

51 672  
EX-F-II

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE H-01  
SUBCLASE M



Nº. 368.527

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 GENERADORES DE ELECTRICIDAD"

=====

Inventor: Robert J. Dawson



MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere en general a unos perfeccionamientos en los sistemas generadores de electricidad, del tipo de las baterías eléctricas y similares, y más particularmente a la provisión de electrodos que se caracterizan por su larga duración y estabilidad en almacén. - - - - -

5.

Ciertos materiales poseen inherentes altas capacidades electroquímicas y la posibilidad de suministrar esta capacidad a altos regímenes de descarga. Algunos de estos materiales, sin embargo, no son muy adecuados para usar en electrodos de batería o pila debido a que o forman gas cuando están en contacto con el electrolito o se disuelven en el electrolito. Ambos tipos de descomposición limitan la utilidad del material para aplicación a baterías, en particular cuando se precisan largos períodos de vida en almacén. - - - - -

10.

15.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una estructura de electrodos que minimice el efecto de la inestabilidad del material activo principal. - - - - -

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una nueva y perfeccionada estructura de electrodo en que un material activo inestable es aislado de modo eficaz del contacto con el electrolito hasta que el electrodo se descarga.-

20.



- 9

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una estructura de electrodo que se caracterice por descargar a un potencial inferior al del material activo principal. -

En la solicitud norteamericana de Luis Soto-Krebs, nº

5. 445.904 presentada el 6 abril 1965 y titulada "Electrodo para batería y método para hacerlo funcionar" se describe un nuevo electrodo que se caracteriza por descargar a un potencial inferior que el del material principal. La descarga a potencial inferior se logra por medio de una estructura de

10. electrodo en que se extrae corriente del material activo principal a través de un paso de corriente que consta únicamente de una capa interpuesta de un material activo secundario de potencial inferior. El potencial más bajo desarrollado por el electrodo es el característico del material activo

15. secundario. - - - - -

Para lograr la descarga de potencial inferior de dicho electrodo, deben darse tres condiciones. Primero, el producto de descarga del material activo secundario de potencial inferior debe ser oxidable en el electrolito de la batería

20. por el material activo principal de potencial más elevado. Segundo, el material activo principal de potencial más alto debe estar en contacto electrónico e iónico con el material activo secundario de potencial más bajo. Tercero, el circuito de descarga exterior debe tener conexión electrónica sólo

25. lo con el material activo secundario de potencial inferior.-

Los principios de aquella invención pueden ilustrarse por medio de un electrodo que utiliza óxido de plata diva-

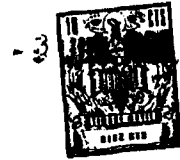


lente como material activo principal de más alto potencial y óxido de plata monovalente como material activo secundario de más bajo potencial. Estos materiales satisfacen la primera condición señalada antes, ya que el producto de

- 5. descarga del óxido de plata monovalente, plata metálica, vuelve a ser oxidado, para dar óxido de plata monovalente, por el óxido de plata divalente. Para satisfacer las otras condiciones, el óxido de plata divalente del electrodo posee una capa de óxido de plata monovalente interpuesta entre él
- 10. y todo el contacto electrónico con el circuito de descarga. Como resultado, el electrodo descarga sólo al potencial del óxido de plata monovalente. - - - - -

Según la presente invención, la descarga de potencial más bajo se logra por medio de una estructura de electrodo

- 15. en que el material activo principal de más alto potencial del electrodo es aislado de modo efectivo del contacto iónico con el electrodo de polaridad opuesta por medio de una capa relativamente impermeable que contiene un material activo secundario de más bajo potencial. Además del aislamiento iónico efectivo del material activo principal respecto al electrodo de polaridad opuesta, deben cumplirse dos otras condiciones para lograr la descarga a potencial inferior. El producto de descarga del material activo secundario de potencial inferior debe ser oxidable por el material activo principal de potencial superior, y el material activo secundario
- 20. debe estar también en contacto electrónico con el material activo principal. - - - - -
- 25.



Todavía otro objetivo de la presente invención es proporcionar una construcción de electrodo perfeccionada que es particularmente apta para pilas de "botón". - - - - -

5. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una nueva y perfeccionada pila de "botón" caracterizada por poseer las características de alta capacidad y buena duración en almacén. - - - - -

10. Según la presente invención, el material activo principal del electrodo queda efectivamente aislado del contacto con el electrolito hasta que ha comenzado la descarga del electrodo. Para este fin, el electrodo de la presente invención utiliza, además del material activo principal, un material activo secundario que es estable en el electrolito de la batería en que ha de usarse el electrodo. El material activo secundario está presente en una capa substancialmente impermeable al electrolito, la cual capa en su estado no descargado aísla de modo efectivo el material activo principal del contacto con el electrolito. Al descargarse el material activo secundario en esta capa, la capa se hace permeable al electrolito con lo que el electrolito puede entrar en contacto con el material activo principal. - - - - -

25. Si bien no se limita a ello, el óxido de plata monovalente, el óxido de mercurio y el bióxido de manganeso son ejemplos de materiales activos que son estables en electrolito alcalino y por ello idealmente adecuados para usar como material activo secundario en la capa barrera o de protec-



ción de un electrodo según la presente invención. El uso de estos materiales en la capa de protección permite el empleo de aquellos materiales de alta capacidad, activos inestables, tales como el óxido de plata divalente, el permanganato potásico, óxido cúprico o azufre todos los cuales o desprenden oxígeno en los electrolitos alcalinos o son fácilmente solubles en dichos electrolitos. - - - - -

5.

Las características de descarga de una pila que comprende un electrodo según la presente invención dependerán de los materiales usados como materiales activos principal y secundario. Cuando el producto de descarga del material activo secundario es oxidado por el material activo principal, puede obtenerse una descarga unipotencial al potencial característico del material activo secundario. Cuando el producto de descarga del material activo secundario no es oxidado por el material activo principal, el electrodo asumirá el potencial característico del material activo principal cuando el electrolito llega a estar disponible el material activo principal a través de la capa de protección que contiene el material activo secundario. - - - - -

10.

15.

20.

Una mejor comprensión de la presente invención puede obtenerse de la siguiente descripción cuando se lea con referencia a los planos anexos, en que se ilustra una vista en sección transversal de una pila primaria que posee un electrodo positivo según la presente invención. - - - - -

25.

Con referencia ahora al plano, se ilustra una sección



- en alzado de una pila de plata-cinc, designada por el número 1, que posee un electrodo positivo según la presente invención. La pila 1 es convencional en todos los aspectos con la excepción de la construcción del electrodo positivo.
5. La pila 1 tiene un receptáculo en dos partes que comprende una sección superior o tapa 2 que aloja el electrodo negativo, y una sección inferior o taza 3 que aloja el electrodo positivo. Como se ilustra, la taza inferior 3 está configurada con un saliente anular 4 que tiene un reborde 5 que es embutido hacia adentro durante el montaje para sellar la pila.
10. La taza inferior 3 puede ser de acero niquelado, y la tapa 2 puede ser de acero estañado. La tapa 2 está aislada de la taza 3 y el reborde 5 por medio de una arandela aislante 7 que es comprimida entre la tapa 2 y el reborde 5 durante la operación de embutición del conjunto de la pila para proporcionar un sellado de compresión entre aquellas partes. La arandela aislante 7 puede ser de un material elástico adecuado, resistente al electrolito, tal como neopreno. - - - - -

- El electrodo negativo de la pila 1 comprende una tableta 8 ligeramente compactada de cinc amalgamado finamente dividido. El electrodo de cinc 8 está separado del electrodo positivo por medio de una capa 9 absorbente del electrolito y una barrera de membrana 10. La capa 9 absorbente de electrolito puede ser de una sustancia resistente al electrolito, altamente absorbente, tal como fibras de algodón apelmazado. Dicho material se halla en el mercado bajo la marca comercial "Webril". La capa de barrera 10 puede ser un material semipermeable adecuado, tal como celofana, o comprender
- 20.
- 25.



un soporte orgánico adecuado tal como polietileno o cloruro de polivinilo que tenga disperso por todo él homogéneamente un polielectrolito. Dicho material se describe y reivindica en la patente norteamericana nº 2.965.697 otorgada el 20 diciembre 1960 a J.C. Duddy. - - - - -

5. El electrodo positivo de la pila 1 comprende, según la presente invención, un cuerpo 11 de óxido de plata divalente que es el material activo principal del electrodo. El óxido de plata divalente 11 está alojado en la taza inferior 3 y está recubierto por una capa de protección 12 de óxido de plata monovalente disperso en una fase substancialmente continua por todo un ligante o aglomerante resistente al electrolito como por ejemplo poliestireno. El cuerpo 11 del óxido de plata divalente comprende la mayor parte del material activo disponible en el electrodo para la descarga. La capa de protección 12 permanece efectivamente impermeable al electrolito hasta que substancialmente todo el óxido de plata monovalente del mismo está descargado. La porosidad es desarrollada por toda la capa de protección 12 al descargarse el óxido de plata monovalente como resultado del descenso volumétrico que acompaña la reducción del óxido de plata monovalente en plata cuando se descarga. Por medio de la capa 12 se evita el contacto entre el cuerpo de óxido de plata divalente 11 y el electrolito de la pila hasta que la descarga de la pila ha procedido hasta un punto en que substancialmente todo el óxido de plata monovalente de la capa de protección 12 ha sido descargado. Dado que se impide toda reacción en-



tre el óxido de plata divalente y el electrolito, la pila tendrá excelentes características de almacenaje. - - - - -

5. Como se ha explicado antes, los principios de la presente invención son aplicables a otros materiales que no sean el óxido de plata divalente y el óxido de plata monovalente.

A título de ilustración y no a modo de limitación la capa de protección 12 de un electrodo según la presente invención puede comprender, además de óxido de plata monovalente, óxido mercúrico, bióxido de manganeso o cualquier otro material activo estable al electrolito homogéneamente disperso en una fase substancialmente continua por todo el interior de cualquier ligante adecuado resistente al electrolito. Algunos ejemplos de material activo principal adecuado que pueden usarse en combinación con estos materiales activos secundarios son óxido de plata divalente, permanganato potásico, óxido cúprico y azufre. - - - - -

20. El electrodo positivo de la pila puede constituirse de varios modos distintos. Por ejemplo, el cuerpo del material activo principal puede constituirse a modo de comprimido, comprimiendo una adecuada cantidad de material activo principal finamente dividido en un molde para comprimidos. Este comprimido puede ser entonces unido con el material de capa de protección y consolidado por medio de presión. - - - - -

25. El electrodo positivo de la pila descrita antes comprende de una primera tableta o comprimido de óxido de plata divalente consolidado in situ en la taza de cátodo a una presión



de 15.000 libras por pulgada cuadrada (aproximadamente, 1055 kg/cm<sup>2</sup>). La capa de protección comprende óxido de plata monovalente y poliestireno. Las partículas de óxido de plata monovalente se recubren primero con poliestireno mezclando las partículas en una solución de tetracloruro de carbono que contiene poliestireno en la cantidad de 1/5 en peso del óxido de plata monovalente. Las partículas recubiertas se consolidan luego por medio de presión para producir una capa estructurizada unida con la tableta preformada descrita antes. En esta operación, la presión comprimirá el óxido de plata monovalente en una fase continua a través de todo el poliestireno para formar una capa de protección impermeable al electrolito. - - - - -

También es posible formar la capa de protección dispersando el material activo secundario en un plástico adecuado como por ejemplo polietileno, polipropileno o politetrafluoretileno o semejantes por medio de calor y presión en una mezcladora. En este proceso el plástico primero se plastifica y el material activo secundario se añade al mismo mientras el ligante está en estado plastificado. El material así producido puede laminarse a un espesor adecuado mediante rodillos laminadores para producir material laminar del que pueden cortarse las capas de protección mediante una operación de estampado. Las capas de protección producidas de este modo pueden unirse con el resto de la estructura del electrodo mediante presión. - - - - -

Las características de descarga de una pila que incor-



para un electrodo según la presente invención dependerán del material activo usado. En general es de esperar que la característica de descarga de un electrodo según la presente invención ofrezca una elevación o caída de tensión respecto al

5. potencial característico del material activo secundario cuando el electrolito queda a disposición para la descarga del material activo principal. El esperado cambio de voltaje será al voltaje característico del material activo principal.

Sin embargo, como se ha apuntado antes, con ciertos materia-

10. les activos los electrodos según la presente invención producen descargas de potencial único a tensiones características del material activo secundario. Sin embargo la descarga de potencial único se obtiene sólo cuando el producto de descarga del material activo secundario es oxidable por el ma-

15. terial activo principal. Los materiales activos secundarios tales como óxido de plata monovalente, óxido de mercurio y bióxido de manganeso que tienen productos de descarga que son oxidados por materiales de alto potencial tales como el óxido de plata divalente y el permanganato potásico, pueden

20. usarse en electrodos con cualquiera de estos materiales como material activo principal para proporcionar una descarga de potencial único. - - - - -

Se cree que cuando se logra la descarga de potencial única, la geometría de la descarga del electrodo es tal que

25. la capa de protección funciona para aislar de modo efectivo el material activo principal del contacto iónico con el electrodo de polaridad opuesta a través de la descarga del elec-



trodo. Durante la descarga, el material activo secundario de la capa barrera se reduce primero hasta que se logra la inter-  
 cara con el material activo principal. En este momento el electrolito entra en contacto con el material activo princi-  
 5. pal y se forma una pila interior dentro del electrodo posi-  
 vo. Esta pila interior comprende el producto de descarga del material secundario como electrodo negativo, y el material activo principal como electrodo positivo. Debido al íntimo contacto electrónico e iónico entre estos materiales, ocurre  
 10. una reacción de oxidación y reducción entre ellas que toma precedente en la reacción entre el material activo principal y el electrodo negativo de la pila que está aislado del mismo electrónicamente. El efecto de ello se manifiesta en las ten-  
 siones de la pila que están en el potencial característico  
 15. del par formado por el material activo secundario y el elec-  
 trodo negativo bajo carga o descarga y en el potencial característico del par formado por el material activo principal y el electrodo negativo en circuito abierto. - - - - -

Ejemplos del rendimiento de pilas que tienen diferentes  
 20. materiales activos secundarios en una capa de protección de óxido de plata divalente se ilustran en la siguiente tabla:

Tabla I

Pila nº	Material activo secundario	Tensión media a 0,8 v
25. 1	HgO	1,18
2	MnO <sub>2</sub>	1,31
3	Ag <sub>2</sub> O	1,35
4	CuO	0,98



Todas las pilas ensayadas eran pilas botón y eran idénticas en construcción excepto en el material de la capa de protección. El electrodo negativo de estas pilas era cinc amalgamado. En la pila nº 2 el material activo secundario de la capa de protección comprendía bióxido de manganeso y carbón en la proporción de 9:1. La pila nº 4 comprendía óxido cúprico y carbón en la proporción de 4:1 en la capa de protección. Si bien el óxido cúprico no es particularmente estable en electrolito alcalino y, por ello, no idealmente adecuado para su empleo en la capa de protección, esta pila fue construída para ilustrar los principios unipotenciales de la presente invención. En todas las pilas se empleó poliestireno como ligante de la capa de protección. - - - - -

Todas las pilas de la Tabla I se descargaron a un solo nivel de tensión, y no dieron aumento de tensión que mostrara la diferencia de nivel de potencial del material de la capa de protección y el óxido de plata divalente. Las descargas fueron continuas y las pilas estuvieron limitadas en negativo. En todos los casos la inspección de las pilas después de la descarga mostró que el óxido de plata divalente era usado por completo mientras algún material no descargado permanecía en la capa de protección. Unas pilas similares hechas con óxido de mercurio en la capa de protección y con óxido cúprico como material activo principal mostraron curvas de descarga en dos niveles distintos de tensión. Esto se esperaba ya que el óxido cúprico no puede oxidar el mercurio. Estas pilas se descargaron a una tensión de circuito cerrado



promedio de 1,19 voltios para 40 ma. hora y luego la tensión cayó a 0,76 voltios, y el resto de la descarga de la pila tuvo lugar a este nivel. Electrodoes similares, empleando permanganato potásico como material activo principal se han descargado contra cinc en el potencial característico del material activo secundario en la capa barrera. A este respecto, las capas barrera según la presente invención han sido particularmente efectivas en evitar el contacto del electrolito con el material activo principal de permanganato potásico en almacenajes prolongados. La inspección después de varios meses de almacenado de las pilas así construídas no mostró ninguna coloración del electrolito asociada con el permanganato potásico soluble. - - - - -

De cuanto precede, puede verse que por medio de la presente invención se han provisto electrodoes que minimizan el efecto de inestabilidad del material activo principal. Esto permite el empleo de materiales activos de alta capacidad, altamente activos pero inestables, en pilas y proporciona también pilas con buenas características en almacenado. Además, con ciertos materiales activos el electrodo de la presente invención proporciona una descarga a un potencial más bajo que el que normalmente caracteriza el material activo principal. A este respecto, debe hacerse notar que en el caso de material activo principal de óxido de plata divalente, un electrodo de la presente invención proporciona un medio de descargar este material a un potencial único, mientras que



- por lo corriente este material descarga a dos niveles de tensión. Un electrodo que incorpora las características de la presente invención en combinación con el aislamiento electrónico del material activo principal es descrito y reivindicado en una solicitud norteamericana de Luis Soto-Krebs y Robert J. Dawson, presentada el 20 julio 1966. - - - - -
- 5.

#### N O T A

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

10.

#### R E I V I N D I C A C I O N E S

- 1.- Perfeccionamientos en los sistemas generadores de electricidad, particularmente en las baterías eléctricas y similares, caracterizados por la provisión de una batería que comprende un electrodo negativo, un electrolito alcalino y un electrodo positivo que comprende un material activo principal y un material activo secundario que posee un potencial más bajo que el de dicho material activo principal, el cual potencial más bajo determina la tensión de la batería durante la descarga, poseyendo dicho material activo secundario un producto de descarga oxidable por dicho material activo principal, estando dicho material activo secundario presente como capa impermeable al electrolito que aísla el material activo principal del contacto con dicho electrolito hasta que substancialmente todo el material ac-
- 15.
- 20.



tivo secundario de dicha capa está descargado, con lo que dicho material activo principal vuelve a oxidar el producto de descarga de dicho material activo secundario y se autoreduce, estando mantenido el potencial de dicha pila, en virtud de dicha reacción de oxidación y reducción, al potencial característico de dicho material activo secundario durante toda la descarga de dicha batería. - - - - -

5.

- 2.- Perfeccionamientos en los sistemas generadores de electricidad, particularmente en las baterías eléctricas y similares, caracterizados por la provisión de una batería que comprende un electrodo negativo, un electrodo positivo, un separador entre dichos electrodos positivo y negativo y un electrolito contenido de modo substancialmente completo dentro de dicho separador y dicho electrodo negativo, comprendiendo dicho electrodo positivo un material activo principal y un material activo secundario, siendo dicho material activo secundario estable en el electrolito y estando presente en su estado cargado como capa substancialmente impermeable al electrolito interpuesta entre el material activo principal y el separador/electrodo negativo que contiene electrolito de modo que aisle dicho material activo principal del contacto con el electrolito hasta que dicho material activo secundario es descargado, como consecuencia de lo cual se hace permeable el electrolito permitiendo que dicho electrolito entre en contacto con dicho material activo principal. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



- 3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2, caracterizados porque el material activo secundario está disperso en una fase substancialmente continua por todo un ligante para formar la capa impermeable al electrolito. - - -
- 5.                   4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3, caracterizados porque el material activo secundario posee un potencial más bajo que dicho material activo principal y en su estado descargado es oxidable por dicho material activo principal y, al descargarse substancialmente todo el material activo secundario, dicha capa impermeable al electrolito se hace permeable al electrolito permitiendo que dicho material activo principal oxide dicho material activo secundario descargado en presencia de dicho electrolito, con lo que dicho material activo principal se reduce y el potencial más bajo característico de dicho material activo secundario se mantiene durante toda la descarga de la batería. -
- 10.
- 15.
- 20.                   5.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3, caracterizados porque el material activo principal se elige de entre el óxido de plata divalente, el permanganato potásico, el óxido cúprico y el azufre. - - - - -
- 25.
- 6.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3, caracterizados porque el material activo secundario se elige de entre el óxido de plata monovalente, el óxido de mercurio y el bióxido de manganeso. - - - - -
- 7.- Perfeccionamientos según la reivindicación 4,



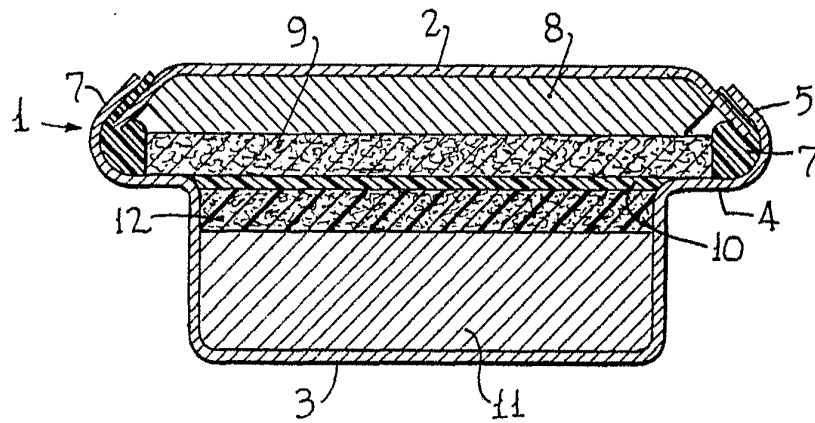
caracterizados porque el material activo secundario es óxido de plata monovalente y el material activo principal es óxido de plata divalente. - - - - -

5. 8.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LOS SISTEMAS GENERADORES DE ELECTRICIDAD". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciocho hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de una lámina de dibujos que la ilustra.

BARCELONA, 9 MAR 1969

P. A. M. CURELL SUÑOL



BARCELONA. 19 11 1900  
P. A. M. C. S. S. S. S.

Car. Soder  
F. Soder