



227365

227365

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
Dr. Ing. FRIEDRICH HERRMANN, súbdito ale-
mán, domiciliado en DORTMUND - SOMBORN,
Duennebecke, 98 (Alemania); por: "PROCE-
DIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ELECTRODOS
PARA ACUMULADORES".

... ..

El presente invento se refiere a un procedimiento para la
producción de electrodos para elementos galvánicos primarios y
secundarios.

El presente invento se propone especialmente obtener elec-
5 trodos para los fines indicados, que posean poco peso respec-
to a su capacidad eléctrica elevada y tengan una mayor dura-
ción.

Otro de los objetos es el colocar o aplicar en un ~~armazón~~
soporte la masa electroquímicamente activa, por ejemplo plomo
10 o bióxido de plomo, el cual pueda fabricarse fácilmente y ela-
borarse con facilidad y proteja al usar el electrodo, la masa



activa contra la posibilidad de que se enlode y desprenda.

Es ya sabido el método de reducir el peso relativo del electrodo, gracias a **agrandar** la superficie activa de la masa electroquímicamente activa, esto es de la masa activa de un electrodo. Se han hecho ya **diversas** propuestas destinadas a dar al electrodo para este objeto estructura porosa y otras propuestas para mejorar la trabazón de las partículas de una masa porosa. Para obtener electrodos porosos se conocen por ejemplo aditamentos de sustancias que eliminadas por combustión dejan espacios huecos, por ejemplo el serrín o sustancias que pueden eliminarse posteriormente por disolución, por ejemplo las sales. Según otras propuestas se emplean mezclas de sustancia activa y de aglutinantes que por incorporación de otras sustancias que desprenden gases y gracias a un tratamiento para poner en libertad los gases, por ejemplo el ácido carbónico, originan una estructura esponjosa.

Según todas estas propuestas conocidas se han obtenido sin embargo cuerpos no definidos con esqueletos más o menos continuos de conglomerantes, en los que la masa activa se contenía en una distribución no uniforme. En todos los casos, grandes porciones de la masa total quedaban encerradas por todos lados en el material activo y de este modo hurtadas a la acción del electrolito. En otros casos canales algo grandes que conducían hacia afuera, permitían el arrastre por lavado de la masa activa inserta en el interior.

También la propuesta de convertir una mezcla de masa activa y de sustancias artificiales espumables en una espuma solidificada de sustancia artificial con auxilio de un medio espumante, espuma cuyas paredes en las burbujas quedan constituidas por la mezcla de aglutinante y sustancia activa, no ha satisfecho

227365



45 todos los requisitos. Ciertamente que así se logra una superfi-
cie agrandada y un armazón de espuma que sirve al mismo tiempo
de soporte de la masa activa y tiene la ventaja de ser un sis-
tema definido de elevada resistencia estática. Empleando sustan-
cias artificiales adecuadas se reciben bien por las paredes de
las burbujas las cargas mecánicas en el proceso de carga y des-
carga del acumulador. Pero una parte considerable de las partí-
culas activas de la masa queda todavía encerrada en el interior
50 de la masa del aglutinante en esta clase de electrodos y por
consiguiente no puede ser atacada por el electrolito.

En efecto no es posible hacer las paredes de las burbujas
de la delgadez que se quiera, pues no se puede tener en cuenta
unicamente la resistencia estática de la espuma del aglutinante
55 o de la sustancia soporte, sino también la plasticidad necesaria
y la facilidad de formar espuma de la sustancia soporte mezclada
con el material activo no aglutinante. Las cantidades según
ésto necesarias de sustancias artificiales y de las sustancias
activas necesarias para lograr una suficiente capacidad, por
60 ejemplo de polvo de plomo, no excluye por tanto la posibilidad
antes citada de que en el interior de las paredes tienen ence-
rradas y aisladas partículas activas. Además al no ser suficiente
la adhesión en la superficie de las paredes de las burbujas
de las partículas activas, estas fácilmente se desprenden y se
65 arrastran como lodo.

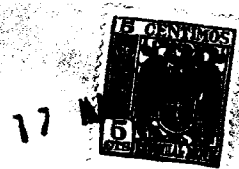
El electrodo según el presente invento posee también un
armazón de su estructura espumosa constituido por sustancias de
elevada resistencia a los electrolitos. Estas sustancias se es-
cogen de manera que dicha resistencia exista aún con elevada
70 temperatura en la corriente. Frente a los electrodos conocidos
con soportes espumosos existe aquí sin embargo una diferencia



esencial consistente en que la armazón soporte de estructura
espumosa no presenta masa activa como elemento de la mezcla
sino que la masa activa se aloja en el interior de las burbujas
75 y consistente además en que la estructura espumosa es abierta
y los poros que comunican sus burbujas son considerablemente
menores que las partículas de la sustancia activa.

Según esto se emplean como soportes productos artificiales
que proporcionan espumas porosas y abiertas, como los que se
80 conocen por ejemplo para aislamientos.

El soporte puede ser por ejemplo moltopren, por cuyo nom-
bre se entiende un producto comercial constituido por una sus-
tancia artificial sólida a modo de espuma originada por la
unión de un poliéster de un ácido dicarboxílico y de un alco-
85 hol trivalente con un diisocianato. Esta sustancia artificial
a modo de espuma o de esponja presenta en estado solidificado
una elevada resistencia a la presión y un peso pequeñísimo.
Pueden también emplearse otras sustancias artificiales espumo-
sas corrientes en el comercio y de flexibilidad más o menos
90 grande, como poliestirols o polietileno o politeno, espumados.
El diámetro de las burbujas de la espuma en estas sustancias
artificiales debe con preferencia no ser menor de 0,1 mm ni su-
perior a 0,5 mm. En la producción de los electrodos según el
invento puede también partirse de sustancias artificiales espu-
95 mables, que presenten las propiedades arriba indicadas para el
fin perseguido por ejemplo de un polietileno al que se haya a-
gregado un medio espumante por ejemplo azoisobutironitrilo y que
después de la fluidificación en un molde se convierta por acción
del calor en un cuerpo espumoso. Si al efectuar el espumado



227365

100 se realiza en el instante fácilmente determinable por ensayos anteriores del/desprendimiento máximo de gases, una descarga brusca de la presión, entonces se obtiene una espuma de laminitas delgadísimas cuyas burbujas todas se comunican entre sí mediante poros y son de tamaño aproximadamente igual.

105 Las placas o cuerpos espumosos solidificados en forma de cinta u otras piezas correspondientes hechas de sustancias esponjosas artificiales usuales en el comercio de la clase arriba indicada, se rellenan de la masa electroquímicamente activa o se provén de antemano de una carga que por ulterior tratamien-
110 to hace que dentro de las burbujas se origine la masa electroquímicamente activa, para de este modo fabricar los electrodos según el invento.

Si se emplea una carga que esté ya constituida por una masa electroquímicamente activa o que la contenga por ejemplo
115 un lodo hecho de bióxido de plomo y agua, entonces es necesario hacer posteriormente más pequeños los poros, cuya abertura en su sección transversal ha permitido la penetración de la masa activa, por tratamiento posterior del soporte espumoso con objeto de impedir que se vuelvan a salir las partículas pero
120 que pueda penetrar el electrolito.

La carga se realiza bien inmergiendo en un lodo de la masa activa la pieza moldeada, por ejemplo un disco delgado con un espesor de algunos milímetros hasta varios centímetros, haciendo escapar el aire de las burbujas por repetido exprimi-
125 do y dado el caso logrando una carga completa mediante vibración, bien aspirando primeramente aire en un depósito cerrado empalmado a una bomba neumática y que esté provisto de una válvula de admisión para la carga y llenando luego los poros en que se ha hecho el vacío. Este proceso puede repetirse va-



227365

130 rias veces para garantizar una carga uniforme. También apli-
cando el procedimiento de la electroforesis puede facilitarse
y acelerarse el relleno o carga. Siendo los poros suficiente-
mente grandes puede lograrse también mediante una vibración
enérgica simple una carga uniforme aún cuando se trate de una
135 masa activa seca y pulviforme. Otro método consiste en re-
llenar los huecos de las burbujas por precipitación química
de la masa activa de la disolución de una de sus sales dentro
de las burbujas de la espuma.

Este procedimiento puede por ejemplo aplicarse con el
140 plomo. El armazón de finos poros de sustancia artificial se
impregna para esto del modo arriba descrito primeramente con
una disolución saturada de sal de plomo, por ejemplo acetato
o nitrato de plomo, y se seca, con lo que la sal de plomo se
separa dentro de los poros. El secado solo se prolonga hasta
145 que la sal de plomo todavía quede humedecida. Después con
auxilio de un mayor reductor que presente un potencial sufi-
ciente de reducción, se somete el conjunto a un tratamiento
reductor hasta que la carga de los poros se componga de plomo
en fina dispersión. La eliminación del líquido o humedad en
150 exceso pueden conseguirse mediante secado completo de los
soportes rellenos, por ejemplo mediante irradiación infrarro-
ja. Al llenar los poros debe tenerse en cuenta si por el pro-
ceso de carga y descarga del acumulador experimenta el relleno
variaciones de volumen. Si por ejemplo se efectúa el re-
155 lleno con sal de plomo que se reduce a plomo por el método
descrito, entonces hay que tener en cuenta que la transforma-
ción en bióxido de plomo en el proceso de la transformación
electrolítica experimenta un volumen mayor y por consiguiente



hay que procurar aquí que las burbujas no se llenen totalmente.
160 Esto puede realizarse regulando adecuadamente el contenido de
agua que luego se ha de eliminar; por el contrario al llenar
las burbujas con bióxido de plomo, al que preferentemente se
incorporan también humectantes, es posible llenar totalmente
las burbujas, por ejemplo por vibración o por relleno correspon-
165 diente de un lodo después del secado interpuesto.

Para hacer más pequeños estos poros que para la entrada
de la masa activa debían presentar un tamaño correspondiente,
el soporte de sustancia artificial relleno según el invento
y después de secados suficientemente los rellenos, se calienta
170 en un molde con paredes móviles hasta cerca del grado de flui-
dificación de la sustancia activa en cada caso utilizada y por
prensado simultáneo, por lo menos por dos lados opuestos, se
comprime hasta tanto que se pueda comprobar una reducción o
estrechamiento de los poros. Se ha comprobado que la masa de
175 sustancia artificial en el estado inicial de la deformabilidad
permanente se comprime primeramente en los puntos de mínima
resistencia, esto es en los de la perforación de los poros.
Mediante ensayos se puede para cada sustancia artificial de-
terminar fácilmente el grado necesario de caldeo y de presión.
180 Se recomienda calentar por vía dieléctrica o por rayos infrarro-
jos para conseguir un caldeo uniforme de la masa. Como la com-
presión no se propaga uniformemente hacia el interior, las
burbujas espumosas situadas en las capas más exteriores del
moldeado se deforman y reducen más fuertemente que las situadas
185 más adentro. Este efecto es conveniente, pues por ello los
electrodos se condensan en las capas exteriores más fuertemente
que en el interior y por ello se logra una mayor seguridad contra
el desprendimiento de la masa por lavado.



227385

En la producción de placas positivas de acumuladores de
190 plomo mediante relleno de un armazón de espuma polietilénica
con por ejemplo bióxido de plomo, el prensado se lleva hasta
un grado en que la presión comienza bruscamente a subir. Enton-
ces precisamente se logra la compacidad máxima requerida. En
el ciclo de descarga y carga el volumen de la masa activa en
195 las burbujas varía entonces entre el valor mínimo (descarga)
y un valor máximo que se caracteriza por un lleno casi completo
de los espacios o huecos de las burbujas espumosas.

Simultáneamente a la compresión en caliente pueden embu-
tirse en la masa los sistemas de derivación o evacuación (re-
200 jillas). Puede entonces procederse insertando las rejillas entre
dos moldeados con la mitad del espesor final. Pero también
pueden imprimirse mecánicamente bloques o paquetes de electrodos
definitivamente prensados y hechos de discos espumosos según
el invento, en un sistema de derivación. Un objeto esencial
205 del prensado en caliente es el de provocar un contacto íntimo
de las partículas de masa activa dentro de las burbujas y entre
éstas.

Los electrodos según el invento se comportan excelentemente
de modo especial aún al tratarse de acumuladores alcalinos. Los
210 electrodos fabricados según el presente invento son tan poro-
sos que al inmergirlos en el electrolito líquido se llenan
inmediatamente de líquido expulsando violentamente el aire.
Pero además son también mecánicamente muy estables, y los elec-
trodos de acumuladores de plomo resisten por ejemplo muchos
215 ciclos de carga aún cuando la descarga se haga con carga elevada
de corriente, sin que nunca se desprenda la masa activa conver-
tida en lodo. Naturalmente que los electrodos fabricados según
el invento pueden tener la forma que se quiera.

17 MAR



. . . NOTA . . . 227365

220 Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Procedimiento para la producción de electrodos para
acumuladores, especialmente acumuladores de plomo con un soporte
de sustancias artificiales esponjosas para recibir la masa
activa caracterizado porque el soporte del electrodo se forma
225 por un armazón de sustancias artificiales de estructura espumosa
abierta que contiene la masa activa en el interior de burbujas
comunicantes entre si en forma fuertemente esponjosa preferentemente
en distribución coloidal dispersa y los huecos que comunican las
burbujas son más pequeños que las partículas
230 de masa que pueden desprenderse por lavado debido al electrolito.

2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado
porque las burbujas del soporte del electrodo con estructura espumosa
presentan un diámetro no inferior a 0,1 mm y no superior a 0,5 mm.

235 3.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 2
caracterizado porque el soporte del electrodo se compone de un sistema
espumoso consolidado y abierto de un polimerizado de etileno.

240 4.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 2
caracterizado porque el soporte del electrodo se compone de un armazón
espumoso consolidado y abierto de un producto de polimerización de
estirolo.

245 5.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 4,
caracterizado porque el relleno de las burbujas espumosas del
electrodo corresponde al volumen máximo de la masa activa en la
electrolisis.

227365



250 6.- Procedimiento para la producción de electrodos según lo reivindicado en los puntos 1 a 5, caracterizado porque en los huecos de una espuma consolidada de sustancia artificial inalterable a los electrolitos se inyecta masa activa embarri-
zada con burbujas abiertas en las burbujas de la espuma de sustancia artificial, por ejemplo de una placa de polietileno espumado, dado el caso con vibración o con auxilio de depresión producida en los poros o mediante electroforesis.

255 7.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 6, caracterizado porque para la producción de electrodos positivos de acumuladores de plomo se embarriza con agua bióxido de plomo agregando un humectador y bajo presión se introduce en las burbujas por vibración o al vacío o por electroforesis.
260 sis.

265 8.- Procedimiento para la producción de electrodos según lo reivindicado en los puntos 6 y 7, caracterizado porque en las burbujas de una sustancia artificial, por ejemplo polietileno, espumada y solidificada se introduce una disolución preferentemente concentrada, de una sal metálica adecuada para masa activa, por ejemplo una disolución de sal de plomo y después de un tratamiento secador se la precipita en los poros mediante transformación, por ejemplo mediante reducción en la forma y estructura química adecuadas para la masa activa.
270 va.

275 9.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 8 caracterizado porque en las burbujas del cuerpo espumoso se introduce una disolución concentrada de sal de plomo, se seca ésta hasta que se separe la sal de plomo en estado todavía humedo y mediante un reductor enérgico se convierte el plomo en dispersión finísima.

10.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos

227365

280 6 a 9, para la producción de electrodos según lo reivindicado en los puntos 1 a 5, caracterizado porque para reducir las aberturas que comunican las burbujas después de rellenadas con la masa activa y de obtener la forma necesaria para el electrodo, el cuerpo espumoso se somete a un prensado calentando hasta el límite inferior de fluidificación de la sustancia artificial.

285 11.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 10, caracterizado por un caldeo realizado por vía dieléctrica o por medio de rayos infrarrojos.

290 12.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 11, caracterizado porque en un sistema de derivación se meten a presión del modo conocido recortes, por ejemplo pequeños bloques o paquetes o espuma de sustancia artificial rellena de masa activa con burbujas abiertas o se embute un sistema de derivación por ejemplo una rejilla, en la masa espumosa originada, por ejemplo se insertan entre dos discos
295 rellenos con estructura espumosa abierta.

13.- PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ELECTRODOS PARA ACUMULADORES.

300 Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 de Marzo de 1.956

ANTONIO FERNANDEZ PASCOA
A.P.