

AÑO

Expediente núm.



240179

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE **INVENCION.**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** **INVENCION** por 20 años, en España

a favor de

SOCIETE DES ACCUMULATEURS FIXES ET DE , de nacionalidad
TRACTION, entidad francesa.

..... domiciliado en Route Nationale, Pont de la
..... Folie, Romainville, (Seine), Francia. núm.

por:

..... "Perfeccionamientos en acumuladores alcalinos".
.....
.....

Nº 6084

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

PATENTE DE INVENCION

Ref.5153/32-Skit

240179



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Perfeccionamientos en acumuladores alcalinos".

=====

SOLICITANTE: SOCIETE DES ACCUMULATEURS FIXES ET DE TRACTION,
entidad francesa, Route Nationale, Pont de la Folie,
ROMAINVILLE (Seine), Francia.

=====

Ya se conocen, por la patente española
nº 200.822 de 7 de Diciembre de 1951, células electrolí-
ticas y, en particular, acumuladores que no desprenden
prácticamente gas alguno y que son, por consiguiente,
5. susceptibles de permanecer cerrados de modo permanente
y de manera estanca, sin aumento sensible de la presión
interna.

Estas células electrolíticas tienen, entre
electrodos, cuya superficie por lo menos, es micro-
10. porosa, unos separadores delgados, prácticamente



homogéneos y susceptibles de retener el electrolito, que están en contacto íntimo con las superficies opuestas de los referidos electrodos. En particular, se ha propuesto en esta patente, obtener este contacto íntimo comprimiendo enérgicamente el apilado de las placas de electrodos y de los separadores manteniendo en servicio este apilado en estado apretado.

5.

En la solicitud de patente española nº 235.212 de 3 de Mayo de 1957 se ha propuesto obtener el estrecho

10.

contacto del separador y de los electrodos utilizando a modo de separadores, unas estructuras reticuladas de elementos muy hidrófilos y susceptibles de hincharse estando mojados, disponiéndose estas estructuras, en estado seco, entre estos electrodos, que unos medios

15.

exteriores impiden separarse, después de lo cual se impregnan hasta la saturación con electrolito.

La referidas estructuras muy hidrófilas son de preferencia, fibras largas de celulosa dispuestas en capas aproximadamente paralelas entre sí y solidarizadas por un aglutinante tambien celulósico.

20.

Tambien se ha propuesto, en esta solicitud de patente, sostener la estructura reticulada así realizada por una estructura mecánicamente más resistente, constituida de preferencia por fibras de resina sintética que pueden, ya sea entremezclarse con las fibras hidrófilas, o ya sea formar unas capas distintas de éstas, permaneciendo sin embargo, el separador homogéneo desde el punto de vista de la permeabilidad.

25.

Se ha visto, en esta solicitud de patente, que se obtiene así un acumulador, sin desprendimiento gaseoso

30.



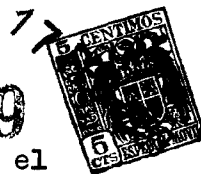
que puede, por consiguiente, estar cerrado permanentemente, sin que, sin embargo, se desarrolle presión en el interior.

5. Sin embargo, los acumuladores cerrados, realizados de este modo, es decir, ya sea según la patente española nº 200.822 o ya sea según la solicitud de patente antedicha, tienen la particularidad, en fin de carga, de permanecer a una tensión reducida y de calentarse en sobrecarga, dado que el desprendimiento gaseoso al ser evitado, la energía que absorben tales acumuladores se transforma entonces enteramente en calor.

10. Esto presenta problemas delicados para la regulación de carga, porque la tensión medida en las bornas del acumulador no puede utilizarse, por su elevación, para controlar el circuito de carga. Por consiguiente se hace preciso recurrir al solo fenómeno aparente en fin de carga, es decir, la elevación de temperatura y así realizar la regulación por medio de órganos sensibles a esta elevación de temperatura. Tales órganos de regulación de carga son delicados y susceptibles de desregularse con facilidad.

15. Se sabe, por otra parte, que los acumuladores ordinarios del tipo alcalino tienen, por el contrario una tensión de carga bastante variable, aun antes del final de carga, dado que estos desprendimientos gaseosos que aparecen en él hasta antes de que se alcance la mitad de la carga. En este caso, también la regulación de carga es delicada, porque si existe en fin de carga, un aumento de la tensión más marcada, que durante la
- 20.
- 25.
- 30.

249179



carga este aumento de tensión es progresivo y el momento en que empieza se define bastante mal.

La presente invención tiene por objeto la ejecución de un acumulador que no presenta, hasta la

5. proximidad del final de su carga, desprendimiento gaseoso sino que, por el contrario, haciendo aparecer, al final de la carga un desprendimiento gaseoso que, polarizando bruscamente a los electrodos, hace aparecer, al final de la carga, una elevación de tensión neta

10. que es fácil utilizar para el control de la regulación de la referida carga.

El acumulador según la presente invención, está constituido por unas placas paralelas finamente porosas, formadas cada una con un esqueleto de partículas metálicas aglomeradas, impregnadas de materia activa, positiva y

15. negativa, respectivamente, placas entre las que van dispuestos unos separadores que, en su espesor tienen una capa media muy poco permeable y, a uno y otro lado de esta última, una capa más permeable, siendo cada una

20. de estas capas de igual extensión por lo menos que la de las placas, homogénea, tanto en superficie como en su espesor, y las superficies extremas de estos separadores yendo íntimamente colocadas contra las superficies de las placas opuestas.

25. De preferencia, las referidas capas tienen la estructura de geles de permeabilidades diferentes, siendo la capa media un gel semi-permeable o permeable a los iones solos.

Esta estrecha colocación de las placas

30. contra los separadores, puede obtenerse, como se explica



en la patente española nº 200.822, comprimiendo fuertemente el conjunto de las placas y de los separadores; puede tambien obtenerse como en la solicitud de patente ya mencionada de 3 de Mayo de 1957, utilizando unos

5. separadores en los que una de las capas por lo menos es susceptible de hincharse al impregnarse con electrolito, y disponiendo estos separadores en estado seco entre unas placas que unos dispositivos exteriores impiden que se separen, después de lo cual el conjunto
10. de las placas y de los separadores se impregna de electrolito.

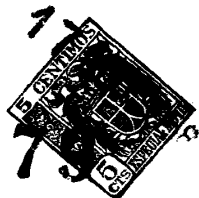
En una forma conveniente de ejecución del invento, la capa media del separador es una membrana semi-permeable, por ejemplo, una hoja de celulosa regenerada, mientras que las capas extremas están constituidas por tejido no tramado, es decir, capas de fibras largas conglomeradas por un aglutinante. Con objeto

15. de que sea capaz de hincharse, por lo menos una de estas capas, está constituida por celulosa (fibras y aglomerado). De preferencia, una de las capas
20. extremas, y, convenientemente, la que está en contacto con las placas positivas, es de tejido sin trama celulósico y la otra, que se coloca contra la placa negativa opuesta, de tejido sin trama de resina sintética aproximadamente inerte en el electrolito.
- 25.

Se ha comprobado experimentalmente que un acumulador así realizado no desprende gas alguno durante la carga y que, por el contrario, después del fin de carga, los desprendimientos gaseosos son abundantes y

30. prácticamente iguales a los que pueden determinarse por

240179



aplicación de las leyes de Faraday.

5. El examen de las curvas de carga experimentales, al que se procederá a continuación, derán una explicación de este fenómeno sorprendente. Sin embargo, el valor del invento no puede, en ningún caso, ir unido a la exactitud de esta explicación.

10. Se observará que es conocido en sí disponer en el cuerpo de un separador, una membrana delgada y especialmente una membrana celulósica, y en particular constituir separadores con tres hojas unidas, siendo la hoja intermedia una membrana de celulosa regenerada. Sin embargo, en las formas de ejecución anteriores conocidas, las estructuras asociadas a la hoja de celulosa, no han tenido una permeabilidad homogénea y, además, no

15. se colocan estrechamente contra los electrodos opuestos; por último, estas últimas no son microporosas, de modo que los acumuladores realizados con estos separadores anteriormente conocidos no difieren, en su funcionamiento, de los acumuladores ordinarios.

20. La descripción siguiente, comparada con el dibujo adjunto, permitirá comprender con facilidad, el modo en que la invención puede ejecutarse, sobrentendiéndose que las particularidades que resulten, tanto del dibujo, como del texto, forman parte integrante de

25. la referida invención.

La fig. 1 es un corte transversal a escala ampliada, de dos electrodos de acumuladores de polaridad opuestas con un separador interpuesto.

30. Los diagramas ilustrados por las figuras 2 y 3 permiten la comparación del funcionamiento del acumulador según la invención con los acumuladores usuales y con los acumuladores sin desprendimientos gaseosos,



objeto de la patente y de la solicitud de patente mencionadas en el preámbulo de esta memoria.

Sobre el corte representado por la fig. 1, que corresponde a dimensiones reales ampliadas varias

5. decenas de veces, los electrodos 1 y 2 son unas placas delgadas esencialmente formadas de hojas metálicas delgadas y perforadas 3 revestidas por sus dos superficies, con capas de partículas metálicas, de níquel, por ejemplo, aglomeradas por calcinación.
10. Estas placas tienen por lo menos un milímetro de espesor; están impregnadas para las positivas (1) con hidrato de níquel adicionado o no de hidrato de cobalto y, para las negativas (2) con hidrato de cadmio.
15. Entre estas placas vá interpuesto un separador formado por tres hojas unidas;
La hoja 4, en contacto con el electrodo positivo 1, está formada con fibras celulósicas dispuestas en capas y aglomeradas por un aglutinante celulósico .
20. Tal hoja se conoce con el nombre de tejido sin trama. Su espesor en seco es del orden de 15 a 20 centésimas de milímetro.
La hoja 5 es una membrana continua de celulosa regenerada; su espesor es de una a tres centésimas de milímetro.
25. Por último, la hoja 6 es también de tejido sin trama, pero sus fibras son sintéticas e inatacables en el electrolito; estas son, por ejemplo, fibras de compuestos vinílicos; su espesor es de alrededor de una
30. décima de milímetro.



El espesor total de las tres hojas es así del orden de tres ~~décimas~~ de milímetro y, de preferencia, inferior a cinco décimas de milímetro.

5. Para la comodidad de su colocación, las tres hojas pueden ir unidas a lo largo de sus bordes que sobrepasan los bordes de las placas 1 y 2.

10. Una misma hoja de gran dimensión puede constituir el separador de varias placas consecutivas de polaridades alternadas, yendo dobladas en forma de acordeón para pasar del intervalo comprendido entre dos placas al intervalo contiguo.

15. Cuando el apilado de placas y de separadores se ha preparado en seco, este apilado se coloca ligeramente a fuerza en una tina o recipiente y se impregna de preferencia en vacío, con electrolito, por ejemplo potasa cáustica a 28° Baumé, lo cual, por hinchamiento de los elementos celulósicos de los separadores, coloca estrechamente las superficies extremas de estos contra las superficies de las placas opuestas,

20. El elemento se forma después eléctricamente del modo usual.

25. Los diagramas de las figuras 2 y 3 representan en servicio el comportamiento desusado y sorprendente de un acumulador semejante con relación a los comportamientos de los acumuladores conocidos.

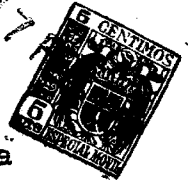
El diagrama de la fig. 2, dá, en ordenadas, la tensión de carga de un acumulador alcalino en función de su estado de carga expresado por el número de los amperios-hora de carga (Ah) que ha recibido.

30. Consideremos tres acumuladores alcalinos I, II y



- III de la misma capacidad teórica C y realizados, el primero, según la técnica usual, es decir, con una separación de placas del orden de 1 mm. con unos separadores de material aislante poroso que no están en
5. contacto con las placas, el segundo según la técnica definida en la patente española nº 200.822 o en la solicitud de patente de 3 de Mayo de 1957, es decir, un acumulador sin desprendimiento gaseoso aparente y, por último, el tercero según la presente invención.
10. El primero se comporta según la curva Ia, es decir, que su tensión a las bornas aumenta con bastante regularidad desde el principio de la carga hasta el fin pasando así de 1,1 V a 1,60 V, después de lo cual, en régimen de sobrecarga, es decir más allá de la
15. capacidad nominal C, la tensión sube con más rapidez hasta alrededor de 1,75 V ó 1,80 V. La curva no presenta pues el desenganche brusco que caracteriza, por ejemplo, el final de carga de los acumuladores de plomo y que se utiliza para la regulación de carga de éstos.
20. Además, hacia la tercera parte de la carga, la tensión sobrepasa 1,5 V y aparecen unos desprendimientos gaseosos, los cuales consumen inútilmente electrolito.
25. En el caso de los acumuladores sin desprendimiento gaseoso (curva IIa) esta curva se eleva muy poco; permanece siempre netamente por debajo de 1,5 Volt. (1,42 volt. alrededor), pero antes de llegar a la capacidad teórica (hacia 85 ó 90% de ésta), dicha curva no tan solo no vuelve a elevarse, sino que tiende a descender (más o menos según el régimen de carga), dado que, por una parte los
30. gases no polarizan los electrodos y que, por otra parte,

240179



el calentamiento del electrolito hace descender la resistencia interna de este último.

- Se ha comprobado, con los acumuladores según la presente invención, que la curva IIIa de carga presenta en primer lugar, como la curva IIa, un casi soporte de nivel, sin embargo, ligeramente más elevado, pero que queda por debajo de la tensión crítica de aparición de los gases; después de lo cual, hacia la capacidad nominal, para los regímenes de carga usuales, la tensión se eleva bruscamente, mientras que aparecen gases.
- 5.
- 10.

- Estos resultados se confirman por el diagrama de la figura 3 que representa, en ordenadas, los amperios-horas AhD que el acumulador es capaz de suministrar en descarga en función de los amperios-horas que ha recibido en carga AhC. La recta OR a 45° corresponde evidentemente al rendimiento 1, es decir, para el acumulador, a la igualdad de los amperios-hora cargados y descargados.
- 15.

- El primer acumulador de la curva I_b que empieza a separarse del rendimiento unidad tan pronto como los amperios-horas de carga alcanzan alrededor del tercio de la capacidad. Esta curva demuestra que la capacidad real puede exceder la capacidad nominal C y que alcanza el valor 1,10 C. (110%) de la capacidad nominal cuando los amperios-horas de carga son del orden de 150% de esta capacidad nominal.
- 20.
- 25.

- El segundo acumulador de la curva II_b que empieza a separarse de la recta OR más allá del valor 0,90 C. esta curva es asintota a la capacidad C.
- 30.

243179



Por último, el tercer acumulador realizado según la presente invención (curva III_b) solo empieza a separarse de la recta OR más allá del valor 0,90 C y alcanza rápidamente la capacidad 1,1 C.

5. La observación de las curvas representadas por las figuras 2 y 3 demuestra que el comportamiento de los acumuladores según la invención es el mismo que el de los acumuladores sin desprendimiento gaseoso al principio de la carga hasta que se aproxima el final de esta última, mientras que este comportamiento es próximo al de los acumuladores ordinarios en fin de carga y en sobrecarga.
10. Siendo el rendimiento de carga prácticamente igual a la unidad para los acumuladores según la invención, como para los acumuladores sin desprendimiento gaseoso, es preciso admitir que ninguno de los productos de descomposición electrónica del electrolito se escapa de las placas y que, durante la carga, estos productos (oxígeno e hidrógeno) son íntegramente fijados por las materias activas. Esta retención del oxígeno, y del hidrógeno se explica por el estrecho contacto del separador y de las placas que impide a estos productos caminar en el intervalo entre las placas y el separador. De este modo, aun cuando la reacción de fijación del oxígeno y del hidrógeno son más lentas que la llegada de iones sobre las placas, en periodo de carga, y sobre todo hacia el fin de la carga, los desprendimientos gaseosos se evitan por el aprisionamiento de los productos de la electrolisis al contacto de las placas.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. Cuando la carga se ha obtenido, es decir, cuando las materias activas ya no pueden fijar hidrógeno y oxígeno, éstos impedidos de escaparse entre las placas y el separador por el estrecho contacto de los mismos, se difunden hacia el interior del separador.

10. Cuando el separador es homogéneo, es decir, en el caso de los acumuladores sin desprendimiento gaseoso, la difusión puede tener lugar a través del espesor reducido del separador, de modo que el oxígeno (y eventualmente el hidrógeno) producido sobre una placa puede alcanzar , a través del separador, la placa de polaridad opuesta.

15. Por el contrario, en el caso de la presente invención, la resistencia ofrecida a la difusión a través de la capa media , siendo mucho mayor que la resistencia ofrecida en las partes del separador situadas a uno y otro lado de esta capa media, el oxígeno (y eventualmente el hidrógeno) camina de preferencia paralelamente a las placas en las capas extremas del separador, más permeables y llega así al exterior.

25. En el caso de los acumuladores sin desprendimiento gaseoso, la difusión tiene lugar al final de carga cuando, en razón de la carga casi completa de las materias activas, la fijación de los productos de electrolisis se atenúa hasta el punto de hacerse más lenta que la velocidad posible de difusión. Se explica así que la carga del acumulador solo puede alcanzar asintóticamente la capacidad nominal.

30. Por el contrario, en el acumulador según la



invención, en razón a la heterogeneidad del separador y los productos de electrolisis permanecen confinados en la proximidad de las placas, de modo que se puede, no tan solo alcanzar la capacidad nominal, sino tambien exceder un poco esta última, obteniéndose el suplemento de capacidad, por la fijación momentánea de los productos de electrolisis (hidrógeno y oxígeno) por vía física (adsorción) al contacto de las placas.

5.

10.

Las curvas I_b, II_b, III_b representadas en las fig. 3, han sido trazadas después de un pequeño número de ciclos de carga y de descarga del acumulador.

15.

Si se efectúan varias decenas de cargas y de descargas, se obtiene tambien, para un acumulador sin desprendimiento gaseoso, o un acumulador segun la invención, curvas que difieren muy poco de las que llevan las referencias II_b y III_b. Por el contrario, el acumulador ordinario (I) construido con placas idénticas dá entonces la curva I_b, es decir, que ha perdido prácticamente una gran parte de su capacidad nominal mientras que los otros dos la han conservado.

20.

Esta conservación en el tiempo de la capacidad es igualmente una ventaja importante de los acumuladores que tienen placas delgadas de superficie microporosa muy aproximadas con separadores estrechamente aplicados contra estas placas.

25.

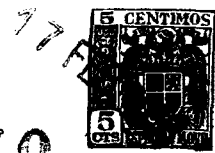
Se sobrentiende que podrán introducirse modificaciones en el modo de ejecución que queda descrito, particularmente por sustitución de medios técnicos equivalentes, sin salirse por ello del área de la presente invención.

30.



- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 20 de Febrero de 1957, nº 732.363, acogiéndose, por lo tanto,
10. a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Perfeccionamientos en acumuladores alcalinos"; caracterizándose por lo
15. siguiente:
- 1º.- Perfeccionamientos en acumuladores alcalinos, constituidos por placas paralelas finamente porosas, caracterizándose porque están formadas cada una con un esqueleto de partículas metálicas aglomeradas, impregnada
20. de materia activa respectivamente positiva y negativa, placas entre las que vayan dispuestos unos separadores que, en su espesor, tienen una capa media muy poco permeable y a uno y otro lado de ésta, una capa más permeable, siendo cada una de estas capas de extensión más o menos
25. igual a la de las placas, siendo homogéneas tanto en superficie como en espesor y las superficies extremas de estos separadores se aplican estrechamente contra las superficies de las placas opuestas.
30. 2º.- Perfeccionamientos según reivindicación 1ª, caracterizándose porque las capas media y extrema

240179



tienen la estructura de geles de permeabilidades diferentes, siendo la capa media un gel semipermeable o permeable a los solos iones.

5. 3^a.- Perfeccionamientos, segun reivindicación 1^a, caracterizándose porque una de las capas por lo menos es esencialmente de celulosa.

10. 4^a.- Perfeccionamientos, segun reivindicación 1^a, caracterizándose porque la capa media es una hoja de celulosa regenerada y las capas extremas están formadas por fibras textiles separadas y dispuestas en capas, fibras que se unen con un aglutinante.

15. 5^a.- Perfeccionamientos segun reivindicación 4^a, caracterizándose porque las fibras de una de las capas son de celulosa y el aglutinante es celulósico.

20. 6^a.- Perfeccionamientos, segun reivindicación 1^a, caracterizándose porque el separador comprende una capa de fibras celulósicas por el lado de la placa positiva, una capa media formada de celulosa regenerada y una capa formada de fibras sintéticas aglomeradas del lado de la negativa.

25. 7^a.- Perfeccionamientos, segun reivindicación 6^a, caracterizándose porque el espesor de la celulosa regenerada, que forma la capa media está comprendido entre una y tres centésimas de milímetro, mientras que el separador es inferior a cinco décimas de milímetro.

30. 8^a.- Perfeccionamientos en acumuladores alcalinos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, e ilustrado en los dibujos que se acompañan.

240179



Esta memoria consta de dieciséis hojas, escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid ,

17 FEB. 1958

SOCIETE DES ACCUMULATEURS FIXES ET
DE TRACTION.

J. GONZÁLEZ ACEBO Y MOJER
P. P.

ESCALA VARIABLE.

Fig: 1

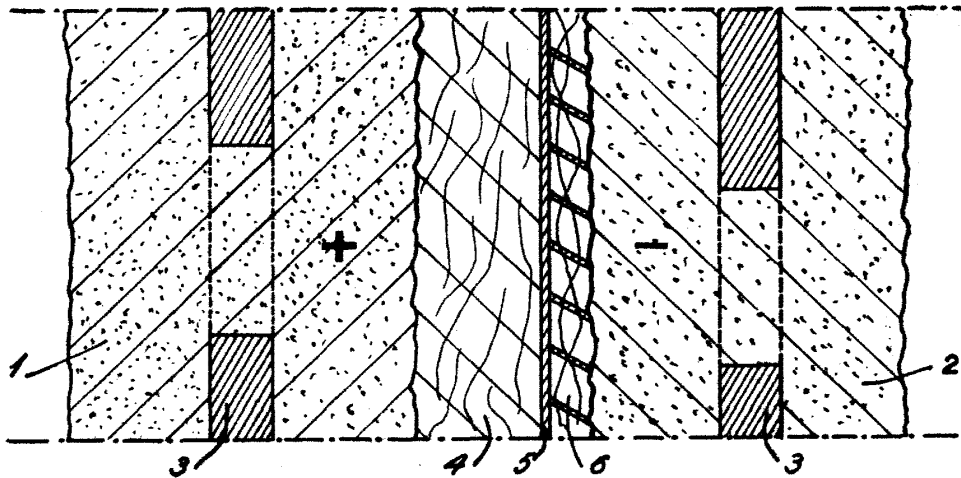


Fig: 2

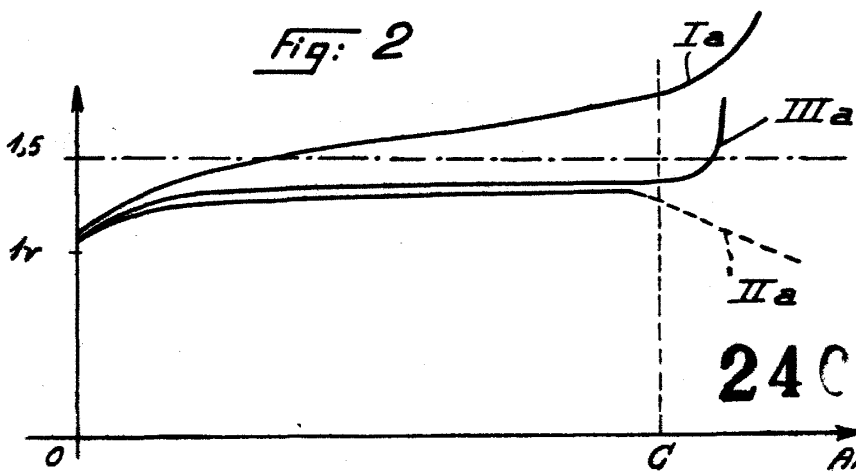


Fig: 3

