

254261



254261

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña

a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA a

favor de

Yardney International Corporation, Entidad Norteamericana, residente en 40-50 Leonard Street, New York 13, (New York), Estados Unidos,

p o r

"PROCESO PARA MODIFICAR EL POTENCIAL DE DESCARGA DE UN ELECTRODO DE BATERIA QUE CONTIENE PLATA COMO MATERIAL ACTIVO"

Inventor: Frank Solomon y

Kenneth Nelson Brown, de nacionalidad norteamericana.

Prioridad: Solicitud Estadounidense del 17 de Diciembre de 1958, Ser. 781,090.

-o-o-o-o-o-

254261



Esta invención se relaciona con baterías electroquímicas y más particularmente con electrodos positivos para tales baterías, en los que el material activo es plata y sus óxidos.

5.- Las baterías alcalinas que emplean positivos de plata, por ejemplo en combinación con placas negativas que contengan zinc o cadmio como material activo, gozan de una creciente importancia comercial por razón de su gran capacidad de almacenaje en cuanto a peso y volumen. Sin embargo, hasta ahora se ha visto limitado su empleo en algunos campos debido a la conocida capacidad de los electrodos de plata para descargarse a dos niveles de potencial, es decir el nivel ar
10.- gentoso y el argéntico o "peróxido".

Con frecuencia es deseable un sistema de electrodos de potencial único, puesto que las válvulas electrónicas y similares elementos de circuitos funcionan mejor cuando operan a un predeterminado
15.- voltaje de entrada. Cuando se han empleado como fuentes de corrientes electrodos de plata con descarga a dos niveles, ha sido preciso diseñar circuitos y equipo de compromiso para acomodar el equipo funcional al cambio de voltaje. Debe advertirse, de paso, que a regímenes
20.- bajos, casi un 40% de la capacidad de la celdilla puede suministrarse al nivel potencial argéntico. El mecanismo real de este fenómeno de descarga a doble nivel no se comprende del todo.

Es objeto de esta invención proporcionar un tratamiento para electrodos de plata oxidados destinado a controlar su voltaje, de
25.- manera que tales electrodos descarguen solamente al potencial óxido-argentoso, aun cuando hayan sido inicialmente cargados al nivel argéntico, así como electrodos de plata capaces de descargar a un voltaje constante, al nivel argéntico, con una capacidad superior a la teóricamente inherente a los electrodos cargados a tal nivel.

30.- La presente invención se basa en el descubrimiento de que ciertos tratamientos físicos pueden modificar al electrodo de plata-óxido

254261



de tal forma que suministre su capacidad a plena carga solamente al nivel potencial argentoso.

5.- De acuerdo con esta invención, se someten electrodos de plata plenamente cargados a un tratamiento que consiste en calentarles conteniendo plata tanto argentosa como argéntica, a una temperatura y durante un período suficientes para convertir su material activo a una forma en la que descargue solamente al nivel de potencial argentoso y sustancialmente sin pérdida de capacidad electroquímica.

10.- El tratamiento térmico tiene lugar preferiblemente en un medio líquido que no reaccione con el material del electrodo a las temperaturas producidas. Entre los líquidos útiles pueden mencionarse varios gases no reactivos (v.gr., aire, oxígeno, nitrógeno, gases nobles, vapor de agua) y líquidos tales como agua y soluciones acuosas que contengan pocos aniones o ninguno que reaccionen con los óxidos de plata (tales como soluciones de los hidróxidos alcalinos o alcalino-térreos). Los medios gaseosos pueden mantenerse a varias presiones; en condiciones próximas al vacío se ha observado una ligera aceleración del proceso, permitiendo el uso de temperaturas inferiores y/o de más cortos tiempos de tratamiento.

20.- Los valores de temperatura a que mejor se lleva a cabo este tratamiento térmico a presiones atmosféricas tienen un límite inferior de 50°C aproximadamente. Por debajo de esta temperatura no parece producirse ninguna modificación significativa del óxido argéntico, por lo menos dentro de unos períodos de exposición razonablemente cortos. El límite superior es el punto (aproximadamente 300°C) a que el óxido argentoso se descompone por completo en plata y oxígeno de acuerdo con la reacción $2Ag_2O - 4Ag + O_2$. Sin embargo, es preferible efectuar el tratamiento térmico más cerca de los límites inferiores de los valores de temperaturas indicados. Así, en los valores de 90 a 110°C, se han preparado electrodos que muestran una excelente estabilidad dimen

25.-

30.-

254261



5.- sional y mantenimiento de su capacidad. Además, dentro de estos valores de temperatura, el elemento tiempo no es indebidamente crítico; el tiempo necesario para la completa modificación del óxido puede sobrepasarse por lo menos en el cuádruplo sin ninguna pérdida apreciable de capacidad. La reacción concurrente $2Ag_2O_2 - 2Ag_2O + O_2$ tiene lugar a una velocidad inferior a las temperaturas producidas. A temperaturas considerablemente superiores, sin embargo, la duración del tratamiento se hace crítica, pudiendo resultar inconvenientes la deformación mecánica (retorcimiento), así como la pérdida de capacidad.

10.- En el adjunto dibujo:

La figura 1 ilustra, algo esquemáticamente, una celdilla representativa con un electrodo positivo que da forma a la invención.

Las figuras 2 y 3 son gráficos de rendimiento relativos a tales electrodos.

15.- Y la figura 4 es un gráfico que muestra la relación temperatura/tiempo del tratamiento térmico de acuerdo con esta invención. La figura 1 muestra una celdilla 10 provista de una envoltura 11 y una cubierta 11a, de electrodos negativos 12 y de un electrodo de plata positivo 13 construido de acuerdo con esta invención. Los conductores 20.- 12a y 12b van desde el único electrodo positivo y los dos negativos a los respectivos terminales (no mostrados). Los elementos separadores

14 y 15 constan de materiales laminados permeables y/o semipermeables, tales como celulosa regenerada o papel, hallándose impregnada la totalidad del conjunto por un electrolito 16. El material activo del electrodo que forma las placas negativas puede consistir en zinc o cadmio 25.- si se desea su recargabilidad, o en magnesio en caso contrario; también pueden emplearse otros materiales electronegativos. El electrolito 16 consiste preferiblemente en una solución concentrada de hidróxido potásico, si bien no queda excluido el uso de otras soluciones neutras o alcalinas.

30.- La figura 2 es un gráfico que muestra el tiempo de tratamiento

254261



5.-

trazado contra la utilización de plata al potencial argentoso. La curva de línea sólida representa un tratamiento del electrodo en aire y la línea de trazo interrumpido el electrodo tratado en agua, ambos a $97^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}$. Se observará que en cada caso la capacidad, inversamente representada por la utilización de plata en gramos por amperio-hora, se mantiene sustancialmente, aun cuando el electrodo carga permanezca sujeto al tratamiento por períodos considerablemente más largos que el mínimo (dos a cuatro horas) requerido para la completa conversión del material activo en óxidos que descarguen al nivel argentoso.

10.-

La figura 3 es un gráfico que muestra el tiempo de tratamiento trazado contra la utilización de plata para una temperatura de tratamiento de $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}$. Se observará que la capacidad (o utilización de plata) permanece casi constante durante un período que es algo inferior al del caso anterior, siendo aquí el tiempo mínimo de tratamiento aproximadamente de media hora tanto para atmósferas secas como húmedas (aire y vapor de agua).

15.-

Cuando el baño de tratamiento se mantiene a temperaturas superiores, la utilización de plata en el electrodo asciende al valor óxido-argentoso después de un calentamiento muy breve. A temperaturas superiores a 195°C resulta que la conversión a óxido argentoso progresa con gran rapidez con pérdida de oxígeno, de acuerdo con la reacción $2\text{Ag}_2\text{O}_2 - 2\text{Ag}_2\text{O} + \text{O}_2$. A estas superiores temperaturas no ha sido posible obtener una completa modificación del óxido argéntico sin alguna pérdida de capacidad.

20.-

25.-

La figura 4 es un trazado de la temperatura (grados C) contra el tiempo (horas) requeridos para la completa conversión (mediante tratamiento en aire) de los óxidos de plata del electrodo a óxidos que descarguen solamente al nivel argentoso. Debe advertirse que el tiempo está trazado en una escala logarítmica. Se ha extendido la escala para abarcar 1.000 horas (más de un mes), tiempo requerido a 50°C

30.-

254261



- para la completa conversión del material activo. La prueba de electrodos envejecidos a la temperatura ambiente durante más de un año (aproximadamente 9,000 horas) indica una desviación hacia el nivel de potencial inferior, producida con una significativa pérdida de la capacidad total del electrodo. Por esta razón se ha considerado conveniente limitar la duración máxima del tratamiento térmico de esta invención a periodos considerablemente más cortos, por ejemplo de uno a dos meses, obteniéndose satisfactorios resultados dentro de tales periodos con temperaturas de tratamiento de 500°C aproximadamente.
- 5.-
- 10.- Teóricamente, si la totalidad de la plata de un electrodo pudiese convertirse en óxido argéntico, la utilización máxima posible de este material sería de 4,026 gramos de plata por amperio-hora. Electrodos convencionales cargados en la forma ordinaria al voltaje de corte de peróxido, es decir, al punto en que el electrodo ya no se carga más y empieza a liberar oxígeno, tiene una utilización media de 2,9 g (Ag)/AH en comparación con una utilización teórica de 2,013 g (Ag)/AH para el estado argéntico. Los electrodos tratados de acuerdo con esta invención han resultado poseer una capacidad aproximada o igual a la de los electrodos convencionales, no sólo en su estado virgen sino también durante los primeros ciclos de una batería recargable. Se ha observado, en efecto, que en el curso de las recargas iniciales de acumuladores que incorporan los nuevos electrodos, se produce un incremento de capacidad que supera apreciablemente a la observada en baterías recargables provistas de placas positivas sin tratar.
- 15.-
- 20.-
- 25.- Una evidente explicación en consonancia con la presente teoría es la de que el oxígeno de los electrodos de plata recién cargados experimenta una nueva disposición en rejilla a un nivel de energía de inferior potencial, que se acelera mediante calentamiento dentro de los valores de temperatura prescritos, es decir, por encima de 50°C. La reacción de descomposición de $2Ag_2O_2 - Ag_2O + O_2$ resulta también acelerada
- 30.-

25426



con el calor, pero sigue una trayectoria tiempo/temperatura diferente de manera que es posible favorecer la deseada nueva disposición en rejilla y suprimir la descomposición observando las condiciones operativas indicadas.

5.-

EJEMPLO 1

Se cargaron electrodos de plata normalizados, pesando 2,10 g ± 0,002 g y preparados con placas de plata aglutinada de 0,04 cm de espesor, contra cátodos de óxido-zinc en un circuito de corriente constante, hasta que el voltaje terminal contra el zinc (2,1 voltios) indicó el completamiento de la carga. La ganancia media de peso para cada uno de los electrodos fué de 0,24 g. El voltaje en circuito abierto de estos electrodos "crudos" contra el zinc fué de 1,86 voltios.

10.-

Luego se calentaron estos electrodos de óxido-plata recién cargados en una corriente de aire, hasta que el voltaje del electrodo contra el zinc, con un consumo de corriente de 0,026 amp/cm², fué de 1,55 voltios. El tiempo requerido para la completa modificación al potencial inferior a las diferentes temperaturas aparece ennumerado en la siguiente tabla.

15.-

TABLA 1

20.-

<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Tiempo (horas)</u>
50	650
75	36
90	5
95	1,7
100	1,0
105	0,5
140	0,1
250	0,003

25.-

EJEMPLO 2

30.

Se calentaron electrodos recién cargados de acuerdo con el Ejem

254261



plo 1 en un baño de agua a temperatura constante, hasta que el voltaje argéntico de los electrodos hubo desaparecido completamente. El tiempo requerido para la completa retirada del voltaje argéntico a diferentes temperaturas se indica en la siguiente Tabla.

5.-

TABLA 2

<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Tiempo (horas)</u>
90	8
95	2,5
100	1,0
105	0,6

10.-

EJEMPLO 4

Se calentaron electrodos recién cargados de acuerdo con el Ejemplo 1 en un vacío parcial (menos de 10 mm Hg). Los tiempos requeridos para la completa conversión del óxido argéntico aparecen enumerados en la siguiente Tabla.

15.-

TABLA 3

<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Tiempo (horas)</u>
90	4
95	1
100	0,7
105	0,4

20.-

EJEMPLO 5

Se calentaron en agua hirviendo durante dos horas electrodos recién cargados, se descargaron contra electrodos negativos en un electrolito alcalino, se lavaron y se volvieron a cargar. La curva de descarga indicó una utilización de plata de 2,9 g (Ag)/AH aproximadamente. Al descargarse el recargado electrodo, mostró una utilización de plata de 2,71 g (Ag)/AH.

25.-

REIVINDICACIONES

En resumen: La Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

30.-

254261



5.- 1ª.- Proceso para modificar el potencial de descarga de un electrodo de batería que contiene plata como material activo, caracterizado por la fase de cargar dicho electrodo al nivel óxido-argéntico y calentar al electrodo así cargado en un ambiente sustancialmente exento de componentes reactivos, hasta que el potencial de descarga de dicho material haya sido reducido al nivel óxido-argentoso.

2ª.- Proceso según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho electrodo es calentado a una temperatura de 50°C por lo menos.

10.- 3ª.- Proceso según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque dicho electrodo es calentado en un medio flúido relativamente inerte.

4ª.- Proceso según la reivindicación 3ª, caracterizado porque el medio flúido es un líquido acuoso.

15.- 5ª.- Proceso según la reivindicación 3ª, caracterizado porque dicho medio flúido es un gas.

6ª.- Proceso según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque dicho electrodo es calentado en un vacío parcial.

20.- 7ª.- Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dicho electrodo es calentado durante un tiempo de media hora a mil horas como máximo, a una temperatura que oscila sustancialmente entre 90 y 110°C.

8ª.- Proceso según la reivindicación 7ª, caracterizado porque el calentamiento se lleva a cabo con unos valores de temperatura sustancialmente como se representa en el gráfico de la figura 4

25.- 9ª.- Proceso según las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque en el electrodo de batería que comprende una masa de óxido-plata como material activo, dicha masa ha sido tratada térmicamente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para producir un potencial de descarga sustancialmente constante, correspondiente al del óxido argentoso.

30.-

254261



1959

10ª.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCESO PARA MODIFICAR EL POTENCIAL DE DESCARGA DE UN ELECTRODO DE BATERIA QUE CONTIENE PLATA COMO MATERIAL ACTIVO".

5.- Todo conforme se describe y reivindica en la presente memoria, que consta de diez páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 17 Diciembre 1959

ALFONSO UNGRIA

11

10.-

254261



Fig. 1^a.

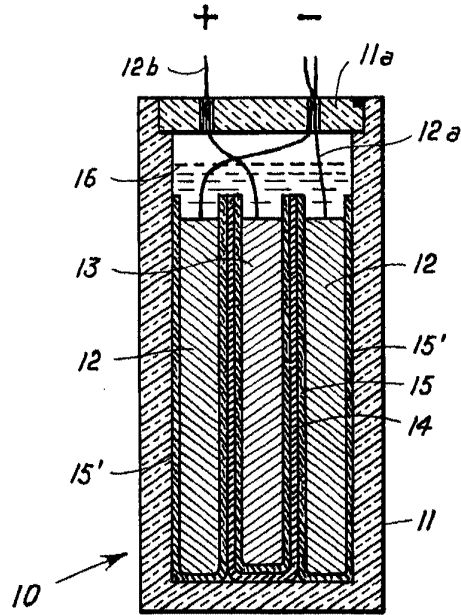


Fig. 3^a.

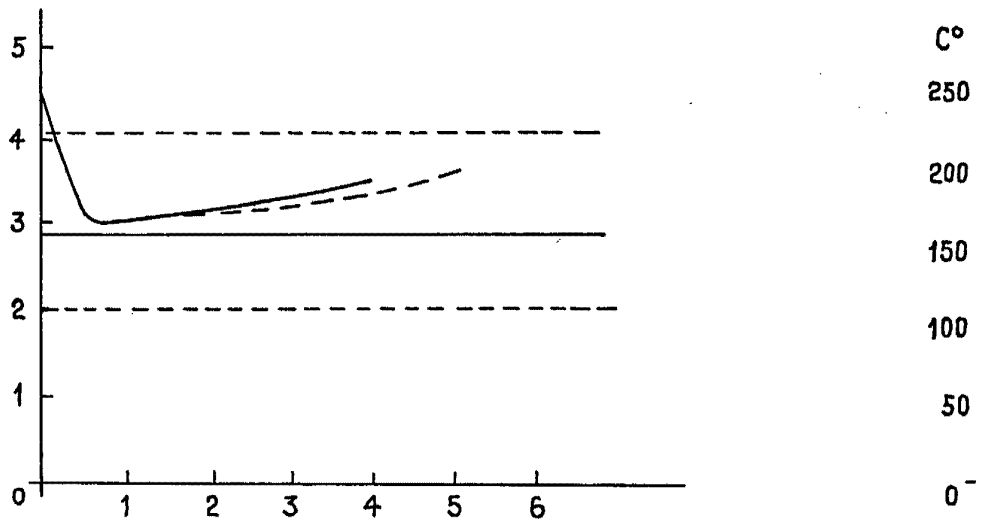


Fig. 2ª

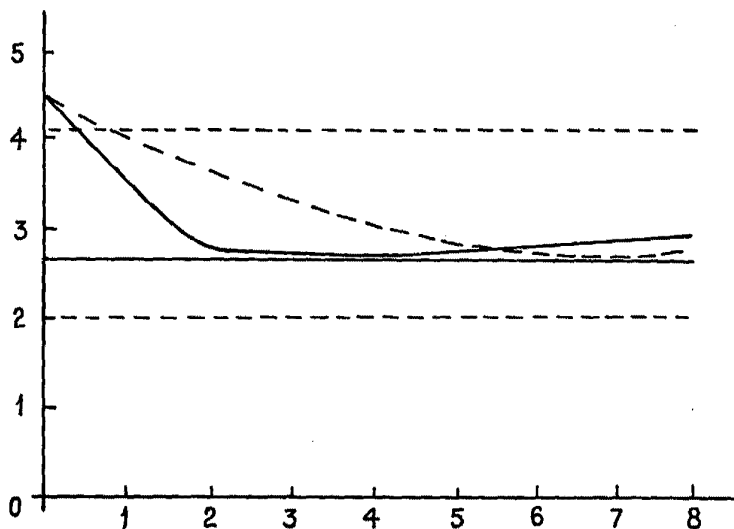


Fig. 4ª

