

Pat-267.540

-1-



267540

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por " PROCESO PARA LA

PRODUCCION DE UN ELECTRODO PARA ACUMULADOR ELECTROQUIMICO "

a favor de

YARDNEY INTERNATIONAL CORP.

domiciliado en NEW YORK 13, N. Y. EE. UU.- Leonard Street, 40-50

Inventores: Frank Solomon, de nacionalidad norteamericana
Robert Enters, de nacionalidad norteamericana
Albert Himy, de nacionalidad marroquí.

Prioridad: De las solicitudes de Patentes U.S.A. Números
31.472 y 31.276, depositadas las dos en 24 de
Mayo de 1960.

- C/M -

26 754 0



La presente invencion se relaciona con baterias electroquímicas y más particularmente con baterías del tipo de plata y cadmio.

5 La formación de gas durante los ciclos de funcionamiento (es decir carga y descarga) de baterias electroquímicas es frecuentemente indeseable especialmente en pilas selladas que pueden romperse por efecto de la presión de gas. Sin embargo, aún cuando sea factible establecer un orificio de salida para los gases desprendidos, la formación de gases propensos a la explosión tales como hidrógeno y oxígeno, puede resultar muy inconveniente.

10 En consecuencia, es un objeto primordial de esta invencion proporcionar un electrodo para una batería electroquímica que sea capaz de demorar o impedir el desprendimiento de hidrógeno y/o de oxígeno.

15 Un objeto más específico de nuestra invención es el de proporcionar medio para reducir al mínimo el desprendimiento de gases en una pila o batería que utilice las ventajas de reducido tamaño, gran estabilidad mecánica y alto grado de capacidad de almacenamiento de peso inherente a las pilas de plata y cadmio.

20 Otro objeto de la invención es el de ofrecer un electrodo ambipolar para una batería electroquímica, especialmente una batería de plata y cadmio, es decir, que funcione como placa negativa o positiva.

Otro objeto consiste en ofrecer un simple proceso de incorporación de óxido o hidróxido de cadmio en un electrodo de plata sin perjudicar la duración, solidez y otras propiedades del electrodo.

25 En general, se consiguen los objetos de la invención mediante la provisión de un electrodo que comprenda una mezcla de plata y cadmio como material activo, hallándose presente generalmente, por lo menos el cadmio, en un estado de oxidación parcial o completa.

30 Las cantidades particulares de materiales componentes necesarios para impedir la formación de hidrógeno y/o de oxígeno pueden variar

26 754 0 - 3 -



ampliamente en electrodos fabricados de acuerdo con la presente invención. Además, las relativas proporciones de sus componentes principales determinarán si debe usarse preferentemente como placa positiva o negativa, siendo posible uno y otro tipo si la plata y el cadmio se hallán presente en cantidades aproximadamente iguales. En general, puede emplearse en la producción de un electrodo desde un 1% hasta un 99% de plata o cadmio por peso, basado en el peso total de la masa activa. Sin embargo, preferiblemente un electrodo de acuerdo con la invención que haya de emplearse como placa positiva debe comprender del 70 al 90% de plata y del 10 al 30% de cadmio, por peso, en tanto que para una placa negativa las proporciones óptimas oscilan entre el 90 y el 98% para el cadmio y entre el 10 y el 2% para la plata, basado en el peso total de la masa activa.

En la constitución original de un electrodo de acuerdo con esta invención la plata se emplea preferiblemente en el estado metálico puro, si bien puede usarse el óxido, existiendo los otros componentes principales generalmente en forma de cadmio y/o su hidróxido u óxido, aunque pueden utilizarse otras sales de cadmio tales como su sulfato, acetato, cloruro, nitrato u otros compuestos inorgánicos u orgánicos solubles en agua. El sulfato de cadmio figura entre las sales preferidas ya que el ión sulfato es útil para la inhibición de la penetración de plata de separadores laminados semipermeables (por ejemplo celulosa generada) que se usan convenientemente en la pila. Si ambos materiales están originalmente en su estado metálico, la oxidación anódica convertirá el cadmio en su óxido y/o hidróxido antes de que la plata empiece a oxidarse. Si, por otra parte, ambos componentes se hallán originalmente en la forma de óxido u otros compuestos, la plata será reducida mientras el cadmio se encuentra todavía en su estado oxidado cuando se conecta catódicamente la plata. Por consiguiente al final de una descarga normal un electrodo positivo de plata de



5 acuerdo con la invención contendrá todavía un componente reductible (es decir óxido de cadmio) que impedirá la formación de gases en aquel electrodo tras una continuada descarga; un electrodo negativo de óxido de cadmio de acuerdo con la invención contendrá análogamente en tal momento un componente oxidable (plata) adaptado para impedir la formación de gases en aquél tras una ulterior descarga. Esta descarga ulterior más allá de su terminación habitual puede ocurrir, por ejemplo, en una pila conectada en servicio con una o más pilas de superior capacidad en un acumulador, o si se halla presente alguna otra fuerza electromotriz externa.

10 Los electrodos de esta invención pueden fabricarse mezclando y consolidando los componentes desmenuzados en las proporciones deseadas. Si la plata se halla presente en una cantidad mínima de un tercio aproximadamente del total de materiales activos, puede resultar conveniente sinterizar la mezcla o impregnar un esqueleto de plata presinterizada con una solución acuosa de una sal de cadmio e hidrolizar luego la sal como se expone más detalladamente líneas adelante.

15 La única figura del dibujo adjunto es una vista en proyección vertical con partes al descubierto de una batería electroquímica que dá forma material a nuestra invención.

20 La batería mostrada en el dibujo que ilustra los electrodos de esta invención comprende una envoltura 10, una serie de electrodos positivos 11, una serie de electrodos negativos 12 alternados con los electrodos positivos y unas capas 13 de material separador poroso y/o semipermeable entre electrodos adyacentes de polaridades opuestas. El conjunto de electrodos 11, 12 y 13 es atravesado por un electrolito alcalino 17, tal como una solución acuosa de hidróxido potásico al 30-50%, que es delimitado por los separadores 13 en compartimientos electrolíticos positivos y negativos que rodean a los respectivos electrodos.

25 Los electrodos positivos 11 pueden consistir inicialmente, de mane

20 7540



1951

ra esencial, en plata sinterizada y una cantidad menor de un compuesto de cadmio, por ejemplo óxido de cadmio preparado en la siguiente manera: se mezclan 960 gramos de plata en forma finamente pulverizada con 40 gramos de óxido de cadmio y se agita hasta que la mezcla se uniformiza. Luego se coloca la mezcla en una cavidad de troquel y se inserta en la mezcla un miembro colector de corriente en forma de una rejilla de plata, voluta de alambre o algo similar, indicado en el dibujo por la línea de rayas 14'. El colector 14' tiene un conducto terminal (no mostrado) que se extiende desde el mismo hacia el terminal positivo 16, como es bien sabido. Luego se comprime la totalidad de la masa a presiones variables entre 0,75 y 3 toneladas por cm^2 aproximadamente. La resultante placa 11 se coloca luego en la envoltura 10 como parte del conjunto de electrodos mostrados en el dibujo y se carga antes de su uso, con lo que practicamente toda la plata es convertida en su óxido y/o peróxido.

Los electrodos negativos 12 mostrados en el dibujo son placas rectangulares de material desmenuzado y consolidado que pueden prepararse como sigue: se mezclan 950 gramos de óxido de cadmio en forma finamente pulverizada con 50 gramos de polvo de plata hasta que este último queda uniformemente distribuido por toda la masa de óxido de cadmio. Luego se coloca la mezcla en una cavidad de troquel y se inserta en la mezcla un miembro 14" colector de corriente. El colector 14" tiene un conducto terminal (no mostrado) que se extiende desde él hacia el terminal negativo 15. Luego se comprime la totalidad de la masa a presiones que en este caso tambien oscilan entre 0,75 y 3 toneladas por cm^2 aproximadamente. Seguidamente se coloca la placa resultante 12 en la envoltura 10' como parte del conjunto de electrodos mostrado en el dibujo y se carga antes de su uso, con lo que el óxido de cadmio queda por lo menos parcialmente reducido a cadmio metálico.

Las capas separadoras 13 pueden incluir láminas semipermeables

267540



5

de material celulósico o termoplástico, tal como celulosa generada o alcohol polivinílico y pueden tener ventajosamente incorporado un cambiador iónico al objeto de reducir su evidente resistencia eléctrica o incrementar su posibilidad de rechazamiento de iones de plata y de resistencia a la penetración de los mismos.

Para evitar la formación de gases en la sobrecarga, las cantidades de óxido de cadmio en cada electrodo negativo deben superar la cantidad equivalente de plata en cada placa positiva 11.

10

Una pila que contenía los electrodos preparados de la manera anteriormente descrita no produjo ningún hidrógeno ni oxígeno bajo un prolongado uso en sobrecarga o descarga prolongada. Se obtuvieron resultados similares con diferentes proporciones de los principales componentes, incluyendo el caso de una aproximada paridad de plata y cadmio en las placas de ambas polaridades.

15

Un aspecto de la invención considera la provisión de un electrodo que contenga, como componentes principales de su material activo, plata y cadmio y/o el óxido o hidróxido de éste, hallándose presente la plata en una proporción mínima de un tercio aproximadamente de la masa activa. Generalmente se hace esto mezclando estos componentes en forma desmenuzada, es decir, como polvo de plata u óxido de plata y polvo de óxido de cadmio, moldeando la mezcla de ambos componentes en la forma deseada y sinterizando la materia moldeada a elevada temperatura hasta que se forme una masa coherente, o impregnando un esqueleto de plata presinterizado con una solución acuosa de una sal de cadmio soluble en agua e hidrolizando esta sal. Puede mencionarse que el óxido de cadmio, cuando se encuentra presente en el electrodo acabado, se convertirá en su hidróxido tras la inmersión en un electrodo lito alcalino, por lo que los dos componentes de cadmio pueden considerarse como equivalentes para muchos fines.

20

25

30

Un electrodo preparado de acuerdo con la práctica de este aspecto



207540

to de la invencion puede contener proporciones relativas ampliamente variables de óxido de hidrógeno de cadmio y de plata. En la fabricación de electrodos positivos que exhibieron una buena resistencia y duración, se ha utilizado desde el 1 al 50% por peso del compuesto de cadmio, basado en el peso total del polvo componentes; para electrodos negativos, la proporción de cadmio puede ser del 60% o superior. Para placas positivas es sin embargo preferible que el compuesto de cadmio se halle presente en el electrodo en unas proporciones del 10 al 30%, basado en el peso total de la masa activa.

La mezcla y sinterización de plata desmenuzada (u óxido de plata y polvo de óxido de cadmio pueden llevarse a cabo mediante cualquier dispositivo que asegure mecánicamente una mezcla homogénea. Generalmente la mezcla se efectúa introduciendo los componentes en un recipiente que pueda ponerse en rotación y voltearse o en uno equipado con un dispositivo agitador, y agitando la masa durante un tiempo suficiente para que se produzca una mezcla íntima. El tamaño de partícula del polvo de plata o del óxido de cadmio no es crítico siempre que resulte una mezcla uniforme. Sin embargo, practicamente los polvos componentes deben tener un tamaño de partícula de 1 micra por lo menos y no ser superiores a 8 micras, variando preferiblemente el tamaño entre 5 y 7 micras para la plata y entre 1 y 5 micras para el óxido de cadmio: Los polvos componentes que tienen tamaños de partículas comprendidos entre los límites señalados determinan una masa coherente mucho más fuerte después de la sinterización.

Cuando los polvos componentes han sido mezclados en la proporción adecuada, se presiona la mezcla en forma de una lámina, barra o forma similar en un molde, Las láminas o placas son generalmente de un espesor de 0,4 a 2 mm. y en tal caso son bastante frágiles, ya que los polvos mezclados no exhiben gran coherencia a falta de sinterización. Por lo tanto, es preferible que el material moderado sea sinterizado luego para darle solidez.



26 754 0

El proceso de sinterización puede llevarse a cabo en periodos de tiempo variables y dentro de una amplia variedad de temperaturas; si la mezcla inicial contuviese óxido de plata en lugar de plata, aquel sería reducido en el proceso de calentamiento. El tiempo de tratamiento varía inversamente con la temperatura y generalmente puede extenderse entre 1/2 y 20 minutos aproximadamente. Aunque una sinterización prolongada consigue una aglutinación satisfactoria entre las partículas, el proceso resulta antieconómico por debajo de 400°C aproximadamente. Por otra parte, no pueden emplearse temperaturas sustancialmente superiores a 900°C debido a la proximidad del punto de fusión de la plata y también porque el óxido de cadmio desprende vapores molestos cuando se calienta a 930°C. Por consiguiente, unos límites óptimos son los de 450 a 700°C aproximadamente, siendo las temperaturas preferidas para la realización del proceso de 500 y 600°C aproximadamente durante periodos de 5 y 1/2 minutos aproximadamente, respectivamente, según sea el porcentaje de óxido de cadmio empleado. En la siguiente tabla se indican las relaciones preferidas entre tiempo y temperatura a emplear en la sinterización de una masa de plata y óxido de cadmio, con o sin presión.

Porcentaje de Cdo del peso total	Temperatura de sinterización (Grados C.)	Tiempo (minutos)
5%	650 - 550	1/2 a 1
	550 - 400	1 a 10
10%	650	1/2
	550	1/2 a 5
	450	1/2 a 10
	400	1/2 a 15
20%	550	1 a 10
	450	min. 15
50%	550	10

26 754 0

- 9 - 29



5 Como se ha indicado anteriormente, el óxido de cadmio puede incorporarse en el electrodo de plata impregnando una masa presintetizada de este metal. La impregnación se efectúa generalmente formando contacto entre el electrodo de plata, hecho ya en su tamaño, y una solución concentrada de una sal de cadmio hirviendo bajo un vacío parcial. Las sales de cadmio que pueden emplearse en la operación de impregnación incluyen sulfato, nitrato, cloruro, acetato y similares compuestos orgánicos o inorgánicos solubles en agua. Sin embargo, se prefiere el sulfato de cadmio por ser útil el ión sulfato en la inhibición de la penetración de plata en separadores laminados semipermeables (por ejemplo celulosa regenerada), que convencionalmente se emplean en la pila. El electrodo puede mantenerse en la solución salina hirviendo durante un periodo lo suficientemente prolongado para asegurarse que una cantidad suficiente de la sal ha impregnado la plata. Para una buena impregnación se ha comprobado la conveniencia de un período de 10 a 15 minutos. Con electrodos de gran espesor, por ejemplo superior a 2 mm., puede necesitarse una repetida impregnación con un secado parcial intercalado.

20 Seguidamente el electrodo revestido se trata como una solución templada (preferiblemente por encima de 50°C) de un hidróxido metálico alcalino de una concentración aproximada del 25 al 45% por peso. Aunque pueden usarse hidróxido sódico y otras bases, es preferible el hidróxido potásico por su mayor actividad. La inmersión en la solución de hidróxido durante un periodo de 10 a 15 minutos aproximadamente a 25 temperaturas de 60 a 70°C ha resultado suficiente para completar la reacción entre el hidróxido y la sal de cadmio en el electrodo.

30 Después de la separación de la solución de hidróxido, el exceso de agua se separa del electrodo, que puede cepillarse luego para la retirada de escamas adherentes de hidróxido de cadmio y secarse luego mediante calentamiento en un horno a una temperatura del orden de 95 a



105°C, ordinariamente durante una hora hasta que el electrodo alcance un peso constante. Sin embargo, esta fase de secado puede omitirse, ya que el electrodo estará listo para su inmersión en el electrolito de una batería en su estado húmedo. Un calentamiento a superiores temperaturas, por ejemplo de 150°C y superiores, convertirá el hidróxido de cadmio en el correspondiente óxido si se deseara tal conversión.

La impregnación es especialmente útil cuando han de emplearse placas delgadas, ya que aquella permite una uniforme distribución de los compuestos de cadmio en la masa del electrodo sin dificultad ni daño para las placas. Las placas impregnadas de acuerdo con el proceso anteriormente descrito ganan generalmente del 10 al 12% en peso y poseen una buena resistencia y duración.

Los electrodos que entran en el terreno de esta invención, independientemente del proceso mediante el cual son fabricados, presentan muchas ventajas. Por ejemplo, tales electrodos no solo impiden o demoran el desprendimiento de hidrógeno y/o oxígeno como queda dicho, sino que además no experimentan un prematuro deterioro. Además, constituidos de acuerdo con esta invención, los electrodos retienen un elevado grado de estabilidad mecánica y conductividad eléctrica aun cuando la masa activa esté completamente o casi completamente descargada.

Numerosas variaciones y modificaciones de la invención que aquí se describe pueden efectuarse sin apartarse de la esencia y ámbito de la misma, y, por consiguiente, la invención no ha de limitarse a las versiones específicas aquí expuestas, salvo en el sentido que definen las adjuntas reivindicaciones:

REIVINDICACIONES

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

1ª.- Proceso para la producción de un electrodo para acumulador electroquímico, que comprende las operaciones de mezcla íntima de plata



y un compuesto seleccionado del grupo consistente en óxido de cadmio o hidróxido de cadmio, hallándose por lo menos la plata en forma de partículas desmenuzadas, y la sinterización de dichas partículas.

5 2ª.- Proceso para la producción de un electrodo para un acumulador electroquímico, que comprende las operaciones de mezcla íntima de una porción principal de plata y una proporción menor de un compuesto seleccionado del grupo consistente en óxido de cadmio e hidróxido de cadmio, hallándose por lo menos la plata en forma de partículas desmenuzadas, y la sinterización de dichas partículas.

10 3ª.- Proceso para la producción de un electrodo para un acumulador electroquímico, que comprende las operaciones de mezcla íntima de un primer componente seleccionado del grupo consistente en plata y óxido de plata, y un segundo componente seleccionado del grupo consistente en óxido de cadmio e hidróxido de cadmio, hallándose por lo menos dicho primer componente en forma de partículas desmenuzadas, y la sinterización de dichas partículas.

15 4ª.- Proceso para la producción de un electrodo para un acumulador electroquímico, que comprende las operaciones de mezcla íntima de un componente principal seleccionado del grupo consistente en plata y óxido de plata, y un componente menor seleccionado del grupo consistente en óxido de cadmio e hidróxido de cadmio, hallándose por lo menos dicho componente principal en forma de partículas desmenuzadas, y la sinterización de dichas partículas.

20 5ª.- Proceso según la reivindicación 4ª, en el que dichas partículas son sinterizadas subsiguientemente a la mezcla de dichos componentes.

25 6ª.- Proceso según la reivindicación 5ª, en el que dichos componentes son mezclados mediante la introducción de la masa de partículas sinterizadas por una solución acuosa de una sal de cadmio soluble en agua e hidrolizando subsiguientemente la sal de cadmio retenida en los intersticios situados entre dichas partículas.

30



7ª.- Proceso según la reivindicación 6ª en el que dicha solución acuosa se mantiene sustancialmente en su punto de ebullición durante la impregnación.

5 8ª.- Proceso según la reivindicación 6ª, en el que la hidrolización se lleva a cabo reaccionando dicha sal de cadmio con un hidróxido alcalino.

9ª.- Proceso según la reivindicación 6ª, en el que dicha sal de cadmio es sulfato de cadmio.

10 10ª.- Proceso según la reivindicación 9ª, en el que la hidrolización se lleva a cabo reaccionando dicho sulfato de cadmio con hidróxido potásico.

11ª.- Proceso según la reivindicación 4ª, en el que dichos componentes tienen la forma de partículas desmenuzadas y son sinterizados simultáneamente después de su mezcla.

15 12ª.- Proceso según la reivindicación 11ª, en el que la sinterización se lleva a cabo a temperaturas comprendidas sustancialmente entre 500 y 600°C y durante un periodo de 1 a 5 minutos aproximadamente.

13ª.- Proceso según la reivindicación 11ª, en el que dichas partículas tienen un tamaño que oscila sustancialmente entre 5 y 7 micras.

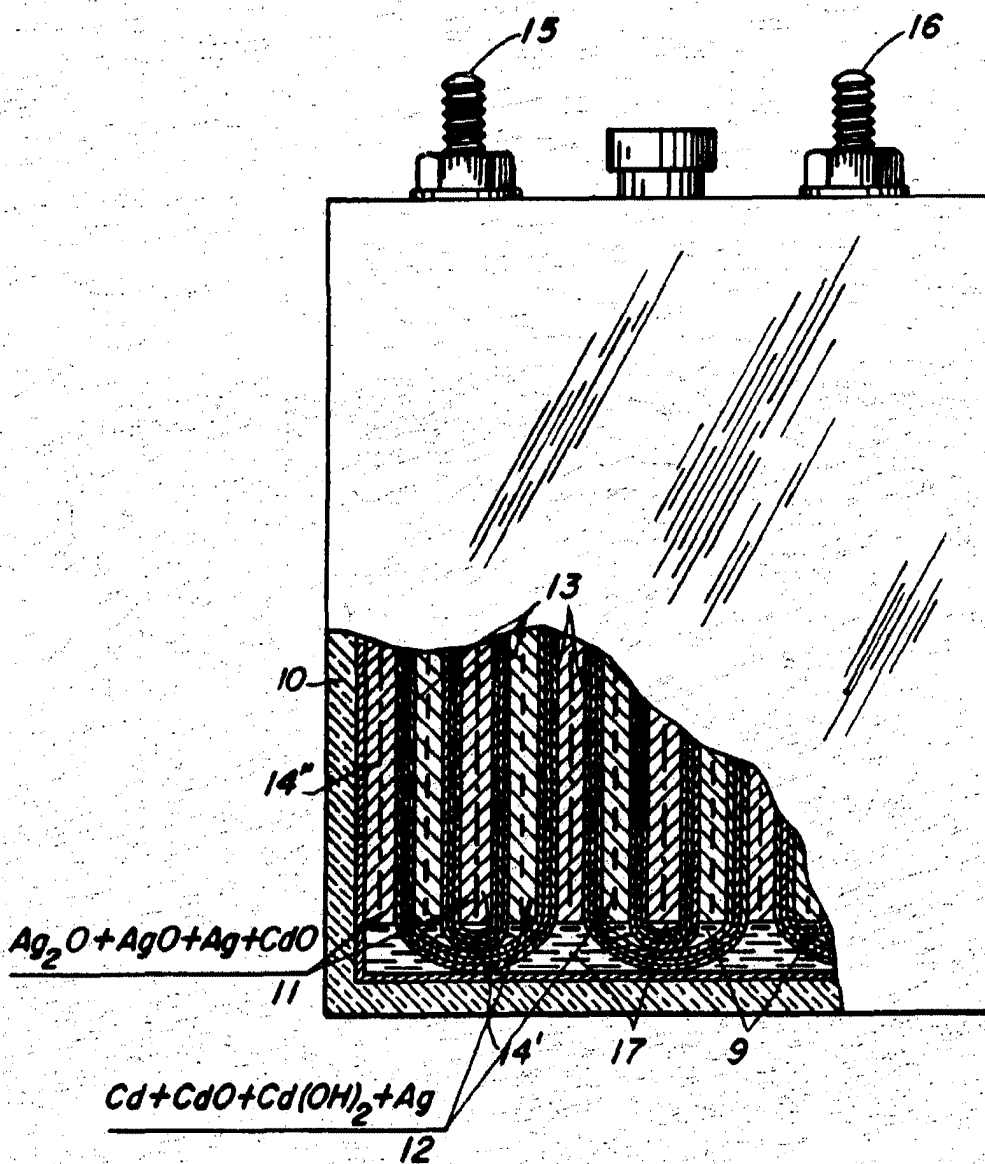
20 14ª.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: " PROCESO PARA LA PRODUCCION DE UN ELECTRODO PARA ACUMULADOR ELECTROQUIMICO "

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria que consta de doce páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 20 de Mayo de 1961

ALFONSO UNGRIA

26 7540



ESCALA VARIABLE

MADRID, 6 DE Junio DE 1961.

ALFONSO UNGRIA