

CAS 112 (B-18)

417.846



417846

Int. Cl.<sup>3</sup>: H01M

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CONTENEDOR METALICO PARA UNA PILA ALCALINA", a favor de la firma japonesa FUJI ELECTROCHEMICAL CO. LTD., residente en No. 36-11, 5-chome, Shinbashi, Minato-ku, TOKYO (Japón).

- 0 -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Extracto

Un contenedor metálico para una pila alcalina que comprende una base de hierro, una capa de recubrimiento de cinc formada sobre la superficie de la base de hierro, y una película de cromato formada sobre la capa de revestimiento de cinc mediante tratamiento de cromato, y un método de preparar tal contenedor metálico para una pila alcalina que comprende las etapas de recubrir con cinc la superficie de una base de hierro y someter la superficie recubierta de cinc a tratamiento de cromato para formar sobre ella

5.

10.



417846

una película de cromato.

Exposición.

5. Esta invención se refiere a un contenedor metálico para una pila. Más particularmente, la invención se refiere a un contenedor externo de una pila alcalina y un contenedor de cátodo que tiene un contacto con un cátodo mixto en una pila alcalina.

10. Una base de hierro revestida con un metal resistente a los álcalis como níquel o cromo se ha empleado hasta ahora usualmente como un material metálico de un contenedor externo o contenedor de cátodo de una pila alcalina primaria utilizando un electrolito alcalino, tal como una pila de níquel-cadmio, una pila de mercurio, una pila de óxido de plata y una pila alcalina seca. Ya que un contenedor de cátodo tiene un contacto directo con un cátodo mixto, 15. se ha propuesto el uso de una base de hierro revestida con oro (véase patente estadounidense núm. 3.066.176).

20. Es para impartir una resistencia a la corrosión a la base de hierro que se reviste níquel o cromo sobre la base de hierro al preparar un contenedor metálico para una pila alcalina. Cuando se utiliza tal base de hierro revestida con níquel o cromo como un contenedor de cátodo, se alcanza un buen contacto entre el contenedor de cátodo y el cátodo mixto, y puede mantenerse resistencia de contacto 25. en un nivel bajo por un largo tiempo. Además, con el uso de una base de hierro revestida de níquel o cromo en calidad de metal de contenedor difícilmente se puede presentar un arrastre del electrolito alcalino y se puede obtener un efecto de elevación de la sellabilidad de la pila.



- Sin embargo, cuando tal contenedor metálico es curvado en la etapa de construcción de la pila, el revestimiento se desprende fácilmente en la porción curvada, lo que da frecuentemente como resultado el arrastre del electrolito alcalino. Además, aunque el níquel o el cromo de por sí tiene una resistencia a la corrosión muy elevada, cuando se reviste sobre la base de hierro en un grosor ordinario, por ejemplo de 5 a 10, se forman diminutos orificios, y cuando un material metálico que tiene tales diminutos orificios formados sobre él se emplea como un metal de un contenedor externo de una pila alcalina, el hierro interior se oxida a través de tales orificios diminutos y se forma manchas de óxido en el hierro sobre la superficie externa del contenedor, dando por resultado una reducción del valor comercial de la pila.
- 5.
- 10.
- 15.

- En un contenedor de cátodo revestido con oro, el contacto entre el contenedor de cátodo y el cátodo mixto se realiza mucho mejor que en el caso de una base de hierro revestida de níquel o cromo, y la resistencia de contacto puede mantenerse en un nivel más bajo casi permanentemente. Así es posible preparar una pila en la cual no se presenta la degradación de la corriente de destello. Además, en la etapa de proceso de curvado, no se desprende la capa de revestimiento. Sin embargo, el coste de manufacturación es extremadamente elevado cuando se compara con el caso de una base de hierro revestida de níquel o cromo, y el uso práctico de un contenedor de pila revestido con oro envuelve problemas económicos y similares.
- 20.
- 25.

Por consiguiente, es un objeto principal de esta

417846



invención proporcionar un contenedor metálico económico para una pila alcalina que no se desprende de la capa de recubrimiento cuando se curva en la etapa de construcción de la pila y por consiguiente, que está exento del defecto de que ocurra el arrastre de un electrolito alcalino contenido en la pila.

5.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un contenedor externo económico para una pila alcalina, que tiene una buena resistencia a la corrosión y en donde no se forma sobre la superficie orín de hierro.

10.

Aún un objeto ulterior de esta invención es proporcionar un contenedor de cátodo económico para una pila alcalina, que exhibe un buen contacto con un cátodo mixto y por consiguiente puede dar suficiente eficiencia a la pila.

15.

Esta invención se comprenderá mejor con la descripción detallada que sigue y los dibujos que se acompañan que son un esquema que ilustra la sección de una pila de manganeso alcalina que tiene el contenedor metálico de esta invención.

20.

Un contenedor metálico para una pila alcalina de acuerdo con esta invención tiene una capa de recubrimiento de cinc sobre la superficie de una base de hierro y una película de cromato formada sobre el recubrimiento de cinc por tratamiento en cromato.

25.

La formación de un recubrimiento de cinc sobre la superficie de la base de hierro y el tratamiento subsiguiente de cromato puede realizarse por los métodos convencionales de costumbre de tratamiento de recubrimiento

417846



de cinc y cromato.

Ya que usualmente se emplea un aceite en la etapa de proceso de prensado en conformar un contenedor metálico tal como un contenedor externo o contenedor de cátodo el aceite se elimina suficientemente antes de la etapa de recubrimiento con cinc. Tras el tratamiento de eliminación de aceite, se realizan un desparafinado alcalino y un lavado ácido, y luego, se realiza el recubrimiento de cinc. Se utiliza de preferencia un baño alcalino de cinc en calidad de baño de recubrimiento, y se toma usualmente una capa de revestimiento de cinc que tiene un grosor de aproximadamente 5 a 15 micras.

El tratamiento de cromato puede realizarse solamente por inmersión del contenedor metálico revestido de cinc en un baño de tratamiento de cromato. En calidad de baño de tratamiento de cromato se utiliza en general una solución acuosa que contiene como el ingrediente principal un compuesto de cromo hexavalente tal como ácido crómico, ácido dicrómico, cromato sódico, cromato potásico, dicromato sódico, dicromato potásico y similares, y así mismo conteniendo aniones apropiados. El contenedor metálico revestido de cinc se sumerge en este baño por aproximadamente 40 a 60 segundos, se extrae del baño, se deja reposar aún en el aire, se lava con agua y se seca para formar una película de cromato sobre la capa de recubrimiento de cinc que actúa como una película protectora estable.

La película de cromato resultante tiene usualmente un color pardo, y si este color pardo reduce el va-

417846



- lor comercial de la pila a causa de que el contenedor metálico resultante que tiene tal película de cromato parda se utiliza como un contenedor externo de la pila alcalina, el color pardo se hace desaparecer y la superficie se deja que tenga un color plata inherente de la capa de recubrimiento de cinc, al sumergir de acuerdo con la necesidad el contenedor metálico tratado con cromato en una solución alcalina. Sin embargo, se observa una tendencia de que la resistencia a la corrosión del contenedor metálico que no es sometido a tal tratamiento de solución alcalina es superior que la del contenedor metálico sometido a tal tratamiento.
- 5.
- 10.

- Ahora se ilustrará esta invención con más detalle por referencia de ejemplo, pero el objeto de esta invención no se limita mediante este ejemplo.
- 15.

EJEMPLO

- Un contenedor prensado formado al prensar una placa de hierro se lavó con tricloroetileno, se desparafinó con un álcali, se lavó con un ácido y se sometió a un recubrimiento de cinc bajo las condiciones siguientes:
- 20.

Composición de baño de revestimiento de cinc :

ZnO 40 g/l

NaCN 80 g/l

NaOH 40 g/l

- Agente abrillantador (1,5-dinaftalensulfonato de sodio) 0,5 g/l
- 25.

Temperatura de baño : 30°C

Densidad de corriente: 4,0 A/dm<sup>2</sup>

Tiempo de recubrimiento: 10 minutos



El grosor de esta capa de recubrimiento de cinc resultante fue de aproximadamente 7 micras. Tras completar el tratamiento de recubrimiento, la superficie revestida se lavó con agua, y el contenedor metálico revestido se sumergió varios segundos en una solución acuosa conteniendo aproximadamente 0,5 % de HNO<sub>3</sub>. Luego, el contenedor metálico se sometió al tratamiento de cromato bajo las condiciones siguientes :

10. Composición del baño de tratamiento de cromato:
- |                                  |         |
|----------------------------------|---------|
| Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> | 200 g/l |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 10 g/l  |

Temperatura de baño : temperatura ambiente

Tiempo de inmersión : 50 segundos

15. El contenedor metálico así lavado se extrajo del baño de tratamiento de cromato, se dejó reposar aún en el aire por 30 segundos, se lavó con agua y se secó a aproximadamente 100°C para obtener un contenedor metálico de esta invención.

20. Para comparación, se preparó un contenedor metálico al realizar el recubrimiento de níquel de acuerdo con el método convencional. Las condiciones de recubrimiento de níquel adoptadas son como sigue :

25. Composición de baño de recubrimiento de níquel:
- |                                      |               |
|--------------------------------------|---------------|
| NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O | 240 - 260 g/l |
| NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O | 45 g/l        |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>       | 30 - 45 g/l   |

Temperatura del baño de recubrimiento: 50-60°C

Densidad de corriente : 5-6 A/dm<sup>2</sup>

Tiempo de recubrimiento: 5 - 7 minutos

417846



El recubrimiento de níquel resultante tenía un grosor de aproximadamente 8 micras.

- Tres mil contenedores de cátodo de esta invención preparados por los procedimientos anteriores se sometieron al ensayo de curvado. Como un resultado se encontró que no se formó en ninguno de ellos el desconchado de la capa de recubrimiento. Cuando 3.000 de los contenedores de cátodo revestidos de níquel comparativos preparados por los procedimientos anteriores se sometieron similarmente al ensayo de curvado, se observó en seis contenedores el desconchado de la capa de recubrimiento.

- Baterías tamaño D de manganeso alcalino, tal como se muestran en el dibujo que se acompaña, se construyeron al emplear los contenedores de cátodo y externo de esta invención preparados por los procedimientos anteriores y los contenedores de cátodo y externo comparativos preparados por los procedimientos anteriores, respectivamente. Luego, se examinaron las propiedades de las baterías resultantes.

- En el dibujo se dispone en un contenedor de cátodo 1, un cátodo mixto 2 que consta de una mezcla homogénea de dióxido de manganeso y grafito, un separador 3 resistente a los álcalis, un ánodo 4 compuesto de una dispersión de polvo de cinc amalgamado en solución de hidróxido de potasio gelatinizada mediante un agente gelatinizante y un colector eléctrico de ánodo 5. Un extremo del colector 5 se suelda por puntos en el centro de un terminal de ánodo 6 compuesto de una base de hierro recubierta de níquel. La batería se sella por medio de una

417846



empaquetadura sellante 8 que es rodeada y comprimida por el borde del contenedor de cátodo 1, el borde periférico del terminal de ánodo 6 y un contenedor externo 7.

5. Los resultados del examen de las propiedades de la batería (A) construida al emplear los contenedores de cátodo y externo de esta invención y la batería (B) construida al emplear los contenedores de cátodo y externo revestidos de níquel comparativo se muestran en la tabla siguiente :

10.

TABLA

Datos de ensayo	Nº de baterías ensayadas	Batería(A)	Batería (B)
Ensayo herrumbroso +1)	100	0	100
Ensayo de batería			
15. Voltaje fuera de carga	20	1.54 V	1,56 V
Corriente de destello	20	12.0-15.6 A	12.1-15.3A
Tiempo de descarga +2)	5	30-31 horas	30-31 h.

NOTAS:

20. +1) - Después que la batería se ha dejado en reposo aún en una atmósfera a una temperatura de 45°C y una humedad relativa de 95% por 90 días, se examinó la presencia de herrumbre sobre la superficie del contenedor externo. El número de baterías que muestran herrumbre se muestra en la tabla.

25.

+2) - La descarga se continuó bajo carga 4 a una temperatura de 20°C y el tiempo requerido para el voltaje de punto final se midió como de 0,9 voltios.

Como se ve por los datos mostrados en la tabla an

417846



terior, en el caso de la batería (A) el efecto preventor de herrumbre es mucho más elevado que en el caso de la batería (B), y la batería (A) de esta invención muestra resultados comparables a los de la batería convencional (B)

5. en el ensayo anterior con respecto al voltaje fuera de carga, corriente de destello y tiempo de descarga.

Como es evidente de la descripción precedente, un contenedor metálico de esta invención para una pila alcalina es ventajoso sobre el contenedor convencional revestido de níquel en que no se ocasiona desconchado de la capa de revestimiento en la capa de proceso de curvado en la construcción de la pila y que cuando se utiliza como contenedor externo, no se forma herrumbre sobre su superficie.

10. Además, las propiedades de una pila construida al emplear el contenedor metálico de esta invención son comparables a las de una pila construida al emplear un contenedor metálico convencional revestido de níquel y cromo, ya que el costo del revestimiento de esta invención es aproximadamente la mitad del coste envuelto en el método convencional de revestido de níquel o cromo, se pueden proporcionar los contenedores metálicos de esta invención a coste bajos.

#### REIVINDICACIONES

25. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

1.- Procedimiento para la preparación de un contenedor metálico para una pila alcalina, caracterizado porque comprende las etapas de electrodepositar cinc sobre la superficie de una base de hierro y someter la superficie

417846



de cinc electrodepositado a tratamiento de cromato para formar sobre ella una película de cromato.

5. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que después del citado tratamiento de cromato, la base de hierro tratada se sumerge en una solución alcalina para con ello decolorar la capa de cromato formada mediante el tratamiento de cromato.

10. 3.- Procedimiento, según la reivindicación precedente, en el que el contenedor metálico para pila alcalina comprende una base de hierro, una capa de cinc electrodepositada formada sobre la superficie de la base de hierro, y una película de cromato formada sobre la capa de cinc electrodepositada por tratamiento de cromato.

15. 4.- Procedimiento para la preparación de un contenedor metálico para una pila alcalina.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 11 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de los dibujos reglamentarios.

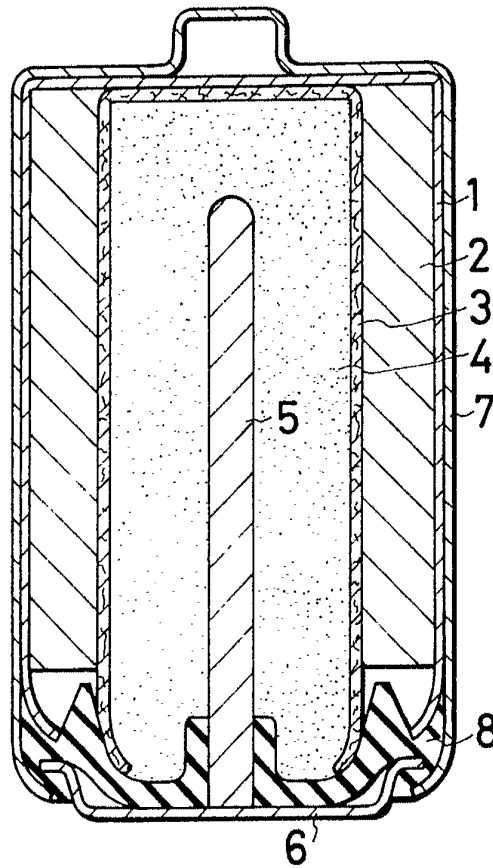
20. Madrid, a 13 Agosto 1973

p.a. JAIME ISERN  
p. p.

  
Firmado: FELIPE PRIETO

NLA.

417846



MADRID, a 13 AGO. 1973

p. a. JUAN DE HERRERA

Encargado. FOMENTO INDUSTRIAL