

AÑO 1958

Expediente núm. 243449



243449

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

THE ELECTRIC STORAGE BATTERY COMPANY, de nacionalidad
norteamericana domiciliado en 425 Fifteenth Street,
Edinboro Filadelfia, Pensilvania, E.U.A.

por:

MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE ELEMENTOS
CERRADOS PARA BATERIAS DE ACUMULADORES"

Nº 9163

Agente Sr. ELZABURU

243449

P- 17.261

Folio 26995

20 SEP. 1958

243449



20 SEP. 1958

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de THE ELECTRIC STORAGE BATTERY COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 425 Fifteenth Street, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE ELEMENTOS CERRADOS PARA BATERIAS DE ACUMULADORES"

La presente invención se refiere a baterías de acumuladores, incluyendo métodos y medios para fabricar las baterías en recipientes herméticamente cerrados que impiden la entrada y la salida de gases y vapores.

Desde hace algún tiempo se viene reconociendo, por todas aquellas personas entendidas en la materia, la conveniencia de disponer de una batería de acumuladores en un recipiente hermético que no solamente prevenga todo cambio en el electrolito por evaporación, sino que asimismo impida la sali-



243449

5 da de vapor y de gases desarrollados durante el funcionamiento de la batería. Los gases normalmente desarrollados son el oxígeno y el hidrógeno, y en algunas aplicaciones dan lugar a accidentes a causa de la violenta y explosiva reacción del hidrógeno al inflamarse, y de la promoción de combustión por parte del oxígeno. La conveniencia de cerrar herméticamente contra toda entrada de gases se pone aún más de relieve al recordar que, en una batería de tipo alcalino, el dióxido de carbono presente en el aire se combina con el electrólito formando carbonato potásico, que es perjudicial para el funcionamiento de la batería y hace necesaria la sustitución del electrólito cuando la contaminación excede de un determinado valor. Cuando los vapores procedentes de un elemento de acumulador son corrosivos, su evitación es requisito previo en ciertos usos de las baterías.

10

15

Un objeto de la presente invención consiste en una batería de acumuladores que puede ser herméticamente cerrada en la fábrica y permanecer herméticamente cerrada durante su vida normal y sin que en su interior se desarrolle una presión de gases de magnitud excesiva. Para lograr este objetivo, los gases formados en el interior del acumulador durante el empleo normal del mismo son eliminados electroquímicamente a una velocidad tal que la acumulación de presión gaseosa se mantiene entre límites de seguridad.

20

Con el fin de lograr dichos objetivos, en el momento de cerrar herméticamente la batería de acumuladores, el electrodo positivo tiene material cargable (susceptible de carga) en menor cantidad que el material cargable del electrodo negativo. Esto significa que el electrodo positivo siempre será el primero en alcanzar una condición de plenamente cargado. Así, habrá

25

30



243449

siempre una producción preferente de oxígeno en el electrodo positivo y especialmente en el caso de sobrecarga. El oxígeno desarrollado se elimina electroquímicamente a una velocidad adecuadamente elevada mediante la provisión de un elemento poroso que tiene una superficie extensa en contacto con el electrolito, y que tiene también una superficie extensa expuesta a un espacio de gases situado encima del electrolito. El elemento poroso proporciona allí dentro una zona interfacial de gas-líquido-sólido, de gran área. El elemento poroso tiene una conexión eléctrica de baja resistencia al electrodo negativo para el suministro de electrones a dicha zona interfacial, para reducir, el oxígeno difundido a través del elemento poroso hasta la zona interfacial. El suministro de electrones por parte del electrodo negativo reduce al mínimo la conversión del material cargable del electrodo negativo una vez alcanzada por el electrodo positivo su condición de carga completa.

El elemento poroso de la presente invención se caracteriza por su extraordinario rendimiento en la reducción del oxígeno. El elemento puede comprender grafito poroso el cual, una vez eliminadas las impurezas tiene a su través en dispersión plata metálica. Puede aplicarse al elemento poroso un agente no humectable, tal como un suspensoide de una resina de fluorocarbono, preferiblemente politetrafluoretileno, disponible en el comercio bajo el nombre registrado de "Teflon", después de lo cual el conjunto se calienta a una temperatura elevada aunque inferior al punto de fusión de la plata. Así se obtiene una superficie, permeable a los gases pero impermeable a los líquidos para el elemento poroso. La superficie del elemento así tratado con "Teflon" no es humedecible por el electrolito y, por tanto, tiene una superficie impermeable a los líquidos pero que tiene

243449



su permeabilidad a los gases (debido a su porosidad) para la difusión o circulación de gases hasta una zona interfacial en la misma.

5 Para la debida seguridad de funcionamiento de los elementos herméticamente cerrados, es preciso disponer medios que impidan una peligrosa formación de presión durante sobredescargas o inversiones accidentales del acumulador. Las cantidades de materiales cargables y cargados en los electrodos positivo y negativo debe ajustarse de manera tal que asegure, que al sobredescargarse (descargarse con exceso) la batería se desarrollará oxígeno preferiblemente en el electrodo negativo, actuando entonces como electrodo positivo. Este oxígeno es eliminado a continuación en el electrodo positivo, que entonces actúa como electrodo negativo.

15 Un elemento de batería de acumuladores conforme a la invención puede asimismo estar provisto de un segundo elemento poroso dotado de una conexión de baja resistencia con el electrodo positivo, así como de una zona interfacial gas-líquido sólido para la eliminación de hidrógeno del acumulador.

20 Con referencia a los dibujos que se acompañan:
la figura 1 es un esquema explicativo de la invención;
la figura 2 es una sección de una batería de acumuladores realizada conforme a la invención, en la que se han omitido algunas partes para mayor claridad de ilustración; y
25 las figuras 3 y 4 son unas gráficas explicativas.

30 La presente invención es particularmente aplicable a baterías de acumuladores del tipo en el cual se genera oxígeno e hidrógeno durante el funcionamiento de las mismas. Si bien la invención es aplicable asimismo a baterías de acumuladores del tipo alcalino, se presentará primero su aplicación a baterías



243449

de acumuladores del tipo ácido con electrodos de plomo.

Al cargar una batería de acumuladores de plomo ácido parcialmente descargada, hay poco o ningun desarrollo de gases con tal que el régimen de carga esté comprendido entre los límites normalmente utilizados. Ahora bien, al haber material cargable (sulfato de plomo) en una u otra de las placas, positiva o negativa, comenzará la producción o desarrollo de gases. En el electrodo positivo habrá producción de oxígeno, y en el electrodo negativo se producirá hidrógeno. Conforme a la presente invención se impide o evita esencialmente por completo el desarrollo de hidrógeno, lo cual se consigue de la manera siguiente.

En el momento de cerrar herméticamente el acumulador se dispone un exceso de material cargable sin cargar en el electrodo negativo, en comparación con la cantidad de material cargable sin cargar que hay en el electrodo positivo, con el fin de asegurar que el electrodo positivo será siempre cargado por completo antes de que el electrodo negativo llegue a alcanzar el estado de completamente cargado; y, recíprocamente, el electrodo negativo se invertirá por completo antes que el electrodo positivo.

Esto se ilustra gráficamente en la fig. 1. En primer lugar se supone que el electrodo positivo ha sido parcialmente cargado. El grado o magnitud de carga se representa en 10 y puede tomarse como medida del porcentaje de sulfato de plomo ($PbSO_4$) convertido en di-óxido de plomo (PbO_2). Así la línea de trazo interrumpido 11 representa la condición o estado de la placa positiva cuando se halla completamente descargada. Todo el material cargable no cargado consiste entonces en sulfato de plomo ($PbSO_4$).

243449



5 En el ejemplo supuesto, el acumulador se cierra hermeti-
camente con la placa positiva parcialmente cargada, siendo sul-
fato de plomo el material cargable positivo no cargado que queda,
así como el material cargable negativo no cargado. El acumulador
cerrado puede entonces cargarse al régimen recomendado, cuya ba-
se se expondrá más adelante. En el transcurso de la carga, el
sulfato de plomo existente en el electrodo positivo se va convir-
tiendo gradualmente en dióxido de plomo. El resultado final de
la carga tiene lugar como se indica en 12. El sulfato de plomo
10 presente en el electrodo negativo es convertido en plomo durante
la carga. Ahora bien, cuando el electrodo positivo está cargado
por completo, como en 12, y el sulfato de plomo convertido todo
en dióxido de plomo, la placa negativa no estará completamente
cargada puesto que, como se desprende de la figura 1, haría fal-
15 ta que la placa negativa siguiera cargándose para convertir to-
do el sulfato de plomo en plomo. La carga adicional requerida
se indica por medio del corchete 14.

20 Los factores hasta ahora expuestos son importantes en
el funcionamiento del acumulador herméticamente cerrado. Al al-
canzar la placa positiva su condición de plenamente cargada en
12, tiene lugar la producción de oxígeno. Ello puede ocurrir
algo antes de llegar a una carga completa, según el régimen de
carga y quizá otros factores. Como se explicará más adelante,
tan pronto como se desarrolla oxígeno, éste es electroquímica-
25 mente consumido y eliminado por los medios que luego se exponen,
lo cual da lugar a una descarga equivalente del electrodo nega-
tivo. Así durante la sobrecarga, no solamente se elimina conti-
nuamente oxígeno, sino que el electrodo negativo se descarga a
un régimen tal que al seguir cargándose el acumulador no aumenta
30 la conversión de sulfato de plomo en plomo, en el electrodo ne-



243449

gativo. Así, pues, durante todo el funcionamiento sucesivo del acumulador, y al cabo de repetidas cargas y descargas del mismo se retiene en el acumulador una diferencia entre el material cargable del electrodo positivo ($PbSO_4$) y el material cargable del electrodo negativo ($PbSO_4$) para asegurar el desarrollo preferente de oxígeno durante la carga.

Durante la carga y sobrecarga del acumulador o de la batería, el sulfato de plomo del electrodo positivo es siempre agotado o convertido en dióxido de plomo antes de que todo el sulfato de plomo del electrodo negativo se convierta en plomo. Por las razones precedentes es por lo que se desarrolla preferentemente oxígeno (en el electrodo positivo), ya que la condición para el desarrollo de hidrógeno en el electrodo negativo nunca se alcanza una vez efectuado el cierre hermético inicial del acumulador conforme a los requisitos que acaban de exponerse.

Si no se mantuviera la diferencia indicada anteriormente, se produciría gas hidrógeno en el electrodo negativo al descargarse éste, lo que daría lugar a una indebida elevación de la presión de gases en el interior del acumulador.

Antes de estudiar la figura 1, para explicar las condiciones que se establecen durante la descarga y la sobrecarga, se hace referencia a la figura 2, en la que un acumulador 20 comprende un electrodo negativo dotado de una pluralidad de placas 21-25 conectadas entre sí por un puente 26 de tipo usual desde el cual se extiende hacia el exterior del acumulador el terminal 27. Entre las placas negativas 21-25 hay intercalada unas placas positivas 31-34 conectadas entre sí por un puente (no representado) desde el cual se extiende un terminal 35, hallándose desprendida una parte del terminal negativo 27, en la figura 2, para que se vea el terminal 35. Para mayor claridad se



243449

han omitido en la figura 2 los separadores, así como las protuberancias de las placas positivas, por ser todo ello de construcción usual y bien conocida de aquellas personas entendidas en la materia.

5 Conforme a la presente invención, no sólo importa disponer la diferencia de material cargable, entre el electrodo positivo y el negativo, para asegurar que el electrodo positivo llega a alcanzar la condición de plenamente cargado antes que el electrodo negativo, sino que también es importante disponer la
10 conversión electroquímica del oxígeno a una velocidad que impida la formación de una presión gaseosa en el interior del acumulador con corrientes de carga de magnitud apreciable. Es característico de la presente invención que no solamente se establece un rendimiento relativamente elevado de conversión del oxígeno producido, sino que también el electrodo negativo es hasta cierto
15 punto descargado por la conversión electroquímica del oxígeno puesto que es el electrodo negativo quien suministra los electrones o las corrientes de descarga necesarios para la eliminación del oxígeno. Así, la descarga del electrodo negativo durante la
20 sobrecarga impide que aumente la conversión del material cargable al estado de carga, y asegura, durante la vida útil de la batería, una continuación de la diferencia entre los materiales cargados y cargables de los electrodos positivo y negativo.

 Más especialmente, se dispone en el interior del acumulador un elemento poroso 38 eléctricamente conectado al electrodo
25 negativo, por ejemplo, oprimiendo al elemento 39 sobre el terminal negativo 27 para asegurar una acción deslizante de auto-limpieza y una conexión eléctrica de baja resistencia entre ellos. Si así conviene, la abertura que atraviesa el elemento 38, a través de la cual se extiende el terminal 27, puede estar emplomada
30

- 8 -

243449



5 electrolíticamente y soldada al terminal de plomo 27. La conexión eléctrica puede extenderse a lo largo del puente de plomo 26. El elemento 38 es de un material poroso para la difusión de oxígeno a su través para facilitar la reacción electroquímica que elimine a éste del interior del acumulador 20 herméticamente cerrado. El acumulador puede estar herméticamente cerrado por un compuesto para la tapa 39 como se indica en 40. Las paredes 41 y la tapa 39 del acumulador 20 pueden ser de construcción y de materiales usuales, y no tienen que ser de mayor resistencia mecánica o robuztez, desde el punto de vista de las presiones de gas que es probable que existan.

10

Preferiblemente, el elemento poroso 38 difusor degases será de grafito activado por la inclusión en el mismo de un agente catalítico del tipo que promueve la eliminación de oxígeno. Se han descubierto que si se utiliza el procedimiento expuesto a continuación, es posible reducir el oxígeno (esto es, eliminarlo) mediante el grafito activado resultante, a una velocidad que permite el empleo de corrientes de carga de magnitud relativamente grande, corrientes que, aún cuando sigan pasando una vez que el acumulador o la batería haya alcanzado su plena carga, no producirán un aumento sucesivo de presión de gases en el interior del acumulador herméticamente cerrado. A los fines ya explicados en relación con la figura 2 se dispone un bloque de grafito poroso taladrado y ranurado. El bloque se caldea luego al menos hasta el rojo brillante. El caldeo del grafito a temperaturas superiores a unos 700°C durante una hora o más parece ser una etapa necesaria, y sirve al menos para eliminar las impurezas contenidas en el grafito. Después de enfriado al aire, se sumerge el bloque durante alrededor de medio minuto en una solución impregnante de nitrato de plata (AgNO_3), a la cual se

15

20

25

30

243449



le puede añadir preferiblemente una gota, de un agente humectante no iónico, tal como el que se encuentra en el mercado bajo el nombre de "Triton X-100". La solución acuosa de nitrato de plata puede tener una concentración comprendida entre los límites de 0,5 a 2,5 gramos por cada 100 c.c. (centímetros cúbicos) de agua destilada.

Después de impregnado el bloque de grafito se caldea, por ejemplo en una estufa o con una llama Bunsen, hasta un rojo apenas perceptible (esto es, hasta unos 500°C) durante algunos minutos. Este caldeo descompone el nitrato de plata, dejando un residuo de plata metálica disperso por todo el grafito. El bloque de grafito activado se sumerge entonces en una emulsión acuosa diluida de un politetrafluoretileno, tal como el "Teflon", y esta inmersión va seguida de un tratamiento en estufa durante un tiempo apreciable; un tratamiento satisfactorio, según se ha visto, es el de una hora entre 200° y 300°C. La emulsión acuosa de Teflon se prepara añadiendo de 0,5 a 10,0 cc. de una emulsión de Teflon al 60%, a 100 c.c. de agua destilada. El bloque de grafito se aplica luego al electrodo negativo como antes se ha dicho. Puede estar preferible suministrar primero el bloque de grafito al electrodo negativo, antes del tratamiento con Teflon. Esto se ha hecho así y, como se verá por la figura 2, el bloque de grafito puede entonces fijarse al electrodo negativo mediante soldadura al terminal de plomo 27. El subsiguiente tratamiento térmico del bloque activado e impregnado de Teflon tiene lugar a una temperatura algo inferior al punto de fusión del plomo, y así no afecta de modo adverso al electrodo negativo.

En el momento de cerrar herméticamente el acumulador del tipo indicado en la figura 2, el electrólito (una solución acuosa usual de ácido sulfúrico) se introduce en cantidad adecuada

- 10 -

20 SEP.



243449

para hacer que el nivel suba hasta el elemento poroso 38, pero que no llegue en ningún momento a cubrir la superficie superior del mismo. La superficie superior del elemento poroso 38 espuesta por encima del nivel del electrolito ha de ser suficiente para el fin propuesto, ya que el oxígeno se difunde con mayor facilidad a través del elemento poroso desde la atmósfera que directamente desde el electrolito. Al difundirse el oxígeno a través del elemento poroso 38, con suministro de electrones desde el electrodo negativo a la zona de transición gas-sólido-líquido, el oxígeno se convierte en iones hidróxido (OH⁻). Los iones hidróxido reaccionan con iones hidrógeno del electrolito formando agua. de esta manera se elimina el oxígeno del acumulador.

Conforme a la presente invención se ha descubierto que el elemento poroso 38 activado tal como se ha dicho y eléctricamente conectado a los electrodos negativos para el suministro de electrones al mismo, incrementa de modo efectivo la velocidad de eliminación del oxígeno impidiendo un indebido aumento de presión resultante del desarrollo o producción de oxígeno en el interior del acumulador.

De los trabajos experimentales efectuados se desprende que la corriente de equilibrio de un acumulador varía linealmente con el logaritmo de la presión de oxígeno. Este hecho se ilustra en la figura 3, en la que se ha representado la presión del elemento en las abscisas a escala logarítmica, y la corriente de equilibrio en las ordenadas. Por corriente de equilibrio se quiere dar a entender aquella corriente a la cual, utilizada para cargar el acumulador con la placa positiva completamente cargada y teniendo la placa negativa algún material cargable sin cargar, la presión del acumulador permanece constante. Por ejemplo, en un acumulador de un tipo dado, puede llegarse a una presión corres-

243449

205E



5 pondiente a 200 mm, de mercurio (absoluta), la corriente de equilibrio para tal acumulador puede ser entonces del orden de 420 miliamperios, lo que equivale a decir que mientras la corriente de carga de tal acumulador no exceda de unos 420 mA, la presión del acumulador no subirá por encima de los 200 mm. de mercurio (absolutos). Por consiguientes, como puede verse, la caja o alojamiento de cada elemento de acumulador se proyectará de manera tal que le permita resistir la presión del acumulador para una corriente de carga dada, que no siga subiendo durante la sobrecarga.

10

La relación existente entre la corriente de equilibrio y la presión del acumulador resultará afectada materialmente por la concentración del nitrato de plata que se utilice para impregnar el bloque de grafito. Como se indica en la figura 4, al aumentar la concentración de la solución impregnante de nitrato de plata (representada en abcisas), también aumentará la corriente de equilibrio, representada en ordenadas. El aumento es esencialmente lineal hasta que la concentración de la solución impregnante de nitrato de plata se aproxima a un gramo por cada 100 c.c. de agua. Después, la corriente de equilibrio seguirá aumentando, pero con menos rapidez. El valor óptimo, desde el punto de vista del coste, se hallará en la región de 0,75 a 1,0 gramo, aproximadamente, de nitrato de plata por 100 c.c. de agua.

15

20

Volviendo ahora a la figura 1, se recordará que en el nivel 12 todo el material cargable del electrodo positivo ha sido convertido en dióxido de plomo. En cambio, el electrodo negativo incluye material cargable no cargado, que no ha sido convertido en plomo, y en cantidad señalada aproximadamente por el corchete 14. Si el acumulador se descarga ahora desde el nivel 12, como se comprenderá, el plomo puro que comprende el material elec-

25

30

~12~

243449



5 trequímicamente activo de las placas negativas 21-23 quedará convertido en sulfato de plomo y, al nivel indicado por la línea 44, la conversión será completa. Ahora bien, al nivel 44 quedará una importante cantidad de material cargado (dióxido de plomo) en las placas 31-34 que comprenden el electrodo positivo. Este material, capaz de permitir que siga la descarga, juega un papel en la operación resultante de la sobredescarga, como se explicará en el estudio teórico que se expone a continuación.

10 Las condiciones previas necesarias para el funcionamiento seguro y sin riesgo de un acumulador de plomo herméticamente cerrado, como se ilustra esquemáticamente en la figura 1, puede expresarse asimismo en forma matemática. Hay siempre dos condiciones a satisfacer, que son; Un requisito de sobrecarga y un
15 requisito de sobredescarga. Para la sobrecarga, la condición es;

$$C_{+ \text{ cargable}} < C_{- \text{ cargable}} \quad (1)$$

20 donde $C_{+ \text{ cargable}}$ corresponde al material activo positivo cargable (PbSO_4) del electrodo positivo, expresado estequiométricamente en capacidad energética (amperio-horas); y

20 $C_{- \text{ cargable}}$ corresponde al material activo negativo cargable (PbSO_4) del electrodo negativo, expresado estequiométricamente en capacidad energética (amperio-horas).

30 Para la sobredescarga del acumulador de plomo, la condición es:

$$2C_{+ \text{ cargado}} + C_{+ \text{ cargable}} > 2C_{- \text{ cargado}} + C_{- \text{ cargable}} \quad (2)$$

donde $C_{+ \text{ cargado}}$ corresponde al material activo positivo cargado (cantidad de PbO_2) en el electrodo positivo expresada en amperio horas); y

243449



P. 1956

C_{-} cargada corresponde al material activo negativo cargado (cantidad de Pb en el electrodo negativo expresada en amperio-horas).

5 Para que una construcción de acumulador de plomo herméticamente cerrado dé buen resultado hay que satisfacer ambas ecuaciones (1) y (2). Un ejemplo numérico ilustrará aún con mayor claridad la aplicabilidad de las dos condiciones al proyecto de batería de acumuladores. Supóngase que hay que construir un acumulador herméticamente cerrado, de una capacidad de 50 A-h a plena carga. A plena carga no hay conforme a la ecuación o condición (1) y a la figura 1, material cargable en el electrodo positivo, sino una cantidad medible de material cargable en el electrodo positivo. Si se elige el límite de seguridad tal que proporcione material activo negativo cargable 14 (figura 1) correspondiente a 10 amperio-horas en el estado de plena carga del electrodo positivo, se cumple la ecuación (1). La ecuación (2) determina entonces la cantidad mínima de material activo cargado positivo que debe disponerse a plena carga del electrodo positivo (C_{+} cargable es entonces igual a cero), y

20
$$2C_{+} \text{ cargado} > 2 \times 50 + 10 \quad (3)$$

25 El electrodo positivo, por lo tanto, debe tener, en el estado de plena carga, una cantidad de dióxido de plomo correspondiente a más de 55 amperio-horas. Para prever un factor de seguridad será conveniente disponer una cantidad total de PbO_2 , en el electrodo positivo a plena carga, correspondiente a 65 amperio-horas. Así, la batería de 50 amperio-horas tendrá un electrodo positivo de una capacidad de 65 amperio-horas a plena carga, mientras el electrodo negativo tendrá una capacidad de 50 amperio-horas de material activo cargado a plena carga, y de 10 amperio-horas de material cargable no cargado.

243449



1958

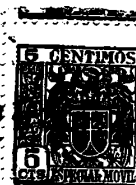
Volviendo ahora a la figura 1 para la descarga, el material cargado (plomo) del electrodo negativo convertido en sulfato de plomo en cantidad representada por el corchete 43, constituye el factor limitativo. El material cargado restante (PbO_2) del electrodo positivo, representado por el corchete 10, es capaz de nueva descarga.

Si el acumulador 20 de la figura 2 estuviera conectado a otros acumuladores y/o baterías, puede tener lugar la sobredescarga del acumulador 20. El dióxido de plomo de las placas positivas 31-34, presente en la cantidad indicada por el corchete 10, quedará convertido en sulfato de plomo al continuar la sobrecarga. Una vez convertido todo el dióxido de plomo en sulfato de plomo en el punto o nivel indicado por la línea de trazo interrumpido 11, al seguir la sobredescarga se convierte el sulfato de plomo de las placas 31-34 del electrodo positivo en plomo. Si tal sobredescarga ocurre por debajo de la línea 45 de la figura 1 (y también puede ocurrir por inversión de polaridad de la corriente de carga) habrá, en las placas 21-25 del electrodo negativo, conversión de sulfato de plomo en dióxido de plomo.

Al seguir la sobredescarga del acumulador 20, se produce una inversión de polaridad y, por tanto, el electrodo negativo 21-25 actuará como si fuera un electrodo positivo, y el electrodo positivo 31-34 actuará como electrodo negativo. Mientras subsistan estas circunstancias, tan pronto como todo el sulfato de plomo se haya convertido en dióxido de plomo (como en el nivel 45) habrá desarrollo o producción de oxígeno. Esta situación rara vez o nunca se alcanzará en el manejo o funcionamiento de una batería de acumuladores de plomo con electrolito ácido.

Lo que aquí importa es que se ha previsto un factor adicional de seguridad contra el desarrollo de hidrógeno, mediante

243449



la capacidad del electrodo positivo indicada por la región que se encuentra debajo de la línea 45. En cuanto al oxígeno que se produzca durante las condiciones de sobredescarga por bajo de la línea 45 y antes de la producción de hidrógeno, la presión en el interior del acumulador aumentará, pero no a un valor que el recipiente, debidamente proyectado, no pueda resistir. Tan pronto como empiece la carga el oxígeno producido durante la sobredescarga será eliminado electroquímicamente y de la manera antes descrita. La razón por la cual es improbable que se produzca oxígeno en la sobredescarga de la batería de acumuladores de plomo proviene del hecho de que es preciso que haya sobredescarga por bajo de la línea 44 en magnitud esencialmente correspondiente a la capacidad nominal (amperio-horas) de la batería, condición de sobredescarga que no se tropezará ni adn en caso de mal empleo de la batería, como no sea conectándola deliberadamente con la polaridad invertida a una fuente de carga.

Como se observará, el material elegido para el elemento poroso asociado al electrodo negativo no contribuye a una acción local incrementada. Más especialmente, el grafito, tratado e impregnado tal como antes se ha descrito, tiene una sobreten-sión de hidrógeno relativamente elevada.

Conforme a la presente invención, los regímenes de carga no necesitan ser bajos, en comparación con los utilizados para acumuladores no herméticamente cerrados. Además, no es necesario exigir una inspección minuciosa durante la carga de acumuladores herméticamente cerrados, realizados conforme a la presente invención, para salvaguardarse contra la sobrecarga de los mismos. El régimen de carga exacto aplicable a acumuladores realizados conforme a la presente invención dependerá del área y de la efectividad del elemento poroso 38. Cuando el elemento sea

- 16 -

243449

2058



de pequeño tamaño, se preferirá mantener el régimen de carga del lado inferior de los límites normales, en contraste con los regímenes de carga que caracterizan al método de "carga rápida". A causa de las previsiones y disposiciones ya estudiadas, el
5 regímen de descarga puede ser el que haga falta según el empleo a que se destine la batería. El régimen de descarga no se halla limitado por previsión alguna de desarrollo de gases.

Una vez estudiados los principios de la invención con respecto a las baterías de acumuladores de plomo con electrolito ácido, se podrá comprender fácilmente que también son aplica-
10 bles a otros tipos de baterías en los que se desarrollen o produzcan gases durante la carga, sobrecarga, descarga y sobredescarga de los mismos. Por ejemplo, en una batería alcalina, tal como una del tipo de níquel-cadmio, son aplicables los principios estudiados en relación con la figura 1.

En tal acumulador, en el momento de ser cerrado herméticamente, una parte del material de la placa positiva será hidróxido níquelico, y el material cargable ($\text{Ni}(\text{OH}_2)$) expresado en amperio-horas, menor que el material cargable del electrodo
20 negativo ($\text{Cd}(\text{ON}_2)$) expresado en amperio-horas. Cuando un elemento de acumulador de este tipo se ponga luego en carga, se observará que todo el material cargable del electrodo positivo quedará convertido en hidróxido níquelico antes de que todo el material cargable del electrodo negativo llegue a convertirse en
25 cadmio. Habrá un desarrollo preferente de oxígeno en el electrodo positivo, como en el caso de la batería de plomo. Faltará el desarrollo o producción de hidrógeno debido a que el electrodo positivo alcanzará su plena carga antes que el electrodo negativo.

30 Con respecto al acumulador alcalino, la producción de oxígeno tiene lugar en la descarga, o después de ella, al nivel



44 de la figura 1, nivel que corresponde al retorno de todo el material activo del electrodo negativo al estado de hidróxido de cadmio, condición de descarga completa del electrodo negativo. Esto contrasta con lo que sucede en el acumulador de plomo. Al convertirse el cadmio en hidróxido de cadmio, no puede seguir produciéndose oxidación del mismo, y por consiguiente, tiene que desarrollarse oxígeno, como así sucede.

Para los acumuladores de tipo alcalino herméticamente cerrados, las dos condiciones necesarias para que el acumulador trabaje en las debidas condiciones de seguridad pueden expresarse matemáticamente. Como en el caso de los acumuladores de plomo herméticamente cerrados, la condición de sobrecarga es:

$$C^+ \text{ cargable} < C^- \text{ cargable} \quad (4)$$

esto es, la cantidad de material activo positivo cargable ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) de la placa positiva, expresada en amperio-horas, debe ser menor que la cantidad de material activo negativo cargable ($\text{Cd}(\text{OH})_2$) de la placa negativa, expresada en amperio-horas.

La condición a cumplir para la sobredescarga de acumuladores de tipo alcalino herméticamente cerrados es:

$$C^+ \text{ cargado} > C^- \text{ cargado} \quad (5)$$

esto es, la cantidad de material activo positivo cargado ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) de las placas positivas, expresada en amperio-horas, debe ser mayor que la cantidad de material activo negativo cargado (Cd) de las placas negativas, expresada en amperio-horas.

A continuación se consigna un ejemplo numérico para ilustrar las condiciones de los acumuladores de tipo alcalino. Con el fin de construir un elemento de acumulador que tenga una capacidad de 50 amperio-horas, la cantidad de material activo negativo

-18-



cargado (Cd) debe elegirse de manera que proporciones 50 amperio-
 horas en el estado de plena carga de las placas positivas, más
 una cantidad no crítica de material activo negativo cargable
 ($\text{Cd}(\text{OH})_2$). Así, para satisfacer la ecuación (4), el material ac-
 5 tivo negativo cargable puede ser igual a 10 amperio-horas. Con-
 forme a la ecuación (5), el material activo positivo cargado
 ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) en el estado de plena carga del electrodo positivo de-
 be, encontrarse en cantidad algo mayor de 50 amperio-horas. Puede
 corresponder, por ejemplo, a 55 amperiohoras.

10 Para lograr el exceso de material activo cargado del elec-
 trodo positivo, con el fin de satisfacer la ecuación (5), el elec-
 trodo positivo tendrá preferiblemente una carga inicial en el
 momento de procederse al cierre hermético, esto es, existirá
 en el electrodo positivo una cantidad de hidróxido níquelico ca-
 15 paz de suministrar aproximadamente 5 amperio-horas de electri-
 cidad.

Así, pues, pueden proyectarse acumuladores alcalinos que
 satisfagan a las ecuaciones (4) y (5) de la manera siguiente:

A plena carga.

Capacidad nóminal	C_{+} cargable	C_{+} cargado	C_{-} cargable	C_{-} cargado
50	0	55	10	50
35	0	40	5	35

20 En la batería alcalina, el elemento poroso eléctricamen-
 te conectado al electrodo negativo (y también un elemento poro-



so eléctricamente conectado al electrodo positivo) puede ser de la construcción arriba expuesta como satisfactoria para la batería de plomo con electrólito ácido, y puede ser además de otros muchos materiales porosos. Más particularmente, ambos elementos porosos pueden ser de los mismos o de diferentes materiales, y uno u otro, o ambos, pueden ser de grafito activado como más arriba se detalla, o bien pueden ser metales porosos tales como el níquel, cobre, cobalto, hierro, cadmio, paladio, platino o plata.

En cada aplicación al acumulador herméticamente cerrado, cada elemento poroso es de extensa área superficial en su contacto con el electrólito, por la razón de que la reducción o eliminación del gas tiene lugar en gran parte en la región interfacial gas-líquido-sólido. Es de considerable importancia que el electrólito no penetre profundamente en el elemento poroso, sino que haga buen contacto líquido con al menos una cara del mismo.

Si bien en la fig. 2 el elemento poroso 38 ha sido representado en el espacio de aire de la parte superior del acumulador, y estando el correspondiente elemento poroso asociado con el electrodo positivo que se encuentra justamente detrás de él, ha de sobrentenderse que el elemento poroso puede estar dispuesto de diversas formas, y que no hay limitación de posición en el empleo del acumulador herméticamente cerrado. Por ejemplo, extendiendo el elemento poroso por alrededor de la superficie interna de las paredes verticales del recipiente, así como por todo el espacio de aire, como se representa en la fig. 2m el acumulador puede estar colocado sobre su parte inferior (como en la fig. 2) o sobre cualquiera de sus cinco lados restantes. En cualquiera de tales posiciones, el dimen-

243449

2058



5 sionamiento del acumulador será tal que el electrólito llegue a un punto situado debajo de la superficie superior de un elemento poroso. La superficie superior del mismo ha de encontrarse siempre en un espacio de gases, para habilitar una extensa área interfacial para la eliminación de oxígeno. El elemento poroso 38 no tiene que ser plano, ni en la superficie superior ni en la inferior, sino que puede incluir una superficie irregular con salientes y formas similares para dar extensión al área superficial tanto en la región interfacial como también en el interior del electrólito y en el espacio de aire, para incrementar la adsorción en la misma de los gases a reducir.

10 Ahora que se ha estudiado la aplicación de los principios del invento a dos tipos diferentes de baterías de acumuladores, se verá fácilmente que es posible efectuar aún más variaciones sin salirse por ello del ámbito de la invención, tal como queda definido en las reivindicaciones que siguen. En relación con esto, se recordará que la ilustración utilizada en primer lugar con referencia a la fig. 1 incluída el supuesto de que el electrodo positivo había sido parcialmente cargado. En lugar de utilizar los electrodos positivos parcialmente cargados, los electrodos pueden prepararse adecuadamente de otras maneras, antes de cerrar herméticamente la batería 20. El requisito importante es el de que el electrodo positivo alcance un estado de plena carga (como el de la línea 12) quedando una capacidad no cargada en el electrodo negativo como indica el corchete 15 de la fig. 1. A este resultado final se llegará previendo para el electrodo positivo menos material cargable o electroquímicamente activo que para el electrodo negativo. En tal caso, al ser puesta en carga la batería, todo el material cargable del electrodo positivo será convertido



243449

antes de que todo el material cargable del electrodo negativo se convierta al estado de cargado.

5 Otra manera de preparar los electrodos antes de proceder al cierre hermético, e inicialmente con cantidades iguales de material cargable para ellos, implica el tratamiento previo de los electrodos negativos. Por ejemplo si los electrodos negativos tienen una parte del sulfato de plomo convertida en dióxido de plomo, como se indica en la región comprendida entre las líneas 11 y 14 de la fig. 2. en ese caso. después de cerrar herméticamente y al poner en carga, el dióxido de plomo de las

10 placas negativas se convertirá en sulfato de plomo en la región de la línea 44 y, así, la primera conversión del material cargable en plomo metálico, en el electrodo negativo, se producirá en la región situada por encima de la línea 44. En consecuencia el electrodo positivo alcanzará la plena carga de la línea 12

15 antes de llegar a la plena carga con respecto a la capacidad cargable del electrodo negativo. Así, la invención puede ponerse en práctica cargando parcialmente el electrodo negativo como positivo antes del cierre hermético, o bien disponiendo la precedente diferencia de material cargable entre los dos electrodos

20 antes de cerrar herméticamente.

Hay que recalcar que si el elemento de acumulador es cerrado herméticamente en la fábrica, continúa siendo acumulador herméticamente cerrado hasta el fin de su vida útil, y no requiere ser abierto ni provisto de respiraderos durante las subsiguientes cargas y descargas.

25

En las reivindicaciones se hace referencia al material cargable de un electrodo con respecto al material cargable del otro electrodo como expresión definidora (por ejemplo fig. 1) de la conversión de sulfato de plomo a dióxido de plomo y de

30

243449

20 SEP. 1951



5 sulfato de plomo a plomo. Tal expresión es aplicable del mismo modo, y con esa intención se emplea, al material cargable del acumulador alcalino en el cual el material cargable destinado al electrodo positivo se halla en su inferior estado de oxidación (hidróxido níqueloso), y que se convierte a su más alto estado de oxidación (hidróxido níquelico) durante la carga, y el material cargable del electrodo negativo se encuentra en su más alto estado de oxidación (hidróxido de cadmio) que durante la carga es convertido a su estado inferior de oxidación (cadmio metálico). El término "electrodo" se utiliza en sentido genérico refiriéndose bien a una o bien a varias placas constituyentes del electrodo de un elemento de acumulador.

10

- N O T A -

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan en España para que sean objeto de esta Patente de Invención por VEINTE años, son los siguientes:

20 1ª.- Mejoras introducidas en la fabricación de elementos cerrados para baterías de acumuladores, en las cuales la presión de gases desarrollada durante la carga y la descarga normales es reducida al mínimo merced a una continua eliminación electroquímica del oxígeno formado en el interior del acumulador, el cual comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo juntamente con un electrólito, caracterizándose por el hecho de que en el momento de ser cerrado herméticamente dicho acumulador, el electrodo positivo tiene material cargable en cantidad inferior a la de material cargable del electrodo negativo, con lo cual el electrodo positivo es el primero en

25



243449

alcanzar una condición de plenamente cargado, de modo que se produce preferentemente un desarrollo de oxígeno en el electrodo positivo en el caso de sobrecarga impidiéndose así el desarrollo de hidrógeno en dicho electrodo negativo, y de que hay unos medios reductores del oxígeno desarrollado en dicho electrodo positivo, medios que comprenden un elemento poroso dotado de una extensa superficie en contacto al menos con el electrolito y una segunda superficie extensa expuesta al espacio de gases situado por encima del electrolito, y proporcionando dicho elemento poroso en su interior una zona interfacial gas-líquido-sólido de gran área, y una conexión eléctrica de baja resistencia entre dicho elemento poroso y dicho electrodo negativo para el suministro de electrones a dicha zona interfacial para la reducción del oxígeno difundido a través del elemento poroso hasta dicha zona interfacial.

2ª.- Mejoras conforme a la reivindicación 1, según las cuales hay un segundo elemento poroso que tiene una conexión eléctrica de baja resistencia con el electrodo positivo de aquél, teniendo asimismo dicho segundo elemento poroso una extensa zona interfacial o de transición gas-líquido-sólido, para la eliminación de hidrógeno del acumulador.

3ª.- Mejoras conforme a la reivindicación 1 ó 2, según las cuales el material cargable de dicho electrodo positivo y de dicho electrodo negativo es sulfato de plomo, y dicho electrolito es una solución acuosa de ácido sulfúrico, y dicho elemento poroso comprende grafito poroso impregnado de un metal catalítico que tiene una elevada sobretensión de hidrógeno.

4ª.- Mejoras conforme a la reivindicación 1 ó 2, según las cuales dichos electrodos y dicho electrolito constituyen una batería de acumuladores del tipo alcalino y en el que dicho

243449

?? SE



5 elemento o cada uno de los citados elementos porosos está hecho de níquel, cobre, hierro, cobalto, cadmio, paladio, platino o plata porosos o grafito poroso activado por el depósito de uno de los metales antedichos en el interior de los poros del mismo.

10 5^a.- Mejoras conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según las cuales la superficie del, o de cada uno de los elementos porosos citados ha sido tratada con un agente no humectante, de material inerte con respecto al electrólito.

15 6^a.- Mejoras conforme a la reivindicación 5, según las cuales dicho agente no humectante es una silicona, o bien latex, goma o una resina hidrófoba inerte con respecto al electrólito, para reducir al mínimo la entrada de electrólito en dicho elemento o elementos porosos, sin que actúe como aislante contra las corrientes de intercambio.

20 7^a.- Mejoras conforme a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según las cuales dicho o cada uno de dichos elementos porosos tiene un revestimiento superficial de politetrafluoretileno, para reducir al mínimo la entrada de electrólito en dicho elemento poroso.

25 8^a.- Mejoras conforme a la reivindicación 2 en un acumulador del tipo alcalino, según las cuales cada elemento poroso se caracteriza por la presencia en el mismo de un material catalítico que provoca la eliminación electroquímica del oxígeno, combinándose dicho exceso de material cargable de dicho electrodo negativo con respecto a dicho material cargable de dicho electrodo positivo existente en el momento del cierre hermético, con cantidades adecuadas de material cargado respectivamente en los electrodos positivo y negativo, asegurando así, al producirse oxígeno

30



5 por sobredescarga en el electrodo negativo (que actúa entonces como electrodo positivo) la eliminación electroquímica de dicho oxígeno en la citada cara interfacial del correspondiente elemento poroso conectada al electrodo positivo, el cual actúa entonces como electrodo negativo debido al paso de electrones hacia dicho electrodo mencionado en último lugar.

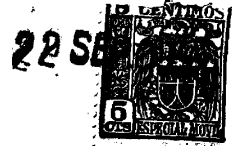
10 9^a.- Mejoras conforme a la reivindicación 8, según las cuales dichos elementos porosos son de grafito poroso que contiene níquel, cobre, cobalto, hierro, cadmio, paladio, platino o plata.

15 10^a.- Mejoras conforme a la reivindicación 1, según las cuales en el momento de efectuar el cierre hermético de dicho acumulador, el electrodo positivo tiene material del mismo, en estado de cargado, en cantidad que excede de la condición de cargado del material del electrodo negativo.

20 11^a.- Mejoras conforme a la reivindicación 1, según las cuales el material activo cargado y el material activo cargable no cargado, entre los electrodos positivo y negativo, se encuentran presentes en cantidades que respectivamente establecen condiciones de funcionamiento o trabajo tales que la cantidad de electricidad requerida para convertir la suma del material activo positivo cargado, y no cargado a su estado de oxidación inferior, en el cual empieza el desarrollo o generación de hidrógeno, excede de la cantidad de electricidad requerida para convertir la suma del material activo negativo cargado y no cargado a su estado de más alta oxidación, en el que comienza la generación o desarrollo de hidrógeno.

25 12^a.- Mejoras conforme a la reivindicación 11, según las cuales durante el funcionamiento, las capacidades en amperio-horas de material cargado del electrodo negativo excede ma-
30

243449



5 terialmente del material cargado del electrodo positivo, y el
proporcionamiento de los materiales activos es tal que la suma
del doble de la capacidad en amperio-horas del material activo
cargado del electrodo positivo más la capacidad en amperio-ho-
ras del material cargable no cargado del electrodo positivo
es mayor que la suma del doble de la capacidad en amperio-horas
del material activo cargado del electrodo negativo más la capa-
cidad en amperio-horas del material cargable no cargado del
electrodo negativo.

10 13^a.- Mejoras conforme a la reivindicación 1, según
las cuales el elemento poroso comprende el grafito poroso que
tiene dispersa a su través plata metálica al menos en una ex-
tensa región adyacente a una superficie del mismo, y politetra-
fluoretileno en cantidad que hace a dicha región adyacente a
15 dicha superficie, no humedecible por el electrólito formando
con éste una zona interfacial sólido-gas-líquido.

14^a.- Mejoras introducidas en la fabricación de ele-
mentos cerrados para baterías de acumuladores.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,
representado en los dibujos que se acompañan y con los fines
que se han especificado.

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

Madrid

28 SEP. 1938

P.A.

Alberto de Ezabate

243449

20

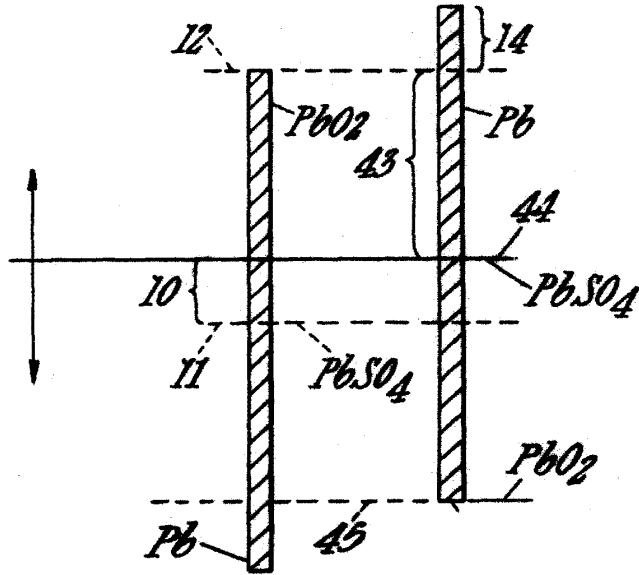


Fig. 1.

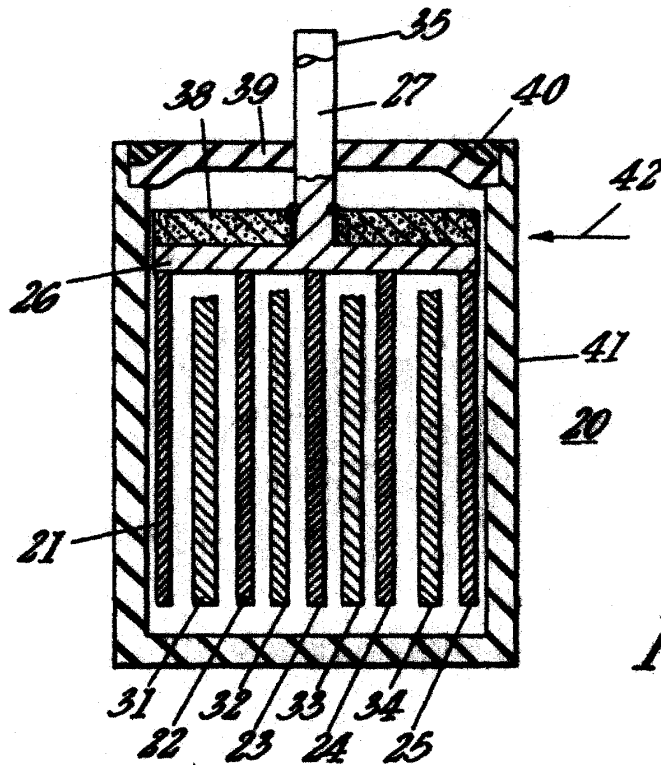


Fig. 2.

Alberto de Elizalde
Inventor

P19761

243449

20 SEP 1906



Fig. 3.

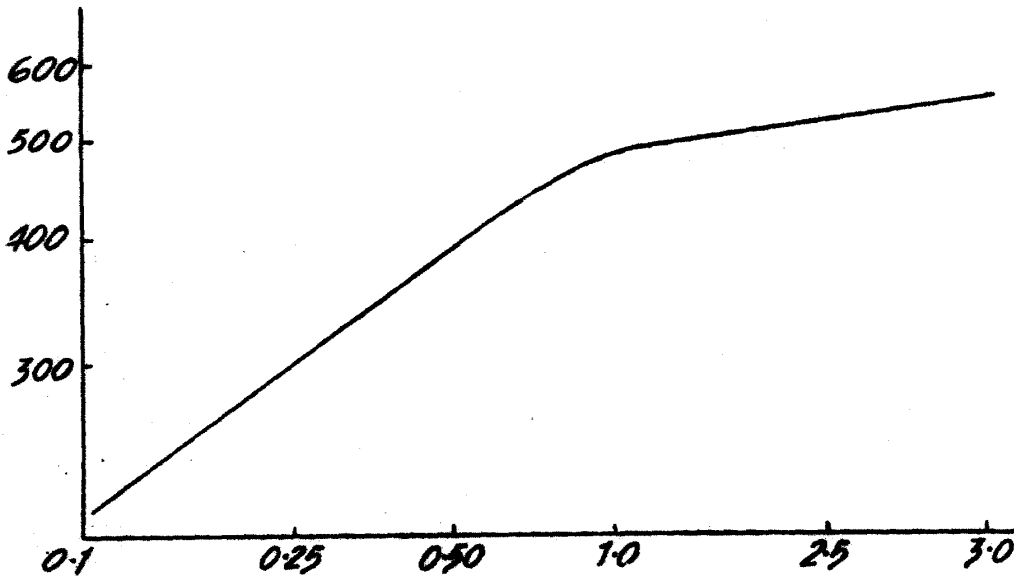
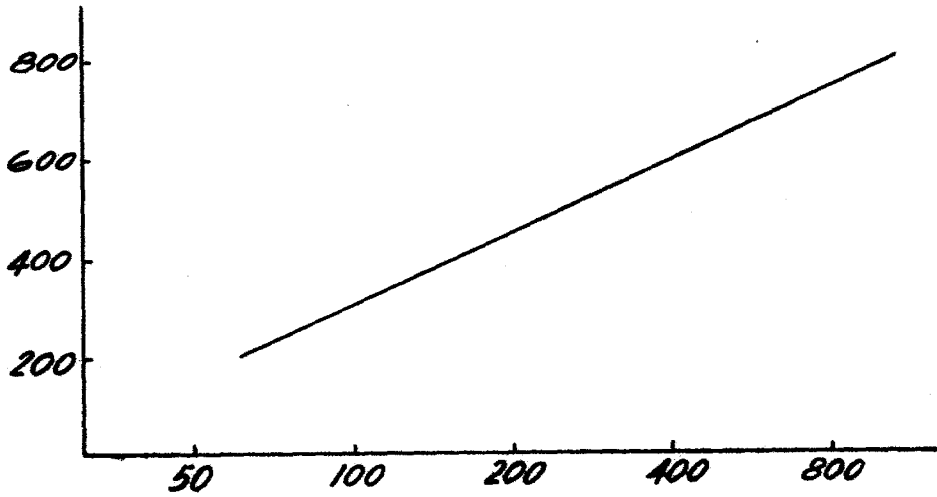


Fig. 4.

Alberto de Elizabeta
Peru