

20



407.366

P. 52.440  
(High Current Density)  
PC 5720

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl. 2: C25D/H01M

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años.

a nombre de INTERNATIONAL NICKEL LIMITED

entidad Británica

con domicilio en Thames House, Millbank, Londres, S.W. 1.,  
Inglaterra

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA DEPOSITAR ELECTROLITICAMENTE  
HIDROXIDO DE CADMIO SOBRE UN SOPORTE ELECTRICAMENTE  
CONDUCTOR"

(Clase Internacional C23b)

407966



En la producción de electrodos de cadmio para la utilización en pilas (o baterías) es bien sabido depositar electrolíticamente hidróxido de cadmio sobre un soporte conductor. Si, tal como es lo más usual, el electrodo ha de ser utilizado como electrodo negativo en una pila de níquel-cadmio o pila similar, por ejemplo una pila de plata-cadmio, el hidróxido es reducido en primer término a una masa activa de cadmio metálico.

10 Dos exigencias importantes en pilas son una elevada energía por unidad de volumen y la conservación de la capacidad en ciclos repetidos de carga y descarga. El objeto de la solicitante en este invento es a la vez hacer alta la energía por unidad de volumen de la masa activa y reducir o incluso eliminar la pérdida de capacidad en ciclos repetidos de carga y descarga.

15 Un método satisfactorio de depositar hidróxido de cadmio ha sido descrito por Kandler en la Memoria de la patente británica número 917.291. En este método, el soporte conductor es hecho el cátodo en un electrolito que contiene 20 iones cadmio e iones reducibles cuyo potencial redox es más positivo que el potencial de descarga de los iones cadmio; típicamente, el electrolito es una solución de nitrato de cadmio en ácido nítrico.

25 De acuerdo con el presente invento, un electrolito de la clase utilizada en el procedimiento de Kandler con-



tiene una pequeña proporción de una sal de níquel además de la sal de cadmio, de modo que el níquel, en una cantidad de 1 a 10% en peso del depósito, se incorpora en el hidróxido de cadmio en forma de hidróxido de níquel. Aunque el hidróxido de níquel permanece inerte y no contribuye a la capacidad del electrodo, su presencia hace más denso al depósito, de manera que se suprimen las pérdidas de energía por unidad de volumen que resultan de la presencia del hidróxido de níquel, aunque es necesario establecer un balance entre las mejoras proporcionadas por la densidad acrecentada y la reducción establecida en la cantidad real de cadmio depositado por unidad de volumen que resulta de la simultánea deposición de níquel. Preferiblemente, el peso del níquel es de 4 a 6% del peso del depósito. Parece probable que la deposición de hidróxido de cadmio se efectúa por un proceso de nucleación y crecimiento de cristales y que la presencia del hidróxido de níquel altera las etapas de nucleación de manera que se produce un depósito más denso.

La explicación que se ofrece usualmente de la tendencia de los electrodos de cadmio a perder capacidad durante ciclos sucesivos de carga y descarga es que el cadmio no es convertido directamente en hidróxido de cadmio sino que se forma en lugar de ello un hidróxido de cadmio complejo, que es soluble en el electrolito, y se

407966



vuelve a depositar cadmio a partir del electrolito en forma de cristales de mayor tamaño, de manera que en el curso del tiempo se reduce el área superficial. Parece probable que el hidróxido de níquel, ayudando a la nucleación y al  
5 crecimiento en el curso de esta redeposición, reduce o elimina la pérdida de área superficial.

En el procedimiento de Kandler, tal como se ha descrito y se desarrolla hasta ahora, los soportes conductores son porosos, usualmente placas de níquel sinterizadas, y sirven solamente como soportes de la masa activa y  
10 de los conductores eléctricos, y hacen a las pilas mucho más voluminosas y pesadas de lo que sería deseable. En las condiciones que prevalecen normalmente en el funcionamiento del procedimiento de Kandler, el hidróxido de cadmio no se  
15 adherirá a una superficie lisa y, desde luego, la razón por la cual los soportes deben ser porosos en el procedimiento de Kandler es que debe haber poros para retener el hidróxido depositado.

De acuerdo con una característica adicional e importante del presente invento, el soporte sobre el cual se  
20 forma el depósito presenta una superficie impermeable y lisa, y la electrólisis es controlada de tal modo que la masa depositada se adhiere al soporte. Por lo tanto es posible utilizar hoja metálica como soporte, con una considerable  
25 disminución tanto en el volumen como en el peso de la

407966



pila. Esto se consigue utilizando un electrolito que tenga un pH no superior a 6,0 y realizando la electrodeposición con una densidad de corriente no inferior a  $25 \text{ A/m}^2$ . Normalmente, la densidad de corriente utilizada será de al menos  $50 \text{ A/m}^2$  y, preferiblemente, de la menos  $400 \text{ A/m}^2$ . No hay ningún límite superior teórico, pero en la práctica  $1000 \text{ A/m}^2$  es casi el máximo, teniendo en cuenta la dificultad práctica de hacer pasar una corriente grande a través de una hoja metálica delgada. El pH del electrolito es otra variable que afecta al depósito, y en general cuanto menor sea el pH tanto mayor deberá ser la densidad de corriente para producir un depósito de densidad deseada. Desde luego, una densidad de corriente elevada implica el consumo de más energía, pero reduce el tiempo requerido para la deposición de un depósito con un peso dado y mejora la adherencia del depósito. Desde luego, es necesario evitar precipitación de hidróxido de cadmio en el electrolito, y para este fin el pH del electrolito no deberá exceder de 6. Con dicho elevado valor de pH puede producirse un depósito que contiene níquel con una densidad de corriente tan pequeña como  $50 \text{ A/m}^2$  o incluso de  $25 \text{ A/m}^2$ , pero teniendo en cuenta todos los factores se prefiere hacer que la densidad de corriente sea al menos de  $400 \text{ A/m}^2$ .

Se ha encontrado que el contenido de níquel del depósito varía algo con el pH, con la densidad de corriente y con el tiempo, pero el factor más importante para deter

407966



minarlo es el contenido de níquel del electrolito.

Para la formación de un depósito adherente sobre hoja metálica, el procedimiento deberá llevarse a cabo durante un tiempo tal que el peso del depósito llegue a ser al menos igual al peso de la hoja.

La hoja es preferiblemente de níquel, pero puede ser de cualquier otro metal apropiado, tal como cobre. Con el fin de ahorrar peso, deberá ser tan delgada como sea factible, siendo muy apropiada una hoja de 0,007 mm de es pesor.

Los iones reducibles en el electrolito pueden ser cualquiera de los aptos para utilizarse en el procedimiento de Kandler, por ejemplo iones cromato, aunque se prefieren iones nitrato. Es deseable, pero no esencial, que los aniones de las sales de cadmio y níquel sean los mismos. El pH del electrolito puede ser controlado igual que en el procedimiento de Kandler, pero debido a la elevada velocidad de deposición con la alta densidad de corriente, no hay necesidad de calentar el electrolito tal como ocurre en el procedimiento de la Memoria de la patente de los Estados Unidos número 3.573.101.

Aún cuando el procedimiento del invento hace posible formar depósitos adherentes sobre hoja metálica, es aplicable también a la deposición de masa activa sobre cualquier soporte impermeable para retirada subsiguiente



5 y uso en pilas de bolsillo. Así, un procedimiento de acuerdo con el invento puede utilizarse para la deposición de masa activa sobre un cilindro parcialmente sumergido y que gira lentamente dentro del electrolito, y el depósito puede ser eliminado por medio de un rascador.

Se darán ahora algunos ejemplos, en cada uno de los cuales el electrolito contenía nitrato de cadmio 1M y era mantenido a la temperatura ambiente. En cada uno, también, el soporte era hoja de níquel, y el depósito era reducido antes de determinarse su capacidad inicial.

#### Ejemplo 1.

Se añadió al electrolito nitrato de níquel 0,1 M, y la electrólisis se llevó a cabo durante 3,5 minutos con una densidad de corriente de cátodo de  $400 \text{ A/m}^2$ , siendo el pH de 6,0. El depósito contenía 1,85% de níquel y tenía una densidad aparente de  $1,44 \text{ g/cm}^3$ . La capacidad inicial del electrodo que comprendía hoja metálica y depósito era de  $360 \text{ Ah/dm}^3$  ( $0,29 \text{ Ah/g}$ ) y después de 50 ciclos había descendido a  $224 \text{ Ah/dm}^3$  ( $0,18 \text{ Ah/g}$ ).

#### Ejemplo 2.

Las conducciones eran las mismas que en el Ejemplo 1, pero el contenido de nitrato de níquel del electrolito fue aumentado a 0,2 M. El depósito contenía 3,22%

25

9.4.75

407966



de níquel y tenía una densidad aparente de  $2,20 \text{ g/cm}^3$ . La capacidad inicial del electrodo era de  $440 \text{ Ah/dm}^3$  ( $0,23 \text{ Ah/g}$ ) y después de 50 ciclos ésta había bajado a  $377 \text{ Ah/dm}^3$  ( $0,20 \text{ Ah/g}$ ).

5

Ejemplo 3.

El contenido de nitrato de níquel del electrolito fue aumentado a  $0,25 \text{ M}$ , el pH fue mantenido en  $3,0$ , y la electrólisis se llevó a cabo durante 4 minutos con una densidad de corriente de cátodo de  $400 \text{ A/m}^2$ . El depósito contenía  $4,19\%$  de níquel con una densidad aparente de  $2,56 \text{ g/cm}^3$ . La capacidad inicial del electrodo era de  $610 \text{ Ah/dm}^3$  ( $0,25 \text{ Ah/g}$ ) y después de 50 ciclos la capacidad era de  $440 \text{ Ah/dm}^3$  ( $0,20 \text{ Ah/g}$ ).

10

Ejemplo 4.

En las mismas condiciones que en el Ejemplo 3 el tiempo de deposición fue aumentado a 8 minutos. El depósito contenía  $5,65\%$  de níquel y poseía una densidad aparente de  $2,85 \text{ g/cm}^3$ . La capacidad inicial era de  $580 \text{ Ah/dm}^3$  ( $0,25 \text{ Ah/g}$ ) y después de 50 ciclos era todavía de  $580 \text{ Ah/dm}^3$  ( $0,25 \text{ Ah/g}$ ).

15

20

Ejemplo 5.

El contenido de nitrato de níquel del electrolito fue aumentado a  $0,4 \text{ M}$ , el pH fue mantenido en  $3,0$ , y la electrólisis se llevó a cabo a  $400 \text{ A/m}^2$  durante 4 minutos. El depósito contenía  $9,3\%$  de níquel y tenía una densidad -

25

407966



aparente de  $2,80 \text{ g/cm}^3$ . La capacidad inicial era de  $480 \text{ Ah/dm}^3$  ( $0,20 \text{ Ah/g}$ ) y después de 50 ciclos era todavía de  $480 \text{ Ah/dm}^3$  ( $0,20 \text{ Ah/g}$ ).

5 El Ejemplo 5 muestra que debido al contenido acrecentado de níquel y el contenido consiguientemente reducido de cadmio del depósito, la capacidad inicial descendió por debajo de la del Ejemplo 4, aunque se obtuvo la característica ventajosa de conservación de la capacidad durante 50 ciclos.

10 A título de comparación, y para mostrar la importancia de la presencia de una sal de níquel en el electrolito, se depositó hidróxido de cadmio sobre la hoja de níquel con una densidad de corriente de  $800 \text{ A/m}^2$  durante  
15 1,5 minutos a partir de un electrolito que contenía nitrato de cadmio  $1 \text{ M}$  ajustado a  $\text{pH } 6,0$  con hidróxido de amonio. El depósito tenía una densidad aparente de  $1,15 \text{ g/cm}^3$  y dió una capacidad inicial de  $248 \text{ Ah/dm}^3$  ( $0,25 \text{ Ah/g}$ ). Después de 50 ciclos la capacidad había disminuido a  $83 \text{ Ah/dm}^3$  ( $0,09 \text{ Ah/g}$ ).

20 La manera en que la capacidad disminuyó a lo largo de 50 ciclos de carga y descarga en los productos descritos en estos Ejemplos y en el Ejemplo comparativo está mostrada en el dibujo anejo, en el cual la capacidad en amperios-hora por  $\text{dm}^3$  está representada gráficamente como  
25 ordenadas en función del número de ciclos en abscisas, es-

407966

11 ABR. 1975



tando indicada cada curva por el número del Ejemplo, y estando indicada por C la curva referente al Ejemplo comparativo.

5 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 26 de Octubre de 1971, bajo el número 49669/71, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

15

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:

20

1ª.- Un procedimiento para depositar electro-  
líticamente hidróxido de cadmio sobre un soporte elétric  
amente conductor a partir de un electrolito que contiene  
iones de cadmio o iones reducibles, cuyo potencial redox  
25 es más positivo que el potencial de descarga de los iones

9.4.75

407966

11 ABR 1975

cadmio, caracterizado porque el soporte presenta una superficie lisa impermeable, la deposición se lleva a cabo a una densidad de corriente de al menos  $25 \text{ A/m}^2$  y el electrodo tiene un pH de no más de 6,0 y contiene una pequeña proporción de una sal de níquel de modo que se incorpore níquel en el hidróxido de cadmio en forma de hidróxido de níquel en una cantidad de 1 a 10% en peso del depósito.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que el soporte es hoja metálica y la densidad de corriente del cátodo es al menos de  $50 \text{ A/m}^2$ .

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, en el que la densidad de corriente del cátodo es al menos de  $400 \text{ A/m}^2$ .

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el peso del níquel depositado es de 4 a 6% del peso del depósito.

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que tanto el níquel como el cadmio están presentes en el electrolito en forma de nitratos.

6ª.- Un procedimiento para depositar electro-líticamente hidróxido de cadmio sobre un soporte eléctricamente conductor.

9.4.75

407960

11 ABR 1975

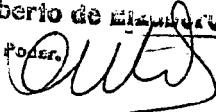
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

P.A.

11 ABR. 1975

Alberto de Eizagueru  
Por Poder.  


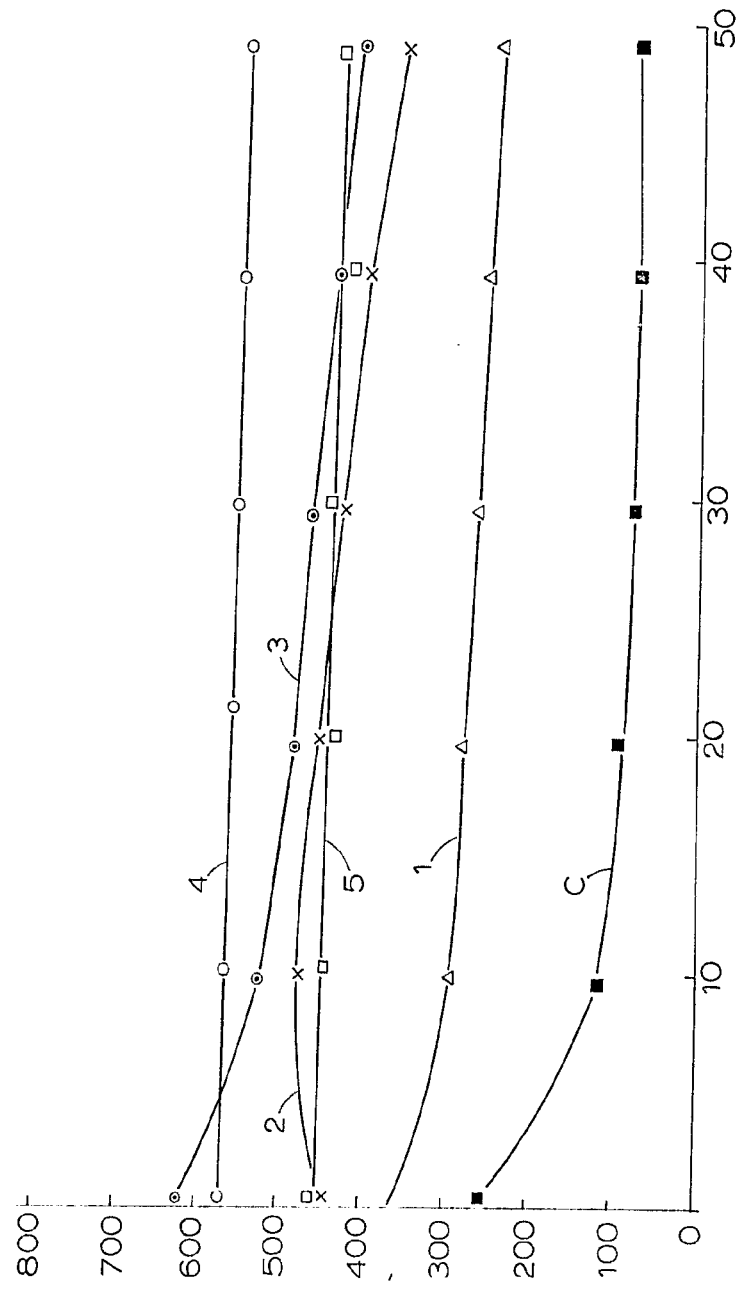
10



407966

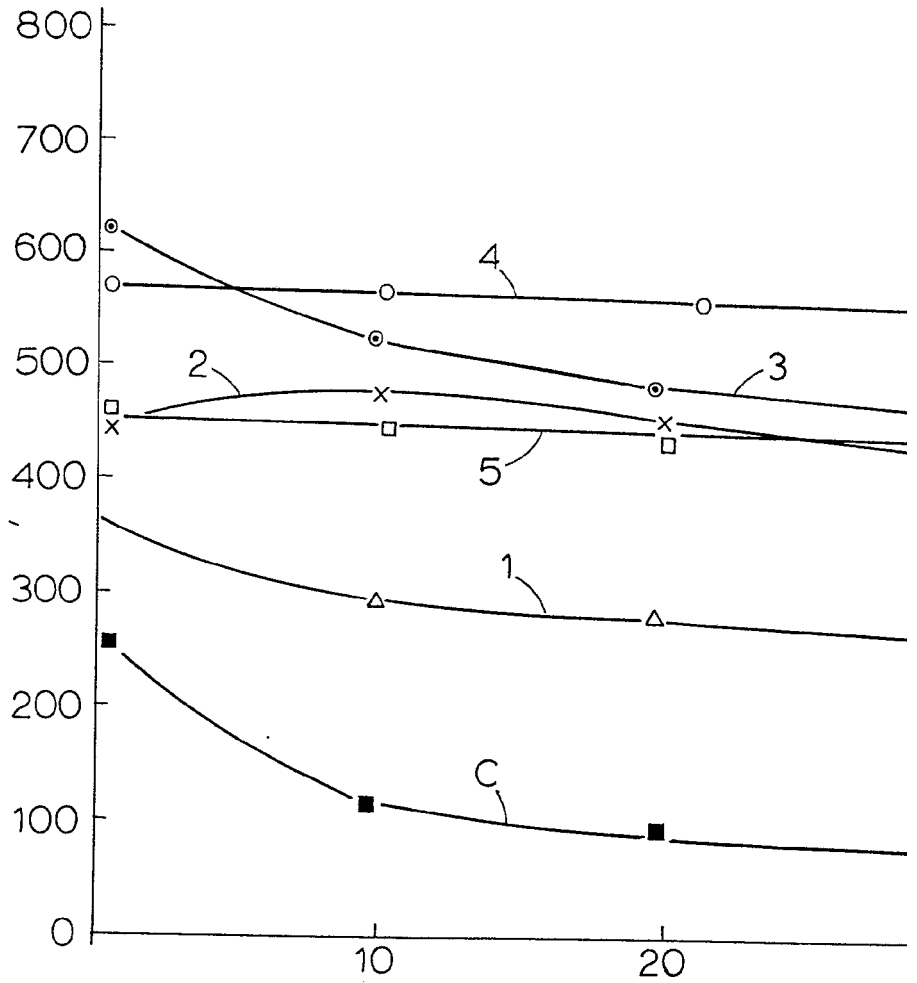
407966

20 NOV 1972

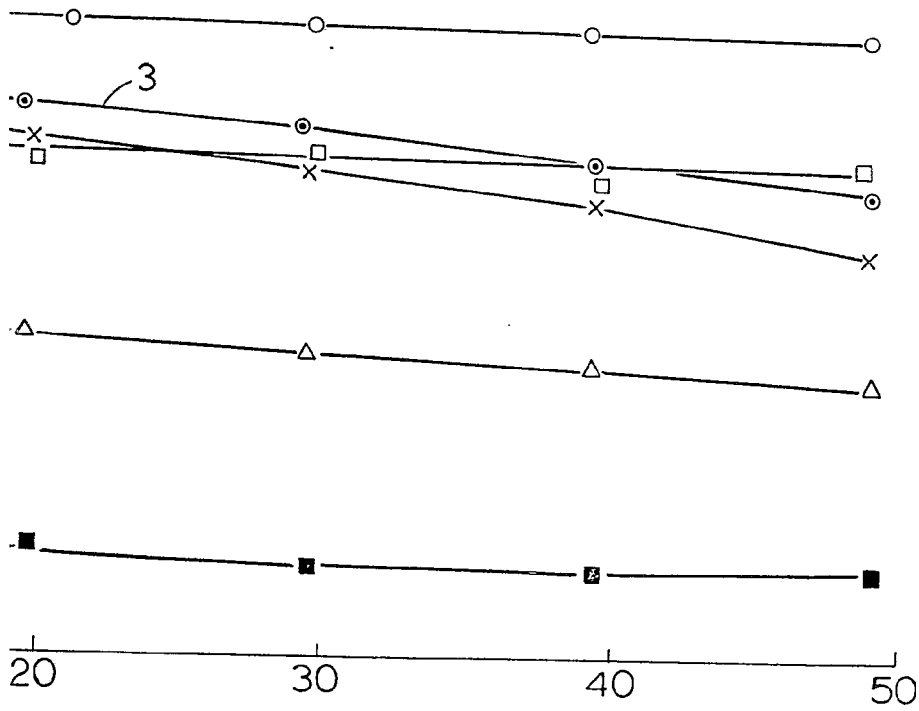


Agents for International Nickel Limited

407966



407966



Alberto de Elizaburu  
for Fossil