

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO	(20) A 1
(21)	454758	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	31 DIC. 1976	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
666.656	15 Marzo 1976	U.S.A.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	H01M	-----

(64) TITULO DE LA INVENCION
"Método para fabricar un despolarizador mixto estable de óxido de plata bivalente"

(71) SOLICITANTE (S)
ESB INCORPORATED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
5 Penn Center Plaza, Filadelfia, Pensilvania, U.S.A.

(72) INVENTOR (ES)
El Sayed Megahed y Patrick Spellman

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
M. Curell Suñol

81 073 (DA) GBR/jm
EX-FR

UNE A-4 MOD. 3105

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

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

por VEINTE años

5. solicitada en España, a favor de ESB INCORPORATED, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en 5 Penn Center Plaza, Filadelfia, Pensilvania, U.S.A., por "Método para fabricar un despolarizador mixto estable de óxido de plata bivalente", con prioridad de la solicitud norteamericana 666.656 de fecha 15 Marzo 1976. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

10. ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En la industria de la energía autónoma se da cada vez más énfasis al desarrollo de pilas eléctricas de pequeño volumen y elevada capacidad. A continuación se facilita una comparación de la capacidad y tensión de algunos de los materiales activos utilizados en la actualidad en las pilas disponibles en el comercio: - - - - -

<u>Material activo</u>	<u>FME frente a Zn en electrolito alcalino</u>	<u>Capacidad</u>	
		<u>ma-hr./g</u>	<u>amp-hr./cc</u>
HgO	1,35 v.	248	2,76
Ag ₂ O	1,60 v.	232	1,76
AgO	1,82 v.	432	3,22

El óxido de plata bivalente (AgO) es un material activo excelente para pilas de elevada capacidad, pero tiene dos propiedades que han limitado su uso como material activo en pilas. Durante la descarga de una pila que utiliza el óxido de plata bivalente como material activo positivo, la tensión inicial se encuentra al nivel de tensión más elevado (1,82 v. frente a Zn en electrolito alcalino) correspondiente al material bivalente hasta que substancialmente todo el AgO se ha convertido en Ag_2O , y a continuación la descarga continua al nivel de tensión inferior (1,60 v. frente Zn en electrolito alcalino) correspondiente al material monovalente. Este nivel de tensión de dos mesetas durante la descarga no puede ser tolerado por muchos tipos de equipos accionados por pila. - - - - -

Otro problema encontrado con el uso del óxido de plata bivalente como despolarizador (material activo positivo) es su falta de estabilidad cuando está en contacto con soluciones alcalinas acuosas. Es bien conocido que el óxido de plata bivalente produce oxígeno cuando está en contacto con soluciones alcalinas acuosas y este fenómeno de desprendimiento de gas provoca la autodescarga del óxido de plata bivalente, convirtiéndolo en óxido de plata monovalente o plata metálica. No puede utilizarse el óxido de plata bivalente como material activo positivo en pilas cerradas herméticamente a causa de esta inestabilidad en soluciones alcalinas y el riesgo consiguiente de un aumento de presión y posible ruptura de la pila. - - - - -

Anteriormente se ha superado el problema del nivel

- de tensión de dos mesetas durante la descarga eléctrica del óxido de plata bivalente con las invenciones dadas a conocer en las patentes estadounidenses nºs 3.615.858 y 3.655.450 concedidas a Luis Soto-Krebs. Estas patentes
5. dan a conocer una pila que tiene un electrodo positivo que comprende un material activo principal (por ejemplo el óxido de plata bivalente) y un material activo secundario (por ejemplo el óxido de plata monovalente) cuyo producto de descarga se oxida fácilmente por el material
10. activo principal en presencia de electrolito alcalino, y en el que se hace que la trayectoria electrónica única para descarga del material activo principal sea a través del material activo secundario. Se caracteriza la pila inventada por Soto-Krebs durante toda la descarga por el potencial del material activo secundario (Ag_2O) frente al
15. electrodo negativo en el electrolito alcalino. La pila tiene la ventaja de un solo nivel de tensión durante la descarga eléctrica y también la capacidad aumentada proporcionada por el material activo positivo de óxido de plata bivalente. - - - - -
- 20.

- El problema de la inestabilidad del óxido de plata bivalente ha sido superado por las invenciones dadas a conocer en las patentes estadounidenses nºs 3.476.610 y 3.484.295 concedidas a Luis Soto-Krebs y Robert Dawson. Estas patentes dan a conocer una pila que tiene un electrodo
25. positivo que comprende un material activo principal (por ejemplo el óxido de plata bivalente) y un material activo secundario (por ejemplo el óxido de plata monovalente) uti-

5. lizado como capa substancialmente impermeable al electrolito interpuesta entre el material activo principal y los componentes de la pila que contienen el electrolito. Esta estructura aisla el material activo principal de contacto con el electrolito hasta que se ha descargado el material activo secundario proporcionando de esta forma una mejor duración en almacenamiento. - - - - -

10. Hay dos patentes que dan a conocer métodos para tratar el óxido de plata bivalente para proporcionar pilas alcalinas que tienen una sola meseta de tensión durante la descarga. La patente estadounidense nº 3.055.964 concedida a Frank Solomon y Kenneth Brown da a conocer un procedimiento para tratar un electrodo de plata oxidado que contiene óxido de plata bivalente y monovalente y de calentar el electrodo hasta al menos 50°C y preferentemente de 50°C a 300°C, durante 0,003 hasta 1000 horas. Un tratamiento a 100°C requiere 1 hora y las temperaturas inferiores requieren unos períodos substancialmente mayores. Este tratamiento a elevada temperatura y de larga duración sí proporciona un electrodo de óxido de plata que
15. contiene óxido de plata bivalente con un potencial correspondiente al óxido de plata monovalente durante la descarga. - - - - -
20.

25. La patente alemana nº 1.496.361 concedida a Yardney International Corp. también da a conocer un procedimiento para tratar electrodos de óxido de plata que contienen el óxido de plata bivalente a los efectos de propor-

5. cionar pilas alcalinas que tienen una sola meseta de tensión durante la descarga. El procedimiento dado a conocer en la patente alemana comprende tratar el electrodo de óxido de plata con una solución acuosa de nitrato de plata para depositar una película delgada de nitrato de plata sobre la superficie. Con el contacto subsiguiente con el electrolito alcalino, se forma una capa de óxido de plata monovalente en la superficie del electrodo. El tratamiento con la solución de nitrato de plata requiere hasta una hora, siendo suficiente de 5 a 10 minutos si se calienta la solución.

RESUMEN DE LA INVENCION

15. Es la finalidad general de esta invención proporcionar un método para fabricar un despolarizador mixto estable de óxido de plata bivalente que es estable en un electrolito alcalino y que puede descargarse con una sola meseta de tensión. Otra finalidad de la invención es proporcionar un método para tratar un despolarizador mixto de óxido de plata bivalente con una solución reductora suave con lo que una cantidad substancialmente mayor del despolarizador mixto es óxido de plata bivalente que se descarga a la tensión correspondiente al óxido de plata monovalente. Otra finalidad es proporcionar un despolarizador mixto de óxido de plata bivalente que tiene una estabilidad mejorada frente al desprendimiento de gases en electrolito alcalino y una estabilidad mejorada de tensión durante la descarga a la tensión correspondiente al óxido de plata monovalente. - - - - -

Se ha descubierto que puede prepararse un despola-

- rizador mixto estable tratando la mezcla con una solución reductora suave seguido de un tratamiento con una solución reductora fuerte a fin de formar una capa de plata substancialmente continua y permeable al electrolito en la superficie del despolarizador mixto. Se utiliza el despolarizador mixto en pilas alcalinas que tienen un electrodo negativo de zinc estando la capa de plata junto al separador, y pueden descargarse estas pilas con una sola meseta de tensión con una tensión máxima en circuito abierto de aproximadamente 1,75 voltios. Se ha encontrado que pueden incorporarse cantidades substancialmente mayores de óxido de plata bivalente en el despolarizador mixto, cantidades que son del orden de aproximadamente un 50% hasta aproximadamente un 100% en peso de AgO basado en el contenido total en óxido de plata, y todavía lograr una descarga de una sola meseta de tensión si se trata la mezcla con una solución reductora suave con anterioridad a la formación de la capa de plata. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- El método de esta invención comprende (1) formar un despolarizador mixto que contiene óxido de plata bivalente, que puede incluir óxido de plata monovalente y aditivos para efectos especiales, (2) comprimir la mezcla en una prensa para formar una pastilla, (3) tratar la pastilla con una solución reductora suave tal como una solución alcalina de metanol y retener la pastilla en la solución reductora durante varios minutos, (4) consolidar la pastilla en un recipiente de cátodo por compresión, y (5) tratar el conjunto de pastilla consolidada/recipiente de cátodo con una solución reductora fuerte para formar una capa de plata
- 20.
- 25.

- en la superficie del despolarizador mixto. Si se desea, puede realizarse el tratamiento de la pastilla con la solución reductora suave después de consolidar la pastilla en el recipiente de cátodo, pero debe realizarse antes del
5. tratamiento con la solución reductora fuerte. Puede tratarse la pastilla con tanto la solución reductora suave como la solución reductora fuerte antes de su consolidación en el recipiente de cátodo. Se prefiere colocar un manguito metálico alrededor del borde superior de la pastilla del
10. despolarizador mixto, y puede realizarse esta operación con anterioridad a la consolidación de la pastilla en el recipiente de cátodo. También se prefiere secar la pastilla después del tratamiento con la solución reductora suave y antes de su consolidación en el recipiente de cátodo. Puede formarse el despolarizador mixto mezclando físicamente el óxi-
15. do de plata bivalente con otros ingredientes incluido el óxido de plata monovalente, oxidando plata en polvo para formar el óxido de plata bivalente o una mezcla del mismo con óxido de plata monovalente, o reduciendo parcialmente una
20. composición de óxido de plata bivalente, con inclusión de la reducción in situ con un metal reductor, por ejemplo, cadmio o zinc. - - - - -

Se describirán las finalidades y ventajas arriba citadas y otras finalidades y ventajas de esta invención

25. con mayor detalle en la descripción de la realización preferida, particularmente cuando se lee conjuntamente con el plano anexo que forma parte de esta memoria. - - - - -

BREVE DESCRIPCION DEL DIBUJO

La Figura 1 es una vista en sección transversal de una pila alcalina, en estado totalmente montado, que utiliza un despolarizador mixto hecho de acuerdo con esta invención.-----

DESCRIPCION DE LA REALIZACION PREFERIDA

Esta invención comprende un método para fabricar un despolarizador mixto estable de óxido de plata bivalente (AgO) en el que se trata la mezcla con una solución reductora suave seguido de tratamiento con una solución reductora fuerte para formar una capa de plata substancialmente continua y permeable al electrolito sobre la superficie del despolarizador mixto. La solución reductora inicial es lo suficientemente suave para que no se reduzca a plata ninguna parte substancial del óxido de plata bivalente en las condiciones de tratamiento con lo que no se reduce de manera significativa la capacidad electroquímica del despolarizador mixto. Se prefiere realizar el tratamiento con la solución reductora suave con una solución alcalina de metanol, no obstante, pueden utilizarse otros agentes reductores suaves tales como los alcoholes alifáticos inferiores que tienen hasta 8 átomos de carbono (por ejemplo etanol y propanol). Alternativamente, puede ser posible utilizar una solución muy diluida de un agente reductor relativamente fuerte. Este tratamiento puede realizarse a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas, hasta el punto de ebullición de la solución. El tratamiento con la solución reductora suave suele requerir remojar el

- despolarizador mixto en la solución reductora durante hasta unos 10 minutos. El calentar la solución reductora acelera la reacción y pueden utilizarse tiempos más cortos para el tratamiento. Generalmente, se realiza el tratamiento sumergiendo el despolarizador mixto en la solución reductora suave, no obstante, podría utilizarse un vapor reductor suave para tratar la pastilla del despolarizador. Puede agitarse la solución reductora suave durante el tratamiento, lo que tiende a acelerar la reacción. El tratamiento con la solución reductora suave es de una duración corta tal que no forma la capa de plata necesaria sobre el despolarizador mixto. Primariamente el tratamiento va destinado a estabilizar el componente de óxido de plata bivalente sin reducir substancialmente la capacidad del despolarizador mixto. - - -
- 5.
- 10.
15. Una característica crítica de esta invención es la formación de una capa de plata substancialmente continua y permeable al electrolito sobre la superficie del despolarizador mixto tratando éste con una solución reductora fuerte. La solución reductora fuerte debe ser lo suficientemente
20. fuerte para reducir el óxido de plata bivalente a plata metálica en las condiciones del tratamiento, y ejemplos de agentes reductores fuertes que pueden utilizarse son la hidracina, formaldehído, cloruro de estaño, sulfato de hierro, ácido sulfuroso, pirogalol, ácido oxálico, ácido fórmico, ácido ascórbico, ácido tartárico e hidroxilamina. Se prefiere una solución metanólica de hidracina. El tratamiento con la solución reductora fuerte puede necesitar hasta unos 10 minutos, siendo preferido de 2 a 6 minutos, no obstante, un tra-
- 25.

5. tamiento excesivo con la solución reductora fuerte puede reducir substancialmente la capacidad del despolarizador mixto. Suele realizarse el tratamiento con la solución reductora fuerte a temperatura ambiente, no obstante, pueden utilizarse temperaturas elevadas particularmente si se desea acelerar la reducción. Una elevada proporción de AgO puede requerir un tratamiento más largo o tratamiento a temperatura elevada. - - - - -

10. Se ha encontrado que despolarizadores mixtos que contienen menos de aproximadamente un 50% en peso de óxido de plata bivalente pueden no requerir el tratamiento con solución reductora suave para tener una estabilidad adecuada y una descarga con una sola meseta de tensión. Los despolarizadores mixtos que contienen de aproximadamente un 50% hasta aproximadamente un 100% en peso del óxido de plata bivalente sí requieren ambos tratamientos para una estabilidad mejorada y los despolarizadores mixtos que contienen más de aproximadamente un 70% en peso de AgO requieren ambos tratamientos para proporcionar una descarga de una sola meseta de tensión con una tensión máxima en circuito abierto de aproximadamente 1,75 voltios. Se prefiere que el despolarizador mixto contenga al menos aproximadamente un 50% en peso de AgO . - - - - -

25. El método de esta invención comprende formar una mezcla de óxido de plata bivalente (1) haciendo una mezcla física, (2) oxidando plata o Ag_2O en polvo, o (3) reduciendo parcialmente una composición de óxido de plata bivalente.

- La mezcla puede contener también aditivos para efectos especiales tales como el politetrafluoroetileno para funcionar como lubricante y aglutinante, plata en polvo, estabilizante e hidróxido de oro como supresor de desprendimiento de gases. Pueden mezclarse los ingredientes en una mezcladora para formar un despolarizador mixto homogéneo que entonces se comprime en una prensa para formar una pastilla utilizando una presión del orden de unos 40.000 a unas 60.000 libras/pulgada² (aproximadamente 2.810 a 4.220 Kg/cm²).
5. Se prefiere tratar la pastilla con una solución reductora suave sumergiéndola en la solución de un agente reductor (por ejemplo metanol) durante varios minutos. Se seca la pastilla y se consolida en un recipiente de cátodo por compresión utilizando una presión de consolidación del orden de unas 50.000 a unas 70.000 libras/pulgada² (aproximadamente 3.515 a 4.920 kg/cm²). Puede posponerse el tratamiento con la solución reductora suave hasta después de consolidada la pastilla en el recipiente, no obstante, no es tan efectivo porque se limita el exceso al óxido de plata bivalente. Dado que se requiere la capa de plata substancialmente continua y permeable al electrolito, que se forma por tratamiento con la solución reductora fuerte, sólo en la superficie del despolarizador mixto junto al separador, se prefiere realizar el tratamiento reductor fuerte después de consolidada la pastilla en el recipiente del cátodo. Además, dado que el acceso al óxido de plata bivalente está limitado por el recipiente ello ayuda a impedir una reducción substancial de la capacidad del despolarizador mixto. Si se desea, puede realizarse el tratamiento con la solución reductora fuerte con anterioridad
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

a la consolidación de la pastilla en el recipiente, no obstante, el tratamiento reductor fuerte siempre sigue el tratamiento reductor suave. Se prefiere colocar un manguito metálico alrededor del borde superior del despolarizador mixto para protegerlo durante la consolidación de la pastilla en el recipiente del cátodo y durante la operación de sellado definitiva cuando se montan los recipientes del ánodo y del cátodo. - - - - -

Una de las finalidades de esta invención es aumentar la densidad energética por peso o volumen unitario del despolarizador mixto y todavía lograr una descarga con una sola meseta de tensión y una estabilidad adecuada en el electrolito alcalino. Se logra la densidad energética máxima utilizando como material del despolarizador sólo óxido de plata bivalente. Se ha encontrado que el despolarizador mixto puede contener tanto como un 100% en peso de óxido de plata bivalente basado en el contenido total en óxido de plata cuando se fabrica de acuerdo con esta invención y todavía proporciona una pila alcalina con una estabilidad aceptable y una sola meseta de tensión durante la descarga. - - - - -

Con referencia ahora a la Figura 1, se ilustra una estructura (10) de pila de "botón", puesto que los despolarizadores mixtos hechos de acuerdo con esta invención están particularmente adaptados para su uso en esta estructura, y se usaron pilas de botón para valorar las mezclas de óxido de plata bivalente utilizadas como despolarizador.

Estas pilas de botón son del tipo utilizado actualmente como fuente de energía para relojes eléctricos, una aplicación para la cual las pilas alcalinas que tienen un des-
polarizador mixto de óxido de plata bivalente revestido
5. con una capa de plata son particularmente efectivos. - - -

El recipiente (11) del electrodo negativo (ánodo) comprende lo que se denomina comúnmente "tapa doble". Se ponen dos tapas en contacto eléctrico físico una con otra estando alojada la tapa interior (12) en la tapa exterior (13) para formar un ajuste apretado a fricción. Suele preferirse unir las tapas con un punto de soldadura según se indica en (14) para mantener un contacto eléctrico permanente. Las tapas pueden hacerse de acero niquelado que
10. tiene una buena resistencia a la corrosión, no obstante pueden utilizarse otros materiales y las superficies de las tapas pueden recibir revestimientos especiales. Se prefiere el recipiente de ánodo de "tapa doble" por sus superiores propiedades de prevención de fugas, no obstante, puede utilizarse un recipiente de tapa única. Se moldea un collar o
15. arandela (15) de nylon o polietileno sobre el borde del recipiente (11) del ánodo para aislarlo eléctricamente del recipiente (16) del despolarizador (cátodo). El electrodo negativo o ánodo (17) tiene como material activo el zinc en forma de un gel o semigel que comprende partículas de zinc finamente divididas, una pequeña cantidad de agente gelificante tal como la goma guar o carboximetilcelulosa (por
20. ejemplo un 0,2% en peso) y una parte de la solución acuosa de electrolito alcalino. - - - - -

5. El separador comprende un componente absorbente (18) y un material (19) de barrera. Se prefiere usar fibras de algodón enmarañadas (disponibles en el comercio bajo la marca "Webril") como componente absorbente que también contiene una parte del electrolito alcalino. El material de barrera semi-permeable comprende una capa (20) de polietileno injertado con ácido metacrílico (disponible en el comercio bajo la marca "Permion ") entre capas (21) de cellofán. Se coloca el componente absorbente (18) en contacto con el material activo de zinc y el material de barrera está en contacto con la capa de plata (22) de la superficie del despolarizador mixto (23) que está revestido totalmente con una capa reducida (24) formada tratando la mezcla (23) con una solución reductora suave. - - - - -

15. El despolarizador mixto o cátodo (23) comprende una mezcla que contiene el óxido de plata bivalente (AgO). El despolarizador mixto puede contener también óxido de plata monovalente, suele contener politetrafluoroetileno (disponible en el comercio bajo la marca "Teflón") como aglutinante y lubricante, y plata en polvo para estabilidad de tensión. La mezcla puede contener también una cantidad menor de un supresor de gases tales como el hidróxido de oro para asegurar la estabilidad del óxido de plata bivalente.-

25. La capa (22) de plata se forma in situ sobre el despolarizador mixto después de que éste haya sido tratado con una solución reductora suave (una solución alcalina al 10% de metanol) para formar la capa reducida (24) y después

- de que haya sido consolidado en el recipiente (16) de cá-
todo, sumergiéndolo en una solución reductora fuerte por
ejemplo una solución metanólica al 3% de hidracina durante
unos 5 minutos. Se coloca un manguito metálico (25) alrede-
5. dor del borde superior del despolarizador mixto, no obstan-
te, no es un componente esencial de la estructura de pila
de botón. El despolarizador mixto (23) puede comprender óxi-
do de plata bivalente (AgO) que tiene un color gris y óxido
de plata monovalente (Ag_2O) que tiene un color que va desde
10. el purpúreo oscuro al negro. El color de la capa reducida
(24) va de pardo oscuro a negro y la capa (22) de plata
tiene un color de plata metálica. - - - - -

EJEMPLO 1

- Se ensayaron para sus propiedades eléctricas y
estabilidad pilas con despolarizadores mixtos de óxido de
15. plata bivalente (AgO) con un contenido en AgO del orden de
un 50% en peso hasta un 90% en peso. Se compararon despola-
rizadores mixtos tratados tanto con una solución reductora
suave como con una solución reductora fuerte de acuerdo con
20. esta invención con mezclas tratadas únicamente con la so-
lución reductora fuerte. El tratamiento con solución reduc-
tora suave comprendió: remojar las pastillas de despolariza-
dor mixto (con anterioridad a su consolidación) durante un
minuto a temperatura ambiente en una solución 90/10 de KOH
25. acuoso al 30%/metanol, seguido de aclarado en agua destila-
da, luego en agua corriente, y secado en aire caliente (aproxí-
madamente $50^{\circ}C$). Se realizó el tratamiento con solución re-

5. ductora fuerte después de consolidación de las pastillas en el recipiente del cátodo y comprendió remojar las pastillas consolidadas en una solución metanólica al 1% en peso de hidracina, con agitación, durante 3 minutos a temperatura ambiente. - - - - -

10. Todas las pilas (del tamaño RW 44 con un diámetro de recipiente de cátodo de 0,450 pulgada (aproximadamente 11,43 mm) y una altura que va de aproximadamente 0,150 a 0,162 pulgada (aproximadamente de 3,81 a 4,1 mm)) utilizaron una solución electrolítica de KOH al 40% + ZnO al 1% u tenían una estructura según se ilustra en la Figura 1, con un ánodo de gel de zinc y un separador que comprendía un absorbente (Webril) y un material de barrera de polietileno injertado con ácido metacrílico entre capas de celofán. El des-
15. polarizador mixto comprendía el porcentaje indicado de AgO, un 1,5% en peso de politetrafluoroetileno (Teflón) como lubricante y aglutinante y el resto era Ag₂O. Se ensayaron las pilas en cuanto a su estabilidad midiendo el cadmio en espacio entre el ánodo (parte superior) y cátodo (parte inferior)
20. con un micrómetro después de almacenamiento a 71°C durante 7 días. Se midió la corriente instantánea conectando eléctricamente una pila a un amperímetro standard (con una resistencia interna de aproximadamente 0,015 ohmios) y determinando la corriente a 0,5 segundos. Se registraron los siguientes resultados, siendo todos los datos eléctricos la
25. media de 35-40 pilas y siendo los datos de dilatación de la pila la media de 4 pilas. - - - - -

<u>% AgO</u>	<u>Tratamiento</u>	<u>OCV</u>	<u>CCV</u> <u>(167 ohmios)</u>	<u>Impe-</u> <u>dancia</u> <u>(ohmios)</u>	<u>Corrien-</u> <u>te ins-</u> <u>tántanea</u> <u>(ampe-</u> <u>rios)</u>	<u>Dilatación</u> <u>de la pi-</u> <u>la (milési-</u> <u>mas)</u>
50	Metanol/hidracina	1,61	1,56	2,7	0,66	177,8
50	Hidracina	1,61	1,54	13,8	0,63	177,8
60	Metanol/hidracina	1,61	1,54	8,4	0,61	177,8
60	Hidracina	1,62	1,47	74,0	0,59	152,4
70	Metanol/hidracina	1,61	1,53	40,1	0,64	152,4
70	Hidracina	1,84	1,46	100+	0,68	355,6
80	Metanol/hidracina	1,71	1,50	99,9	0,62	431,8
80	Hidracina	1,85	1,50	--	0,63	406,4
90	Metanol/hidracina	1,85	1,50	--	0,61	406,4
90	Hidracina	1,86	1,48	48,7	0,56	508,0

- Todas las pilas con un contenido hasta el 80% incluido de AgO que habian sido tratadas tanto con metanol como con hidracina tenían tensiones en circuito abierto correspondientes al óxido de plata monovalente (aproximadamente 1,75 v. e inferior). Los despolarizadores que contenían al menos un 70% de AgO y que se trataron únicamente con hidracina tenían la tensión de circuito abierto correspondiente al óxido de plata bivalente. Los despolarizadores mixtos que contenían un 90% de AgO y que recibieron ambos tratamientos a temperatura ambiente también tenían la tensión de circuito abierto correspondiente al óxido de plata bivalente. - - - - -
- 5.
- 10.

EJEMPLO 2

- Se sometieron pilas alcalinas con tamaño y estructura idénticos a las del Ejemplo 1 a tratamiento tanto con metanol (solución reductora suave) como con hidracina (solución reductora fuerte) y se compararon con pilas tratadas
- 15.

5. únicamente con hidracina. Se realizó el tratamiento metanólico en una solución al 90/10 de KOH acuoso al 30%/metanol durante un minuto, tratándose algunas de las pilas a temperatura ambiente (TA) y otras pilas a 80°C. Todos los des polarizadores mixtos contenían un 90% en peso de AgO, 8,5% de Ag₂O y un 1,5% de politetrafluoroetileno. Se registraron los siguientes resultados, siendo cada medición eléctrica la media de 35-40 pilas y siendo los datos de dilatación de la pila de 4 pilas. - - - - -

<u>Tratamiento de la pastilla</u>	<u>OCV</u>	<u>CCV (167 ohmios)</u>	<u>Impedancia (ohmios)</u>	<u>Corriente instantánea (amperios)</u>	<u>Dilatación de la pila (milésimas) 7 días a 71°C</u>
Metanol a TA	1,85	1,50	--	0,61	406,4
Ninguno	1,86	1,48	48,7	0,56	508,0
Metanol a 80°C	1,63	1,53	9,0	0,8	177,8
Ninguno	1,85	1,51	50,0	0,30	381,0

10. Solo el despolarizador mixto tratado con metanol a 80°C tenía la tensión en circuito abierto correspondiente al óxido de plata monovalente, y también tenía propiedades superiores de impedancia, corriente instantánea y estabilidad. - - - - -

15. EJEMPLO 3

20. Se valoraron pilas alcalinas (tamaño RW 44) con la estructura ilustrada en la Figura 1 y con despolarizadores mixtos que variaban de un 50% de AgO hasta un 95% de AgO para determinar el efecto de variar la duración de los tratamientos con metanol e hidracina. El tratamiento metanólico

- comprendía remojar las pastillas de los despolarizadores (con anterioridad a la consolidación en el recipiente de cátodo) durante el tiempo indicado en una solución al 90/10 de KOH acuoso al 30%/metanol, seguido de aclarado en agua destilada, agua corriente y secado en aire caliente (aproximadamente 50°C).
5. El tratamiento con hidracina consistía en remojar las pastillas de despolarizador consolidadas en el recipiente de cátodo en una solución metanólica al 1% en peso de hidracina, con agitación, durante el tiempo indicado.
10. Se realizaron todos los tratamientos con solución reductora a temperatura ambiente. El ánodo era de gel de zinc y el electrolito era una solución acuosa de KOH al 40% + ZnO al 1%. - - - - -

15. La "mezcla de AgO" consistía en un 95,2% de AgO, 3,0% de plata en polvo, un 1,5% de politetrafluoroetileno y un 0,3% de hidróxido de oro Au(OH)₂. Se ensayaron los siguientes despolarizadores mixtos:

<u>Mezcla</u>	<u>Composición</u>
A	50% de mezcla de AgO, 49% Ag ₂ O, 1% Teflón en polvo
B	70% de mezcla de AgO, 30% Ag ₂ O
C	80% de mezcla de AgO, 20% Ag ₂ O
D	100% de mezcla de AgO

- El manguito para la mezcla era de acero dorado. Se registraron los siguientes resultados siendo cada valor eléctrico la media de 30-35 pilas y siendo los datos de dilatación de la pila la media de 4 pilas: - - - - -
- 20.

<u>Mezcla</u>	<u>Tiempo en metanol (minutos)</u>	<u>Tiempo en hidracina (minutos)</u>	<u>OCV</u>	<u>CCV 167 (ohmios)</u>	<u>Impedancia (ohmios)</u>	<u>Corriente instantánea (amperios)</u>	<u>Dilatación de la pila 2 semanas a 71°C (milésimas)</u>
A	1	3	1,61	1,56	2,1	0,75	38,10
B	1	3	1,64	1,53	19,7	0,73	20,32
B	5	3	1,61	1,57	2,2	0,76	35,02
B	10	3	1,61	1,57	2,1	0,77	45,72
B	1	10	1,61	1,56	2,3	0,79	38,10
B	5	10	1,64	1,57	2,0	0,76	50,80
B	10	10	1,60	1,57	2,0	0,77	20,32
C	5	3	1,61	1,56	2,5	0,79	38,10
C	10	3	1,61	1,56	2,3	0,79	63,50
C	1	10	1,61	1,56	2,6	0,79	45,72
C	5	10	1,61	1,57	2,2	0,74	50,80
C	10	10	1,61	1,57	2,2	0,73	38,10
D	5	3	1,86	1,51	50,4	0,76	71,12
D	10	3	1,78	1,50	51,8	0,75	88,90
D	1	10	1,86	1,51	56,7	0,74	96,52
D	5	10	1,83	1,50	53,1	0,74	101,60
D	10	10	1,65	1,53	20,0	0,78	71,12

Todas las pilas fueron aceptables salvo aquellas con un 95% de AgO, y el aumentar el tiempo de tratamiento con metanol e hidracina hasta 10 minutos redujo la OCV a 1,65 para la mezcla de AgO al 95%. - - - - -

5.

EJEMPLO 4

Se valoró con respecto a dos despolarizadores mixtos el tratamiento de la pastilla del despolarizador con soluciones reductoras tanto suave como fuerte después de su consolidación en el recipiente de cátodo. Se realizó el tratamiento con hidracina en una solución metanólica al 1% de

10.

hidracina durante 3 minutos a temperatura ambiente. El tratamiento metanólico comprendía sumergir las pastillas consolidadas en una solución al 90/10 de KOH acuoso al 30%/metanol a temperatura ambiente durante el tiempo indicado. La composición de la "mezcla de AgO" era igual que en el Ejemplo 3, en todas las pilas el manguito metálico estaba plasteado y se ensayaron los siguientes despolarizadores: - - -

<u>Mezcla</u>	<u>Composición</u>
A	50% de mezcla de AgO, 49% de Ag ₂ O, 1% de Teflón
B	100% de mezcla de AgO

Se registraron los siguientes resultados, siendo cada valor eléctrico la media de 40 pilas y siendo los datos de dilatación de la pila la media de 4 pilas. - - - - -

<u>Mezcla</u>	<u>Tratamiento de la pastilla</u>	<u>Tratamiento de la pastilla consolidada</u>	<u>OCV</u>	<u>CCV (167 ohmios)</u>	<u>Impedancia (ohmios)</u>	<u>Corriente instantánea (amperios)</u>	<u>Dilatación de la pila 1 semana a 71°C (milésimas)</u>
A	Metanol-1 minuto	Hidracina	1,62	1,55	2,3	0,76	68,58
A	Ninguno	5 min. en metanol + hidracina	1,61	1,57	2	0,81	101,60
A	Ninguno	15 min. en metanol + hidracina	1,61	1,57	2	0,82	83,82
A	Ninguno	60 min. en metanol + hidracina	1,61	1,57	2	0,79	127,00
B	Ninguno	5 min. en metanol + hidracina	1,86	1,51	60	0,70	271,78
B	Ninguno	15 min. en metanol + hidracina	1,87	1,51	64	0,71	271,78

<u>Mezcla</u>	<u>Tratamiento de la pastilla</u>	<u>Tratamiento de la pastilla consolidada</u>	<u>OCV</u>	<u>OCV (167 ohmios)</u>	<u>Impedancia (ohmios)</u>	<u>Corriente instantánea (amperios)</u>	<u>Dilatación de la pila 1 semana a 71°C (milésimas)</u>
B	Ninguno	60 min. en metanol + hidracina	1,86	1,52	58	0,74	236,22

El tratamiento con metanol e hidracina de la mezcla después de consolidación en el recipiente era efectivo para todos los despolarizadores salvo el de 95% de AgO. - -

EJEMPLO 5

5. Se determinó el efecto de tratamiento con metanol y tratamiento con hidracina sobre la capacidad de la pila (tamaño RW 44) para distintos despolarizadores mixtos y tiempos de tratamiento. En todos los casos, los tratamientos con hidracina y metanol eran iguales que los que se utilizaban en el Ejemplo 1, realizándose todos los tratamientos con el agente reductor a temperatura ambiente. La mezcla de AgO era igual que en el Ejemplo 3. Se evaluaron los siguientes despolarizadores: - - - - -

<u>Mezcla</u>	<u>Composición</u>
A	70% de mezcla de AgO, 30% de Ag ₂ O
B	80% de mezcla de AgO, 20% de Ag ₂ O
C	95,2% de mezcla de AgO, 3% de Ag, 1,5% de Teflón, 0,3% de Au(OH)
D	50% de mezcla de AgO, 49% de Ag ₂ O, 1% de Teflón en polvo

Se registraron los siguientes resultados, representando cada valor la media de 3 pastillas de despolarizador: - - - - -

Mezcla	Capacidad de la pastilla sin tratar	Duración del tratamiento con metanol (min)	Capacidad después de tratamiento con metanol	Duración de tratamiento con hidracina (min)	Capacidad después de tratamiento con hidracina
	mAH/g		mAH		mAH/g
A	359	1	357	3	335
A	"	5	349	3	335
A	"	10	345	3	316
A	"	1	357	10	313
A	"	5	349	10	317
A	"	10	345	10	317
B	376	5	367	3	335
B	"	10	360	3	334
B	"	1	375	10	335
B	"	5	367	10	327
B	"	10	360	10	337
C	412	5	403	3	369
C	"	10	394	3	363
C	"	1	409	10	359
C	"	5	403	10	355
C	"	10	394	10	342
D	329	1	317	3	302

5. Todas estas pilas tenían una estabilidad aceptable durante almacenamiento a elevada temperatura. - - - - -

EJEMPLO 6

Se determinó el efecto de tratar despolarizadores

- mixtos con una solución reductora suave que comprende una solución etanólica alcalina y una solución n-propanólica alcalina para mezclas que contenían un 60% en peso de AgO y 36,85% en peso de Ag₂O. Se realizaron todos los tratamientos con la solución reductora suave sumergiendo la pastilla comprimida (no consolidada en el recipiente) en la solución reductora suave durante 5 minutos. Se realizaron algunos de los tratamientos de la pastilla a temperatura ambiente (TA) y a 60°C. Después de tratamiento, se aclararon las pastillas en agua destilada, se remojaron en una solución de KOH al 30% durante 24 horas a temperatura ambiente, se aclararon en agua corriente y agua destilada y se secaron en aire caliente (aproximadamente 50°C) durante unos 10 minutos. Como patrones se utilizaron pastillas sin tratar y pastillas remojadas en KOH al 30%. Se utilizaron algunas de las pastillas para hacer 15 pilas RW 44 utilizando un electrolito de KOH al 40% que contenía un 1% de ZnO. Con anterioridad al montaje de las pilas, se consolidaron las pastillas en el recipiente del cátodo y se trataron como una solución reductora fuerte que contenía un 1% en peso de hidracina en metanol durante 3 minutos. Se registraron los siguientes resultados: - - - - -

<u>Solución reductora</u>	<u>Temp.</u>	<u>Inmersión en KOH al 30%</u>	<u>Capacidad de la pastilla mA·h/g</u>	<u>Impedancia (ohmios)</u>	<u>OCV media</u>	<u>CCV</u>	<u>Corriente instantánea (amperios)</u>
Ninguna		No	338	44,0	1,77	1,52	0,56
KOH al 30%	80°C	Si	345	44,8	1,75	1,52	0,55
20% de etanol en KOH al 30%	TA	Si	339	5,9	1,62	1,54	0,58

<u>Solución reductora</u>	<u>Temp.</u>	<u>Inmer- sión en KOH al 30%</u>	<u>Capa- cidad de la pasti- lla mA/g</u>	<u>Impe- dan- cia (ohmios)</u>	<u>OCV media</u>	<u>CCV</u>	<u>Corriente instantá- nea (ampe- rios)</u>
20% de etanol en KOH al 30%	60°C	Si	330	3,8	1,62	1,55	0,58
40% de etanol en KOH al 30%	TA	Si	340	4,9	1,62	1,55	0,61
40% de etanol en KOH al 30%	60°C	Si	338	11,2	1,62	1,54	0,61

Los tratamientos etanólico y n-propanólico redujeron la OCV a 1,62 y se mejoraron también la impedancia, corriente instantánea y CCV. - - - - -

EJEMPLO 7

5. Se determinó el efecto de tratar despolarizadores mixtos con una solución reductora suave que contenía ácido tartárico tanto con soluciones acuosas como soluciones de KOH al 30% que contenían un 20% en peso de ácido tartárico. Se variaron los tiempos y temperaturas de tratamiento, To-
10. dos los despolarizadores mixtos contenían un 60% en peso de AgO y un 36,85% en peso de Ag₂O. Se realizaron todos los tratamientos con la solución reductora suave sumergiendo la pastilla comprimida (no consolidada en el recipiente) en la solución reductora suave. Después de tratamiento, se acl-
15. araron las pastillas de agua, se remojaron en una solución de KOH al 30% durante 24 horas a temperatura ambiente y entonces se aclararon en agua y se secaron en aire caliente (aproximadamente 50°C) durante unos 10 minutos. Se utilizaron algunas de las pastillas para hacer 4-10 pilas RW 44 utilizando

5. un electrolito de KOH al 40% que contenía un 1% de ZnO. Con anterioridad al montaje de las pilas, se consolidaron las pastillas en el recipiente de cátodo y se trataron con una solución reductora fuerte que consistía en un 1% en peso de hidracina en metanol durante 3 minutos. Se utilizaron como patrones pastillas sin tratar y pastillas remojadas en KOH al 30%. Se registraron los siguientes resultados: - - - - -

<u>Solución reductora</u>	<u>Temp.</u>	<u>Tiempo</u>	<u>Inmersión en KOH al 30%</u>	<u>Capacidad de la pastilla mA/g</u>	<u>Impedancia (ohmios)</u>	<u>OCV media</u>	<u>GCV</u>	<u>Corriente instantánea (amperios)</u>
Ninguna			Si	343	47,0	1,74	1,52	0,58
KOH al 30%	80°C	5 min	Si	345	44,8	1,75	1,52	0,55
20%Tart./H ₂ O	60°C	5 min	Si	336	39,9	1,62	1,53	0,57
20%Tart./KOH	80°C	5 min	Si	198	58,1	1,62	1,52	0,17
20%Tart./KOH	TA	1 min	Si	337	51,3	1,63	1,52	0,56

10. El tratamiento con la solución de ácido tartárico bajó la OCV a 1,62 v. y el tratamiento con solución acuosa también mejoró la impedancia. No obstante, la solución alcalina a 80°C durante 5 minutos era demasiado fuerte porque se redujo substancialmente la capacidad, aumentó la impedancia y la corriente instantánea era significativamente inferior. - - - - -

15. Tal como se usa en la presente memoria y en las reivindicaciones que siguen, las expresiones "solución reductora suave" y "solución reductora fuerte" incluyen el tratamiento tanto con vapores de agentes reductores como con

las soluciones líquidas. - - - - -

N O T A

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

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

1.- Método para fabricar un despolarizador mixto estable de óxido de plata bivalente, caracterizado porque comprende (1) formar una mezcla de despolarizador de óxido de plata bivalente que contiene óxido de plata bivalente, 10. (2) comprimir el despolarizador mixto en una prensa para formar una pastilla de despolarizador mixto, (3) tratar la pastilla de despolarizador mixto con una solución reductora suave que es lo suficientemente suave para no reducir ninguna parte substancial del óxido de plata bivalente a plata en 15. las condiciones de tratamiento, (4) consolidar la pastilla de despolarizador mixto tratada en un recipiente de cátodo comprimiéndola en el recipiente, y (5) tratar el conjunto consolidado de despolarizador mixto/recipiente de cátodo con una solución reductora fuerte para formar una capa de plata 20. substancialmente continua y permeable al electrolito en la superficie expuesta del despolarizador mixto. - - - - -

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento con la solución reductora suave se realiza durante hasta unos 10 minutos y se realiza el tratamiento con la solución reductora fuerte durante hasta unos 25

10 minutos. - - - - -

5. 3.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se mezclan un aglutinante y lubricante de politetrafluoroetileno y óxido de plata monovalente con el óxido de plata bivalente en la etapa (1), y porque el contenido en óxido de plata bivalente del despolarizador mixto es de al menos un 50% en peso. - - - - -

10. 4.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque se seca la pastilla de despolarizador mixto después del tratamiento con la solución reductora suave y con anterioridad a la consolidación de la pastilla en la etapa (4). - - - - -

15. 5.- Método para fabricar un despolarizador mixto estable de óxido de plata bivalente, caracterizado porque comprende (1) formar una mezcla de despolarizador de óxido de plata bivalente que contiene óxido de plata bivalente, (2) comprimir el despolarizador mixto en una prensa para formar una pastilla de despolarizador mixto, (3) tratar la pastilla de despolarizador mixto con una solución reductora suave consistente esencialmente en una solución alcalina de un alcohol alifático inferior con hasta 8 átomos de carbono, (4) consolidar la pastilla de despolarizador mixto tratada en un recipiente de cátodo comprimiéndola en el recipiente, y (5) tratar el conjunto consolidado de despolarizador mixto/recipiente de cátodo con una solución reductora fuerte para formar una capa de plata substancialmente continua y permeable al electrolito sobre la superficie ex-

20.

25.

puesta del despolarizador mixto. - - - - -

5. 6.- Método según la reivindicación 5, caracterizado porque la solución reductora suave consiste esencialmente en una solución alcalina de metanol y el tratamiento con la solución reductora suave se realiza durante hasta unos 10 minutos. - - - - -

10. 7.- Método según la reivindicación 6, caracterizado porque el agente reductor fuerte es una solución de hidracina en metanol y el tratamiento en la etapa (5) comprende sumergir el conjunto consolidado de despolarizador mixto/recipiente de cátodo en la solución metanólica de hidracina durante hasta unos 10 minutos. - - - - -

15. 8.- Método para fabricar un despolarizador mixto estable de óxido de plata bivalente, caracterizado porque comprende (1) mezclar óxido de plata bivalente y óxido de plata monovalente para formar una mezcla homogénea de despolarizador que contiene al menos aproximadamente un 50% en peso de óxido de plata bivalente, (2) comprimir el despolarizador mixto para formar una pastilla de despolarizador mixto, (3) tratar la pastilla de despolarizador mixto con una solución alcalina de metanol, (4) secar la pastilla, (5) consolidar la pastilla de despolarizador mixto tratada en un recipiente de cátodo comprimiéndola en el recipiente, y (6) tratar el conjunto consolidado de despolarizador mixto/recipiente de cátodo con una solución metanólica de hidracina para formar una capa de plata substancialmente continua y permeable al electrolito en la superficie expuesta del despolarizador mixto. - - - - -

20.

25.

5. 9.- Método según la reivindicación 8, caracterizado porque se sumerge la pastilla de despolarizador mixto en la solución alcalina de metanol durante hasta unos 10 minutos en la etapa (3) y se sumerge el conjunto consolidado de despolarizador mixto/recipiente de cátodo en la solución de hidracina durante hasta unos 10 minutos en la etapa (6). - -

10. 10.- Método para fabricar un despolarizador mixto estable de óxido de plata bivalente, caracterizado porque comprende (1) formar una mezcla de óxido de plata bivalente como despolarizador que contiene óxido de plata bivalente, (2) comprimir la mezcla de despolarizador en una prensa para formar una pastilla de despolarizador mixto, (3) consolidar la pastilla de despolarizador mixto en un recipiente de cátodo comprimiéndola en el recipiente, (4) tratar el conjunto consolidado de despolarizador mixto/recipiente de cátodo con una solución reductora suave que es lo suficientemente suave para no reducir ninguna parte substancial del óxido de plata bivalente a plata en las condiciones de tratamiento, y (5) tratar el conjunto tratado de despolarizador mixto/recipiente de cátodo con una solución reductora fuerte para formar una capa de plata substancialmente continua y permeable al electrolito en la superficie expuesta del despolarizador mixto.-

15.

20.

25. 11.- Método según la reivindicación 10, caracterizado porque la solución reductora suave es una solución alcalina de metanol y la solución reductora fuerte es una solución de hidracina en metanol. - - - - -

12.- Método para fabricar un despolarizador mixto

estable de óxido de plata bivalente, caracterizado porque comprende (1) formar una mezcla de óxido de plata bivalente que contiene óxido de plata bivalente, (2) comprimir el despolarizador mixto para formar una pastilla de despolarizador mixto,

5. (3) tratar la pastilla de despolarizador mixto con una solución reductora suave que es lo suficientemente suave para no reducir ninguna parte substancial del óxido de plata bivalente a plata en las condiciones de tratamiento, (4) tratar la pastilla de despolarizador mixto tratada con una solución

10. reductora fuerte para formar una capa de plata substancialmente continua y permeable al electrolito en la superficie de la pastilla, y (5) consolidar la pastilla de despolarizador mixto con la capa de plata en su superficie en un recipiente de cátodo comprimiéndola en el recipiente. - - - - -

15. 13.- Método según la reivindicación 12, caracterizado porque se sumerge la pastilla de despolarizador mixto en una solución alcalina de metanol durante hasta unos 10 minutos en la etapa (3) y se sumerge el despolarizador mixto tratado en una solución metanólica de hidracina durante hasta

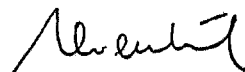
20. unos 10 minutos en la etapa (4). - - - - -

14.- "METODO PARA FABRICAR UN DESPOLARIZADOR MIXTO ESTABLE DE OXIDO DE PLATA BIVALENTE". - - - - -

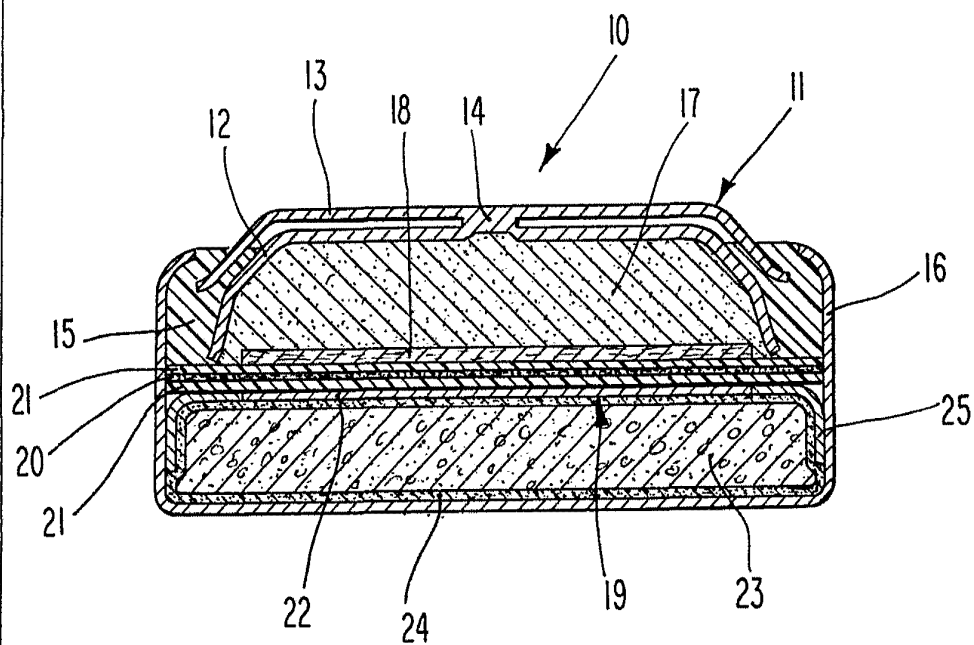
25. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y una hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de una lámina de dibujos que la ilustra.

MADRID 31 DIC. 1978

P.A. M. CURELL SUÑER



mgs.



MADRID 3 1 DIC. 1976

P.A. M. GUELLA SUÑEZ

Reinvent