



PATENTE DE INVENCION

415372

Fº 6796.

Int. Cl.º: H01M 415372

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ELECTRODOS NEGATIVOS

Solicitante:

COMPAGNIE INDUSTRIELLE DES PILES ELECTRIQUES "CIPEL" entidad francesa, residente en 125 Rue du Président Wilson, 92300 LEVALLOIS-PERRET, Francia.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de electrodos negativos a base de polvo de zinc en forma de una suspensión en un gel.

Igualmente se refiere a los generadores electroquímicos que comprenden dichos electrodos negativos y en particu



lar a las pilas de despolarización por aire.

- Ya es conocido realizar electrodos en polvo de zinc bajo la forma de una suspensión en un gel. Los geles utilizados están constituidos por el electrolito y un agente gelificante en forma de una cadena lineal tal como el almidón, los compuestos de carboximetil celulosa, etc. Los granos de zinc se encuentran allí mantenidos merced a la viscosidad del medio, pero son susceptibles de desplazarse bajo la acción de un campo producido por ejemplo por la gravitación, las fuerzas de aceleración y las fuerzas centrífugas. Se asiste entonces a un fenómeno de sedimentación que tiene por efecto modificar la composición inicial de la suspensión a introducir por este motivo unas perturbaciones mas o menos grandes en el funcionamiento electroquímico de los electrodos correspondientes. Este defecto resulta particularmente grave para unas suspensiones donde la materia activa negativa presenta una gran porosidad, sirviendo esta porosidad para alojar el electrolito gelificado. En este caso se produce un cierto amontonamiento o una modificación del edificio formado por unos granos de zinc, evolucionando este edificio hacia configuraciones cada vez menos porosas. Ahora bien, se encuentra que la materia activa zinc que funciona de una forma sensiblemente insoluble, lo que el caso cuando se utilizan algunos electrolitos especiales o unos electrolitos alcalinos saturados de zincato, aumenta de volumen durante su descarga. Este aumento de volumen es del orden del 60%. Si la porosidad inicial del electrodo es insuficiente para permitir este aumento de volumen, el electrodo negativo o bien engendrará unos empujes tanto mas importantes cuanto que la porosidad inicial es mas pequeña, o bien resultará bloqueado en el proceso electroquímico de
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



415372

descarga.

5. Se ha pensado remediar este defecto previendo un volumen de expansión para la materia activa del electrodo negativo. Aunque esta solución haya constituido un progreso, hay casos en que el desplazamiento de masa de la materia activa negativa exige puestas en práctica particulares, de ahí una cierta complicación de la construcción.

10. Igualmente se ha ensayado hacer suspensiones iniciales de polvo de zinc muy porosas, pero esta tentativa se ha pagado con un fracaso a causa de los fenómenos de sedimentación: tal es así que en las zonas sedimentadas se era llevado al problema inicial mientras que las otras zonas resultaban anormalmente empobrecidas de zinc.

15. La presente invención tiene por objeto la producción de un electrodo negativo a base de polvo de zinc en forma de una suspensión en un gel, caracterizado porque los granos de zinc están contenidos y mantenidos en un gel del tipo tridimensional que está constituido por un polímero del tipo acrílico reticulado.

20. Se comprueba en efecto de una forma inesperada que se podía fabricar electrodos negativos de configuración espacial estable de granos de zinc que no dan lugar a la sedimentación ni a una evolución hacia una configuración espacial cada vez menos porosa, utilizando un agente gelificante del tipo tridimensional.

25. Igualmente se comprueba de una forma sorprendente que cuando los electrodos negativos de configuración espacial estable se obtienen por medio de un agente gelificante del tipo tridimensional, funcionan en descarga de una forma satisfactoria incluso si son muy porosos. Tal es así que

30.



- 4 415372

dichos electrodos constituidos de un 20 % en volumen de zinc y de un 80 % de un electrolito gelificado han funcionado en descarga hasta el 90 % de rendimiento farádico.

5. Este último resultado, muy inesperado ya que los granos de zinc no están muy unidos, puede explicarse como sigue. Los granos de zinc en contacto directo con el colector se descargan oxidándose y aumentan de volumen engendrando un óxido de zinc dotado de conductibilidad electrónica. Estos granos de óxido de zinc tocan los granos de zinc adyacentes que se descargan a su vez oxidándose y aumentando de volumen, y así gradualmente. Esta progresión de la descarga es debida al hecho de que los granos de zinc están en una configuración espacial cuya estabilidad es mantenida merced al gel tridimensional que impide su sedimentación.
10. Si esta se produjese, habría zonas donde incluso los granos de zinc oxidados no estarían muy juntos de modo que la progresión de la descarga gradualmente no podría producirse.
- 15.

20. Según una particularidad de la invención la configuración inicial de los granos de zinc en dicho gel del tipo tridimensional que constituye el electrodo negativo es tal que los granos de zinc no están muy juntos en su conjunto cuando el electrodo está en estado cargado y que lo llegan a conseguir a medida de la progresión de la descarga del citado electrodo.

25. La porosidad final del electrodo en estado descargado puede estar ventajosamente comprendida entre un 25 y un 80 %, y la porosidad inicial del electrodo en estado cargado puede ser superior al 50 % que puede alcanzar incluso el 85 %.

30. El electrodo negativo según la presente invención



es particularmente interesante para constituir un generador electroquímico. La materia activa del electrodo positivo de este generador puede estar constituida por unos hidróxidos superiores de níquel o por unos óxidos de plata.

5. Este electrodo positivo puede ser igualmente un electrodo de ionización del oxígeno constituido por un soporte conductor provisto de catalizadores apropiados.

- Según la invención, el electrolito situado entre los electrodos puede ser o bien un electrolito líquido o bien un electrolito inmovilizado en un cuerpo poroso tal como un tejido de fieltro. Puede estar en forma de un gel que es diferente del gel tridimensional del electrodo negativo. Este gel podría estar constituido por un electrolito gelificado por unos granos de almidón hinchados no estallados. Podría incluso ser de igual naturaleza que el gel tridimensional del electrodo.
- 10.
- 15.

Este electrolito puede estar constituido por una solución de potasa que está ventajosamente saturada de zincato.

20. Para comprender mejor el significado físico de los límites de porosidad que acaban de ser mencionados, debe decirse que se conocen ya diferentes configuraciones estables e inestables obtenidas a partir de esferas. Tal es así que en la configuración mas porosa formada de ristas de 6 esferas muy juntas dispuestas sobre una circunferencia, el coeficiente de llenado es del orden del 22 % y la porosidad correspondiente es del orden del 78 %. La configuración mas densa corresponde a una disposición muy junta tipo tetraedro donde el coeficiente de llenado es
- 25.
30. del 74 % y la porosidad correspondiente es del orden del

415372

- 6 -



5. 26 %. Una configuración intermedia correspondiente a una superposición de esferas en contacto tangencial entre sí y cuyos centros están distribuidos a lo largo de los 3 ejes ortogonales uno al otro, presenta un coeficiente de llenado del 52 %, y una porosidad del 48 % aproximadamente.

Estos datos son transportables a otros tipos de granos de zinc. Lo que ha sido procurado para ajustarse a uno de los aspectos de la presente invención, es tener las condiciones prácticas para obtener una configuración final

10. de granos muy juntos de óxido de zinc. Se comprueba que para obtener la primera configuración mas porosa descrita anteriormente, es preciso partir de una porosidad inicial del 86 % aproximadamente de granos de zinc para llegar a una porosidad final del 78 %. Es así que la configuración

15. mas densa en óxido de zinc (porosidad final 26 % aproximadamente) correspondería a una porosidad inicial del 54 %.

En lo que respecta a la configuración intermedia que da en cierto modo un valor medio de los límites, para obtener la configuración final en óxido de zinc correspondiente a

20. la porosidad del 48 %, sería preciso partir de una porosidad inicial del 68 % aproximadamente de granos de zinc.

Los límites, que han sido así definidos se encuentran sensiblemente para las otras formas de granos de zinc. Es así que se ha comprobado que un electrodo negativo que

25. comprende una porosidad inicial del 80 % se descarga perfectamente con un rendimiento farádico del 90 % aproximadamente, lo que prueba que el fenómeno de una descarga que se efectúa gradualmente se produce perfectamente en los límites indicados de porosidad inicial de los electrodos.

30. Otras características de la invención se pondrán



de manifiesto a continuación con el transcurso de la descripción que sigue y del dibujo anexo, en el que:

5. La figura 1, representa una sección esquemática de una forma de ejecución de una pila alcalina conforme a la invención.

La figura 2, representa una sección esquemática de otra forma de realización de una pila alcalina conforme a la invención.

10. La figura 3, representa la curva de descarga de un generador que comprende un electrodo negativo según la invención.

15. En la figura 1, la referencia 1 designa un vaso cilíndrico de material sintético de una altura de 15 cm. aproximadamente. La parte central del interior del vaso 1 está ocupada por un electrodo positivo 2 de forma general cilíndrica de carbón activo aglomerado, capaz de reducir electrocatalíticamente el oxígeno.

20. El electrodo 2 se conecta por un hilo metálico 3 a un borne positivo 4 dispuesto sobre la parte superior de la pila, y está rodeado por un separador 5 de material sintético fibroso. La pared lateral del vaso 1 está en contacto con un electrodo negativo 6 a base de polvo de zinc, en el que se aloja un hilo metálico 7 conectado a un borne negativo 8 situado en la parte superior de la pila. La porosidad del polvo de zinc en el electrodo 6 es superior al 50 % y puede alcanzar el 80 %. Un electrolito inmovilizado 9 llena el espacio situado entre el separador 5 y el electrodo negativo 6 y en los poros del separador 5, y recubre el electrodo negativo.

30. A título de ejemplo, el electrodo negativo 6 puede

415372

- 8 -



ser obtenido de la forma que se describe a continuación:

Se mezcla en este orden:

- 56 cm³ de una solución de KOH 9N que contiene 40 g/l de óxido de zinc,
- 5. - 6,28 cm³ de una solución de acrilamida al 50 %,
- 6,28 cm³ de una solución de ácido acrílico al 50 %,
- 28 cm³ de una solución al 2 % de metilenobisacrilamida,
- 10. - 1 cm³ de una solución al 50 % de persulfato de amonio,
- 0,5 cm³ de β dimetilaminopropionitrilo.

Bajo la acción del persulfato de amonio como catalizador y del β dimetilaminopropionitrilo como acelerador, la acrilamida, el ácido acrílico y el metilenobisacrilamida co

15. polimerizan para formar un polímero acrílico reticulado tridimensional. Este polímero se presenta bajo la forma de un gel hidrófilo que inmoviliza la solución de KOH.

Después de tres minutos de polimerización se triturarán 75 cm³ de gel con 178 g de polvo de zinc y 2 g de bióxido de mercurio rojo, y se agita para homogeneizar la mezcla, que se dispone a continuación en el vaso 1 para formar el electrodo negativo 6.

20.

Los granos de zinc del electrodo 6, amalgamados superficialmente por reducción del óxido de mercurio, son mantenidos por el gel acrílico tridimensional y no sedimentan.

25.

El electrolito 9 es un gel alcalino obtenido de la misma forma que el que entra en la constitución del electrodo negativo, pero su composición puede ser diferente. En

30.



particular la concentración de la solución de KOH de parti-
da puede estar comprendida entre 5 y 7 N. La mezcla es verti-
da inmediatamente entre los electrodos y sobre el electrodo
negativo y polimerizada in situ.

5. En la figura 2 las mismas referencias que en la
figura 1 son utilizadas para designar los mismos órganos.
La pila ilustrada por la figura 2 difiere de la anterior
únicamente en que el espacio entre los electrodos 2 y 6
es reducido al espesor del separador 5, estando situado el
electrolito 9 únicamente en los poros del separador y por
encima del electrodo negativo 6. Durante la fabricación de
esta pila, el electrodo positivo 2 revestido por el separa-
dor 5 es introducido en el electrodo negativo, y el electro-
lito 9 es vertido sobre el electrodo 6 antes de la polimeri-
zación del gel que entra en su constitución.

10. La figura 3, representa la curva de descarga de
un generador que comprende un electrodo negativo según la
invención en el que la duración en días está representada
en abscisas y la tensión en milivoltios en ordenadas.

15. Este generador es de despolarización por aire.
Tiene una forma de paralelepípedo cuyas dimensiones son
85 x 85 x 180 mm.

La porosidad es del 70 % y la descarga es efectua-
da a través de una resistencia de cinco ohms.

20. N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del inven-
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indi-
cadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en
cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace

- 30.



constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia, bajo el número EN.72 19 352, de 30 de mayo de 1972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ELECTRODOS NEGATIVOS"; caracterizándose por lo siguiente:

- 5.
10. 1ª.- Procedimiento de fabricación de electrodos negativos, útiles en generadores electroquímicos, caracterizado porque en una primera etapa se prepara un gel tridimensional mediante mezcla de acrilamida, ácido acrílico y metilenobisacrilamida con un catalizador y un acelerador de polimerización; y, en una segunda etapa, se tritura el gel obtenido por polimerización, con polvo de zinc.
15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador está constituido por persulfato de amonio y el acelerador por dimetilaminopropionitrilo.
20. 3ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se añade a la mezcla una solución electrolítica.
25. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se añade al polvo de zinc bióxido de mercurio.
- 5ª.- Procedimiento de fabricación de electrodos negativos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo adjunto.

415372

11

30



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

Madrid, 30 MAYO 1973

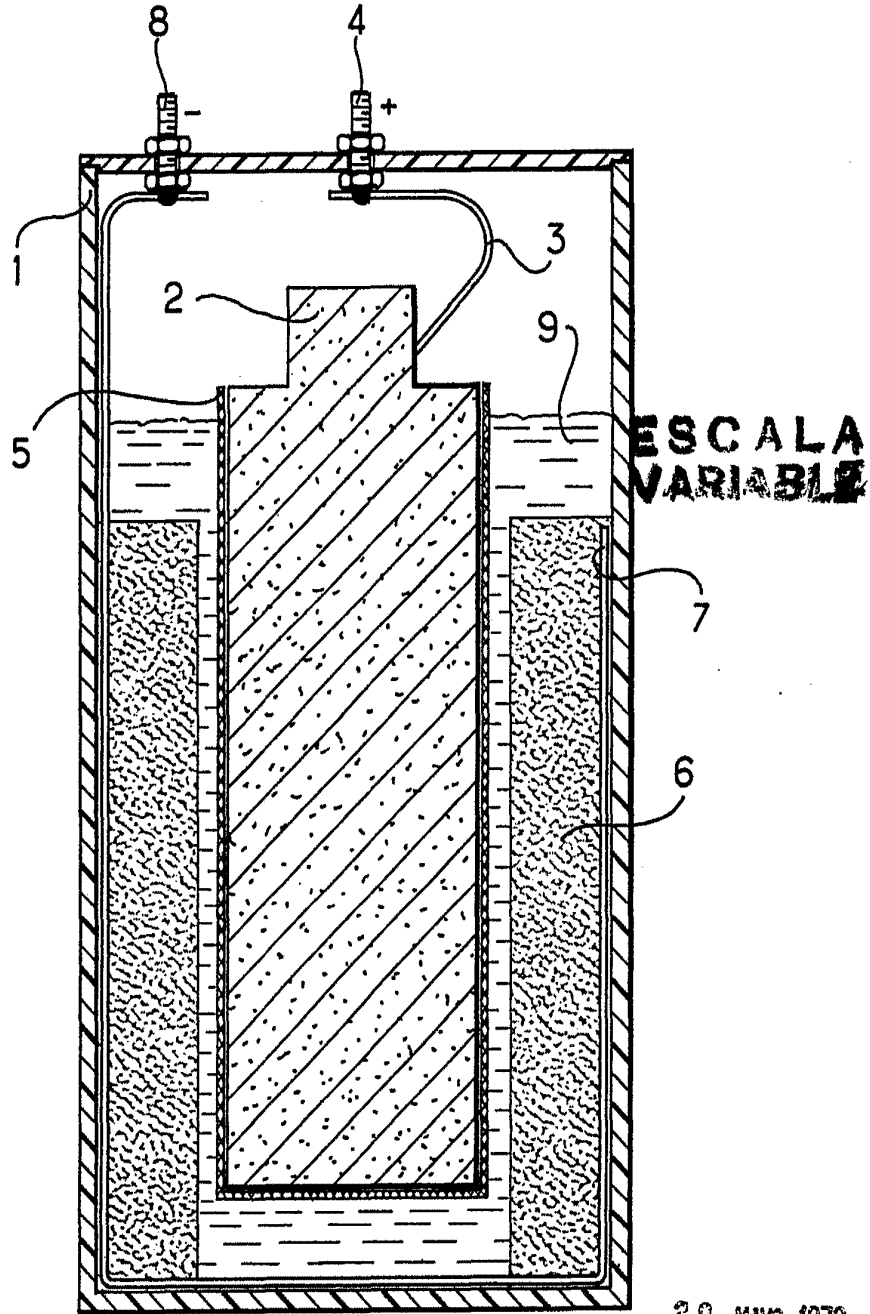
COMPAGNIE INDUSTRIALLE DES PILES
ELECTRIQUES "CIPEL".

J. GOMEZ ACEBO Y MUDEY
en p. Firmado: L. Ceola Fernández

415372

FIG. 1

30



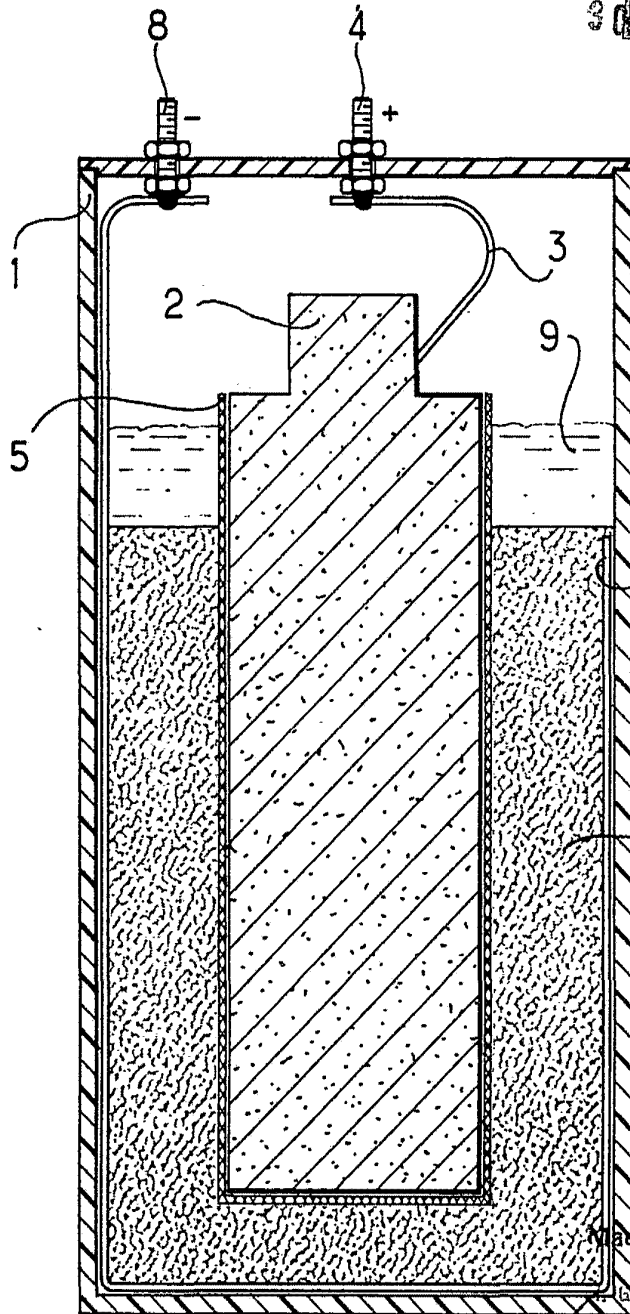
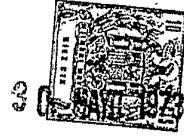
30 MAYO 1973

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmador L. Goeta Fernández

415372

FIG. 2



ESCALA
VARIABLE
7

30 MAYO 1973

Madrid

LOPEZ ACEBO Y BARRAL
p. p. Firmados L. Gaste Rasgado

415372
415372

