

Int. Cl. C25F
---------------

P A T E N T E

441221

D E

I N V E N C I Ó N

a favor de Don Leonid Lavrentievich BELYSHEV, Don Albert Vladimirovich CHUVPILO, Doña Valentina Vladimirovna TRIZNO, Don Viktor Arsenievich NAUMENKO, Doña Lidia Fedorovna PENKOVA, Don Veniamin Ivanovich GOROKOV, Doña Evgenia Grigorievna APIRINA y Doña Sarra Abramovna GANTMAN, de nacionalidad rusa, los cinco primeros y el séptimo residentes en MOSCOU (U.R.S.S.), el sexto y la octava en MOSKOVSKAYA OBLAST (U.R.S.S.) en Ulitsa Akademika Kómarova 19a, kv, 52; Ulitsa Novo-Alexeevskaya 48, korpus 37, kv. 281; Ulitsa Bazhova 15, korpus 1, kv.215; Ulitsa Novo-Alexeevskaya 48, korpus 37, kv. 28; 3 Mytischinskaya ulitsa 14, kv, 124; Ulitsa 2 Novo-Proletarskaya 1, kv. 4; Ulitsa Botanicheskaya 17, kv.7 y Mytischí, B.Rupasovskaya ulitsa 15, korpus 16, kv. 17, respectivamente, por "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE UN ELECTROLITO ESPESADO PARA CÉLULAS PRIMARIAS".

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a la fabricación de células con electrolito salino del sistema magnesio-cinc, y, más particularmente, a un procedimiento para la fabricación de electrolitos espesados para células primarias.

5. Ya son conocidos en el ramo diversos métodos para la producción de electrolitos espesados para células primarias.

10. Por ejemplo, hay un método conocido para la producción de electrolitos espesados para células primarias, utilizando una mezcla de almidón y harina o carbosimetilcelulosa como medio gelificante, y una solución acuosa de cloruro de amonio y cloruro de cinc como electrolito.

15. La suspensión obtenida por agitación es aplicada a una o las dos caras de un separador de substrato de papel que es secado y enrollado luego.

La capa del electrolito espesado es secada hasta un estado que permita la automatización del proceso de insertar el separador dentro del electrodo negativo de la célula primaria.

20. El método descrito tiene varias desventajas.

El proceso de ensamblar una célula primaria con un tal separador seco requiere un prolongado envejecimiento o maduración antes de controlar la tensión de la célula.

25. Este envejecimiento, que puede llegar a ser de hasta siete días, es necesario para la distribución de la humedad

dentro de la célula y para que los granos de medio gelificante que entran en el electrolito espesado se hinchen.

5. Esto hace necesario interrumpir la totalidad del proceso de montaje de la célula, ya que otras operaciones finales son llevadas a cabo después del control de la tensión.

10. Las células producidas con una tal composición de electrolito espesado no pueden funcionar a bajas temperaturas, particularmente a  $-40^{\circ}\text{C}$ , lo que reduce considerablemente el campo de aplicación de las células que tiene tal electrolito.

Además, este método, conocido es desventajoso por el hecho de que el equipo utilizado para producir un separador con una capa de electrolito espesado es voluminoso y requiere un considerable espacio de producción.

15. También es de notar que en una célula terminada con el electrolito espesado del electrodo negativo producido por el método conocido, se introduce un elevado contenido de materiales activos caros en la formulación del electrodo positivo.

20. También es conocido en el arte un método para la producción de electrolitos espesados para células primarias cilíndricas, residente en el hecho de mezclar soluciones acuosas de cloruros de calcio, cinc y amonio., con una solución de cloruro mercuríco, un agente curtiente y almidón como medio espesante, a  $14-25^{\circ}\text{C}$ .

25. El mezclado de estos componentes es llevado a cabo hasta obtener una masa de una viscosidad particular, que luego es aplicada a una cinta de papel en forma de capa delgada.

Esta cinta de papel es prehumectada en un electroliti

to salino y la masa obtenida por mezclado de los componentes es aplicada mientras fluye libremente a través de una hilera.

5. A continuación la capa de el electrolito espesado es envejecida en una cámara calentada a  $90^{\circ}\text{C}$  y, después de abandonar la cámara la cinta de papel con dicho electrolito es espolvoreada con almidón para evitar la adherencia.

10. Luego la cinta con el electrolito es cortada en hojas, empaquetada en bolsas de polietileno y guardada durante dos o tres días para completar el envejecimiento de la capa de electrolito espesado, después de lo cual las hojas son cortadas en diafragmas en forma de tarjetas y suministradas para el montaje de las células primarias.

15. El método anterior es desventajoso en que, debido a la presencia del almidón sobre la superficie de un diafragma en forma de tarjeta, la adherencia del electrolito espesado a las paredes del electrodo negativo es de tan sólo  $0,5 \text{ g/cm}^2$ , dando por resultado la formación de arrugas cuando el electrodo positivo es sometido al prensado previo, lo que, a su vez, empeora el contacto entre la superficie del electrodo negativo con la capa de electrolito espesado.

20. Como consecuencia de ello se forman áreas inactivas sobre la superficie del electrodo negativo, con la consiguiente reducción de la capacidad del conjunto de la célula primaria.

25. Al montar las células, el diafragma en forma de tarjeta es insertado manualmente dentro del electrodo negativo, ya que no es posible obtener un rollo de cinta de papel con una capa de electrolito espesado, a causa de la dilución

este último a temperaturas ambiente elevadas. Si fuera posible enrollar la cinta de papel, la inserción del diafragma en forma de tarjeta podría haber sido automatizada.

- Este procedimiento del arte anterior también es des-  
5. ventajoso por el hecho de que el electrolito obtenido de esta manera tiene un bajo factor de utilización en la célula, igual a 0,9-0,8, para varios tipos de ellas. Ello es debido al hecho de que se aplica un capa de electrolito espesado a la totalidad de la superficie de los diafragmas en forma de  
10. tarjeta, pero la parte superior de la tarjeta no participa en el funcionamiento de la célula porque es prensado sobre el electrolito positivo en el proceso de montaje.

- Otra desventaja sería de este método reside en el hecho de que la viscosidad de la masa que fluye libremente  
15. sobre la cinta de papel a través de una hilera es muy inestable y varía a cada pocos minutos. Por tanto, a fin de mantener la viscosidad al nivel requerido, la masa alimentada a la hilera ha de ser producida en pequeñas porciones para asegurar un espesor uniforme de la capa aplicada a la cinta de papel.

20. Un objeto de la invención, es el vencer las anteriores desventajas.

- El objeto principal de la presente invención es el  
proveer un procedimiento para la producción de electrolitos  
espesados para células primarias, aptos para asegurar unas pro-  
25. piedades físico-mecánicas mejoradas del electrolito obtenido, mejorando a la vez, las características eléctricas de las células y asegurando el funcionamiento de estas últimas a temperaturas tanto altas como bajas de hasta  $-40^{\circ}\text{C}$ , así como el hacer posible reducir el consumo específico de electrolito y auto-

matizar el proceso del montaje de la célula por aplicación del electrolito espesado directamente a la superficie del electrodo negativo.

5. Este objeto es alcanzado pero el hecho de que, en un método para la producción de electrolitos espesados por mezclado, a temperatura ambiente, de soluciones acuosas de cloruro de calcio, cloruro de cinc y cloruro de amonio con un agente colorante y almidón, y envejecimiento de la mezcla obtenida hasta la formación de un electrolito espesado con una
10. viscosidad suficiente para la adherencia de una capa de electrolito al electrodo negativo de una célula, de acuerdo con la invención la mezcla obtenida es envejecida durante un intervalo de tiempo necesario para la formación de un electrolito espesado con una resistencia a la compresión de 0,05 a 0,85
15.  $\text{kg/cm}^2$ , siendo el electrolito espesado prensado, después del envejecimiento, a través de una hilera por lo menos y con un caudal de 0,05 m/seg. como mínimo, siendo la viscosidad resultante suficiente para aplicar una capa de electrolito al electrodo negativo de una célula primaria.

20. Es conveniente envejecer la mezcla durante al menos 24 horas.

También es conveniente llevar a cabo el mezclado dentro de la gama de temperaturas comprimida entre 21 y 23°C.

25. Es preferible utilizar almidón con un contenido de humedad que no exceda de 20%.

La invención será descrita ahora más detalladamente con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales: La figura 1 muestra la resistencia a la compresión del electro-

lito espesado en dependencia del tiempo de envejecimiento, de acuerdo con la invención; la figura 2 muestra las relaciones entre las tensiones de funcionamiento y el tiempo de funcionamiento de células del tipo R20 con un electrolito obtenido de acuerdo con la invención y con el electrolito obtenido por el método del arte anterior; y la figura 3 muestra las mismas relaciones para células del tipo R12.

5. El método propuesto en la presente para la producción de electrolitos espesados para células primarias, reside en lo siguiente:

10. Se añade una solución de agente coloreante a una solución acuosa de cinc (4-5%), cloruro de amoniaco (hasta 7,5%), y el almidón, utilizado como agente espesante en cantidades de 200 g. por cada litro de la solución total, y la solución obtenida es agitada a 14-25°C.

15. Esta gama de temperatura es elegida por el hecho de que el electrolito espesado, producido a partir de la solución inicial a una temperatura inferior a 14°C tiene una baja resistencia mecánica (dentro de la gama de 0,02 a 0,05 kg/cm<sup>2</sup>) y baja adherencia (aproximadamente 0,0005 kg/cm<sup>2</sup>), lo que complica el proceso de su aplicación al electrodo negativo. Ello es acompañado por el hecho de que el electrolito es extruido a partir del huelgo interelectródico durante el montaje de la célula, de forma que se deteriora la calidad de las células producidas.

20. El electrolito espesado, obtenido a partir de la solución inicial a una temperatura superior a 25°C tiene una elevada adherencia de (hasta 0,08 kg/cm<sup>2</sup>), pero una baja

resistencia mecánica, lo que asimismo deteriora la calidad de las células producidas.

5. El proceso de agitación es continuado hasta que se alcanza una viscosidad de 25 al 180 poise, después de lo cual la mezcla es mantenida a la temperatura ambiente durante más de 24 horas.

Como resultado se obtiene un electrolito espesado con una resistencia a la compresión comprendida dentro de la gama de 0,1 a 0.85 kg/cm<sup>2</sup>.

10. La figura 1 muestra la resistencia a la compresión del electrolito espesado, en función del tiempo de envejecimiento.

15. La capa de mejor calidad de electrolito espesado puede ser obtenida cuando este último es utilizado después de un envejecimiento prolongado, es decir, cuando se obtiene una resistencia a la compresión máxima, pero un envejecimiento tan largo es antieconómico. El tiempo de envejecimiento óptimo del electrolito espesado, cuando la capa es de una calidad suficientemente buena, puede ser supuesto igual a 24-48 horas.

20. A continuación, el electrolito espesado obtenido es prensado a través de una hilera con velocidad de 0,05 a 0,9 m/seg. El prensado del electrolito a través de una hilera a velocidad de menos de 0,05 m/seg. puede ser utilizado para fines de laboratorio y producción de células a pequeña escala, a causa del bajo rendimiento del proceso. Las velocidades superiores a 0,9 m/seg. requieren equipos de alta potencia y elevado consumo de energía, lo que es antieconómico.

Se obtiene un electrolito con las propiedades físico-mecánicas requeridas, variando la velocidad de prensado a través de la hilera, o bien la relación entre el caudal por segundo de electrolito espesado a través de un canal de una hilera y el volumen de este canal dentro de 50-900, o bien el número de las secciones de hilera utilizadas.

El método que se propone en la presente para la producción de electrolitos espesados tiene varias ventajas esenciales, una de las cuales reside en el hecho de que las células primarias fabricadas con el electrolito propuesto presentan propiedades eléctricas perfeccionadas a comparación con las células con separadores de papel en forma de tarjetas con una capa de electrolito espesado.

La figura 2 muestra las relaciones entre las tensiones de funcionamiento y el tiempo de trabajo para células del tipo R20 con el electrolito obtenido por el método propuesto y con el mismo aplicado a un separador de papel en forma de tarjeta.

La curva A representa esta relación para células con el electrolito producido por el método propuesto, utilizadas al principio del almacenamiento; la curva B muestra la misma después de dieciocho meses de almacenamiento; y la curva C muestra la misma relación para células obtenidas por el método del arte anterior, al principio del almacenamiento. Estas relaciones sugieren que la vida útil de las células con el electrolito espesado obtenido por el método propuesto, es más larga que la de las células del mismo tipo con el electrolito del arte anterior, funcionando bajo las mismas condiciones de descarga y con los parámetros siguientes: Resistencia,

$R=50\Omega$ ; tensión final de la célula,  $U = 0,75$  Volt.

La descarga es efectuada 5 días por semana y 30 minutos cada día.

- Lo mismo puede decirse de las curvas de la figura
5. 3, que muestran las relaciones entre las tensiones de funcionamiento y el tiempo de trabajo para una célula del tipo R12 con un electrolito producido por el método propuesto (Curva  $A_1$  para células utilizadas al principio del almacenamiento; la curva  $B_1$  para células utilizadas al cabo de seis meses de almacenamiento) y para células del mismo tipo con
10. unión del electrodo positivo y con el electrolito producido por el método conocido, utilizadas al principio del almacenamiento (Curva  $C_1$ ) bajo las condiciones de descarga descritas anteriormente. Los puntos D y F de la figura 2, y  $D_1$  y  $F_1$
15. de la figura 3 denotan los valores recomendados por la Comisión Electrotécnica Internacional (International Electrotechnical Comisión) para células después de seis meses de almacenamiento y para células al principio del almacenamiento, respectivamente.
20. Las mejores propiedades físico-mecánicas del electrolito espesado, producido por el método propuesto, hace posible su aplicación mecánica a un electrodo negativo con subsiguiente inserción de un separador, lo que hace muy eficaz el procedimiento.
25. Esto hace posible variar el espesor de la capa desde varios milímetros hasta fracciones de un milímetro aplicando la capa de una porción determinada del electrodo negativo, reduciendo de esta manera el consumo de electrolito en un 15-20-%.

Las propiedades del electrolito espesado obtenido aseguran el funcionamiento de las células a baja temperatura (de hasta  $-40^{\circ}\text{C}$ ).

5. En adición, el empleo de electrolito espesado en células de los tipos R20 y R12 permite emplear electrodos positivos hechos de materiales de baja categoría, lo que no afecta a las elevadas propiedades eléctricas de estas células (Fig. 2 y 3).

10. El procedimiento de ensamble de las células es continuo. El equipo utilizado para la producción del electrolito es sencillo de diseño y fácil de hacer funcionar, En 1-1,5 horas un tal equipo puede producir suficiente electrolito espesado para la fabricación de hasta 1,5 millones de células primarias del tipo R20.

15. Finalmente el electrolito espesado obtenido por el método propuesto conserva sus propiedades durante un almacenamiento prolongado a la temperatura ambiente.

20. Para una mejor comprensión de la presente invención, a continuación se facilita ejemplos específicos de realización del procedimiento de fabricación de electrolito espesado para células primarias, a título de ilustración.

#### EJEMPLO 1

25. Se añade una solución de sulfato de cromo a una solución acuosa de cloruro de calcio (26%), cloruro de cinc (4%) y cloruro de amonio (7%), en cantidades de 20 ml por cada litro de solución. Se utiliza almidón con un contenido de humedad de 6% como agente espesante, en cantidades de 250 g. por cada litro de solución. La mezcla es agitada a  $14^{\circ}\text{C}$

hasta alcanzar una viscosidad de 25 Poise.

5. La solución de electrolito obtenida es mantenida a 18°C durante 48 horas. La resistencia a la compresión del electrolito espesado obtenido es de 0,12 kg/cm<sup>2</sup>, y la adherencia es de 0,0005 kg/cm<sup>2</sup>.

10. Después de prensar a través de una hilera a razón de 0,05 m/seg. y una relación de caudal por segundo a volumen de canal de hilera igual a 50, el electrolito queda a punto para ser aplicado a la superficie inferior del electrodo negativo para aquellas células primarias en las que el electrodo positivo es formado bajo una presión reducida sobre una capa del electrolito espesado.

EJEMPLO 2.

15. Se añade una solución de sulfato de cromo a una solución acuosa de cloruro de calcio (27%), cloruro de cinc (5%), y cloruro de amonio (7,5%), en cantidades de 20 ml por cada litro de la solución. Se utiliza almidón con un contenido de humedad de 18% como agente espesante en cantidades de 200 g por cada litro de solución. La mezcla es agitada a 20°C hasta alcanzar una viscosidad de 150 poise.

20. La solución de electrolito obtenida es mantenida a 12°C durante 60 horas, de lo que resulta formación de un electrolito espesado con una resistencia a la compresión de 0,3 kg/cm<sup>2</sup> y una adherencia de 0,03 kg/cm<sup>2</sup>.

25. Después de prensar a través de una hilera a razón de 0,4 m/seg. y con una relación entre el caudal por segundo y el volumen de un canal de hilera igual a 400, el electrolito obtenido es adecuado para la aplicación directa a la superfi-

cie interna del electrodo negativo de células primarias en las que el electrodo positivo es formado bajo una presión reducida sobre una capa de electrolito espesado aplicada.

5. Para células en las que el electrodo positivo es formado bajo una presión más fuerte, los electrodos negativos con una capa aplicada de electrolito espesado, son mantenidas primeramente durante 1,5 a 2 horas a la temperatura ambiente, de manera que se incrementa la dureza de la capa de electrolito aplicado.

10. EJEMPLO 3

- Se añade una solución de sulfato de cromo a una solución acuosa de cloruro de calcio (26,5%), cloruro de cinc (4,5%) y cloruro de amonio (7%) en cantidades de 20 ml por cada litro de la solución. Se utiliza almidón con un contenido de humedad de 15% como agente espesante, en cantidades de 200 g por cada litro de la solución. La mezcla es agitada a 25°C hasta alcanzar una viscosidad de 80 poise. La solución de electrolito así obtenida es mantenida a 20°C durante 24 horas. La resistencia a la compresión del electrolito resultante es de 0,18 kg/cm<sup>2</sup> y la adherencia es de 0,0005 kg/cm<sup>2</sup>. El electrolito espesado, después de haber sido prensado a través de una hilera a razón de 0,7 m/seg. y con una relación del caudal por segundo al volumen de una canal de hilera igual a 700, está destinado a ser aplicado a la superficie interior del electrodo negativo de una célula.
- 15.
- 20.
- 25.

El electrodo positivo de una célula primaria con un tal electrolito, tiene una formulación con un considerable contenido de materiales activos de baja categoría.

- Por ejemplo, una célula del tipo R12 tiene el electrodo positivo formado por componentes tales como perolusita activada (15%), mena (62,8%), negro de carbón (3%), grafito (19,2%) y cloruro de amonio (15%); una célula del tipo R20 tienen su electrodo positivo compuesto por perolusita activada (40%), mena (40%), negro de carbón (3,5%) y grafito (16,5%)

- El uso de electrodos positivos de esta composición proporciona un considerable ahorro de materiales caros, lo que resulta posible únicamente debido a la aplicación del electrolito espesado, producido por el método propuesto.

- . -

#### N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:

1. Procedimiento para la fabricación de un electrolito espesado para células primarias, que comprende el mezclar, a temperatura ambiente, soluciones acuosas de cloruro de calcio, cloruro de cinc y cloruro de amonio, con un agente colorante y almidón, y envejecer la mezcla obtenida hasta la formación de un electrolito espesado con una viscosidad suficiente para la adherencia de una capa de electrolito al electrodo negativo de una célula primaria, caracterizado por el hecho de que la mezcla obtenida es envejecida durante un intervalo de tiempo necesario para la formación

- de un electrolito espesado con una resistencia a la compresión de 0,05 a 0,85 kg/cm<sup>2</sup>, siendo el electrolito espesado prensado, después del envejecimiento, a través de al menos una hilera a una velocidad de 0,05 m/seg. como mínimo, siendo la viscosidad resultante suficiente para apliar una capa de electrolito al electrodo negativo de una célula primaria.
5. 2. Procedimiento para la fabricación de un electrolito espesado para células primarias, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la mezcla es envejecida por al menos 24 horas.
10. 3. Procedimiento para la fabricación de un electrolito espesado para células primarias, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de llevar a cabo la agitación de una temperatura de 21 a 23° C.
15. 4. Procedimiento para la fabricación de un electrolito espesado para células primarias, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de utilizar almidón con un contenido de humedad de no más de 20%.
20. 5. Procedimiento para la fabricación de un electrolito espesado para células primarias.

La presente memoria descriptiva consta de quince hojas foliadas escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 18 de septiembre de 1975

D. Leonid Lavrentievich BELYSHEV.  
D. Albert Vladimirovich CHUVPILO.  
Dña. Valentina Vladimirovna TRIZNO.  
D. Viktor Arsenievich NAUMENKO.  
Dña. Lidia Fedorovna PENKOVA.  
D. Veniamin Ivanovich GOROKOV.  
Dña. Evgenia Grigorievna APIRINA.  
Dña. Sarra Abramovna GANTMAN.

P. a.



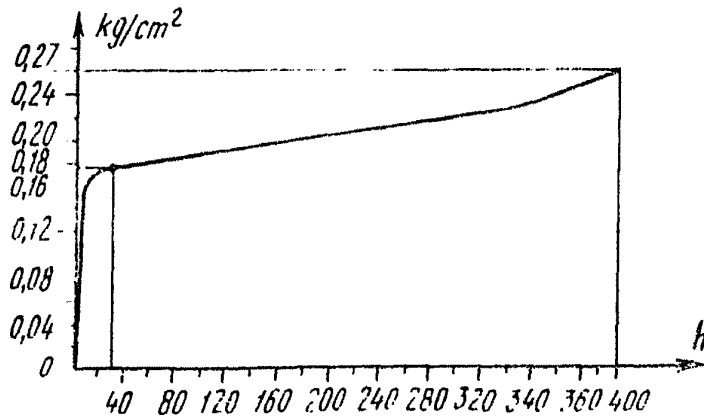


FIG. 1

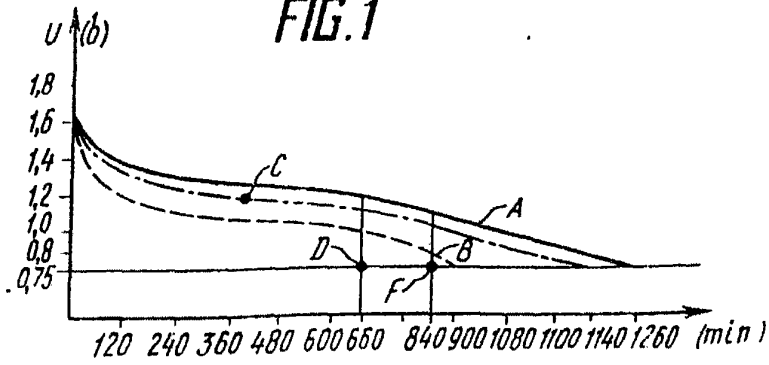


FIG. 2

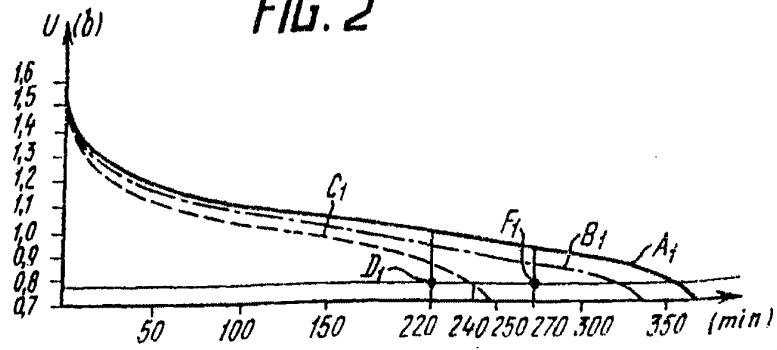


FIG. 3

Barcelona, 18 SEP. 1975  
p.a.

26199/1