



417387

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 5
Penn Center Plaza, Filadelfia, Pensilvania,
U.S.A., relativa a:

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE BATERIAS"

=====

Inventor: Randall W. Peters

417387



Inventor: HOLM

MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En el proyecto de baterias primarias alcalinas que tienen electrodos de zinc es generalmente conocido que pueden obtenerse altos tipos de capacidad a través de varios niveles y combinaciones de los componentes internos, particularmente la concentración del electrolito, la concentración del zinca-
 5. to, y sistema separador. Desgraciadamente las combinaciones de estos componentes que dan como resultado un alto grado de capacidad agrava al propio tiempo el problema de las fugas de
 10. electrolito y la pequeñez de la vida en almacenamiento. De este modo, existe un dilema: podría alcanzarse una capacidad de alto régimen usando varias combinaciones de los componentes mencionados anteriormente, pero ello solamente pagando el tri-
 15. buto de una reducción en la vida en almacenamiento de la batería. - - - - -

En la evolución de los dispositivos accionados por baterías existen crecientes necesidades para baterías que tie-
 20. nen los grados de capacidad de descarga, incrementados pero al propio tiempo es esencial que las baterías tengan una lar-
 ga vida en almacenamiento y sean resistentes a las fugas. Un área entre las muchas en las cuales este requisito es neces-
 rio es en los aparatos auditivos. - - - - -

417397



- El titanio o un compuesto del mismo ha sido usado previamente en una variedad de maneras en células electroquímicas incluso como material activo de un electrodo o como aditivo del mismo. En la patente de los Estados Unidos
- 5. 1.139,213, por ejemplo, el material activo para los electrodos negativos en baterías alcalinas reversibles se obtiene vertiendo una solución de un compuesto de titanio en una solución de una sal de zinc para obtener un precipitado que contiene un compuesto zinc-titanio. El precipitado se recoge
 - 10. adecuadamente, se seca, y se monta en electrodos negativos por prensado en o sobre una rejilla adecuada u otro conductor. El electrodo negativo preparado de esta forma es puesto entonces en una solución alcalina y cargado contra un electrodo positivo hasta quedar suficientemente reducido. El electrodo reducido zinc-titanio es descargado entonces en un electrolito alcalino que contiene preferentemente un titanato soluble. Se repite la carga y descarga hasta que se obtiene en
 - 15. el electrodo un compuesto insoluble permanentemente de zinc-titanio. Este compuesto llega a oxidarse hasta un estado y
 - 20. grado indeterminados durante la carga y descarga de la batería que contiene el compuesto. - - - - -

En la patente estadounidense 2,678,546 se usa TiO_2 como material activo de un electrodo positivo en baterías alcalinas. - - - - -

- 25. Además de los usos antes mencionados como materiales activos, el titanio o compuestos del mismo han sido usados para otros propósitos en células electroquímicas. Como ejemplos en los cuales el uso es como un substrato sobre o en el



- cual se aplica el material activo o un electrodo, véanse las patentes estadounidenses siguientes: 3,455,738; 3,499,795; 3,476,601; 3,161,545; 3,386,859; 3,388,004; 3,400,019; 3,411,954 y 3,444,004. Como ejemplos en los cuales se usa como un separador, véanse las patentes 3,425,871 y 3,489,610. La patente 2,023,815 muestra el TiO_2 usado como electrolito de una célula primaria de zinc-cobre. El titanio o algún compuesto del mismo se muestra que se usa en los electrodos de células energéticas en las patentes siguientes: 3,262,816; 3,380,856; 3,386,859; 3,405,010; 3,432,362 y 3,537,906. Finalmente, las patentes 3,462,314 y 3,490,953 muestran compuestos de Ti usados en la fabricación de membranas de intercambio iónico para células energéticas. - - - - -
- 5.
- 10.

RESUMEN DE LA INVENCION

15. Esta invención proporciona una batería alcalina capaz de ser descargada a regímenes relativamente altos y que tiene una vida mayor en almacenamiento. - - - - -

20. La invención consiste en introducir TiO_2 junto con las partículas de zinc en el electrodo negativo de una batería alcalina. - - - - -

25. Los electrodos que contienen el zinc y el TiO_2 pueden prepararse por varios procedimientos. En uno de ellos, primeramente se mezclan íntimamente entre ellas mientras están en estado seco las debidas proporciones de partículas de zinc amalgamadas, un agente gelificante o agente de suspensión adecuado o una combinación de los mismos, y ZnO y TiO_2 ;



- seguidamente esta mezcla es humedecida con una solución de hidróxido para producir una pasta que luego se coloca en cantidad medida en las baterías como electrodos negativos. En otro procedimiento, se obtiene una mezcla seca de partículas de zinc amalgamadas, un agente gelificante o de suspensión o alguna combinación de los mismos, y TiO_2 después de lo cual se añade un disolvente que sea compatible con el agente felificante o de suspensión y se mezcla uniformemente con los materiales secos. Posteriormente se elimina el disolvente después de lo cual la mezcla entonces seca es molida para obtener partículas de zinc secas que entonces se colocan en cantidad medida en la condición seca en las baterías. Se añade electrolito a las baterías en las que se produce "in situ" un gel o suspensión en los electrodos negativos. - - - - -
- 5.
- 10.

15. DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERENTES

Esta invención se refiere a una batería que comprende un electrodo positivo, un electrodo negativo que comprende partículas de zinc y TiO_2 , y un electrolito alcalino. La invención se refiere también a los procedimientos para obtener los electrodos negativos. - - - - -

20.

Las baterías obtenidas como resultado de esta invención tienen la capacidad de un alto régimen de descarga así como una buena vida en almacenamiento. - - - - -

Antes de dar los datos que ilustran los efectos beneficiosos de esta invención, es conveniente enumerar brevemente ciertas generalidades relativas a las baterías de zinc

25.



alcalinas que son conocidas basadas en la técnica anterior.
Estas generalidades son las siguientes: - - - - -

5. 1. Una alta concentración de electrolito alcalino conduce a una vida larga en almacenamiento pero a bajos regímenes de descarga. Inversamente, una baja concentración de electrolito alcalino lleva a una vida breve en almacenamiento pero a altos regímenes de descarga. - - - - -

10. 2. Es corriente incluir ZnO en el electrolito, hasta el punto en que el electrolito queda saturado con ZnO. Generalmente, incluir una cantidad máxima de ZnO en el electrolito conduce a obtener una larga vida en almacenamiento pero bajos regímenes de descarga, mientras que disminuir la concentración de ZnO desde el máximo tiene los efectos de disminuir la vida en almacenamiento pero incrementar el régimen de descarga. - - - - -

20. 3. Un sistema separador "máximo" es aquél en que la cantidad y tipo de material(es) separador(es) se eligen para obtener un máximo en la vida en almacenamiento. Un sistema separador "mínimo" es aquél en el que la cantidad y tipo de material(es) separador(es) se eligen para obtener una capacidad de régimen máximo. La capacidad de régimen de una batería que tiene un sistema separador máximo es menor que la que tiene un sistema separador mínimo, permaneciendo iguales los demás factores. - - - - -

25. Los datos que se dan a continuación expresan resultados de células de control que fueron fabricadas fuera de la presente invención pero en las que se variaron las concen



467207 30

traciones de electrolito, las concentraciones en ZnO, y los sistemas separadores. Los resultados de estas células de control apoyan las generalizaciones dadas anteriormente. A continuación los datos expresan resultados de células fabricadas a base de la presente invención. Una comparación de los resultados de los dos tipos de células ilustrará como la inclusión de TiO₂ en el electrodo negativo según esta invención permite hacer ajustes en la concentración del electrolito, en la concentración de ZnO, y en el sistema separador que conducen a obtener una capacidad de alto régimen pero que obtienen también una célula que tiene una mayor vida en almacenamiento. Los datos ilustrarán también que estos resultados deseables pueden obtenerse también a partir de células en las cuales los electrodos negativos han sido obtenidos de distintas formas. - - -

TABLA 1

Descripción	Conc. KOH	Conc. ZnO	Sistema separador	Conc. TiO ₂	Intensidad (en amps)	Vida en almacenamiento en meses
Control de producción	Alto	Máximo	Máximo	0	0,3-0,5	24,0
Control 1	Alto	Máximo	Máximo	0	0,4-0,5	20,5
Control 2	Bajo	Máximo	Máximo	0	0,8-0,9	4,0
Caso (1) Control 3	Alto	Mínimo	Máximo	0	1,1-1,2	3,0
Control 4	Bajo	Mínimo	Máximo	0	1,2-1,3	2,0
Control 5	Alto	Máximo	Mínimo	0	0,6	20,5
(Caso 2) Control 6	Bajo	Máximo	Mínimo	0	0,9-1,0	3,0
(Caso 3) Control 7	Alto	Mínimo	Mínimo	0	1,2-1,3	5,0
Control 8	Bajo	Mínimo	Mínimo	0	1,5-1,7	1,5
<u>Caso 1</u>						
Método 1 Variación	Alto	Mínimo	Máximo	0,80	1,0	26,0
Método 2 Variación	Alto	Mínimo	Máximo	0,82	0,8	26,0
<u>Caso 2</u>						
Método 1 Variación	Bajo	Máximo	Mínimo	8,34	0,8-0,9	10,0
<u>Caso 3</u>						
Método 1 Variación	Alto	Mínimo	Mínimo	0,80	1,2-1,3	27,0
Método 2 Variación	Alto	Mínimo	Mínimo	0,82	1,1-1,2	24,0

417387



Observaciones a la Tabla 1:

Concentración en KOH: "Alto" indica 45-46% de electrolito. "Bajo" indica 34-35% de electrolito KOH. - - - - -

5. Concentración en ZnO: "Máximo" indica que el tanto por ciento de ZnO en el electrolito está en o cerca del punto de saturación para la concentración indicada de KOH. "Mínimo" indica que la concentración de ZnO está presente únicamente en una cantidad suficiente para evitar que gasifique el electrodo negativo; 0,5-1,0%. - - - - -

10. Sistema separador: "Máximo" indica que la cantidad y tipo de material o materiales usados son conocidos como óptimos para dar una larga vida en almacenamiento. "Mínimo" indica que la cantidad y tipo de material o materiales usados son conocidos como óptimos para dar una capacidad de alto régimen. - - - - -

15. Concentración de TiO₂: Las concentraciones se dan en tanto por ciento en peso del total de zinc amalgamado + TiO₂. - - - - -

20. Intensidad: Las lecturas instantáneas de la intensidad tomadas antes de la descarga son indicaciones de la capacidad de régimen. Cuanto mayor es la intensidad; mejor la célula rendirá a regímenes de descarga cada vez más altos. - - -

25. Vida en almacenamiento: Los valores indicados son datos a temperatura ambiente, basados en promedios de múltiples condiciones ambientales de almacenamiento. - - - - -



de el electrolito alcalino a los componentes secos para producir una pasta, sea mezclando lentamente gránulos o laminillas de KOH simultáneamente con agua destilada, o añadiendo lentamente una solución preobtenida de KOH a los componentes secos.

- 5. Los ingredientes se mezclan hasta que el electrolito esté uniformemente distribuido entre la pasta. Después de dejar enfriar la mezcla pastosa, se coloca una cantidad medida de la pasta en las baterías para producir los electrodos negativos.-

El otro procedimiento utilizado para producir electrodos negativos da como resultado materiales que se colocan en estado seco y en cantidad medida en las baterías, a los que después se añade el electrolito para producir un gel o suspensión "in situ" en los electrodos negativos. Con este procedimiento se obtiene una mezcla seca de partículas de zinc amalgamado, de un agente gelificante o de suspensión, y de

- 10. TiO_2 . A continuación se añade un disolvente que sea compatible con el agente gelificante o de suspensión y se mezcla uniformemente con los materiales secos. Se elimina posteriormente el disolvente después de lo cual se muele la mezcla seca y se obtienen partículas de zinc secas. Estas partículas se colocan en cantidades medidas en las baterías y seguidamente se añade el electrolito. - - - - -

Diversas comparaciones de los datos de la Tabla 1 ilustran los beneficiosos efectos del TiO_2 . - - - - -

- 25. Comparando las células de Control 3 con las células Caso 1 (ambas variaciones de método), es evidente que la in-



30 JUL 1954

clusión de TiO_2 en los electrodos negativos mantiene la alta capacidad (intensidad) y produce incrementos substanciales en la vida en almacenamiento, y que estos efectos beneficiosos no están limitados a un único procedimiento de preparación de los electrodos negativos. - - - - -

5.

Comparando las células Control 6 con las células Caso 2, se ve que la inclusión de TiO_2 en los electrodos negativos da como resultado mantener una capacidad de alto régimen y producir un notable incremento similar en la vida en almacenamiento pero con una distinta combinación, de la concentración de electrolito, concentración en ZnO , sistema separador, y concentración en TiO_2 . - - - - -

10.

Comparando las células de Control 7 con las células Caso 3 (ambas variaciones de método), de nuevo se ve que la adición de TiO_2 en los electrodos negativos mantiene la capacidad de alto régimen de descarga e incrementa substancialmente la vida en almacenamiento, y que estos resultados no se asocian a un sistema único de producción de los electrodos negativos. - - - - -

15.

Los datos de la Tabla 1 indican por lo tanto que la adición de TiO_2 en los electrodos negativos hace posible células que tienen tanto características de alto régimen de descarga como larga vida en almacenamiento. - - - - -

20.

TABLA 2

La Tabla 2 presenta los resultados de baterías tipo 41G plata-zinc que fueron expuestas a propósito a condiciones

25.

417387



ambientales difíciles. Los electrodos negativos fueron fabricados por el "Método 1 Variación" (anteriormente expuesto). -

TABLA 2

Descripción	%KOH	%TiO ₂	Intensidad (en amps)	Vida en almacenamiento, % de sechos después de x semanas de almacenamiento a 130°F - 50%, x=		
				2	4	6
Control	45	0,0	1,1-1,4	5,9	53,0	100
Variación 1	45	0,75	1,2-1,4	5,5	27,8	70,0
Variación 2	45	2,94	1,1-1,3	0,0	16,7	33,3
Variación 3	45	5,68	1,1-1,2	5,5	38,9	66,7
Control	35	0	0,9-1,0	0,0	23,6	100
Variación 4	35	8,34	0,8-0,9	0,0	0,0	21,1

Los datos de la Tabla 2 indican que la inclusión de TiO₂ en los electrodos negativos tiene por efecto mantener una capacidad de alto régimen y mejorar la vida en almacenamiento en elevadas temperaturas y ello es cierto incluso en una muy amplia escala de concentraciones de TiO₂. - - - - -

TABLA 3

La Tabla 3 es análoga a la Tabla 2. Sin embargo, las células representadas en la Tabla 3 son baterías de tipo 13R mercurio-zinc, y sus electrodos negativos están fabricados por el "Método 2 Variación" (Expuesto más arriba). - - - - -

TABLA 3

Descripción	%KOH	%TiO ₂	Intensidad (en amps)	Vida en almacenamiento, % de sechos después de x semanas de almacenamiento a 145°F - 50%, x=		
				1	2	4
Control	30	0	0,4	4,5	36,4	95,5
Variación	30	1	0,4	0,0	8,0	32,0

417387



5. La Tabla 3 establece que la adición de NiO_2 como aditivo del zinc en los electrodos negativos produce capacidad de alto régimen y una larga vida en almacenamiento en las baterías primarias alcalinas de mercurio-zinc. Las tablas 1 y 2 apoyan conclusiones similares, con respecto a otro sistema primario alcalino, el sistema plata-zinc. - - - - -

OTRAS CONSIDERACIONES

10. Es corriente incluir uno o más agentes gelificantes, uno o más agentes de suspensión, o combinaciones de uno o más agentes gelificantes con uno o más agentes de suspensión, con las partículas de zinc en los electrodos negativos. Los agentes gelificantes comunmente usados contienen varias clases de carboximetil celulosa, gomas de guar y otras muchas. Los agentes de suspensión comunmente utilizados incluyen

15. ácidos poliacrílicos, ácidos polimetacrílicos, y otros muchos; véase la patente estadounidense 3,207,633 para otros agentes de suspensión. Esta invención no se limita al uso de agentes gelificantes o de suspensión per se o al uso de particulares agentes gelificantes o de suspensión o combinaciones

20. de los mismos. - - - - -

25. Aunque el KOH es el electrolito alcalino más comunmente usado, es también conocido que el NaOH puede usarse con o como sustituto del KOH en células alcalinas. Aunque esta invención puede limitarse a sistemas de electrolito alcalino, no se limita a composiciones o concentraciones específicas del electrolito. - - - - -



N O T A

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

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

5. 1.- Procedimiento de fabricación de baterías, caracterizado porque comprende las etapas de obtener un electrodo negativo que comprende partículas de zinc y TiO_2 , y montar el electrodo negativo en una batería cuya batería consta del electrodo negativo, un electrodo positivo, y electrolito alcalino. - - - - -

10.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el electrodo negativo se obtiene mezclando las partículas de zinc, un agente gelificante, y el TiO_2 juntos en estado seco, humedeciendo la mezcla seca con electrolito alcalino para producir una pasta, y colocando una cantidad medida de la pasta en una batería. - - - - -

15.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el electrodo negativo se obtiene mezclando las partículas de zinc, un agente gelificante, y el TiO_2 juntos en estado seco, mezclando con la mezcla seca un disolvente que sea compatible con el agente gelificante, eliminando el disolvente de la mezcla hasta que la mezcla esté nuevamente seca, moliendo la mezcla seca, y colocando una cantidad medida de la mezcla seca en una batería. - - - - -

20.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el electrodo negativo se obtiene mezclando las partículas de zinc, un agente gelificante, y el TiO_2 juntos en estado seco, mezclando con la mezcla seca un disolvente que sea compatible con el agente gelificante, eliminando el disolvente de la mezcla hasta que la mezcla esté nuevamente seca, moliendo la mezcla seca, y colocando una cantidad medida de la mezcla seca en una batería. - - - - -

25.



terizado porque el electrodo negativo se obtiene mezclando las partículas de zinc, un agente de suspensión, y el TiO_2 juntos en estado seco, humedeciendo la mezcla seca con electrolito alcalino para producir una pasta, y colocando una cantidad medida de la pasta en una batería. - - - - -

5.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el electrodo negativo se obtiene mezclando las partículas de zinc, un agente de suspensión, y el TiO_2 juntos en estado seco, mezclando con la mezcla seca un disolvente que sea compatible con el agente de suspensión, eliminando el disolvente de la mezcla hasta que la mezcla esté nuevamente seca, moliendo la mezcla seca, y colocando una cantidad medida de la mezcla seca en una batería. - - - - -

10.

6.- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE BATERIAS". - -

15.

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

MADRID, 30 JUL 1973

P. A. M. CURELL SUÑOL

M. Curell Suñol

mts.