

Fr. 47.400



191782

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

191782

21 FEB. 1950

MEMORIA DESCRIPTIVA

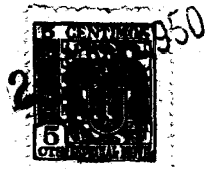
para solicitar a nombre de LUCIEN PAUL BASSET, de nacionalidad francesa, residente en 42, Avenue Charles de Gaulle, Montmorency, (Seine & Oise) Francia

1^{er}. CERTIFICADO DE ADICION

por MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N^o. 190.064, presentada en 17 de Octubre de 1949, por: " Un procedimiento para la fabricacion de placas para acumuladores electricos".

En la patente principal se describe una forma de fabricacion de los electrodos de acumulador, basada en el empleo de un grafito especial como armazon conductora del electrodo.

La presente adicion tiene por objeto precisar ciertos puntos caracteristicos del invento y completarlo



191782

por medios técnicos propios para facilitar su realización.

Se recordará que diversos autores han indicado el carbón, aglomerado con ciertos óxidos, especialmente de plomo, para hacer electrodos de acumulador. Los resul-

5 tados han sido nulos, porque, en el ánodo, polo positivo, del acumulador, se desprende durante la carga oxígeno que oxida el carbón aglomerado, tanto en un medio alcalino como en un medio ácido, y desaparece en forma de ácido carbónico. Este género de electrodo no tiene, pues, nin-

10 gun valor práctico. Solo el grafito se defiende de la oxidación, anódica, y sólo, entre las diversas variedades de carbonos, el grafito artificial puro puede utilizarse favorablemente, porque puede obtenerse inmediatamente en forma de placas o de barras de las cuales se pueden serrar las placas.

15 Pero este grafito, (compacto para favorecer la conductibilidad eléctrica de densidad 1,05 y de porosidad débil: 100 gr. de grafito absorben de 10 a 15 gr. de agua en el vacío) no puede tener ningún valor práctico como soporte de materia activa, porque esta no puede penetrar en él (por un artificio que se indicará más abajo) si no en la proporción del volumen de los poros de grafito, es decir de una manera mínima.

20 Importaba, pues, crear un grafito puro, de porosidad elevada, capaz de alojar en sus poros un peso importante de materia activa para obtener una capacidad electroquímica elevada. Para conseguir éste, la porosidad del grafito debía alcanzar a 100-125 %, es decir, que 100 gr.



191782

de grafito debían absorber de 100 a 125 gr. de agua en vacío, lo cual da una porosidad verdadera de 70 a 80 % (relación de los huecos con el volumen total).

En tales condiciones físicas, la densidad aparente del grafito no es más que de 0,65. Para mostrar su valor práctico, se señalará que 100 gr. de grafito pueden alojar 200 gr. de hidrato de níquel, lo cual confiere al electrodo positivo de un acumulador alcalino una capacidad dos veces y media superior a las normas usuales.

Pero si una porosidad elevada es de primera necesidad para alojar mucha materia activa, el problema no queda resuelto con sólo esta condición. En efecto, en razón de la no conductibilidad de los hidratos metálicos empleados como materia activa en los acumuladores, especialmente del hidrato de níquel en el acumulador alcalino, la acción química no se realiza sino en contacto inmediato de la armazón conductora que aporta la corriente bajo cuya acción se realiza la reacción química, y el solicitante ha demostrado que esta acción química, al contacto del electrodo, sólo se produce en el grueso de 1/1000 de milímetro (una micra); todo excedente de grueso de materia activa es, pues, ineficaz y esto es lo que explica que sea tan malo el coeficiente de utilización de las materias activas. Pero si el grueso de la materia activa no rebasa ni puede rebasar la dimensión de una micra, está totalmente implicado en la acción química y su coeficiente de utilización resulta ser muy bueno. Para satisfacer esta condición, conviene que los poros del

21 FEB



191782

grafito tengan una dimensión del orden de la micra.

Tres condiciones esenciales, caracterizan por tanto la armazón conductora de las placas:

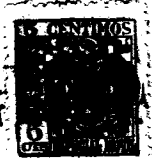
1ª elección del grafito, para resistir la oxidación anódica.

2ª una porosidad importante de este grafito para alojar mucha materia activa en un peso dado de grafito.

3ª la porosidad deba ser una microporosidad porque la infinidad de alvéolos que la producen no deben rebasar una micra de diámetro.

La simultaneidad de estas tres condiciones constituye la base del invento que, alcanzará su forma definitiva cuando los poros de este grafito estén guarnecidos de materias activas apropiadas para constituir placas de acumulador positivas y negativas.

El procedimiento para producir este grafito microporoso, se inició en sus grandes líneas técnicas en la patente principal. Consiste en malaxar íntimamente una materia muy fina, triturada a la dimensión de la micra, con una proporción determinada de alquitrán o breas fundidos. La calcinación progresiva del alquitrán engendra carbón en forma de coque, y la eliminación de la materia fina añadida al alquitrán después de su coquización, (sea por vía de disolución en agua o en un ácido después de una primera ebullición a 600-700°C, sea por vía de destilación a temperatura superior a la de coquización de 1000 a 1200°C en el caso de óxido de zinc), engendra orificios de la



dimensión de la materia prima empleada y que constituyen la porosidad.

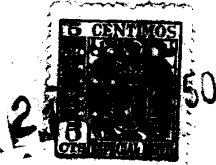
Este procedimiento para obtener orificios en un aglomerado cualquiera se ha empleado a menudo con diversos fines: por ejemplo, ladrillos de barro a los cuales se ha añadido serrín de maderas que deja otros tantos huecos cuando se cuece el ladrillo; por lo demás, el carbón se ha hecho poroso añadiéndole sales diversas, eliminadas después de la cocción por agua o por un ácido con el fin de crear una materia filtrante; etc. pero nunca se ha realizado una microporosidad como la de que aquí tratamos y que plantea los problemas técnicos especiales aquí discutidos.

Importa esencialmente que la materia empleada sea fina del orden de la micra. Pocas materias poseen esta finura, salvo el óxido de zinc ligero y la magnesia ligera. El óxido de zinc señalado en la patente principal da buenos resultados técnicos, pero es caro y exige ácido para eliminarlo. La magnesia no es prácticamente recomendable porque, en el curso de su eliminación, se hidrata, se hincha y resquebraja la placa.

Entre las sales solubles en agua, el cloruro sódico es el más indicado, pero no se deja triturar muy finamente, incluso absolutamente seco, porque se apelmaza.

Se indicará aquí un procedimiento que permite triturar dicha sal a la micra y da resultado perfecto.

El cloruro sódico se tritura en un triturador de bolas, estanco, con dos veces su peso de petróleo. Se obtiene un/crema (slurry) tan fina como se desee. Es -



1 91782

ta crema se filtra en el vacío; el petróleo se separa en su mayor parte y queda una torta de sal cuya desecación completa se realiza en la estufa a 130°C , o bien en el vacío para recuperar todo el petróleo. La torta absolutamente seca se resuelve en polvo impalpable en un juego de tamices.

Con la sal seca se ha añadido al triturador un 4 % de su peso de arcilla seca que favorecerá la grafitación ulterior del coque.

A partir de esta sal fina, la obtención del grafito poroso se da las más sencillas.

A cien partes de alquitrán deshidratado que dan 40 % de coque, colocados en un amasador calentado, se añaden progresivamente las partes de sal atomizada que contiene 4 % de arcilla. La mezcla se mezcla en el amasador mecánico al mismo tiempo que la temperatura se eleva progresivamente a 300°C . Este calentamiento elimina la mayor parte de las materias volátiles del alquitrán. Estas proporciones de alquitrán y de sal, aseguran una porosidad verdadera de 75 a 80 %, o sea, de 110-120 gr. de agua por 100 gr. de carbón.

La materia se elimina del mezclador. Se tritura para pasar por la tela de veinte hilos por pulgada y la materia fina se prensa a 500-1000 kg. por cm^2 en matrices a las dimensiones de las placas de grafito que se desea obtener.

Las placas se colocan en cajas de cerámica o de hierro sobre un lecho de carbón de lana fino, espesa



1950

1 91782

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

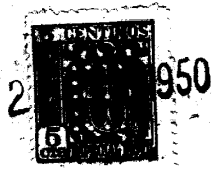
5 do o amontonado por la mesa de sacudidas. Se interpo-
ne una capa de carbón vegetal entre cada placa y la caja
se llena para terminar así por una capa de carbón vege-
tal. La tapa es hermética en principio. La caja
se introduce en un horno que deba calentarse muy progresi-
vamente, para alcanzar la temperatura de 650°C en cinco
o seis días.

10 Después de enfriar, la caja se vacía de sus pla-
cas que se introducen en agua caliente. La sal se di-
suelve. Después de varios lavados, las placas se
secan. Son de coque microporoso que contiene un poco
de arcilla.

15 Basta calentarlas progresivamente a 2200-2400°C,
para convertir el coque en grafito. Así las placas
quedan terminadas.

20 La producción de estas placas podría también
realizarse empleando la hilera que da barras de las dimen-
siones que se desean. Estas barras se cuecen a 650°C,
se desalan por inmersión en agua caliente, se cuecen en el
horno de grafitación según la técnica corriente, y finalmen-
te, se sierran, al grueso que se desea dar a las placas.
Este último medio sólo interesa a la producción en gran es-
cala.

25 Las placas así obtenidas se guarnecen de los óxi-
dos metálicos adecuados: hidrato de níquel para el electro-
do positivo, y para el electrodo negativo hidrato de coque,
puro o mezclado con hidrato de hierro; hidrato de hierro pu-
ro con mercurio o sin él.



1 91782

A este fin, se introduce en los poros del grafito una solución concentrada del sulfato o cloruro del metal que se quiera emplear según el procedimiento indicado en la patente principal.

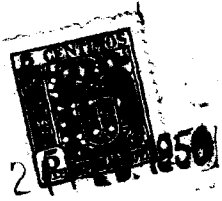
5 La impregnación se realizará fácilmente del siguiente modo:

10 1º las placas en gran número se introducen en un autoclave en relación con una bomba de vacío que asegura un 99 % de vacío, y con un compresor de 10/15 kg por cm². Por una tubería especial dispuesta en la parte inferior del autoclave, puede llevarse la solución de impregnación, o sea, por ejemplo, el cloruro de níquel si se trata de obtener electrodos positivos.

15 2º se realiza el vacío.

3º siempre en el vacío, se abre el grifo de la tubería que conduce la solución de cloruro de níquel. Este entra en autoclave por debajo y, cuando el nivel indica la inmersión completa de las placas, se cierra el grifo de conducción de la solución y se suprime el vacío. La presión atmosférica hace volver a entrar la solución en los poros del grafito.

20 4º la solución se pone a presión de 10-15 kg de aire comprimido lo que favorece la introducción de la solución en la masa de grafito. Esta presión no se impone para la primera absorción pero es necesario para las últimas, porque los poros son obstruidos parcialmente por el óxido de las primeras operaciones. Esta presión se aplica durante tres o cuatro horas.



191782

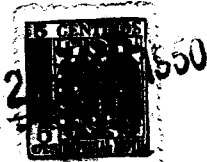
5^a las placas se extraen del autoclave, se esou-
rren y se introducen en una solución de sosa cáustica a
20° baumé. La solución de cloruro de níquel deja li-
bre hidrato de níquel el cual queda retenido en los poros.
Las placas lavadas en agua caliente durante cuarenta y
ocho horas, hasta la eliminación completa de la sosa, se
secan luego a 110°C. El aumento del peso indica la cen-
tidad de hidrato de níquel absorbido por las placas.

Estas estarán terminadas cuando las operaciones
que acaban de indicarse se hayan repetido cuatro o cinco
veces y revelen en la balanza que 100 gr de carbón han
absorbido 200 gr de hidrato de níquel.

La guarnición de las placas negativas, se hace
exactamente de igual manera. Si se quieren realizar
electrodos de cadmio, se envía a la autoclave una solución
de cloruro de cadmio. Si se trata de electrodos de hierro,
se introduce en el autoclave una solución de sulfato de
hierro, y todas las demás operaciones, sosa, lavado con
agua, desecación, son las mismas.

Las placas accidentalmente rotas durante la fa-
bricación, pueden triturarse a la dimensión de 1 a 1,5
mm. Este polvo se introduce en tubos de ebonite de
15 a 20 mm. de diámetro, perforados por muchos orificios,
y se episona alrededor de un ánodo de níquel. Los elec-
trodos cilíndricos así obtenidos pueden ser preferibles
en ciertos casos a los electrodos planos.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en
Francia, Adición número 47.400 del 12 de Septiembre de 1949,



1 91782

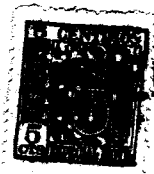
se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

- o - N O T A - o -

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de este Certificado de Adición en España, son los siguientes:

10 1º.- Un procedimiento de fabricación de un grafito microporoso de porosidad 100 % como mínimo (es decir capaz de absorber por lo menos su propio peso de agua) para elementos o placas de acumuladores eléctricos; procedimiento que consiste, en el primer estado, en calcinar progresivamente una mezcla íntima de una materia muy fina, de la dimensión de la micra, con alquitrán o brea fundidos o equivalentes, y luego, después de transformarse el alquitrán en coque que aglomera la materia fina, en eliminar en un segundo estado esta materia fina, la cual deja orificios correspondientes a su grado de extrema finura.

15 2º.- Un procedimiento de fabricación de un grafito



B. 1950

191782

microporoso según se reivindica en el punto 1º., caracteri-
zado porque se utiliza una materia fina constituida por
cloruro sódico triturado en una cantidad conveniente de
petróleo, con adición eventualmente, de arcilla seca, reali-
zándose la eliminación de la sal fuera del coque por medio
de lavados con agua caliente, y transformándose el coque en
grafito por calentamiento progresivo a 2200-2400°C.

3º.- Un procedimiento según se reivindica en el
punto 1º., caracterizado porque la impregnación de las pla-
cas de grafito microporoso con óxido metálico para obtener
electrodos, se realiza en un autoclave en relación con una
bomba de vacío, un compresor, y, en su base, con una tube-
ría de conducción de soluciones adecuadas de sales del me-
tal elegido, y por tratamiento subsiguiente en una solu-
ción de sosa cáustica.

4º.- Mejoras introducidas en el objeto de la Pa-
tente principal número 190.064, que recae sobre "Un proce-
dimiento para la fabricación de placas para acumuladores
electrificados".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escritas por
una sola cara.

Madrid a

21 FEB. 1950

P. A.

Alberio de Elzaburu

Por Poder

Alberio de Elzaburu