



368222

Int Cl.⁴ H01M 2/16

SECCION TECNICA
REGISTRACION I.P.C.
CLASE H01
CLASE M

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

ESB INCORPORATED

entidad norteamericana, domiciliada en 2
Penn Center Plaza, Filadelfia, Pensilvania,
U.S.A., relativa a:

"PERFECCIONAMIENTOS EN LOS SISTEMAS GENERA
DORES DE ELECTRICIDAD"

=====

Inventores: Joseph Charles Duddy, John Taylor
Arms y Joseph Kelley.



MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a unos perfeccionamientos en los sistemas generadores de electricidad.

5. Es bien conocido en la industria de las baterías alcalinas que ciertos materiales activos de electrodo, tales como el óxido de plata, son ligeramente solubles en electrolitos alcalinos y, por consiguiente, pueden hallarse presentes iones metálicos y/o partículas coloidales de material activo en el electrolito alcalino y pueden depositarse en el electrodo de polaridad opuesta dando por resultado el cortocircuitado y la autodescarga de la pila.
10. El método usual de resolver este problema es interponer un separador entre los electrodos, siendo el material separador permeable a los iones de electrolito pero
15. de permeabilidad controlada o limitada a los iones metálicos y a las partículas coloidales. Se emplean comúnmente materiales celulósicos, tales como la celofana, como materiales separadores, pero los iones metálicos o las partículas del material activo de los electrodos, pre-



5. sentes en el electrolito, tienden a penetrar en el material celulósico y a acelerar su oxidación y consiguiente deterioro. Uno de los productos de la reacción de oxidación-reducción entre el material celulósico y los iones metálicos de material activo es el metal elemental que es altamente conductor y tiende a formar pasos de cortocircuito a través del material separador. Se han hecho muchos intentos para mejorar la resistencia a la oxidación de los materiales separadores celulósicos, pero ninguno de ellos ha demostrado ser enteramente satisfactorio. - - - - -

10.

15. El objetivo general de esta invención es proporcionar un separador perfeccionado para una pila alcalina recargable que se oponga a la penetración del separador por parte de los iones metálicos o de las partículas coloidales de material activo presentes en el electrolito alcalino. Otros objetivos y ventajas de la invención pueden deducirse de la siguiente descripción de la invención. - - - - -

20. Se ha descubierto que un separador a base de un material de resina polisulfuro orgánico es particularmente eficaz para evitar el cortocircuitado o penetración, por el separador, de los iones metálicos y/o de las partículas coloidales de material activo de los electrodos que pueden estar presentes en el electrolito alcalino de pilas alcalinas recargables. Las resinas polisulfuro orgánico que son útiles según esta

25. invención son solamente aquellas que resisten la hidrólisis en una solución alcalina. Según esta invención, el material



- de polisulfuro orgánico de los separadores reacciona con los iones metálicos de material activo disueltos en el electrolito para formar un sulfuro metálico que es sustancialmente insoluble en el electrolito alcalino. Otra
5. característica del material de resina polisulfuro para separadores es que si el producto de reacción de los iones o partículas metálicas con el separador es mal conductor de electricidad, tal como el sulfuro de plata, puede aumentarse la eficacia del separador como barrera electrónica. Además, mientras muchos de los separadores celulósicos convencionales pierden su resistencia física como resultado de su reacción con los iones o las partículas metálicas del material activo, la función de separador del material de resina polisulfuro no queda mermada. - - -
- 10.
15. El problema de la migración de iones y/o de partículas coloidales metálicas es especialmente perjudicial en los sistemas alcalinos recargables que emplean material activo de óxido de plata, y es en dichos sistemas donde el material de resina polisulfuro orgánico para separadores
20. es particularmente eficaz, aunque puede usarse en cualquier sistema alcalino. Dado que en los sistemas alcalinos recargables el fallo del separador es en general el factor limitador, los nuevos separadores de resina polisulfuro orgánico proporcionan una mejor vida de ciclo (es decir, más
25. ciclos) y una mayor capacidad total. Los separadores de resina polisulfuro pueden ser también particularmente útiles en sistemas alcalinos que están sometidos a elevadas



temperaturas, ya que la temperatura superior puede aumentar el régimen de disolución de los materiales activos de los electrodos y producir con ello una mayor concentración de iones metálicos o de partículas coloidales del material activo en el electrolito alcalino. Si bien no queda limitada a ello, la descripción y los ejemplos siguientes se referirán principalmente a un sistema alcalino de plata-cadmio para ilustrar las ventajas de esta invención. - - - - -

10. Para preparar una membrana de resina polisulfuro orgánico que debe usarse como separador, según esta invención, se elige un prepolímero polisulfuro que dé las propiedades deseadas. El prepolímero polisulfuro presenta, en general, la forma de un líquido viscoso. Se prefiere que el prepolímero polisulfuro no contenga cargas ni ingredientes adicionales, pero esto no es esencial. En realidad, se ha empleado un compuesto de calafateo para barcas que comprende un prepolímero polisulfuro y una carga de carbonato cálcico, para preparar con éxito una membrana separadora de resina polisulfuro. - - - - -

20. A fin de mejorar la permeabilidad del separador de resina polisulfuro y reducir así su resistencia óhmica, puede incorporarse una resina de intercambio catiónico en la resina polisulfuro orgánico. En general, la resina de intercambio catiónico comprende desde aproximadamente 15 a aproximadamente 60% del material para separadores, basado en el peso de la resina de intercambio catiónico y



la resina polisulfuro orgánico. La resina de intercambio catiónico puede ser o del tipo de los ácidos fuertes, tal como una que contenga grupos ácido sulfónico, o del tipo de los ácidos débiles, tal como de ácido polimetacrílico en polvo, pero tanto en un caso como en otro, la resina de intercambio catiónico debe ser resistente al ataque por parte del electrolito alcalino, es decir, debe resistir la hidrólisis. Se prefiere reducir el tamaño de la resina de intercambio catiónico a un polvo fino haciéndola pasar por un microtriturador antes de incorporarla al prepolímero polisulfuro. - -

El material de resina de intercambio catiónico polisulfuro también contiene un catalizador para endurecer el prepolímero polisulfuro. Son ejemplos de catalizadores que pueden usarse el bióxido de plomo (PbO_2) y el óxido de cinc (ZnO). Se prefiere el PbO_2 debido a que endurece el prepolímero polisulfuro a temperatura ambiente, mientras que, si se usa el catalizador a base de ZnO , debe calentarse la mezcla prepolimérica. El catalizador a base de PbO_2 para endurecer los prepolímeros de polisulfuro se halla en el mercado disperso en un adecuado medio dispersante. El prepolímero polisulfuro, el catalizador y la resina de intercambio catiónico se mezclan completamente y de modo homogéneo mediante el mezclado intensivo, por ejemplo en un molino para pinturas. - - - - -

Una vez que se ha mezclado completamente la masa, se le da la forma de una película delgada, de cualquier modo



conveniente. Típico de los métodos que pueden usarse es la formación de hojas, el calandrado, el extrusionado o el laminado. La película se endurece por reacción con la humedad atmosférica a temperaturas ambiente o ligeramente elevadas.

5. En la película se desarrolla una coloración parda debido a las partículas del PbO_2 catalizador, pero este color se pierde casi por completo cuando se equilibra la membrana colocándola en una solución alcalina (p.e. solución de hidróxido potásico) que disuelve el catalizador. - - - - -

10. Se ha hallado que se obtienen películas de resina de intercambio catiónico polisulfuro que tienen un máximo hinchamiento y la menor resistencia eléctrica por equilibrado a alta temperatura en solución alcalina diluida. Sin embargo, las temperaturas de equilibrado superiores a $70^{\circ}C$ pueden causar hinchamiento excesivo que se manifiesta por la formación

15. de ampollas en la superficie de la película. Se ha hallado que un baño de equilibrado de una solución de KOH al 5% mantenido a aproximadamente $50^{\circ}C$ es satisfactorio, aunque pueden usarse soluciones de KOH más concentradas a temperatura ambiente. Después del tratamiento de equilibrado, la

20. película se seca y luego está lista para ser usada como separador para baterías alcalinas. - - - - -

25. La disolución del catalizador proporciona una ligera permeabilidad a la membrana, pero la principal contribución a la permeabilidad procede del hinchamiento de la resina de intercambio catiónico cuando está en contacto con el electro-



- lito alcalino durante el equilibrado. Las partículas de resina de intercambio catiónico se adhieren a la matriz flexible de resina polisulfuro, lo que permite que la resina de intercambio catiónico se expanda y también proporcione flexibilidad a la membrana. En la fabricación de pilas alcalinas que emplean los separadores de resina polisulfuro de esta invención, el material separador puede equilibrarse en un baño adecuado (solución de KOH al 5%), pasarse a un baño de electrolito que tenga la concentración deseada de álcali (por ejemplo solución de KOH al 40%) y luego puede cortarse el material separador al tamaño adecuado y colocarse en la pila en condiciones húmedas. - - -
- 5.
- 10.

- Un método alternativo para preparar separadores de resina polisulfuro orgánico según esta invención comprende recubrir una o ambas caras de un órgano de soporte con la resina polisulfuro. Ejemplos de adecuados órganos de soporte son malla de nylon y película de celofana tal como la que se usa convencionalmente como material separador en pilas alcalinas. Puede disponerse la composición de resina polisulfuro no endurecida sobre el substrato y luego endurecerla para que se adhiera firmemente al substrato. Como en las películas sin soporte, puede ser preciso incorporar una resina de intercambio catiónico en la composición de resina polisulfuro para proporcionar la necesaria permeabilidad. La composición de resina polisulfuro puede ser calandrada o esparcida de otra forma por el substrato y prensada sobre éste y luego puede endurecerse. Un procedi-
- 15.
- 20.
- 25.



5. miento alternativo para recubrir un sustrato comprende formar una solución de la resina polisulfuro en un solvente que puede aplicarse a un órgano de soporte de la película por impregnación, pulverización o recubrimiento por inmersión de la película. - - - - -

10. Los ejemplos siguientes ilustran la preparación de un material para separadores a base de resinas de intercambio catiónico y de polisulfuro orgánico y las ventajas logradas cuando se usa como separador en una pila alcalina recargable de plata-cadmio. - - - - -

EJEMPLO I

15. Se preparó una membrana de resina polisulfuro orgánico a partir de un prepolímero polisulfuro que se halla en el mercado bajo la designación comercial Thiokol T 78 G. Este prepolímero se mezcló con aproximadamente 25% en peso de ácido polimetacrílico en polvo (una resina de intercambio catiónico que se halla en el mercado bajo el nombre de Rom & Haas XE-97) que se había reducido aún más de tamaño haciéndole pasar por un microtritador. Además se incorporó a la mezcla 10% en peso de bióxido de plomo (PbO₂) catalizador finamente dividido en un medio dispersante, y estos ingredientes se mezclaron completamente en un molino de pinturas. - - - - -

25. La mezcla polisulfuro-ácido polimetacrílico se laminó en forma de película delgada, sin soporte, y se dejó



5. endurecer a temperatura ambiente. La película desarrolló un color pardo que era debido a las partículas del catalizador. La membrana se sumergió en agua durante 1 hora y luego en una solución de hidróxido potásico al 31% a temperatura ambiente, durante 3 horas, para equilibrarla, y se disolvieron las partículas del catalizador de bióxido de plomo. - - - - -

EJEMPLO II

10. Se ensayó la membrana de resina polisulfuro preparada en el Ejemplo I en cuanto a su utilidad como separador en sistemas de batería alcalina y se comparó con otros materiales separadores conocidos. Para realizar los ensayos se emplearon pilas "botón" alcalinas de plata-cadmio. - - -

15. Se siguió un ciclo de 12 horas. Se cargaron las pilas durante 10 horas a tensiones diversas entre 1,55 y 1,60 volts, usando un cargador de potencial constante modificado para permitir una intensidad máxima de 0,07 ampers. Se descargaron las pilas a 0,15 ampers durante 2 horas, lo que representa aproximadamente 70% de la capacidad de la pila al régimen de descarga elegido. Se sometió cada pila a ciclos hasta que cesó de suministrar los requeridos 0,3 amp.-hora (0,15 amp. x 2 h) durante la descarga, momento en que se sacó del ensayo y se prosiguió el ciclo de las otras pilas. Se registraron los siguientes resultados: - - -

20.



<u>Separador</u>	<u>Espesor en seco (pulgadas) (±)</u>	<u>Espesor en húmedo (pulgadas) (±)</u>	<u>Nº de ciclos</u>	<u>Total ampers-hora</u>
Poliétileno (Permion 300)	0,006	0,006	39	11,7
			39	11,7
			40	12,0
Celofana (FUD 0300)	0,0036	0,012	88	26,4
			88	26,4
			88	26,4
Celofana (FUD 0300) tratada con plata	0,0036	0,012	76	22,8
			76	22,8
Envoltura sal- chicha fibrosa	0,0055	0,014	67	20,1
			48	14,4
			66	19,8
Envoltura sal- chicha fibrosa tratada con pla- ta	0,0055	0,014	96	28,8
			60	18,0
Polisulfuro or- gánico	0,007	0,009	106	31,8
			106	31,8

(±) 1 pulgada equivale aproximadamente a 25,4 mm

Estos resultados demuestran claramente la superioridad del material separador de resina polisulfuro orgánico en un sistema alcalino recargable que emplea un electrodo de plata. - - - - -

5.

EJEMPLO III

Se preparó una membrana de resina polisulfuro orgánico usando la siguiente fórmula: - - - - -



	<u>Ingrediente</u>	<u>Cantidad (gramos)</u>
	Prepolímero polisulfuro Thiokol F A	100
	Resina intercambio catiónico tipo ácido sulfónico (IRP 69M)	100
5.	Catalizador ZnO en polvo	10
	Bisulfuro de benzotiacilo (ablandador)	0,3
	Difenilguanidina (ablandador)	0,1
	Acido esteárico (para facilitar el tratamiento)	0,25

10. Estos ingredientes se mezclaron en cilindros que se mantenían a aproximadamente 170°F (aproximadamente, 77°C). Después de mezclar perfectamente, la mezcla de resina de intercambio catiónico polisulfuro se laminó para formar una membrana que tenía un espesor de 7 milésimas de pulgada (aproximadamente, 0,18 mm). La membrana se hizo endurecer a 300°F (aproximadamente, 15. durante 40 minutos, y luego se equilibró durante 1 hora en agua y 3 horas en solución de KOH al 40%, a temperatura ambiente. - - - - -

EJEMPLO IV

20. La membrana de resina polisulfuro orgánico preparada en el ejemplo III se usó como separador (monocapa) en 3 pilas "botón" recargables de plata-cadmio, de las que se ensayó la duración en almacén. Se almacenaron estas pilas a aproximadamente 115°F (aproximadamente, 46°C) y se comprobaron semanalmente las tensiones de las pilas para determinar la presencia de cortocircuitos. La tensión normal de la pila es de aproxima-

25.



5. damente 1,40 volts cuando se mide con un voltímetro de alta impedancia. En general, se ha hallado que la pila está probablemente cortocircuitada cuando la tensión desciende por debajo de 1,25 volts. No obstante, para asegurarse de que hay cortocircuito, la tensión ha de caer por debajo de 1,14 volts que es la tensión de circuito abierto de la pila en el nivel de baja tensión de la plata. Los resultados fueron los siguientes: - - - - -

	<u>Pila nº</u>	<u>Nº de semanas sin cortocircuito</u>
10.	1	10
	2	35
	3	42

15. La pila 1 falló al cabo de sólo 10 semanas, pero una inspección de la pila reveló que el fallo no era debido a cortocircuitos a través del material separador. Desgraciadamente, el separador no estaba bien colocado, es decir estaba descentrado, y se había creado un cortocircuito alrededor del borde del separador. La pila nº 2 mantenía una tensión superior a 1,14 volts durante 35 semanas, y la pila nº 20. 3 estuvo en ensayo durante 42 semanas y su tensión siguió siendo superior a 1,14 volts. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -



REIVINDICACIONES

5. 1.- Perfeccionamientos en los sistemas generadores de electricidad, caracterizados por proveer, en un sistema alcalino recargable, un separador del tipo barrera que evita que los iones metálicos y/o las partículas de metal activo eventualmente presentes en el electrolito se depositen en el electrodo de polaridad opuesta, comprendiendo el separador una resina polisulfuro orgánico, siendo dicha resina polisulfuro resistente a la hidrólisis en solución del electrolito alcalino. - - - - -

10.

2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el separador contiene también una resina de intercambio catiónico. - - - - -

15. 3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2, caracterizados porque la cantidad de resina de intercambio catiónico varía desde aproximadamente 15% a aproximadamente 60% basada en el peso de resina polisulfuro orgánico y de dicha resina de intercambio catiónico. - - - - -

20. 4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3, caracterizados porque la resina de intercambio catiónico es ácido polimetacrílico. - - - - -

5.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3, caracterizados porque la resina de intercambio catiónico contiene grupos ácido sulfónico. - - - - -



5. 6.- Perfeccionamientos en los sistemas generadores de electricidad, caracterizados por proveer una pila alcalina recargable que posee un electrodo positivo, un electrodo negativo, un separador entre dichos electrodos positivo y negativo y un electrolito alcalino, siendo el separador a base de resina polisulfuro orgánico tipo barrera. - - - - -

10. 7.- Perfeccionamientos según la reivindicación 6, caracterizados porque el separador de resina polisulfuro contiene desde aproximadamente 15% a aproximadamente 60% de una resina de intercambio catiónico, basado en el peso de dicha resina polisulfuro y dicha resina de intercambio catiónico.-

15. 8.- Perfeccionamientos según la reivindicación 7, caracterizados porque el electrodo positivo contiene material activo de óxido de plata. - - - - -

9.- Perfeccionamientos según la reivindicación 8, caracterizados porque la resina de intercambio catiónico es ácido polimetacrílico. - - - - -

20. 10.- Perfeccionamientos según la reivindicación 8, caracterizados porque la resina de intercambio catiónico contiene grupos ácido sulfónico. - - - - -

11.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS SISTEMAS GENERADORES DE ELECTRICIDAD". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciseis hojas, foliadas y

30



mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 30 MAYO 1969

P. A. M. CURELL SUÑOL

Por Poder
Firmado: F. Cortijo

dv.