

AÑO 1959

Expediente núm.



249681

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

24 96 81

PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCION** por **VEINTE** años, en España

a favor de

UNION CARBIDE CORPORATION

....., de nacionalidad
norteamericana domiciliado en 30 East 42nd Street, Nueva
York, N.Y., Estados Unidos de América. ~~XXXX~~

por:

«MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE ELECTROLITO
PARA PILAS SECAS RECARGABLES»

19 JUN 1959

24 96 81



1959

24 96 81

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 30 East 42nd Street, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE ELECTROLITO PARA PILAS SECAS RECARGABLES"

Este invento se refiere a electrólitos para ser empleados en conjunción con pilas secas, recargables, de tipo alcalino.

El electrólito del presente invento es adecuado para ser empleado en pilas secas alcalinas recargables, que tienen un cátodo de carbón y partículas de bióxido de manganeso y cinc en partículas finamente divididas.

El electrólito del presente invento comprende una solución acuosa de un hidróxido de un metal alcalino y un compuesto de yodo. Los hidróxidos típicos de metal alcalino adecuados

249681

19 JUN



para ser empleados, con el hidróxido de potasio y el hidróxido de sodio.

Los compuestos adecuados conteniendo yodo son el yodo, yoduro de cinc, yoduro de sodio y yoduro de potasio. Estos son utilizados en una proporción que va, desde el 5 por ciento en peso del electrólito hasta su límite de saturación en el electrólito.

La protección contra la sobrecarga se obtiene por la producción electrolítica de yodo. La reacción de recombinación del yodo con el cinc, tiene lugar con mayor facilidad que la del oxígeno con el cinc, debido probablemente a la formación en el electrólito de un compuesto metal-yodo-oxígeno que se difunde a través del separador, hasta el ánodo de cinc, en donde tiene lugar la oxidación del cinc.

La amalgamación puede tener lugar por transporte superficial en contacto mecánico o químicamente, por difusión de los iones de Hg presentes en el electrólito. Su presencia se obtiene fácilmente en los electrólitos ácidos, bien por simple disolución de una pequeña cantidad de mercurio del cinc amalgamado al ponerse en contacto con el electrólito o bien por adición directa de una sal de mercurio al electrólito. Estas técnicas no operan cuando se emplea un electrólito alcalino, debido a que es demasiado débil la concentración en iones Hg^{++} en una solución cáustica. El óxido mercuríco es precipitado del KOH al disolver en éste una sal de mercurio. Sin embargo, el complejo $(HgI_4)^{--}$ es estable en solución cáustica (por ejemplo, el reactivo Nessler, que consiste en KI y $HgCl_2$ en solución de KOH) y es totalmente adecuado para amalgamar el cinc en la pila $MnO_2/KOH/Zn$.

El K_2HgI_4 puede ser producido añadiendo KI a $HgCl_2$ hasta

24 96 81

19



que precipite HgI_2 . El HgI_2 es separado despues por filtración y disuelto por completo en la solución de KI para formar K_2HgI_4 que es compatible con KOH. Un procedimiento alternativo para obtener el complejo de yodo en KOH, implica la simple adición de yodo, KI o ZnI_2 que forman el ion complejo al ponerse en contacto con la superficie del cinc amalgamado.

En la práctica de este invento, quedó demostrado que el cinc amalgamado, en contacto con una lámina de cinc no amalgamado, no desprendía gases en el electrólito de KOH cuando estaba presente el ion $(\text{HgI}_4)^{--}$. La diferencia de voltaje bajó, en un tiempo de 5 segundos, de 20 a 40 mv hasta 5 mv o menos.

Los experimentos demostraron tambien la eficacia del compuesto de yoduro para impedir la acumulación de oxígeno y la averia resultante en el cierre hermético de las pilas. Durante la carga, el KI en el KOH se descompuso, aproximadamente, a los 1,7 voltios (con relación al cinc) y se formó yodo en el electrodo positivo (MnO_2). El voltaje no excedio de 1,75 voltios.

Para demostrar el éxito del invento, durante un mes fué ensayado un total de 18 pilas que contenían KOH 12N como electrólito, saturado con ZnI_2 . La mitad de estas pilas fueron montadas con un separador semi-permeable entre capas de separadores fibrosos. Estas pilas no desarrollaron una presión de gas excesiva y presentaron mejor funcionamiento, a saber, 0,1 voltios más de rendimiento que las otras pilas que solo contenían separadores fibrosos. La descomposición del yoduro impidió, aparentemente, que el voltaje excediera de 1,80 voltios durante la sobrecarga.

En contraste, pilas similares con separadores semi-permeables, presentan, aproximadamente, un 50 por ciento de ave-

249581



rias en el cierre hermético, en la sobrecarga.

5 No ha sido observado efecto perjudicial debido a la adición de yoduro con respecto a la capacidad o comportamiento propio. Como es el caso en todas las pilas que utilizan reacciones de recombinación química, la corriente de sobrecarga no debe exceder del equivalente de la velocidad de transporte. Sigue siendo posible que una pila explote por acumulación de gases, si la corriente de carga excede de la velocidad de difusión del yodo a través del separador, hasta llegar al ánodo de cinc. Sin embargo, se ha visto que la difusión del yodo era bastante rápida, de modo que es permisible una proporción de carga normal de 200 a 300 ma, aproximadamente (500 ma parece ser el límite para una pila tamaño D.)

15 La concentración del compuesto de yoduro no parece ser crítica excepto que ha de estar presente suficiente yoduro para permitir alguna adsorción de yodo en el cátodo. Después de haber tenido lugar la saturación inicial del cátodo, el exceso de yodo emigra al ánodo de cinc y se recombina con el cinc. Por lo tanto, es algo difícil determinar la cantidad mínima necesaria de yoduro, puesto que depende de la porosidad del cátodo de $MnO_2 \cdot KI, ZnI_2$ o I_2 , todos los cuales son muy solubles en KOH concentrado, pueden ser añadidos a la solución. Cualquiera de estos compuestos es adecuado, si bien parece más sencillo emplear ZnI_2 . El electrólito de KOH está saturado, normalmente, de ZnO (los iones de cinc constituyen una precaución adicional contra el desprendimiento de H_2 en la sobrecarga). Por lo tanto, el empleo del ZnI_2 en cantidades similares, evita la necesidad de tener que añadir ZnO y KI o I_2 .

30 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los

24 96 81



Estados Unidos de América el 17 de Junio de 1958, bajo el número 742.489, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta patente de Invención por VEINTE años, en España, son los siguientes:

10 1º.- Mejoras introducidas en la preparación de electrólito para uso en pilas secas recargables, que comprenden una solución acuosa de un hidróxido de un metal alcalino y un compuesto que contenga yodo.

15 2º.- Mejoras según se reivindican en la reivindicación 1, según las cuales el compuesto que contiene yodo es un yoduro.

3º.- Mejoras según se reivindican en la reivindicación 1, según las cuales el compuesto que contiene yodo es el yoduro de cinc.

20 4º.- Mejoras según se reivindican en la reivindicación 1, según las cuales el compuesto que contiene yodo es el yoduro potásico.

25 5º.- Mejoras según se reivindican en la reivindicación 1, según las cuales el compuesto que contiene yodo es el yoduro sódico.

6º.- Mejoras según se reivindican en la reivindicación 1, según las cuales el compuesto que contiene yodo es el yodo.

30 7º.- Mejoras según se reivindican en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, según las cuales, el compuesto que

24 96 81



1959
contiene yodo está presente en una cantidad que vá, desde el 5 por ciento en peso, hasta su límite de saturación en el electrólito.

5 8º.- Mejoras introducidas en la preparación de electrólito para pilas secas recargables.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

19 JUN. 1959

P.A.

Alberto de Elzaburi
Por Poder,