

P.- 39.189

357287

CEE/GHK  
"Sintered Plaques"  
REHECHA I

**Memoria descriptiva**



31 OCT. 1969

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de INTERNATIONAL NICKEL LIMITED

entidad / ~~nacionalidad~~ británica

con domicilio en Thames House, Millbank, Londres, Inglaterra

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA PLACA METALICA A IMPREGNAR PARA FORMAR UN ELECTRODO PARA UNA BATERIA ALCALINA". (Clase Internacional B22f H01m)

22.10.69



Este invento se refiere a placas metálicas que pueden estar impregnadas con compuestos químicos adecuados para formar placas de baterías alcalinas.

5 Se sabe que pueden producirse excelentes placas sinterizando polvo de níquel a ambos lados de una rejilla de níquel. Nuestro objeto en este invento es producir placas que tienen aún mejores propiedades.

10 Pueden hacerse hojas de metal poroso impregnando una hoja absorbente de algodón u otro material fibroso celulósico natural, con una sal metálica térmicamente descomponible, secando la hoja impregnada y, por un solo calentamiento en una atmósfera reductora, descomponiendo la sal a metal y sinterizando el metal resultante para obtener un cuerpo coherente, destruyéndose el material orgánico en el curso del proceso, todo como se describe y reivindica en nuestra Patente nº 357.286. Según este invento, una placa se hace formando con hojas porosas de níquel, - hierro, cobre o cobalto una pila y uniéndolas bien por - presión o por sinterización o por ambas cosas. Se ha encontrado que tales placas tienen propiedades sorprendente

15

20 mente ventajosas.

25 Las placas hechas según el invento tienen una resistividad eléctrica baja y buena resistencia a la flexión. Su porosidad depende de la naturaleza del material de partida y de las condiciones de tratamiento, pero aún cuando no es tan elevada como la de las placas de polvo sinterizado, las propiedades eléctricas de los electrodos de batería hechos a partir de las placas según el invento, son mejores.

30 Naturalmente, la resistencia eléctrica de una -



placa según el invento es menor que la de una de las ho-  
 jas de las cuales está hecha pero, sin embargo, está esen-  
 cialmente relacionada con ella, de modo que el carácter -  
 adecuado de las hojas para la producción de placas, puede  
 5 determinarse averiguando su resistividad.

Al hacer las placas, se prefiere unir la pila -  
 de hojas entre sí por sinterización. Una placa hecha por  
 presión sólo puede tender a exfoliarse durante su uso y -  
 los electrodos de batería hechos de tales placas pueden -  
 10 necesitar ser soportados especialmente para contrarrestar  
 esta tendencia. Naturalmente, la pila puede hacerse com-  
 pacts antes de ser sinterizada.

El invento es particularmente útil en la produ-  
 ción de placas de níquel. Se ha encontrado que el material  
 15 celulósico más adecuado es el algodón y la sal más adecua-  
 da es el cloruro de níquel y que las hojas de la pila se  
 unen del modo más ventajoso por sinterización.

En la fabricación de electrodos de batería posi-  
 tivos para un acumulador alcalino, puede introducirse ma-  
 20 sa activa en las placas de níquel impregnándolas con solu-  
 ciones de sales de níquel y convirtiéndolas subsiguiente-  
 mente en hidróxido por inmersión con o sin eletrolisis en  
 una solución de álcali cáustico. Alternativamente, las -  
 placas pueden llenarse inicialmente con masa activa de hi-  
 25 dróxido de níquel ya sea comprimiendo el material en las  
 placas o tratando las placas con una suspensión de hidróxi-  
 do de níquel que es absorbido por los poros de las placas.  
 Puede ponerse hidróxido de cadmio en una placa de níquel  
 para formar una placa negativa.

30 Ahora se darán algunos ejemplos. En todos ellos



la operación de calentamiento en la producción de las hojas se efectuó en un horno tubular de 3 m de longitud a través del cual se llevó el material impregnado y secado sobre una correa. A la mitad del horno, había una zona ca-  
5 liente de 30 cm de longitud, en la cual se controlaba ter-  
mostáticamente la temperatura. Se mantuvo una atmósfera -  
de amoníaco craqueado (aproximadamente 75% de hidrógeno y  
25% de nitrógeno) en el horno.

#### EJEMPLO 1

10 Se empapó un género de punto de algodón (sochi-  
nette) en una solución de cloruro de níquel (60 grs de -  
 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 100 c.c. de agua). El tejido impregnado se -  
secó luego y se hizo pasar continuamente a una velocidad  
15 de 2,5 cm por minuto a través de un horno de sinterización  
en el cual la zona caliente se mantuvo a una temperatura  
de 1000°C, siendo el tiempo de permanencia en esta zona -  
de 12 min. El producto fué una hoja resistente y flexible  
de níquel sustancialmente puro. El diámetro del hilo de -  
algodón era de 0,25 a 0,50 mm. y el tamaño de abertura -  
20 del género de punto original era de desde 1,5 mm a 2,25 -  
mm. En el producto final que se parecía al tejido origi-  
nal, las cifras correspondientes erande 0,05 a 0,125 mm y  
de 0,75 a 1,25 mm, respectivamente.

25 Se apilaron siete piezas de material sinteriza-  
do cara con cara entre dos placas cerámicas y se sinteri-  
zaron de nuevo en las mismas condiciones para dar una pla-  
ca resistente de aproximadamente 7,5 x 5,70 x 0,15 cm, -  
con una porosidad de 95,4% y una resistividad de 1630 mi-  
crohmios por cm.

30



### EJEMPLO 2

5 Se impregnó una tela tejida de algodón, en la misma forma que en el Ejemplo 1 y se sinterizó a 3,13 cm por minuto a 1050°C con un tiempo de permanencia de 9,7 min. El diámetro del hilo de algodón era de desde 0,2 a 0,25 mm y el tamaño de abertura del tejido de algodón original era de desde 0,17 a 0,25 mm. En el producto, las cifras correspondientes eran cada una de desde 0,05 a 0,125 mm.

10 Se sinterizó de nuevo una pila de 13 hojas de este material en las mismas condiciones para dar una placa de 0,15 cm de espesor con una porosidad de 89,9%, una resistividad de 398 microhmios -cm. y una resistencia a la flexión de 47 kgs/cm<sup>2</sup> determinada sobre dos apoyos separados 19 mm.

15 Se hizo compacta una pila de otras 5 hojas a una presión de 0,77 ton. por cm<sup>2</sup>, para dar un producto compacto unido a presión, de 0,125 mm de espesor con una porosidad de 62,2%.

### 20 EJEMPLO 3

25 Se impregnaron hojas de papel secante de aproximadamente 300 x 150 x 0,5 mm por inmersión en una solución de cloruro de níquel (120 grs de NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O más 100 cc de agua) durante 5 minutos, se las retiró de la solución, se las dejó escurrir durante 10 minutos para eliminar la solución en exceso y se secaron luego a 70°C durante 30 min. Las hojas secas se sinterizaron en el horno a 2,5 cm. por minuto a 1050°C para dar hojas de níquel de 0,16 mm de espesor con una porosidad de 81,8 y una resistividad de 159 microhmios-cm. Se sinterizó una pila de 7 de estas hojas

30



durante 1 hora a 1150°C en hidrógeno bajo una carga de -  
0,10 grs/cm<sup>2</sup> para dar una placa de 0,89 mm de espesor con  
una porosidad de 72,8% y una resistencia a la flexión de  
258 kgs/cm<sup>2</sup>.

5

EJEMPLO 4

Un tejido de algodón que tiene unos 28 hilos de urdimbre y unos 24 hilos de trama por cm se impregnó durante 10 min. a temperatura ambiente en una solución de -  
80 grs de cloruro férrico en 100 cc de agua, se secó al -  
aire a 70°C y se sinterizó con un tiempo de permanencia -  
de 8 minutos en la zona caliente de 1050°C. El producto -  
era una tela de hierro con una porosidad de 96,9%.

10

Una pila de 12 de tales hojas se sinterizó a -  
1100°C para formar una placa.

15

EJEMPLO 5

Se impregnó el mismo tejido que en el ejemplo 4 con una solución de 100 grs de cloruro de cobre (CuCl<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O) en 100 cc de agua. El producto era una tela de cobre con una porosidad de 95,6%. Se puede sinterizar una pila de 12 hojas de esta malla unidas entre sí a 1000°C para formar una placa.

20

EJEMPLO 6

Se usaron 3 tejidos, a saber: un tejido de algodón (A) con 28 hilos de urdimbre y 24 hilos de trama por -  
cm., un tejido de algodón (B) con 24 hilos de urdimbre y -  
16 hilos de trama por cm., y un tejido de rayón (C). Los tejidos de algodón se sumergieron en una solución de cloruro de níquel (120 grs de NiCl<sub>2</sub>6H<sub>2</sub>O más 100 cc de agua) durante 10 min. se secaron al aire a 70°C y se sinterizaron con un tiempo de permanencia de 8 min. en la zona caliente

25

30



5 a 1050°C. El tejido de rayón se trató por la técnica descrita en la Solicitud de Patente holandesa nº 67/1372. Se sumergió durante 18 horas en una solución de cloruro de níquel (102,2 grs de  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  más 100 ml. de agua) se se-  
 có al aire a 70°C, se calentó en aire a 10°C por hora has-  
 ta 375°C, se mantuvo a esta temperatura durante 24 horas,  
 se calentó en hidrógeno durante 1/2 hora a 400°C, se ele-  
 vó en 25°C por hora hasta 800°C y se mantuvo a esta tempe-  
 ratura durante 30 min.

10 Las propiedades de las hojas resultantes se mues-  
 tran debajo en la Tabla I:

TABLA I

| Producto | Porosidad % | Resistividad<br>microhmios-cm | Resistencia<br>grs/cm |
|----------|-------------|-------------------------------|-----------------------|
| A        | 89,8        | 252,2                         | 807,2                 |
| B        | 89,6        | 139,4                         | 870,9                 |
| C        | 92,1        | 272,5                         | 620,8                 |

20 La conductividad mejorada de las hojas hechas -  
 por reducción directa de la sal y, por tanto, de placas -  
 hechas sinterizando estas hojas entre sí, es aparente.

25 Las propiedades mejoradas obtenidas en electro-  
 dos según el invento, en comparación con las de electrodos  
 de polvo de níquel sinterizado se muestran en la Tabla II  
 siguiente. En ésta cuatro electrodos, 1 a 4, hechos según  
 el invento, se comparan con un electrodo hecho sinterizan-  
 do níquel en polvo a ambos lados de una tela metálica de -  
 níquel. Las placas de que se hacen los electrodos 1 y 2 se  
 30 produjeron sinterizando pilas de 10 hojas hechas en la for



ma descrita en el ejemplo 6 a partir de piezas del tejido de algodón A, efectuándose la sinterización bajo una carga de 10 grs/cm<sup>2</sup> durante 1 hora a 1150°C en hidrógeno. Las -  
placas de que se hicieron los electrodos 3 y 4 se produje-  
ron en forma similar sinterizando pilas de 12 hojas hechas  
en la forma descrita en el Ejemplo 6 a partir de piezas -  
del tejido de algodón B. El electrodo 5 se hizo sinterizan-  
do polvo de níquel sobre cada lado de una hoja de tela me-  
tálica de níquel. Las placas sinterizadas y el polvo sinte-  
rizado se impregnaron químicamente con hidróxido de níquel  
por un método que comprendía 7 ciclos de un procedimiento  
usual para producir los electrodos.

La Tabla II muestra la porosidad, la resistencia a la flexión, la resistividad y el espesor de los 5 electrodos. Muestra también las propiedades eléctricas. Como -  
los espesores son diferentes, la Tabla muestra además la -  
capacidad ajustada a un espesor de 0,1 cm en cada caso, de modo que puede hacerse una comparación apropiada de las ca-  
pacidades.

TABLA II

| Electrodo<br>Nº | Porosidad | Resistencia<br>a la flexión<br>en kgs/cm <sup>2</sup> | Resistivi-<br>dad micro<br>hmios - cm | Espesor<br>en cm. |
|-----------------|-----------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| 1               | 80,5      | 108,0                                                 | 71,7                                  | 0,067             |
| 2               | 80,5      | 108,0                                                 | 71,7                                  | 0,062             |
| 3               | 77,5      | 146,8                                                 | 84,5                                  | 0,125             |
| 4               | 77,5      | 146,8                                                 | 84,5                                  | 0,130             |
| 5               | 86,7      | 19,0                                                  | 202,3                                 | 0,150             |



|    | Capacidad Ah/dm <sup>2</sup>                                |                                                             | Coeficiente<br>de utiliza-<br>ción a 7,75<br>A/dm <sup>2</sup> | Capacidad Ah/dm <sup>2</sup><br>a 7,75 A/dm <sup>2</sup> co-<br>rregida a 0,10 cm<br>de espesor. |
|----|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
|    | Corriente<br>de descar-<br>ga 1,55 -<br>A/dm <sup>2</sup> . | Corriente<br>de descar-<br>ga 7,75 -<br>A/dm <sup>2</sup> . |                                                                |                                                                                                  |
| 5  | 2,68                                                        | 2,02                                                        | 54                                                             | 2,98                                                                                             |
|    | 2,69                                                        | 2,14                                                        | 53                                                             | 3,41                                                                                             |
|    | 4,93                                                        | 4,08                                                        | 72                                                             | 3,25                                                                                             |
|    | 4,81                                                        | 3,97                                                        | 56                                                             | 3,05                                                                                             |
| 10 | 3,22                                                        | 3,01                                                        | 42                                                             | 2,01                                                                                             |

Se apreciará que en un tejido, la urdimbre y la trama pueden ser de hilos de diferentes tamaños y usando tal tejido de partida, puede hacerse una tela metálica en la cual, por ejemplo, la urdimbre es de hilos de diámetro mayor que la trama. En una placa hecha a partir de hojas producidas desde tal tejido, las hojas pueden ser orientadas ventajosamente de modo que los hilos metálicos de mayor diámetro de la urdimbre corran en la dirección mas ventajosa del paso de corriente, ya que estos tendrán una conductancia superior a los hilos metálicos de la trama.

Al producir las hojas, es posible también partir de una tela tejida en la cual la urdimbre o la trama consisten total o parcialmente en varios alambres metálicos, siendo el resto de la tela de fibras celulósicas. En las hojas resultantes, los alambres metálicos originales tendrán mayor densidad y superior conductancia que las de los hilos metálicos formados a partir de las fibras orgánicas.

La presente solicitud, que corresponde a la pre-



sentada en Gran Bretaña, el 17 de Agosto de 1967, bajo el  
Nº 38.036/67 y el 19 de Abril de 1968, bajo el Nº 18.697/  
68, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente  
Estatuto sobre Propiedad Industrial

5

#### REIVINDICACIONES

10

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

1º.- Un procedimiento para la producción de una  
placa metálica a impregnar para formar un electrodo para  
una batería alcalina, que comprende apilar hojas porosas  
de níquel, hierro, cobre o cobalto hechas impregnando una  
hoja absorbente de algodón u otro material fibroso celulósico  
natural con una sal de metal descomponible térmicamente,  
secar la hoja impregnada y, por un solo calentamiento  
en una atmósfera reductora, descomponer la sal a metal y  
sinterizar el metal resultante a la forma de un cuerpo cohe-  
rente, destruyéndose el material orgánico durante el proceso;  
y unir las hojas de la pila por presión o sinterización  
o por ambas cosas.

30

2º.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª



en el cual la hoja de material celulósico es un género de punto o tejido de algodón.

5 3º.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª para la producción de placas de níquel, en el cual el material celulósico es algodón, la sal es cloruro de níquel y la pila de hojas se une por sinterización.

4º.- Un procedimiento para la producción de una placa metálica a impregnar para formar un electrodo para una batería alcalina.

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

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

Madrid,

31 OCT. 1969

P.A.

*Alberto de Elizcurre*  
Per Fador.

22.10.69

- 11 -

NOE