

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

- 6 NOV. 1978

Concedida en el Registro de acuerdo con las disposiciones de la Ley de Patentes y con arreglo al contenido de la memoria adjunta.

ES

11

21

22

NUMERO

468997

A1

FECHA DE PRESENTACION

20 ABR. 1978

PATENTE DE INVENCION

(10) PRIORIDADES: (3) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
789.471	21 Abril 1977	U.S.A.

(4) FECHA DE PUBLICIDAD	(5) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(6) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	H01M	- - -

(7) TITULO DE LA INVENCION

"Perfeccionamientos en la construcción de baterías, pilas y similares"

(71) SOLICITANTE (S)

ESB INTERNATIONAL CORPORATION

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

2625 Concord Pike, Wilmington, Delaware 19803, U.S.A.

(72) INVENTOR (ES)

El Sayed Megahed y Carol Buelow

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

M. Curell Suñol

764 (BB)
EX-FR

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

por VEINTE años

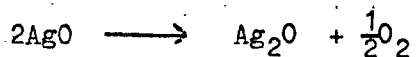
5. solicitada en España a favor de ESB INTERNATIONAL CORPORATION, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en 2625 Concord Pike, Wilmington, Delaware 19803, U.S.A., por "Perfeccionamientos en la construcción de baterías, pilas y similares", con prioridad de la solicitud norteamericana 789.471 de fecha 21 Abril 1977. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

10. Esta invención se refiere a unos perfeccionamientos en la construcción de baterías y pilas alcalinas que contienen material catódico de óxido de plata bivalente. -

15. Aunque tales baterías o pilas tienen alta capacidad y FEM, la utilidad del óxido de plata bivalente como material activo positivo está limitada por su falta de estabilidad cuando se halla en contacto con disoluciones alcalinas acuosas. Es bien conocido que el óxido de plata bivalente desprende oxígeno cuando está en contacto con disoluciones alcalinas acuosas, por ejemplo de hidróxido sódico y

de hidróxido potásico, como se representa por medio de la siguiente reacción: - - - - -



- Como resultado de esta inestabilidad, las baterías alcalinas que emplean un material positivo de óxido de plata bivalente
5. sufren una pérdida de capacidad al permanecer activadas, debido a la conversión del óxido de plata bivalente en óxido de plata monovalente. Además, la formación de gases por parte del óxido de plata bivalente impide su uso en pilas y baterías herméticas o selladas, debido al peligro de aumento
10. de presión y de posible explosión de la pila sellada. La formación de burbujas de gas dentro de la pila sellada aumenta también la impedancia de la pila. - - - - -

- Las propiedades del material activo de óxido de plata bivalente han sido estudiadas por muchas personas entendidas en la técnica de las baterías y se han propuesto
15. numerosos aditivos para varios fines. En particular se ha propuesto, en la memoria US 3.935.026, añadir azufre o sulfuro de plata para aumentar la resistencia del óxido de plata bivalente y para dar una tensión de pila más baja. Estas
20. adiciones no mejoran, sin embargo, la estabilidad del óxido de plata bivalente. - - - - -

La presente invención se basa en el sorprendente

descubrimiento de que algunos otros aditivos sulfuro, cuando se hallan presentes en el lado positivo de la batería, mejoran substancialmente la estabilidad del material activo de óxido de plata bivalente en un electrolito alcalino acuoso sin afectar adversamente las reacciones electroquímicas durante la descarga de la batería. - - - - -

5.

Según la invención, una batería o pila que tiene un electrolito alcalino y un electrodo positivo de óxido de plata que contiene por lo menos 50% en peso de óxido de plata bivalente y está separado del electrodo negativo por una barrera semipermeable se dota, sólo en el lado del electrodo positivo de la barrera, de un aditivo sulfuro compuesto por sulfuro de cadmio, sulfuro de calcio, sulfuro de mercurio, sulfuro estánnico, sulfuro de tungsteno o una mezcla de dos o más de los mismos. - - - - -

10.

15.

El aditivo sulfuro puede incorporarse en el material activo positivo de óxido de plata bivalente o en el electrolito alcalino. Preferentemente se mezcla como sólido con el material activo positivo, aunque es satisfactorio incorporar un compuesto aditivo soluble en el electrolito alcalino utilizado para prehumedecer el material activo positivo. - - - - -

20.

Además del óxido de plata bivalente (AgO) el material activo de óxido de plata puede contener óxido de plata monovalente (Ag_2O), plata metálica y material inerte tal como

25.

mo politetrafluoetileno. El óxido de plata monovalente tiene una resistencia eléctrica más alta y una capacidad mucho menor por peso unitario que el óxido de plata bivalente y por ello es importante que el material activo de óxido de plata

5. contenga por lo menos 50% y preferentemente por lo menos 90% en peso de óxido de plata bivalente. - - - - -

El aditivo sulfuro es en general capaz de mejorar la estabilidad de la batería cuando se halla presente en cantidades de 0,1 a 10% en peso de la cantidad total de la plata presente en el material activo positivo. Las cantidades mayores pueden afectar adversamente la descarga de la batería y además, cuando se incorporan en el material activo positivo, disminuyen inaceptablemente la cantidad del material activo positivo de un volumen dado. La cantidad de aditivo sulfuro es preferentemente de 0,5 a 3% en peso de la plata en el material activo positivo y se ha hallado que es particularmente ventajoso de 1,25-2% en peso. - - - - -

10.

15.

Los aditivos sulfuro utilizados según esta invención, a saber el sulfuro de cadmio, el sulfuro de calcio, el sulfuro de mercurio, el sulfuro estánnico y el sulfuro de tungsteno, mejoran todos la estabilidad del material activo de óxido de plata bivalente. Sin embargo, el grado de mejora varía con el aditivo utilizado. - - - - -

20.

Se ha hallado que el sulfuro de cadmio es excepcionalmente eficaz para reducir el régimen de formación de gas

25.

ses del óxido de plata bivalente en disolución alcalina y para mejorar, por ello, la estabilidad física de las pilas que utilizan AgO como material catódico. Es eficaz en cantidades de 0,3% o menos en peso del AgO . Sin embargo, se gana poca estabilidad adicional de la pila al aumentar el contenido de sulfuro de cadmio por encima de 3%, y, más preferentemente, su cantidad es de 1,25-2%, siendo el contenido óptimo de 1,5%. - - - - -

5.

Se ha hallado que el sulfuro de cadmio mejora la estabilidad de tensión de las pilas que tienen material de electrodo positivo de óxido de plata bivalente, tanto inicialmente como después de almacenaje a temperatura ambiente, y que produce menor impedancia de las pilas y mayores tensiones en circuito cerrado a los altos regímenes de consumo exigidos por los relojes LED. - - - - -

10.

15.

Los siguientes ejemplos dan los resultados de numerosos ensayos de material activo de óxido de plata con y sin aditivos, realizados en pilas que los contienen. Los efectos de los aditivos utilizados según la invención (ensayos identificados por números) se comparan con los de varios otros aditivos (ensayos identificados por letras). En todos los ejemplos, todos los porcentajes de aditivos se basan en el peso total de la plata presente en el material de electrodo positivo. - - - - -

20.

25. En cada uno de los Ejemplos 1-3 se fabricaron pi

las de batería de reloj del tamaño RW 44 a partir de los siguientes componentes: - - - - -

- Anodo: Mezcla anódica de zinc (0,22 g) que contenía 7% de Hg y 0,2% de goma guar.
- 5. Electrolito: Disolución acuosa de KOH al 40% en peso y de ZnO al 1% en peso.
- Barrera: Película "Permion" (marca) 2192 (polietileno injertado con ácido metacrílico).
- Cátodo: Una mezcla de 98,5% en peso de AgO y 1,5% en peso de politetrafluoroetileno, junto con proporciones menores de aditivos como se especifica en las siguientes Tablas, comprimida para formar una pastilla catódica y consolidada luego en el recipiente exterior mediante un anillo de retención. - - - - -
- 10.
- 15.

EJEMPLO 1

En este Ejemplo se determinó el efecto de varios aditivos sobre la estabilidad, la impedancia, la tensión de circuito cerrado (TCC) y la capacidad de las pilas. Se ensayaron diez pilas de cada composición y se promediaron los resultados. - - - - -

La estabilidad se determinó midiendo la dilatación de la pila (hinchado) en micrometros (μm) después de almace

naje a 71°C durante 1 semana (abreviado "s." o "sem."), 2 semanas y 3 semanas y a temperatura ambiente (TA) durante 6 semanas. Los resultados se indican en la Tabla 1. - - - - -

5. La impedancia se midió a 1000 Hz, la tensión de circuito cerrado a 30 ohms y la capacidad de la pila se midió descargando alternativamente la pila a través de una resistencia de 625 ohms durante 16 horas, dejando reposar durante 8 horas y repitiendo el ciclo hasta que la tensión de la pila había bajado a 0,90 voltios, para simular el uso de la pila en un aparato de corrección de la sordera. Los resultados se indican en la Tabla 2. - - - - -
- 10.

15. El régimen de formación de gases del AgO utilizado en todas las pilas, en contacto con una disolución acuosa de 18% en peso de NaOH y 1,25% en peso de ZnO a 74°C, fue de 100 μ l/g/h (microlitros/gramo/hora). - - - - -

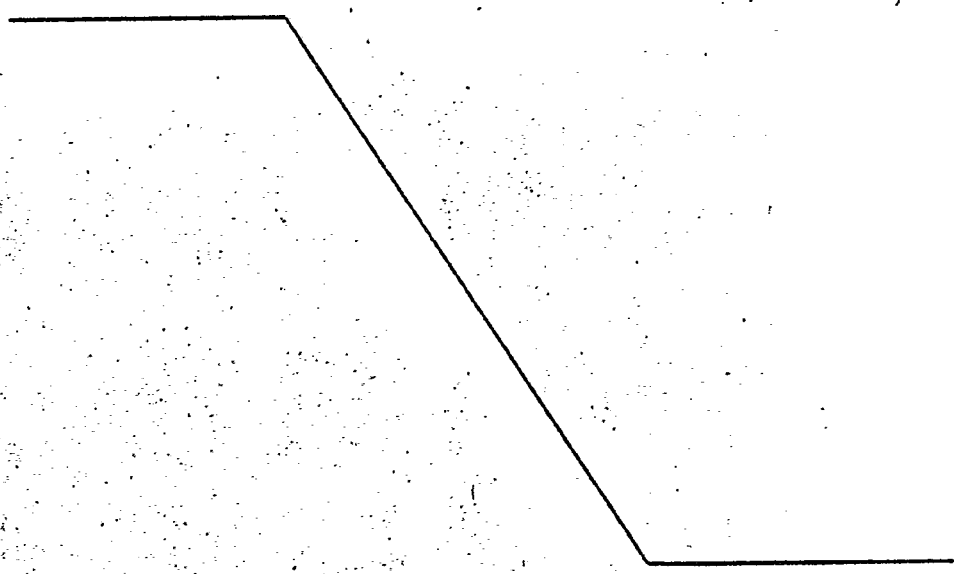


TABLA 1

Lote No	Aditivo (%)	1 Sem./71°C	Dilatación (µm) 2 Sem./71°C	3 Sem./71°C	6 Sem./71°C	Nº de pilas muertas después de 1 Sem./71°C
A	Ninguno	328	594	734	25	0/10
1	0,3 CdS	244	498	681	25	0/10
2	3,0 CdS	8	84	168	12	0/10
3	0,3 CaS	351	508	592	25	0/10
4	3,0 CaS	157	241	401	12	0/10
5	0,3 HgS	411	429	450	25	0/10
6	3,0 HgS	178	211	290	25	0/10
B	0,3 Au(OH) ₃	330	465	508	25	0/10
C	3,0 Au(OH) ₃	312	340	356	12	6/10
D	0,3 CdO	353	511	671	25	0/10
E	3,0 CdO	229	424	635	25	0/10
F	0,3 Ag ₂ S	396	627	737	25	0/10
G	3,0 Ag ₂ S	284	444	488	25	0/10
N	0,3 PbS	503	607	650	25	0/10
O	3,0 PbS	533	721	737	25	1/10
P	0,3 BaS	323	516	673	25	0/10
Q	3,0 BaS	Ruptura	-	-	37	10/10
R	0,3 NiS	"	-	-	305	10/10
S	3,0 NiS	"	-	-	508	10/10
T	0,3 MnS	"	-	-	Ruptura	10/10
U	3,0 MnS	"	-	-	"	10/10
V	0,3 CuS	"	-	-	"	10/10
W	3,0 CuS	"	-	-	"	10/10

TABLE 2

Lote Nº	Aditivo (%)	Impedancia y TCC después de almacenamiento a 71°C				Capacidad de la pila (mA-h)		
		1 sem. Imp. (ohms)	TCC (v)	2 sem. Imp. (ohms)	TCC (v)			
A	Ninguno	28,7	1,30	3,5	1,53	6,7	1,49	161
1	0,3 CdS	16,9	1,34	3,9	1,51	3,1	1,53	157
2	3,0 CdS	2,3	1,55	2,0	1,54	6,9	1,50	161
3	0,3 CaS	30,0	1,30	5,4	1,49	15,7	1,47	161
4	3,0 CaS	35,9	1,15	25,5	1,18	14,0	1,45	159
5	0,3 HgS	29,6	1,24	26,3	1,20	38,0	1,15	160
6	3,0 HgS	28,4	1,22	25,9	1,20	25,3	1,14	161
B	0,3 Au(OH) 3	43,0	1,19	35,4	1,19	38,4	1,23	159
C	3,0 Au(OH) 3	10,8	1,43	3,3	1,54	4,9	1,51	159
D	0,3 CdO	18,2	1,34	3,0	1,52	3,1	1,53	160
E	3,0 CdO	17,3	1,40	2,8	1,52	2,9	1,53	160
F	0,3 Ag2S	28,5	1,30	7,5	1,49	3,5	1,53	163
G	3,0 Ag2S	14,2	1,44	2,8	1,53	4,0	1,51	162
N	0,3 PbS	30,1	1,31	6,6	1,50	5,0	1,51	158
O	3,0 PbS	15,8	1,47	15,1	1,42	22,2	1,39	159
P	0,3 BaS	34,6	1,31	9,5	1,49	4,4	1,52	163

EJEMPLO 2

En este ejemplo se determinó la estabilidad de las pilas preparadas según la invención y que contenían sulfuros estánnico y de tungsteno y la de otras pilas sin aditivo y con sulfuros estannoso y de talio como aditivo, por medida de la dilatación de la pila en micrometros después de almacenaje a 71°C durante 1 semana y a temperatura ambiente durante 6 meses. Se ensayaron seis pilas de cada tipo y los resultados se indican en la Tabla 3. - - - - -

10. El régimen de formación de gases del AgO utilizado en todas las pilas, en contacto con una disolución acuosa de 18% de NaOH y 1,25% de ZnO a 74°C, fue de 75 $\mu\text{l}/\mu\text{h}$.

Tabla 3

Lote Nº	Aditivo (%)	Después 1 sem. a 71°C		Después 6 meses a temp. ambiente Dilatación (μm)
		Dilatación (μm)	Pilas muertas	
H	ninguno	648	0/6	208
7	3,0 SnS ₂	338	0/6	173
8	3,0 WS ₂	439	1/6	173
I	3,0 SnS	605	0/6	152
J	3,0 Tl ₂ S ₃	605	0/6	168

EJEMPLO 3

En este ejemplo se determinó el efecto de la cantidad de sulfuro de cadmio sobre la estabilidad de las pilas.

las, la impedancia (Z) (medida a 1000 Hz), la tensión en circuito abierto (TCA), la tensión en circuito cerrado (TCC) con 30 ohmios, la intensidad instantánea (intensidad a través de un cortocircuito total) y el régimen de formación de gases de la mezcla de AgO a 71°C en contacto con una disolución acuosa de 18% de NaOH y 1,25% de ZnO. Los resultados se indican en la Tabla 4, y están promediados para 6 pilas de cada tipo. - - - - -

TABLA 4

Lo te Nº	Aditi vo CdS (%)	Dilatación (µm) después de				Z (ohms)	TCA (B)	TCC (B)	Intensi dad ins tantánea (A)	Régimen de formación de gases (µl/E/h)
		1 s./ 71°C	2 s./ 71°C	3 s./ 71°C	6 s./ TA					
K	ningu no	546	800	940	25	31,5	1,58	1,10	0,29	110,5
9	1	345	579	729	12	14,0	1,57	1,26	0,39	58,5
10	2	173	386	571	12	2,6	1,58	1,33	0,56	58,9
11	3	122	249	343	12	3,1	1,58	1,32	0,49	61,8
12	4	97	239	356	12	2,6	1,58	1,33	0,58	61,8
13	5	89	224	338	12	2,2	1,58	1,35	0,66	-

EJEMPLO 4

10. En este ejemplo se realizaron ensayos similares a los del Ejemplo 3 en juegos de 6 pilas que contenían cantidades variables de sulfuro de cadmio. Las pilas se fabricaron como en los ejemplos anteriores, excepto que el material catódico era una mezcla de 50% en peso de AgO, 48,5% en peso de Ag₂O y 1,5% en peso de politetrafluoetileno, tratada con

15.

hidracina después de consolidación. Los resultados se indican en la Tabla 5. -----

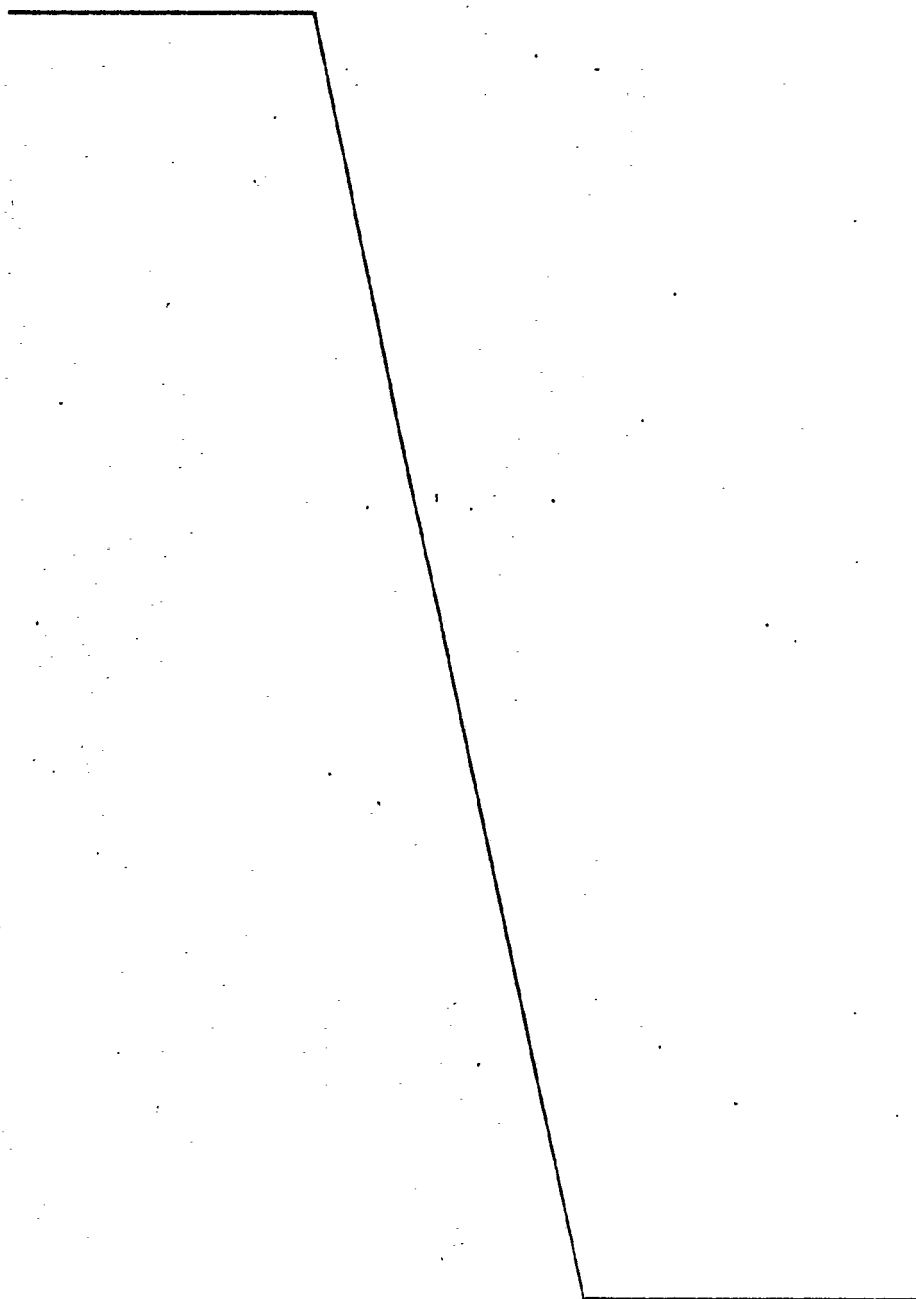


TABLA 5

Lote Nº	Aditivo CdS (%)	Dilatación (µm) después de			Z (ohms)	TCA (V)	TCC (V)	Intensidad instantánea (A)	Régimen de formación de gases (µl/g/h)	
		1 sem./71°C	2 sem./71°C	3 sem./71°C						6 sem./71°C
L	Ninguno	168	343	424	25	3,1	1,58	1,31	0,48	41,1
14	1	76	127	234	12	3,2	1,58	1,39	0,43	27,0
15	2	46	71	94	12	2,5	1,58	1,44	0,54	25,6
16	3	25	51	81	12	2,4	1,58	1,44	0,57	24,3
17	4	41	81	102	12	2,9	1,58	1,43	0,55	20,7
18	5	51	71	76	12	2,3	1,55	1,45	0,58	22,3

EJEMPLO 5

En este ejemplo se compararon pilas, que contenían 1,5% de sulfuro de cadmio como aditivo, con pilas que por lo demás eran similares pero en las que el aditivo era 0,3% de Au(OH)₃. Todas las pilas se prepararon como se ha descrito en los Ejemplos 1-3, excepto que, después de comprimir la mezcla catódica y de consolidarla en el recipiente exterior con un anillo de retención, se sumergió en una disolución al 3% en peso de hidracina en metanol durante 3 minutos para formar una capa de plata substancialmente continua. Los resultados se indican en la Tabla 6. - - - - -

TABLA 6

<u>Lote Nº</u>	<u>Aditivo (%)</u>
M	0,3 Au(OH) ₃
19	1,5 CdS
20	1,5 CdS

Propiedades iniciales

<u>Lote Nº</u>	<u>Z (ohms)</u>	<u>TCA (V)</u>	<u>TCC (V)</u>	<u>Inten- sidad instan- tánea (A)</u>	<u>Dilatación en 1 sem./71°C (µm)</u>	<u>Capacidad (con descarga continua hasta 0,90 V a través de 1500 ohms) mA-h</u>
M	3,6	1,60	1,41	0,53	76	172
19	2,9	1,61	1,44	0,59	76	173
20	2,6	1,59	1,46	0,65	66	173

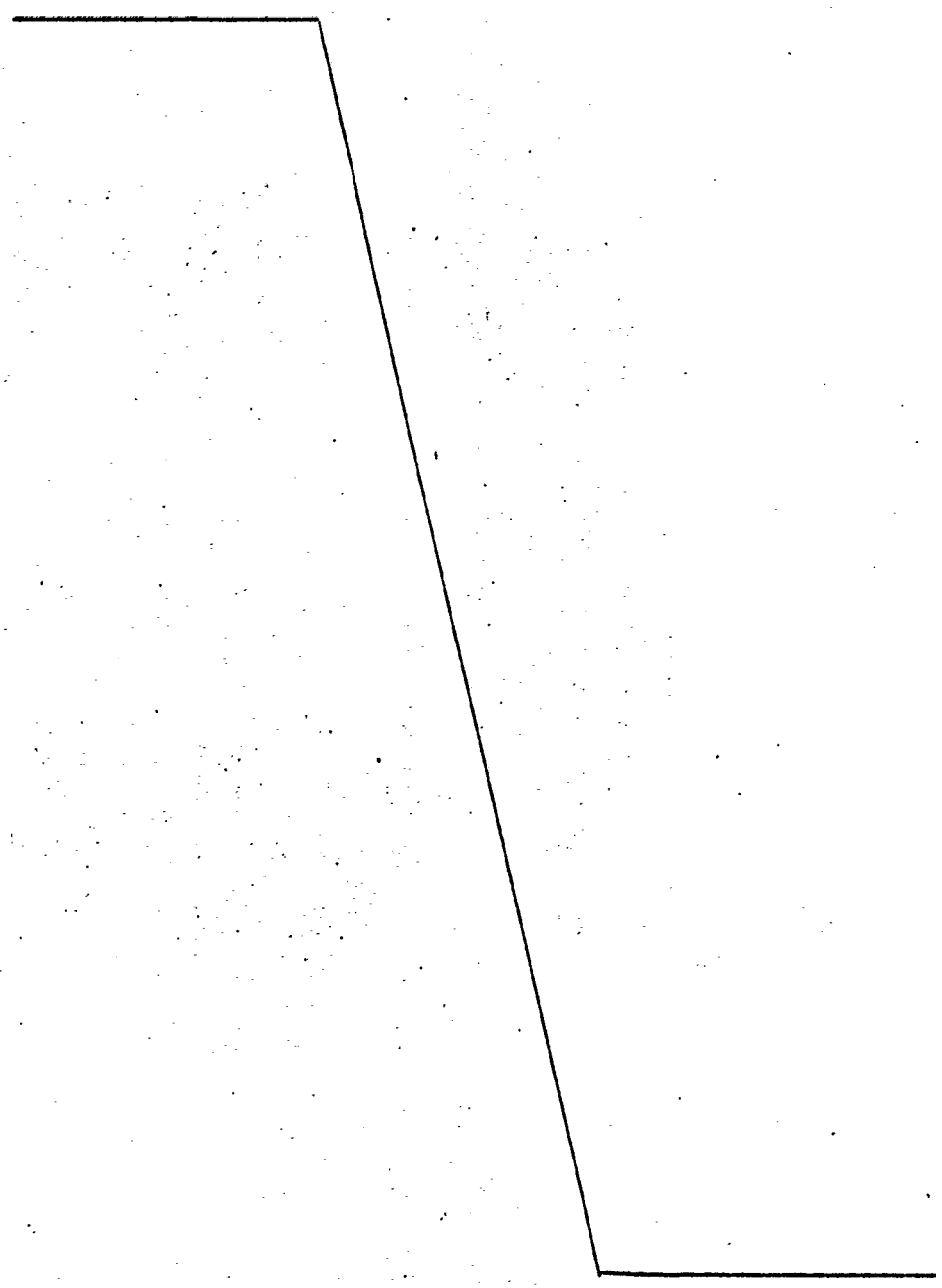
Propiedades después de 12 semanas a 45°C y al 50% de humedad relativa (ensayo de vida en almacén)

Lote No	Z (ohms)	TCA (V)	TCC (V)	Intensidad instantánea (A)	Dilatación (µm)	Capacidad (MA-h)	Capacidad (% original)
M	3,5	1,60	1,41	0,51	63	119	69
19	3,4	1,59	1,42	0,53	13	140	81
20	3,2	1,58	1,28	0,53	5	176	100

Propiedades después de 3 meses a temperatura ambiente

Lote No	Z (ohms)	TCA (V)	TCC (V)	Intensidad instantánea (A)	Dilatación (µm)
M	59,6	1,64	1,05	0,33	41
19	3,0	1,58	1,37	0,53	8
20	2,0	1,59	1,37	0,71	33

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

5. 1.- Perfeccionamientos en la construcción de baterías, pilas y similares, que tienen un electrolito alcalino y un electrodo positivo de óxido de plata que contiene por lo menos 50% en peso de óxido de plata bivalente y está separado del electrodo negativo por una barrera semipermeable, caracterizados porque la batería se dota, sólo en el lado del electrodo positivo de la barrera, de un aditivo sulfuro compuesto por sulfuro de cadmio, sulfuro de calcio, sulfuro de mercurio, sulfuro estánnico, sulfuro de tungsteno o de dos o más de los mismos. - - - - -

10. 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el aditivo sulfuro se incorpora como sólido al material de electrodo positivo. - - - - -

15. 3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1 ó 2, caracterizados porque la cantidad de aditivo es de 0,1 a 10% en peso de la cantidad total de plata en el material de electrodo positivo. - - - - -

20. 4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3, caracterizados porque la cantidad del aditivo es de 0,5 a 3% en peso de la plata en el material de electrodo positivo.

5.- Perfeccionamientos según la reivindicación 4, caracterizados porque el aditivo es sulfuro de cadmio en una

cantidad de 1,25 a 2% en peso de la plata del material de electrodo positivo. - - - - -

5. 6.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el electrolito alcalino es una disolución acuosa de hidróxido sódico o hidróxido potásico. - - - - -

10. 7.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque al menos 90% en peso del material de electrodo positivo es óxido de plata bivalente. - - - - -

8.- "PERFECCIONAMIENTOS EN LA CONSTRUCCION DE BATERIAS, PILAS Y SIMILARES". - - - - -

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

Amey