



196458

196458

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

por "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE PLACA NEGATIVA PARA ACUMULADOR ALCALINO", a favor de la firma francesa SOCIÉTÉ DES ACCUMULATEURS FIXES ET DE TRACTION, domiciliada en ROMAINVILLE (Seine), Francia, Route Nationale - Pont de la Folie.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de placa negativa para acumulador alcalino.

Sabido es que las placas negativas utilizadas en la construcción del acumulador alcalino tienen, como materia activa, hierro o cadmio o bien una mezcla de hierro y cadmio. En esta enumeración se há omitido voluntariamente el empleo del zinc que funciona como electrodo soluble y que, por consiguiente, no tiene ningún punto común con lo que sigue.

Durante mucho tiempo, y aún en la actualidad, la fabricación de las placas negativas comprendía dos fases bien distintas. En primer lugar, una parte química que consistía en la preparación de las materias activas bajo una forma adecuada, por lo general pulverulenta,



2 - 196458

seguida de una parte mecánica que comprende la colocación en sitio de las materias activas en el interior de recipientes planos, denominados "cubetas", de paredes delgadas, agujereadas finamente; por último, la colocación de un cierto número de estas cubetas, así llenadas, en un marco metálico que constituye una placa. Esta técnica es bastante lenta y costosa y además de los gastos que ocasiona tiene un grave inconveniente derivado del encerramiento de las materias activas detrás de una pared de acero, yá que las paredes delgadas de las cubetas son de acero niquelado, y las perforaciones de estas paredes no alcanzan, por lo general, el diez por ciento de la parte llena de la superficie. Por otra parte, la compresión dada a la materia activa en el montaje de las placas, se conserva mal, y de ello resulta una serie de contactos eléctricos imperfectos entre los diferentes granos de esta materia activa, así como entre estos últimos y el armazón metálico de la placa. De todos estos inconvenientes característicos del procedimiento descrito resulta un impedimento en los cambios entre el interior y el exterior de la cubeta, y una notable resistencia interior. Por lo que toca a las características eléctricas, estos inconvenientes se manifiestan por una tensión de carga excesiva y, particularmente, por una tensión de descarga demasiado débil y que disminuye tanto mas cuanto que la descarga se efectúe a un régimen más rápido. Para las aplicaciones de estas placas en los acumuladores que sirven para la tracción, en la que los regímenes de descarga no son excesivos, resulta una disminución del rendimiento de energía y una falta de nervosidad cuando se verifican los máximos de descargas rápidas. Sin embargo, para el arranque de los motores de explosión, cuando el acumulador debe proporcionar corrientes intensas, la disminución de tensión concomitante puede hacerse desastrosa.

30 Se há intentado simplificar la construcción y mejorar estas cir-

196458



circunstancias librándose del empleo de estas cajas de paredes agujereadas. Muchas tentativas han sido realizadas; todas, excepto dos, se han revelado inutilizables en la práctica.

Una de estas tentativas, conocida bajo el nombre de "placa fritada", consiste, en sus fases principales, en tender un enrejado de alambre metálico fino en un marco metálico, en cubrir este enrejado con una capa delgada, de espesor uniforme, de metal dividido inerte de pequeña densidad aparente, en calentar el todo en una atmósfera reductora a una temperatura suficiente para que se produzca el fritaje, es decir, la fusión superficial que suelda los granos del metal unos a otros y que suelda también esos granos a las partes metálicas, (enrejado y marco). Se obtiene así una placa inerte cuya porosidad alcanza de 70 a 80%. No queda más que alojar las materias activas en el interior de los poros. Eso se consigue repitiendo varias veces la siguiente sucesión de operaciones; impregnación con una solución concentrada del metal activo elegido, descomposición con formación de hidrato por acción de una base alcalina, con o sin empleo de la corriente eléctrica, lavado con mucha agua y enjugado.

Se utiliza este procedimiento industrialmente para preparar placas positivas. En este caso, el polvo metálico de leve densidad aparente que se fritado, es níquel procedente de la descomposición de níquel carbonilo. El mismo se utiliza también para fabricar placas negativas a base de cadmio. En este caso, el polvo metálico es níquel análogo al utilizado para las placas positivas o bien una mezcla de polvos de níquel y de cobre.

Por último, el segundo procedimiento, mas reciente, ha sido desarrollado por la entidad solicitante del presente invento para fabricar placas negativas a base de cadmio. Este procedimiento también se caracteriza por la supresión de las cajas de paredes agujereadas y por una realización más sencilla y menos costosa que la de las placas

-4-

196458



fritadas. Se prepara con cuidado una mezcla de materias activas pulve-
rulentas, por ejemplo a base de cadmio y de hierro, por una parte, y
de polvo de cobre, por otra. Los elementos de esta mezcla hán de tener
una forma física bien definida, cristales en forma de agujas (acicula-
5 rea) o arborescentes. El cobre há de tener obligatoriamente esta for-
ma y es preferible que la mezcla de cadmio y hierro la tenga también,
aunque esta última condición no sea estrictamente indispensable. Este
polvo vá puesto, según una capa uniforme de unos milímetros de espe-
sor, en un enrejado de alambre metálico fino tendido en un marco. Se
10 oomprime muy enérgicamente en frío. Debido a su forma particular los
cristales se entremezclan por efecto de la presión y se obtiene una
placa que ofrece a la vez, porosidad suficiente, cohesión considera-
ble y una cierta elasticidad. La placa así obtenida conserva, en el
curso de su utilización como placa negativa de acumulador alcalino,
15 la cohesión y compresión originales. Los óptimos contactos eléctricos
creados subsisten y constituyen el principio de las cualidades de esta
placa que, para los altísimos regímenes de descarga, es superior en
tensión a las placas de cubetas y a las placas fritadas correspondien-
tes, siendo aún la misma de construcción sencilla y económica.

20 Así como se há mencionado antes, se há proyectado emplear hierro
encerrado dentro de cajas planas (cubetas), de que antes hicimos men-
ción. Un solo modo de preparación se há demostrado ser utilizable; la
reducción a baja temperatura (500°) por el hidrógeno de óxido férrico
en polvo. Desde el principio de siglo, cuando há sido creado el acumu-
25 lador alcalino, Edison había advertido que cuando este polvo de hierro
se utiliza solo, en "cubetas" además, la tensión de descarga se hunde
cuando se procura hacer dar por el elemento corrientes algo elevadas.
Desde 1903 se había reconocido que conviene mezclar el hierro pulve-
rulento con otras substancias facilmente reductibles. Edison explica
30 que así se aumenta la conductividad de la materia activa. Cerca de la



196458

misma época, inventores suecos habían preconizado el empleo, en condiciones semejantes, de mezclas de hierro y de cadmio (o de óxidos).

Sin embargo, en la práctica industrial, solo dos técnicas han sido utilizadas; una dominante, siempre empleada por la Sociedad Edison, en América, que consiste en mezclar el hierro reducido con 7% de óxido amarillo de mercurio; la otra, utilizada episódicamente en Europa, que consiste en reemplazar el óxido de mercurio por 20% de hidrato de cadmio.

Sea que se proceda con arreglo a una u otra de estas dos técnicas, la materia activa negativa constituida por hierro iba siempre encerrada dentro de una cubeta agujereada y había adquirido una fisonomía muy limpia y muy constante, de la que dos características fundamentales, ligadas además, son; por una parte, una tendencia a ver bajar la tensión anormalmente cuando el régimen de descarga se hace demasiado rápido y, por otra parte, una ineptitud para manifestar buenas tensiones y capacidades cuando baja la temperatura de utilización, así como se verifica en invierno, por ejemplo. A causa de esta ineptitud, es común decir que el frío "hace pasivo el hierro". Poco a poco esta denominación ha dejado creer que la referida ineptitud era una propiedad intrínseca del hierro, ordenada por la naturaleza, y ya no la simple consecuencia de un mal empleo del hierro, que, hasta ahora, no se ha sabido corregir.

Edison en su patente referente al empleo del hierro dice que, preferentemente se añade al hierro una cantidad suficiente de cobre amoniado y de óxido de mercurio precipitado para obtener, como producto final, una mezcla compuesta por 64% de hierro, 30% de cobre y 6% de mercurio. Cuando se efectúa esta mezcla, el hierro reduce al cobre y al mercurio al estado metálico, y el cobre se amalgama con el mercurio. De este tratamiento, dice Edison, resulta que el exterior de cada partecilla de materia activa queda cubierta por un envoltorio po-



- 6 - 196458

rosos de cobre amalgamado en una forma muy finamente dividida.

La finalidad que se quiere conseguir, es decir, "un contacto eléctrico mejor", probablemente no ha sido lograda por tres razones: en primer lugar, la producción de un cobre demasiado dividido en un estado o en una forma absolutamente no organizada, lo que tiene como consecuencia una multiplicación excesiva y, por consiguiente, nefasta de los contactos eléctricos; luego, una producción de cobre amalgamado de calidad eléctrica muy inferior a la del cobre puro; por último, la ineptitud de esta mezcla a conservar la presión que le ha sido dada después de su colocación en cubetas, hallándose las cualidades aglomerantes, que podía tener el hierro procedente de la reducción de óxido, aniquiladas por la presencia de un cobre demasiado pulverulento. Estas razones explican el mal éxito de la mezcla hierro-cobre-mercurio que, según se mencionó anteriormente, nunca ha recibido una aplicación práctica.

El presente invento tiene por objeto remediar las circunstancias adversas que se acaban de exponer y se refiere esencialmente a un procedimiento de fabricación de una placa negativa para acumulador alcalino que no presenta ninguno de los inconvenientes antes mencionados.

Este procedimiento que nos ocupa se caracteriza particularmente por el hecho de que, utiliza como substancia base cobre finamente dividido, que posee una estructura cristalina determinada por cristales microscópicos arborescentes, aciculares o dendríticos, que mezcla íntimamente este cobre con hierro pulverulento o con un compuesto de hierro apto para ser reducido al estado de hierro durante la carga del acumulador, utilizados como materia activa, y en comprimir esta mezcla en frío, bajo una muy fuerte presión, en, o alrededor, de los sustentáculos que pueden, o no, formar parte de la placa acabada.

En este invento se ha encontrado que se pueden producir así pla-



196458

cas negativas que no presentan ninguno de los inconvenientes característicos del hierro, entre los que figuran la disminución de tensión en los regímenes rápidos y con temperaturas bajas.

5 El invento se refiere también, a título de nuevo producto industrial, a la propia placa negativa obtenida por el precitado procedimiento y que es particularmente notable porque se constituye por una mezcla de hierro pulverulento (o un compuesto de hierro reducido al estado de hierro durante la carga del acumulador) con cobre finamente dividido constituido por cristales microscópicos de forma acicular
10 dendrítica o arborescente, habiendo sido sometida esta mezcla a una muy fuerte presión en frío.

Uno de los elementos de la mezcla, constitutivo de la placa, el cobre en polvo fino que tiene obligatoriamente la forma de cristales aciculares o la forma arborescente (formas que, además, están emparentadas una con otra) goza de la propiedad de estos cristales cual
15 és la de dar sólidos coherentes, hasta en frío, por compresión; (ausencia de cualquier fritaje); los cristales se entremezclan y producen así una especie de fritaje. Sabido és que se pueden obtener formas físicas análogas por electrolisis de soluciones de sales de cobre
20 bajo una fuerte densidad de corriente. También es sabido que las mismas se pueden obtener por desplazamiento del cobre de sus soluciones mediante polvos de metales más electronegativos; el aluminio conviene particularmente. Estos dos procedimientos de obtención del cobre no son limitativos y hán sido mencionados a título de ejemplo solamente.

25 El segundo elemento de la mezcla es el polvo de hierro o un compuesto de hierro pulverulento apto para ser transformado en hierro por la acción reductora que se manifiesta en el electrodo negativo durante la carga del acumulador. Hierros en polvo de formas físicas diferentes no presentan el mismo grado de aptitud al ser utilizados.
30 La forma que parece ser una de las mas convenientes entre las adecua-



- 8 -

196458

das a este fin es, por ejemplo, la del hierro procedente de la reducción del óxido férrico pulverulento por medio del hidrógeno o del óxido de carbono. Estos granos, de forma muy irregular y caprichosa, son aptos para la aglomeración bajo una fuerte presión. Sin embargo, 5
hierros en polvo que tienen otras formas menos ventajosas, son utilizables también en mezcla con el polvo de cobre; se pueden mencionar, el hierro procedente de la descomposición del hierro carbonilo, el hierro procedente del molido de hierro electrolítico dendrítico o coherente, el obtenido por acepilladura y molido de las virutas producidas, etc., Como compuestos de hierro utilizables se puede mencio- 10
nar, el óxido magnético Fe_3O_4 muy finamente dividido. De una manera general, este segundo elemento debe hallarse bajo forma muy finamente pulverizada. Si la forma física de las partículas que lo constituyen favorece la aglomeración por presión, como se verifica en el hierro 15
reducido, las proporciones de ambos constituyentes de la mezcla, hierro y cobre, pueden variar dentro de muy amplias proporciones. En cambio, si esta forma física no es favorable para la aglomeración, el elemento dominante de la mezcla deberá ser el polvo de cobre pues, en este caso, la cualidad de la aglomeración no resultará más que de la 20
forma física favorable del cobre.

La mezcla se efectúa por vía seca, sea en un mezclador del tipo Werner-Pfleiderer, o en cualquier otro aparato adecuado. Esta mezcla debe ser íntima, y debe ser efectuada con precaución para no destruir los cristales de cobre. Así como anteriormente se ha mencionado, 25
cuando se utiliza hierro reducido, la composición puede variar muy ampliamente sin que la aglomeración deje de ser óptima. Prácticamente, la composición puede variar entre 25% y 75% de cobre, sin que estos valores sean limitativos. En el presente invento se han logrado notables resultados con dosis de cerca de 50% de cobre y 50% de hierro 30
reducido. Con formas de hierro o de productos ferrosos menos fa-



196458

vorables, conviene utilizar más cobre, por ejemplo, entre el 40 y el 60%, aunque estas cifras no sean limitativas.

Por otra parte, se utiliza un marco metálico de forma adecuada en el que se suelda una tela metálica de alambre fino niquelado, por ejemplo. Se incluye esta tela metálica en una capa de mezcla pulverulenta preparada como se acaba de decir. Preferentemente, esta capa deberá ser bien homogénea, su espesor bien uniforme será función del espesor de la placa que se quiera obtener. A título de ejemplo, una capa de cuatro milímetros, después de compresión de tres toneladas por centímetro cuadrado, da una placa de cerca de 1, 2 milímetros de espesor.

Se comprime después muy energicamente con la prensa. La presión utilizada debe ser, por lo menos, de una tonelada por centímetro cuadrado de superficie. Bien entendido, no existen límites exactos de presión. Sin embargo, si la presión es demasiado débil, la cohesión puede ser insuficiente, así como los contactos eléctricos creados.

Si la presión es demasiado fuerte, se arriesga el que la porosidad de la placa sea insuficiente. A título de indicación y para definir los grados de magnitud, se ha notado que los resultados mas interesantes se obtienen con el empleo de presiones entre una y tres toneladas por centímetro cuadrado para tratar mezclas que contienen 50% de cobre y 50% de hierro reducido a 500^o por medio del hidrógeno. Estas cifras no son limitativas y no deben tomarse sino como ejemplos.

Operando de la manera que se acaba de describir, se obtiene una placa muy coherente, que puede ser manipulada industrialmente sin romperse y que conserva su cohesión y su compresión sin manifestar tendencia alguna a desagregarse durante las cargas y descargas del acumulador.

El procedimiento antes descrito de compresión de la mezcla pulverulenta alrededor de un enrejado tendido en un marco, no constituye



- 10 - 196458

mas que un ejemplo de realización particularmente práctica. Los principios puestos en acción se pueden realizar según otras variantes; en vez de emplear un marco metálico que sostiene una tela metálica tendida y soldada al mismo, se puede utilizar solamente una tela me-
5 tállica sin marco; puede también bastar el combinar el empleo de una tela metálica soldada a una simple cabecera de la placa metálica.

Aún puede prescindirse del sustentáculo metálico y contentarse con obtener placas por compresión de la sola mezcla de polvos, yendo las placas así obtenidas juntadas en el elemento según uno de los méto-
10 dos de montaje conocidos. Sin embargo, según el presente invento, se há encontrado mas ventajoso utilizar una tela metálica soldada a un marco o a una cabecera de placa, según queda descrito antes. La ventaja lograda con este empleo de tela metálica no reside, por cierto, en una mejor conducción de la corriente, sinó en la simple existen-
15 cia de una armadura (análoga a la del vidrio armado) que impide a los pedazos separarse en caso de rotura accidental.

Las muy fuertes presiones utilizadas exigen el empleo de prensas muy poderosas y costosas. Si la placa tiene dimensiones demasia-
20 do grandes, conviene producirla en varias veces para no tener que emplear prensas colosales. En este caso se obtiene la placa del acumulador por yuxtaposición de elementos individuales comprimidos separadamente. A título meramente indicativo se puede mencionar el siguiente procedimiento de construcción; cada elemento individual tiene, por ejemplo, la forma de un rectángulo que lleva incluso una tela me-
25 tállica en el aglomerado de polvo comprimido, previamente tendida, o nó, en un marco, y que tiene prolongaciones metálicas que serán engastadas o soldadas ulteriormente en un marco metálico de forma apropiada, que constituirá la placa.

Según se há mencionado anteriormente, las placas negativas así
30 obtenidas, además de la sencillez de fabricación, tienen notables



196458

propiedades que son; un aumento de la capacidad de la masa del hierro dividido respecto a la que lo caracteriza cuando está montado en cubetas; una tensión de carga muy baja; una tensión de descarga muy alta, hasta en los regímenes de descarga muy rápida (baterías de arranque); conservación de estas propiedades con las bajas temperaturas. Así, utilizando placas positivas todas idénticas entre sí para constituir elementos de características idénticas, se nota que los elementos provistos de las placas negativas que forman el objeto del presente invento, tienen tensiones de descarga mejores que las obtenidas con cualquier otro tipo de placa negativa que utilice el hierro o el cadmio. Es muy interesante comprobar que esta ventaja respecto a las placas negativas al cadmio se conserva hasta cuando las placas negativas al hierro, antes descritas, trabajan en frío.

Es evidente que, si se cree indispensable, se podrá introducir en la mezcla hierro-cobre otro elemento cualquiera en proporción adecuadamente determinada. Así, por ejemplo, se podrá introducir cadmio.

El invento, dentro de su esencialidad, puede ser objeto de variantes de detalle que asimismo quedarán protegidas. Así pues, tanto los modos de ejecución como las proporciones que antes hemos indicado, deben ser considerados solamente, como ya dijimos en cada caso, a título de ejemplo ilustrativo, mas no limitativo, quedando dentro de los límites que definen las reivindicaciones que a continuación se relacionan.



- 12 -

196458

N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a los beneficios de prioridad de la solicitud de patente depositada en Francia en 14 de Diciembre de 1950, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

5 1.- Un procedimiento de fabricación de placa negativa para acumulador alcalino, cuya placa es del tipo que comprende un elemento activo y una base, caracterizado por el hecho de que, se utiliza como substancia base cobre finamente dividido y que tiene una estructura cristalina definida por cristales microscópicos arborescentes, aciculares o dendríticos, en mezclar íntimamente este cobre con hierro pulverizado, o con un compuesto de hierro apto para ser reducido al estado de hierro durante la carga del acumulador, utilizados como materia activa, y en comprimir esta mezcla en frío, bajo una fuerte presión, en, o alrededor, de los sustentáculos que pueden, o nó, formar parte de la placa acabada.

10 2.- Un procedimiento, según se reivindica en la 1, caracterizado por el hecho de que, la presión aplicada a la mezcla es, por lo menos, de una tonelada por centímetro cuadrado.

15 3.- Un procedimiento, según se reivindica en la 1, caracterizado por el hecho de que, el hierro pulverulento se obtiene por la reducción de apropiados compuestos de hierro.

20 4.- Un procedimiento, según se reivindica en la 3, caracterizado por el hecho de que, el referido compuesto de hierro es el óxido férrico reducido, por ejemplo, por medio del hidrógeno, del óxido de carbono, etc.

25 5.- Un procedimiento, según se reivindica en la 1, caracterizado por el hecho de que, el hierro procede de la descomposición de hie-

196458



rro carbonilo, de la moladura de hierro electrolítico, de la moladura de virutas, etc.

5 6.- Un procedimiento, según se reivindica en la 1, caracterizado por el hecho de que, la proporción de cobre varía en la práctica entre el 20 y el 80%, según la calidad y la procedencia del hierro.

7.- Un procedimiento, según se reivindica en la 1, caracterizado por el hecho de que, se emplea cerca de un 50% de cobre y 50% de hierro reducido.

10 8.- Un procedimiento, según se reivindica en la 1, caracterizado por el hecho de que, en el caso del empleo del hierro que sea menos ventajoso, se utiliza, por ejemplo, un 40 a un 80% de cobre.

15 9.- Un procedimiento, según se reivindica en la 1, caracterizado por el hecho de que, el sustentáculo que se incluye en la mezcla y en el que se comprime esta última, consta de una tela metálica, por ejemplo, de alambre fino niquelado, o de una tela semejante.

10.- Un procedimiento, según se reivindica en la 9, caracterizado por el hecho de que, la referida tela vá tendida en un marco.

20 11.- Un procedimiento, según se reivindica en 9-10, caracterizado por el hecho de que, la referida tela vá sujeta directamente a la cabecera de la placa.

12.- Un procedimiento, según se reivindica en la 1, caracterizado por el hecho de que, se obtiene la placa acabada por yuxtaposición de elementos individuales comprimidos separadamente.

25 13.- Un procedimiento, según se reivindica en la 1, caracterizado por el hecho de que, a la mezcla cobre-hierro se le añade un metal adicional cualquiera apropiado, por ejemplo, cadmio.

30 14.- Un procedimiento, según se reivindica en la 1, caracterizado por el hecho de que, la placa negativa resultante queda constituida por una mezcla de hierro pulverulento (o un compuesto de hierro reducido durante la carga del acumulador) con cobre finamente divi-

- 14 -

196458



dido constituido por cristales microscópicos de forma acicular, dendrítica o arborescente, cuya mezcla há sido previamente sometida a una fuerte presión en frío.

5 15.- Un procedimiento, según se reivindica en las anteriores, caracterizado por el hecho de que, la placa negativa resultante está -dotada de las variantes de proporciones de elementos y estructura en ellas detalladas.

20.- Un procedimiento de fabricación de placa negativa para acumulador alcalino.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de catorce hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a ocho de Febrero de mil novecientos cincuenta y uno.

SOCIÉTÉ DES ACCUMULATEURS FIXES ET DE TRACTION.

p;a.

JOSÉ ISENH MIRALLES

P. P.