

259255



259255 210

**MEMORIA DESCRIPTIVA**  
que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por veinte años en España, por "UN PROCEDIMIENTO  
PARA OBTENER ELECTRODOS PERFECCIONADOS PARA BATE-  
RIAS ELECTROQUIMICAS"

a favor de

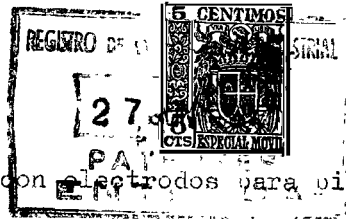
YARDNEY INTERNATIONAL CORP.

domiciliado en 40/48 Leonard Street - NEW YORK 13, N.Y.

INVENTORES: Kenneth N. Brown y Otto Wagner, ambos  
de nacionalidad norteamericana.

PRIORIDAD: Solicitud patente norteamericana del  
8 julio 1959, No. 825.842.

259255



La presente solicitud se relaciona con los electrodos para pilas electroquímicas y más particularmente con un nuevo método de producción de tales electrodos.

5 Los electrodos negativos ordinarios se basan principalmente en el uso de láminas de metales electroquímicamente activos para pilas de bajo régimen y óxidos electrolíticamente reducidos de tales metales para pilas de elevado régimen; los electrodos positivos ordinarios se hacen generalmente con partículas aglomeradas de metales o de sus óxidos. Debido a la limitada zona superficial disponible para el electrolito, los electrodos negativos metálicos laminados, aun cuando se hallen perforados, resultan grandemente limitados en su rendimiento con relación al régimen de descarga. Los electrodos de óxido reducidos presentan dos inconvenientes, siendo uno de ellos el de que no todo el óxido es reducido en el caso del óxido de zinc y cadmio y que por consiguiente hay una utilización incompleta del material activo por unidad de peso, siendo el otro inconveniente el de la elevada resistencia inicial interna de tales electrodos, debido a esos óxidos intersticiales. Esto último causa un descenso del voltaje inicial cuando se someten los electrodos a regímenes de descarga extremadamente elevados. La aglomeración de polvos con calor y presión produce un desarrollo cristalino que impone ciertas limitaciones sobre los tamaños de partícula, no siempre compatibles con una óptima utilización de un material positivo activo.

10

15

20

Un objeto de esta invención es el de proporcionar un proceso mejorado para la producción de electrodos positivos y negativos para un servicio de régimen elevado.

25

Otro objeto de la invención es el de proporcionar un método de producción de electrodos negativos que se hallen exentos de óxidos inactivos absorbidos.

Otro objeto es el de proporcionar un método de producción de electrodos positivos de gran capacidad para aplicaciones de elevado

30



259255 27

ré-imen.

Otro objeto es el de proporcionar electrodos uniformes y un proceso para producirlos.

Otro objeto es el de proporcionar un método de producción directa de electrodos de varias configuraciones, tales como discos, rectángulos, cuadrados, etc., que pueden tener un espesor muy limitado (por ejemplo, del orden de 0,1 mm.).

Un detalle característico de esta invención consiste en el recubrimiento de una base por un depósito microcristalino poroso y adherente de material activo resultante del depósito electrolítico de los metales activos bajo condiciones controladas.

Los depósitos electrolíticos pueden clasificarse, a efectos de la presente exposición, en varios grupos distintos.

El primer grupo incluye la formación de capas sólidas resultantes del sobredesarrollo de una masa de núcleos que borran los individuales límites cristalinos. El galvanizado duro comercial es un ejemplo de este tipo de depósito.

Otro tipo de depósito consiste en cristales individuales no adherentes, en el que cada cristal permanece desunido y el metal forma una capa suelta y pulverulenta fácilmente desprendible de la base. Estos son los polvos electrolíticos comerciales.

Un tercer tipo de depósito consiste en microcristales individuales adheridos a la base y entre sí. Los cristales son pequeños y en cierto modo desunidos, presentan así huecos entre las superficies cristalinas individuales que dan lugar a una estructura porosa. Este último es el tipo de superficie electro-depositada que proporciona el superior rendimiento de los electrodos de esta invención.

Del electrodo depósito bajo condiciones de elevada densidad de corriente pero mínimo potencial resultan cristales de placa "duros". Unas soluciones altamente conductoras con características de baja sobretensión viscosa conducen a la formación de placas de este tipo.

259255

27 JUN.



El depósito de polvo no adherente tiene lugar cuando se superan rápidamente los potenciales de polarización del hidrógeno en la base del depósito. Los gases o residuos de iones complejos disociados forman una película de polarización catódica que impide la penetración de los núcleos por debajo de la capa marginal catódica durante periodos suficiente mente largos para permitir la adherencia y desarrollo de los cristales. Se ha comprobado que tales depósitos de polvo contienen cantidades considerables de los óxidos de los metales.

10

Los depósitos cristalinos adherentes de esta invención se producen cuando las condiciones de la galvanización son tales que el gradiente de potencia normal para el cátodo es de suficiente magnitud, siendo elevada la conductividad de la solución para que los iones metálicos lleguen tan rápidamente y en número tan crecido que los cristales se desarrollen con la suficiente rapidez para perforar la película polarizada que forma una barrera en aquella superficie y adherirse al sustrato por medio de sus trazados entrelazados y conductores.

15

El potencial efectivo del semi-elemento catódico ha de mantenerse no muy por encima de la sobretensión del hidrógeno, pues de lo contrario el excesivo despreñamiento de gas destruirá los depósitos adherentes. Además, el elevado potencial que superaría la sobretensión del hidrógeno en el cátodo puede causar también la absorción de irreversibles sales básicas de los metales que se estén depositando.

20

Para conseguir el adecuado carácter de depósito, es conveniente mantener una baja concentración metal-ión en el electrolito y al mismo tiempo conservar una máxima conductividad de un electrolito. Además, para conseguir el depósito de la necesaria estructura cristalina, el metal debe depositarse bajo condiciones que proporcionan el citado gradiente de potencial. Este gradiente se extiende desde el mínimo voltaje activador de galvanización del ión metálico hasta

25

30

259255 JUN 6



aproximadamente la suma de las sobretensiones óhmica, de concentra-  
ción y de desrendimiento de gas.

5

El contenido metal-ión del electrolito debe ser preferiblemente  
inferior al 10 por peso del electrolito. El contenido de metal disuel-  
to, en contraste con el contenido de metal-ión, del electrolito puede  
mantenerse, naturalmente, a superiores concentraciones a fin de propor-  
cionar una reserva de iones galvanizadores. Es posible suprimir el con-  
tenido metal-ión más allá del límite superior, ya sea formando comple-  
jos ligeramente ionizados o bien mediante el empleo del efecto de ión  
común.

10

La elevada conductividad de la solución en ausencia de grandes  
concentraciones de iones galvanizadores-metálicos puede mantenerse me-  
diante el uso de sales no galvanizantes altamente ionizadas. Estas sa-  
les pueden servir también como ingredientes complejadores y/o como amor-  
tiguadores del efecto de ión común.

15

El efecto de ión común se basa en la disminución de ionización  
en solución de un compuesto parcialmente ionizado cuando se añade otro  
compuesto que tiene un ión en común con el primer compuesto.

20

El efecto de ión común es también útil en el sentido de que pro-  
porciona sustanciales cantidades de iones altamente conductores a las  
soluciones, asegurando así el que la caída IR en la propia solución sea  
en un mínimo y que la porción principal del gradiente de potencial sea  
en las caras correspondientes al ánodo y el cátodo.

25

El necesario gradiente de potencial elevado en la cara del cáto-  
do puede mantenerse mediante el empleo de aditivos que muestren tenden-  
cia a formar películas catódicas, mediante la formación de complejos que  
den lugar a sales básicas lentamente reducidas, mediante el mantenimien-  
to de una elevada viscosidad en el electrolito y/o mediante el depósi-  
to a temperaturas inferiores a 50°C y bajo condiciones de agitación mí-  
nima para evitar una perturbación de cualquier película de polarización  
catódica productora de gradiente de potencial ya formado.

30

La invención es aplicable a electrolito tanto ácidos como alcali-  
nos. El zinc es preferiblemente galvanizado con soluciones alcalinas,  
erectuándose el complejo de zinc en forma, por ejemplo, de iones zin-

259255

JUN 7



catos. Mediante la adición de grandes cantidades de hidróxido sódico o potásico para utilizar el efecto de ión común, se mantiene la estabilidad del zincato.

El cadmio puede galvanizarse con soluciones de sus complejos de nitratos que contengan sustanciales cantidades de cloruro sódico y amónico para suprimir la ionización de tales complejos y de esa manera estabilizarlos.

La plata se galvaniza preferiblemente con soluciones alcalinas. Dicho metal se deposita ventajosamente en soluciones de cianuros en presencia de excesos de iones hidróxilos; también pueden añadirse carbonatos.

Cuando se galvaniza con zincatos para preparar los electrodos de esta invención la adición de iones hidroxilos en forma de hidróxidos alcalinos es un ejemplo de tal efecto de ión común. En el plaqueo de cadmio de acuerdo con la presente invención, la adición de sales halógenas tales como cloruros alcalinos y amónicos, además de facilitar la formación de complejos halógeno-cadmio débilmente ionizados, suprime también la ionización de cualquier Cd++ en solución. De manera análoga, los cianuros de cadmio estables en medio alcalino forman complejos débilmente ionizados y pueden usarse para preparar placas de cadmio de acuerdo con esta invención, si se hallan satisfechos las otras condiciones antes expuestas. Las cantidades de reguladores de disociación a añadir para limitar el contenido metal-ión en las deseadas proporciones no superiores a un 10%, pueden calcularse mediante las constantes que se indican en los manuales.

Ciertos aditivos incrementan la tendencia de los electrolitos a formar películas de polarización catódica dotadas de apreciables gradientes IR. Cuando los complejos usados como portadores del metal-ión no poseen suficientes tendencias a la formación de películas, éstas pueden aumentarse mediante el empleo de tales aditivos, que incluyen polisacáridos naturales y sintéticos, proteínas y productos de la degradación de las proteínas, y polímeros sintéticos solubles en el

259255



electrolito.

Algunos de los aditivos tienen también la deseable propiedad de elevar la sobretensión del sustrato sobre el que se platea el metal, así como la de incrementar la viscosidad en el plano divisorio catódico. Esto último tiende a estabilizar el grado de difusión de los residuos iónicos formadores de la película.

Naturalmente, los aditivos sólo pueden usarse con electrolitos con los que sean compatibles. La polivinil pirrolidona (peso molecular 60.000) es estable en electrolitos ácidos. Las proteínas son muy estables en las proximidades de sus puntos isoelectrónicos y los polisacáridos son adaptables tanto a electrolitos ácidos como alcalinos, dependiendo de sus substitutivos individuales. Los aditivos pueden agregarse en cualquier cantidad necesaria para conseguir su objetivo; ordinariamente, una concentración de ellos que no pase del 2% aproximadamente por peso es suficiente. Debe advertirse, sin embargo, que algunos de los electrolitos galvanizadores expuestos más adelante no requieren ningún aditivo.

Manteniendo la temperatura de galvanización por debajo de 50°C y la agitación del electrolito en un mínimo, se reduce la difusión del residuo obstaculizador de la película en la superficie del cátodo. También se eleva el potencial de gasificación catódica a temperaturas inferiores. Este efecto, naturalmente, favorece la formación del particular depósito microcristalino poroso que constituye el material activo de la invención.

Debe advertirse que bajo las condiciones de galvanización formuladas, en contraste con los métodos conocidos de electro-formación de electrodos de pilas con óxidos emastados, los óxidos metálicos no se encuentran nunca en las proximidades de la cara activa, de manera que no pueden ser depositados o absorbidos en ella. Por consiguiente, tanto el interior como las zonas superficiales del electrodo de esta invención están compuestos de metal activo.

259255



5 Los electrodos negativos empastados, aunque porosos, han resultado contener, mediante análisis, por lo menos un 10% de óxidos no reducidos. Sin embargo, con mayor frecuencia el contenido de óxido presenta un promedio del 20 al 30 por peso del electrodo y a menudo tal proporción alcanza hasta el 40. Los electrodos negativos de esta invención contienen menos del 5% y ordinariamente menos del 2% de óxido aun después de su almacenamiento a la temperatura ambiente, en la humedad ambiental de la ciudad de Nueva York.

10 Debido a la estructura cristalina regular pero relativamente basta que resulta del método de galvanización de esta invención, se ha observado que los electrodos negativos así producidos se hallan menos inclinados a la oxidación por el aire que los depósitos amorfor resultantes de la reducción óxida o del prensado de polvos finamente divididos. Estos últimos, especialmente en el caso de zinc muestran después de una corta exposición al aire un contenido de óxido superior al 10%, como resultado de la oxidación por la humedad y el aire.

15 Seguidamente se describirá un proceso para la preparación de los electrodos de esta invención, en relación con el adjunto dibujo, en el que:

20 La figura 1 es un gráfico de operaciones sucesivas que muestra una sucesión de diez fases implicadas en la preparación de electrodos de acuerdo con esta invención, cuyas fases son: 1) corte de las tiras de colector; 2) lavado y desengrasado; 3) disimulación de patillas terminales; 4) galvanizado; 5) densificación: a) por presión. b) por laminado; 6) lavado; 7) amalgamado; 8) enjuagado; 9) corte y eliminación de máscara; y 10) soldadura de conductores.

25 La figura 2 es un diagrama esquemático de una pila galvanizadora usada en la formación de los electrodos de esta invención.

30 La figura 3 es un diagrama de un proceso continuo para la preparación de electrodos de acuerdo con esta invención.



259255

Y la figura 4 muestra un tanque de galvanizado destinado a producir una estructura de electrodo bimetálica mediante un proceso de acuerdo con la invención.

5 Tal como se ilustra en la figura 1, los colectores de corriente sobre los que se ha de depositar el metal activo se encuentran cortados en el tamaño adecuado en la fase 1. Los colectores pueden hacerse con cualquier metal suficientemente conductor que no forme un par auto-descargable con el material activo y que resista el baño galvanizador del que es depositado el material activo. Es preferible el cobre laminado y delgado, corriente o perforado, pero pueden usarse otros metales suficientemente conductores, tales como plata y níquel. El hierro puede usarse como colector siempre que se tenga la precaución de evitar la corrosión por hidrógeno que pueda derivarse de su sobretensión extremadamente baja. La galvanización de la superficie del hierro antes de su configuración en un colector impedirá el desprendimiento de hidrógeno causante de corrosión en su superficie cuando tales colectores se usan en un baño de zinc.

15 Los colectores cortados son luego desengrasados y lavados en la fase 2. El desengrase de los colectores se realiza preferiblemente mediante sistemas comerciales de desengrase por vapor clorado, seguido de la separación de residuos de disolvente en un baño detergente acuoso. Para facilitar la adherencia de depósitos de material activo a colectores que presenten estructuras cristalinas de las denominadas cerradas, tales como de plata, es conveniente atacar ligeramente la superficie del colector. La necesidad y el grado de ataque variará de acuerdo con el baño y el tipo de estructura cristalina en la superficie metálica del colector.

25 Las zonas donde se fijarán los conductores terminales al colector son luego disimuladas en la fase 3. La disimulación u ocultación se efectúa mediante el uso de pinturas no conductoras o cintas industriales. La ocultación asegura una zona altamente conducto-

259255



ra sobre los electrodos acabados a los que pueden fijarse los conductores terminales.

Los colectores así preparados son luego sumergidos en el baño galvanizador en la fase 4 y el depósito se lleva a cabo de una manera que se describirá con mayor detalle más adelante. Cuando la cantidad necesaria de material activo es depositada, el colector galvanizado es separado del baño galvanizador.

Los depósitos preparados mediante las fases galvanizadores relacionados han resultado ser aún mas porosos de lo que actualmente es necesario para conseguir los mayores regímenes de corriente con que las pilas son capaces de suministrar. Para ahorrar espacio en la batería (que a menudo es un factor importante, por ejemplo en las armas dirigidas) se ha comprobado la conveniencia de concentrar las placas por compresión, como se muestra en la fase 5. Esta fase de concentración se realiza satisfactoriamente mediante rodillos o cilindros presionadores. Si la concentración o densificación de la placa no pasa del 60% de la densidad del metal que constituye el material activo, no se observan cambios apreciables en el comportamiento electroquímico de las placas.

La placa es neutralizada y lavada en la fase 6. El uso de surfactantes y amortiguadores en las soluciones neutralizadoras y lavadoras ha resultado útil para facilitar la separación de los residuos indeseados del baño galvanizador. En el caso de negativos de zinc, las placas son amalgamadas luego en la fase 7 tratándose con sales mercuríicas disueltas. Como los elementos electronegativos más comúnmente usados son más electronegativos que el mercurio, éste será reducido sobre la superficie del material activo microcristalino galvanizado. Con el tiempo, se difundirá a través de este material activo y se amalgamará con él. El amalgamado se usa principalmente para elevar la sobretensión hidrógena del material activo galvanizado. También se usa para amalgamar cualesquiera impurezas del galvanizado a fin

259255



de crear una superficie equipotencial no sujeta a pasificación o auto-  
 descarga. En general se ha observado que la adición de 1/4 a un 50 por  
 peso de mercurio al metal activo es adecuado para suavizar la gasi-  
 ficación. Unos porcentajes mas elevados no mejoran notablemente estos  
 resultados. Se ha observado también que el amalgamado en combinación  
 con los microcristales de esta invención evita el fenómeno de despo-  
 larización de descarga que normalmente limita la utilidad de los sis-  
 temas de pilas de régimen elevado.

El amalgamado puede controlarse por inmersión en la solución  
 amalgamadora ya sea durante un período determinado o hasta que se ha-  
 ya conseguido la requerida ganancia de peso. Después del amalgamado  
 son enjuagados los electrodos en la fase 8 y secados. Se cortan en el  
 tamaño final y se eliminan las máscaras del baño en la fase 9. Las ca-  
 bezas terminales son fijadas al electrodo mediante forja, soldadura o  
 una combinación de ambas, incluyendo la simultánea aplicación de calor  
 y presión, en la fase 10.

Se comprende naturalmente que el metal activo para electrodos po-  
 sitivos experimenta una fase de carga que lo convierte en el óxido ac-  
 tivo del metal. Tal fase de carga, no mostrada en la figura, puede lle-  
 varse a cabo en tanques separados contra electrodos inertes o contra  
 electrodos negativos falsos, in situ, dentro de una pila montada.

La figura 2 muestra un tanque de galvanizado 20 que contiene dos  
 ánodos 21 y 21' y un cátodo 22 consistente en un colector conductor 23  
 con depósitos 24, 24' de material activo en forma microcristalina a  
 ambos lados del colector 23. Los ánodos y el cátodo están conectados  
 por conductores positivos y negativos 25 y 26 a fuentes de corriente  
 galvanizante. El cátodo 22 se halla provisto de armazones 27 y 27' y  
 tienen frente a sí dos pantallas 28, 28' de análoga construcción a modo  
 de presión para asegurar una mayor uniformidad de las capas depositadas  
 29, 29'. Las pantallas 28, 28' y los armazones 27, 27' son de material  
 no conductor (por ejemplo) plástico.

25.9255



En la figura 3 la tira colectora 31 lavada y desengrasada con las áreas terminales distanciables, es introducida desde un rodillo alimentador 30 en un tanque de galvanizado 32 que contiene un electrolito 31. Por medio de rodillos de guía A no conductores, el colector es pasado entre una hilera de ánodos 34 de metal activo. El tanque de galvanizado se halla provisto de filtros 35 para separar impurezas insolubles en el electrolito y tiene también un sistema de refrigeración (no mostrado) para mantener la temperatura del electrolito dentro del grado deseado.

Desde el tanque de galvanizado 32 la tira galvanizada 36 es pasada entre rodillos presionadores ajustables 37 que densifican a aquélla hasta el valor deseado. Desde la operación de densificación pasa la tira a una estación de corte 38 donde es seccionada en segmentos convenientes 39 para su ulterior elaboración.

Las tiras 39 son amiladas en las rejillas 40 que son luego sumergidas en un tanque de lavado 41 conteniendo agua caliente (60 a 90°C). Desde el tanque de lavado las rejillas cargadas 40 son sumergidas en una máquina amalgamadora 42 hasta que se ha efectuado una absorción máxima de mercurio del 5%. El exceso de solución amalgamadora es evacuada de las secciones de tira 39 que son luego enjuagadas en una máquina enjuagadora 43 y secadas en un aparato secador 44.

Se cuidadosamente se retiran las tiras 39 de sus rejillas 40 y se cortan en el tamaño de los electrodos en una máquina cortadora 45. Se quitan las máscaras de las zonas terminales y se fijan los conductores mediante una máquina soldadora 46 a las placas productoras 48.

Secundariamente se ofrecen varios ejemplos del proceso de galvanizado propio.

EJEMPLO 1

Se preparó un baño galvanizante consistente en un 30% de KOH y un 5% de ZnO disueltos en agua. Los ánodos consistían en bolas de zinc, grado técnico, con una pureza del 99,9%. El cátodo consistía

259255



5

10

15

20

25

30

en cobre o latón laminado, corriente o perforado. La distancia de ánodo a cátodo era aproximadamente de 10 a 15 cm. y la diferencia de potencial entre los conductores de ánodo y cátodo era de 5 voltios. El voltaje efectivo en la superficie del cátodo durante el galvanizado era de 1,65 a 2,25 voltios. La temperatura del baño se mantuvo por debajo de 50°C, obteniéndose los mejores resultados a 25°C ± 50°C. Se filtró continuamente el electrolito durante la operación de galvanizado, pero la salida de flujo hacia los filtros y la afluencia desde los mismos se dispusieron de manera que la agitación del electrolito entre el ánodo y el cátodo se mantuviese en el mínimo. El adecuado voltaje de galvanizado se mantuvo independientemente de la densidad de corriente elevando el voltaje en el punto donde empezaba la gaseificación. Las placas de electrodos preparadas en este baño y subsiguientemente lavadas, amalgamadas y secadas, resultaron ser no piroféricas y poseer un contenido zinc óxido considerablemente inferior al 4. La densidad de la corriente de descarga existente desde tales electrodos ofrecía una favorable comparación con la de los electrodos de zinc de alto régimen de descarga preparados mediante cualquier otro proceso, que oscila entre 15 y 25 amperios por decímetro cuadrado de área del cátodo.

EJEMPLO 2

Se preparó un baño consistente en un 25% de cloruro amónico, un 5% de óxido de cadmio y un 6% de ácido clorhídrico en solución acuosa. El pH de la solución galvanizadora se mantuvo en un valor de 3 a 5. La temperatura del baño se mantuvo por debajo de 30°C y la densidad de la corriente galvanizadora en un valor de 10 amp/cm<sup>2</sup>. Se observó que el voltaje en el cátodo se hallaba comprendido entre 1,5 y 1,85 voltios. La densidad de corriente y el voltaje total tuvieron que controlarse muy cuidadosamente debido a la tendencia de este baño a disminuir el sobrevoltaje hidrógeno del cadmio. Se ob-

259255



servó que la adición de un 1% de gelatina de cocina podía vencer esta tendencia en un grado considerable. Las placas de cadmio preparadas por este método eran capaces de unas descargas de régimen comprendidas entre 1,5 y 30 amps/dm<sup>2</sup>. Esto admite una comparación favorable con los regímenes de descarga obtenibles con polvos de cadmio prensados y/o placas de níquel aglomerado impregnadas de cadmio.

EJEMPLO 3

Se preparó un baño de galvanizado con la siguiente formulación:

KOH	25%
AgCN	5%
KCN	15%
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2%
Agua	la necesaria.

Se depositó plata de ánodos de plata comercial sobre substratos de cobre con una distancia de ánodo a cátodo de 25 mm y un régimen ánodo-cátodo comprendido entre 1,0 y 2,5. La corriente galvanizante fué aproximadamente de 5 amps/cm<sup>2</sup>. El potencial galvanizante bajo estas condiciones se mantuvo entre 2,5 y 3,0 voltios.

Después que se hubo depositado una cantidad suficiente de plata, se retiró la tira de electrodo de la solución galvanizadora, se prensó, lavó y cargó en solución acuosa de KOH. La subsiguiente descarga del electrodo mostró que los electrodos preparados de esta manera daban utilizaciones de plata próximas al óptimo teórico de 2,0 gm/Ah. En contraste, los electrodos preparados mediante la aglomeración de plata o el empastado de óxidos de plata y su ulterior carga no muestran normalmente valores de utilización inferiores a 2,6 gm/Ah.

Seguidamente se hará referencia a la figura 4 para la descripción de un proceso destinado a producir un electrodo binetálico (positivo y negativo) de acuerdo con esta invención. En un tanque galvanizador 100 se encuentra separablemente dispuesta una lámina metálica 103 de material altamente conductor, preferiblemente plata, que sirve de tabique para dividir el interior del tanque en un compar-

259255



5  
10  
15  
20  
25  
30

timiento de galvanizado de cinc (derecha) y otro de galvanizado de plata (izquierda). Los licores electrolíticos de esos dos compartimientos pueden corresponder, por ejemplo, a los descritos en los ejemplos 1 y 3, respectivamente. Un ánodo de zinc 101 en el compartimiento derecho y un ánodo de plata 102 en el compartimiento izquierdo se encuentran conectados a adecuadas fuentes de potencial positivo, manteniéndose catódica la lámina 103 mediante su conexión a un adecuado terminal negativo. Cuando se cierran los circuitos electricos se forma un depósito poroso 104 de zinc sobre el lado derecho del cátodo 103, en tanto que se forma un depósito similar 105 de plata en las caras izquierdas del mismo.

15  
20  
25  
30

Cuando los depósitos 104 y 105 han alcanzado su espesor requerido, se interrumpe el galvanizado. El tanque 100 puede usarse ahora para oxidar la capa de plata 105, sustituyendo por ejemplo el licor electrolítico en su compartimiento izquierdo con una solución de KOH conectando la lámina 103 a un potencial positivo y poniendo en lugar del ánodo de plata 102 una placa falsa catódicamente conectada de acero inoxidable por ejemplo. Al completarse esta operación, puede evacuarse el tanque 100 y separarse de él las placas componentes 103, 104 y 105 para constituir un miembro electrodo bimetalico para una batería eléctrica cargada en seco, especialmente una compuesta de elementos apilados.

25  
30

Se comprenderá que el lado derecho de la placa 103 puede recibir un revestimiento de cadmio en lugar de zinc; ello, mediante un procedimiento de galvanizado correspondiente, por ejemplo, al descrito en el ejemplo 2. Además, la capa de plata 105 puede ser cargada por conversión anódica en un compuesto que no sea el óxido de plata, tal como el cloruro de plata, con ayuda de un adecuado electrolito, como es bien sabido.

Los electrodos de acuerdo con esta invención, cuando se hallan en estado metálico, tienen un tamaño de partícula comprendido entre

209255



1 y 8 micras. En este estado de galvanización, la porosidad de las placas es tal que la densidad de los depósitos oscila entre el 15 y el 40% de la densidad del metal sólido. Con la aplicación de compresión después del galvanizado, la densidad del material varía entre el 35 y el 65% de la densidad del metal.

Respecto a la formulación de los baños galvanizadores, no es necesario disolver el metal a galvanizar en el baño en forma de su sal. Un método más económico consiste en permitir la disolución del metal desde el ánodo al tiempo que se permite también la formación de los iones o complejos metálicos disueltos en la solución mediante el uso de cátodos falsos bajo condiciones galvanizadoras de escasa eficiencia.

Es digno de advertir que los acumuladores o baterías recargables que usan un electrodo preparado con los nuevos depósitos metálicos de esta invención pueden cargarse con regímenes de máxima eficiencia de 2 a 20 veces los regímenes recomendados para electrodos preparados de acuerdo con los métodos tradicionales. Esto es más evidente naturalmente en los electrodos de plata, que son los electrodos limitadores del régimen de carga en los sistemas convencionales de plata-zinc y plata-cadmio. En general, se recomienda cargar tales electrodos a 1, a 1,5 mA/cm<sup>2</sup> y la completa carga de los electrodos a tal régimen en la batería se realiza en 18 a 20 horas.

En contraste, con estos nuevos electrodos es posible cargar una batería en menos de dos horas usando densidades de corriente de carga comprendidas entre 15 y 35 mA/cm<sup>2</sup>.

#### REIVINDICACIONES

En resumen: la Patente de Invención cuyo registro se solicita recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

1. Un procedimiento para obtener electrodos perfeccionados para baterías electroquímicas, caracterizado porque comprende

259255



el depósito electrolítico de metal activo sobre una superficie catódica desde una solución bajo condiciones galvanizadoras que dan lugar a un depósito poroso.

5 2. Un procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque el depósito referido se lleva a cabo a temperaturas sensiblemente inferiores a 50°C.

3. Un procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se incluye un aditivo formador de película en dicha solución.

10 4. Un procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha solución es fuertemente ionizada y contiene una gran proporción de ión distinto a los de dicho metal activo.

15 5. Un procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los iones de dicho metal activo se hallan presentes en dicha solución en una proporción inferior, sensiblemente, al 16%, por peso, de dicha solución.

6. Un procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende la ulterior fase de densificar dicho depósito.

20 7. Un procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el depósito es densificado a un valor comprendido entre el 35 y el 65% de la densidad del metal sólido.

25 8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la preparación de un miembro electrodo bipolar comprende las fases de exponer superficies opuestas de una placa metálica a soluciones electrolíticas separadas, depositar electrolíticamente material activo electropositivo sobre una de dichas superficies en una de las citadas soluciones, y depositar electrolíticamente material activo electronegativo sobre la otra superficie en la otra solución.

30

209255



9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende la ulterior fase de oxidar dicha capa electropositiva.

5

10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha placa metálica es insertada en un tanque galvanizador a modo de tabique divisor del interior de dicho tanque en compartimientos separados para dichas soluciones.

10

11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende la adicional fase de cargar anódicamente dicho material electropositivo en el citado tanque.

12. Un procedimiento según reivindicaciones anteriores, en el que ambos materiales citados son depositados simultáneamente sobre las respectivas caras de dicha placa metálica.

15

13. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención cuyo registro se solicita:  
"UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER ELECTRODOS PERFECCIONADOS PARA BATERIAS ELECTROQUIMICAS".

20

Todo conforme queda descrito en la presente Memoria que consta de dieciocho páginas escritas a máquina por una sola cara y dibujos que se acompañan.

Madrid, 27 de junio de 1960

ALFONSO UNGRIA



259255

Fig. 1<sup>a</sup>

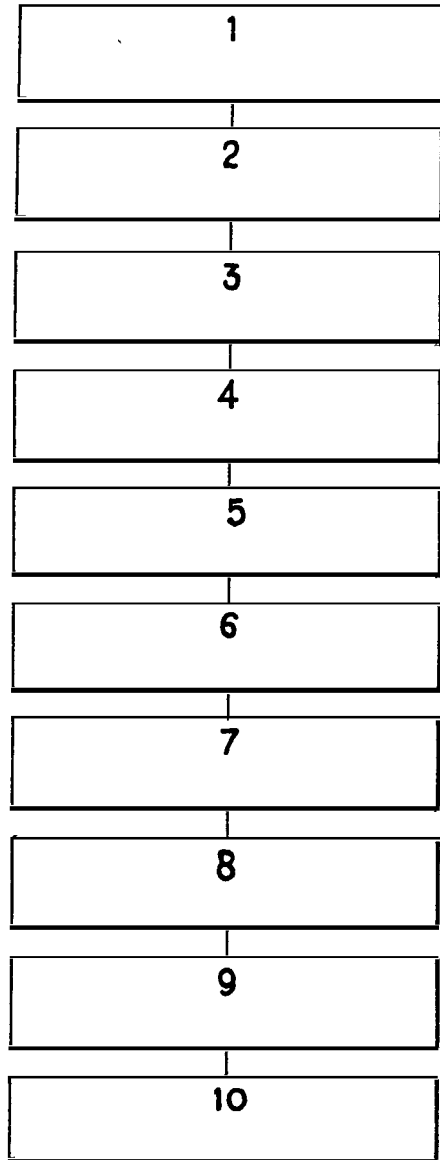
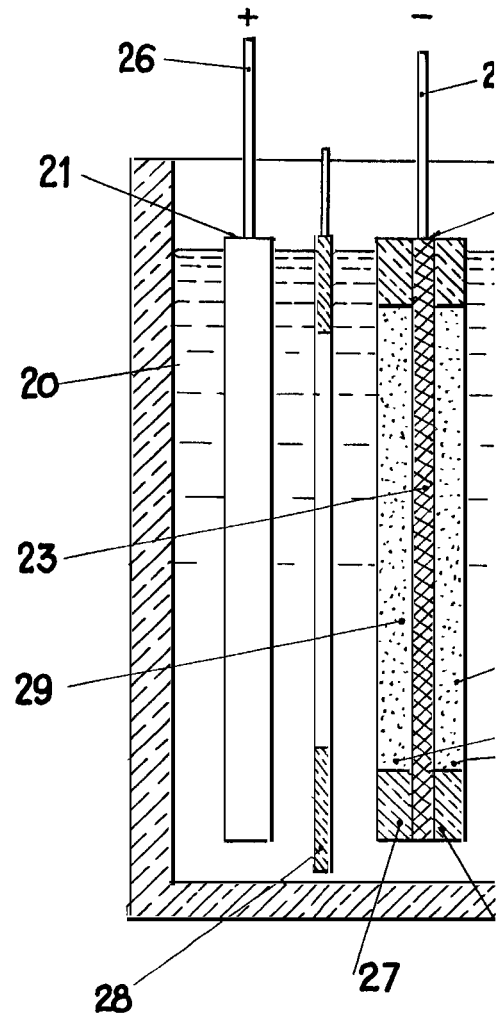


Fig. 2



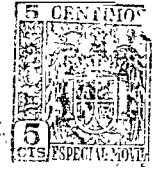
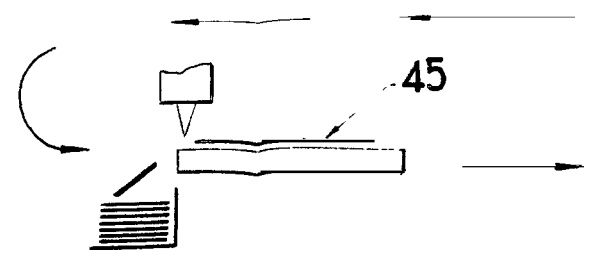
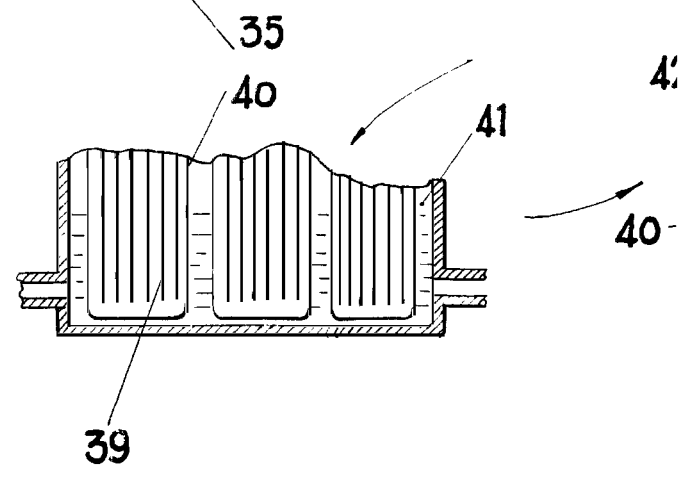
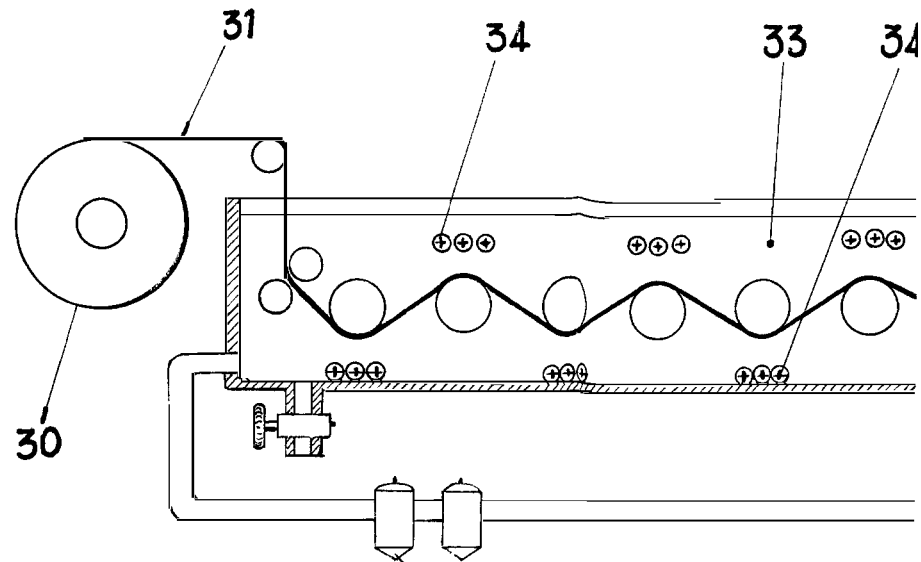
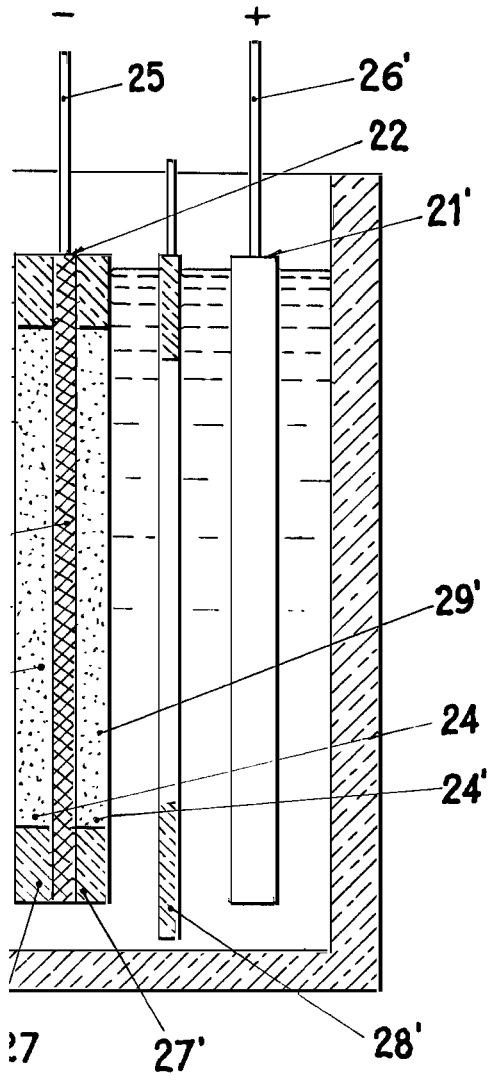


Fig. 2<sup>A</sup>





259255

Fig. 3<sup>A</sup>

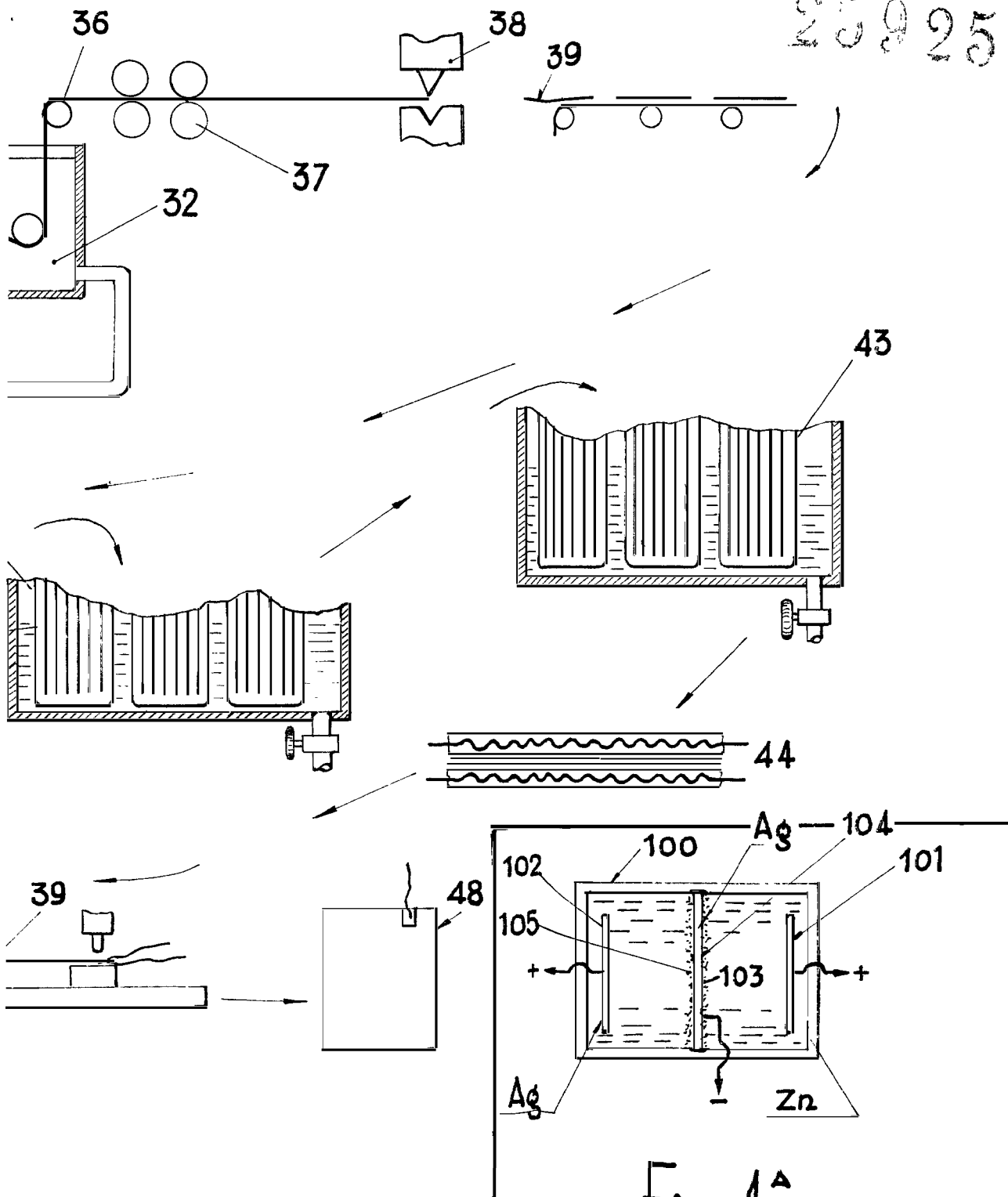


Fig. 4<sup>A</sup>