas estas soluciones tienen reacciones enérgicamente alcalinas, pero no son soluciones alcalinas.

Cada una de las anteriores clases de electrólitos

5. ofrece una ventaja sobre cualquiera de las otras, para ciertos empleos. La conductibilidad, estabilidad, punto de congelación, viscosidad, etc., varían de clase a clase y dentro de cada una de ellas, y la elección entre las clases y las composiciones debe, como es natural, ser dictada por el servicio particular para el que es requerida la célula. Las células de altos regímenes de descarga requieren electrólitos de baja resistividad, los cuales pueden ser seleccionados de entre aquellos que tienen los menores porcentajes de KOH,
10. incluyendo, en particular, los de la tercera clase mencionada anteriormente. Las células sometidas a largos periodos de sobrecarga funcionan mejor con electrólitos que están casi completamente saturados con respecto a tanto el alcali como el aluminato. Se ha encontrado que bajo tales condiciones, aunque se produce una ligera pérdida en el régimen de descarga máximo, la solubilidad del ion zincato es reducida a valores casi infinitesimales a comparación con la solubilidad del zincato en KOH. La solubilidad del zinc es reducida
15. de tal manera en ciertas combinaciones, que hace posible la construcción de células de plata-zinc recargables sin separadores semipermeables.
- 20.
- 25.

Los siguientes ejemplos son citados para demos-

249295²⁴



trar las técnicas generales, y no están destinados, en modo alguno, a limitar la invención con respecto a las cantidades o composición:

E J E M P L O 1 .

5. Se llena un grupo de células de plata-zinc normales, de 1 Ampère/hora, con un electrolito comercial consistente en hidróxido potásico al 40% saturado de iones de aluminato. Esto corresponde a un contenido de 6,4% en peso de aluminio metal. Se llena un grupo similar de células con una solución al 40% de KOH. Las células de los dos grupos son sometidas a ciclos de descarga a fondo y 100% de sobrecarga, añadiendo agua a las células cuando es necesario. Las células del último grupo, o sea aquéllas en que el electrolito no contiene aluminio, empiezan a fallar al cabo de 30 ciclos, y todas han fallado a los 63 ciclos. Al examinar estas células de control se encuentra que la causa del 85% de los fallos es la penetración del zinc cristalino a través del separados, proporcionando así caminos de cortocircuito. Las células que contienen el electrolito de acuerdo con esta invención, sobrepasan, todas ellas, uniformemente, los 75 ciclos, y el 65% de ellas rebasan los 100 ciclos, en cuyo momento se interrumpe la prueba. El 10% de los fallos resulta ser debidos a defectos de naturaleza mecánica, y el resto a causa de agrietamiento de los separadores. Al examinar todas las células enriquecidas con aluminio, al término de la prueba, se encuentra solamente muestras microscópicas

249295²⁴



de cristalización de zinc, y nada de penetración por el mismo.

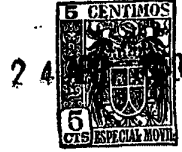
EJEMPLO 2.

5. Se prepara un ensayo de acuerdo con el ejemplo 1, en el cual el electrólito normal consiste en KOH al 40% y el electrólito de ensayo en KOH al 40% que contiene iones de aluminato disueltos en una cuatía que representa 3% en peso de aluminio metal.

10. Las células son sometidas a ciclos de manera similar a como se indica en el ejemplo 1. El comportamiento de las células de control es comparable al obtenido en el ejemplo 1. Todas las células de ensayo sobreviven sin contratiempo los 75 ciclos, y a los 100 ciclos se presentan fallos mecánicos equivalentes al 10% del grupo de ensayo, y fallos electroquímicos en el 16%. Los fallos electroquímicos resultan principalmente de alteraciones del separados interelectródico por spalling y agrietamiento. La cristalización del zinc es evidente tan sólo con el microscopio y ensayos químicos, aunque se presentan algunas pruebas de haber penetrado zinc a través de las zonas agrietadas de los separadores.

EJEMPLO 3.

25. Se prepara otro grupo de células de acuerdo con el ejemplo 1, con un electrólito de ensayo que contiene aluminato equivalente a 1% de contenido en peso de aluminio metal. Las células son puestas en ciclo bajo el mismo régimen. El 50% del grupo de ensayo sobrevive



249295

a los cien ciclos, y ninguno de los fallos, de los cuales el 10% son debidos a causas mecánicas, se produce hasta haber pasado la marca del ciclo 75. El 40% de fallos electroquímicos está distribuido regularmente entre penetración microcristalina del separador y fallo del sistema separador por agrietamiento químico.

5. En todos los demás casos, excepto en aquéllos en que el fallo es debido a defectos mecánicos evidentes, todas las células que contienen el electrolito de acuerdo con esta invención sobrepasan en por lo menos el 50% la efectividad que sería esperada de los sistemas de electrolito convencionales. El mecanismo exacto del comportamiento del electrolito no está completamente comprendido, pero parece consistir en una combinación
10. de factores que incluyen la reducción de la solubilidad del zinc y el complejoado del zinc disuelto. Se ha encontrado que las características convenientes de estos electrolitos mejoran el comportamiento y la vida, particularmente en las baterías recargables basadas en
15. electrodos solubles de zinc, tales como las baterías de plata-zinc o las de níquel-zinc, y, bajo ciertas circunstancias muy favorables, también permiten la recarga de las células de zinc-mercurio. Estas últimas son
20. vueltas recargables por la reducción de la cristalización y penetración del zinc.
- 25.

Se ha encontrado que las concentraciones más eficaces de las sales anfóteras de acuerdo con esta invención, están comprendidas entre 10 y 100% de satura-



249295

ción de la sal en el electrólito. En el caso del aluminato, esto pondría los límites entre la saturación parcial a aproximadamente 0,75% de aluminio metal disuelto y la saturación completa a 6,75% de aluminio disuelto.

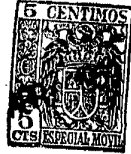
5.

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:

10. 1. Perfeccionamientos en células electroquímicas, que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrólito, caracterizados porque dicho electrodo negativo contiene a lo menos 50% de zinc como material activo y dicho electrólito comprende una solución alcalina acuosa de un agente tampón apto para suprimir la formación y solubilidad de los zincatos.
15. 2. Perfeccionamientos en células electroquímicas, según la anterior reivindicación, caracterizados porque el agente tampón es una sal alcalina de un hidróxido anfótero.
20. 3. Perfeccionamientos en células electroquímicas, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados porque el agente tampón es un aluminato alcalino.
4. Perfeccionamientos en células electroquímicas, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados,

249295



porque el electrólito está saturado con el aluminato.

5. Perfeccionamientos en células electroquímicas, según las reivindicaciones, 1 a 4, caracterizados porque la solución alcalina comprende KOH.

5. 6. Perfeccionamientos en las células electroquímicas, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados porque comprende una sal alcalina y soluble en álcali, seleccionada del grupo consistente en aluminatos, molibdatos, tungstatos, arsenatos, vanadatos, estannatos y plumbatos.

10. 7. Perfeccionamientos en células electroquímicas, según la reivindicación 1, caracterizados porque comprende una solución de una sal soluble en álcali, de un metal anfótero, estando dicha sal presente en un porcentaje comprendido substancialmente entre 10 y 100% de saturación de sal en dicha solución.

15. 8. Perfeccionamientos en células electroquímicas, según la reivindicación 1, caracterizados porque comprende una solución concentrada de iones de aluminio en soluciones alcalinas acuosas.

20. 9. Perfeccionamientos en células electroquímicas, según la reivindicación 8, caracterizados porque el ion aluminio está presente en una cantidad equivalente a 0,5-7% de metal aluminio.

25. 10. Perfeccionamientos en células electroquímicas, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados porque el agente tampón disuelto en una solución concentrada de hidróxido potásico substancialmente libre



249295

de zincatos.

5. 11. Perfeccionamientos en células electroquímicas, según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizados porque el agente tampón está presente en dicha solución en una concentración de 10 a 100% de saturación.

12. Perfeccionamientos en células electroquímicas.

La presente memoria descriptiva consta de once hojas foliadas, escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, a 24 de abril de 1959.

YARDNEY INTERNATIONAL CORP.

p.a.

L. PONTI

p.p.