

28 5551

27 FEB. 1963



285551

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCIÓN

por VEINTE años en España, por "UN DISPOSITIVO

PARA EL CIERRE DE LOS ACUMULADORES ESTANCOS".

COMO DIVISIONAL DE LA SOLICITUD DE PATENTE ESPAÑOLA

NUM. 282.940.

a favor de

SOCIETE DES ACCUMULATEURS FIXES ET DE TRACTION,
Société Anonyme

domiciliado en ROMAINVILLE (Seine), Francia.

PRIORIDAD de la solicitud de patente francesa nº
899.760 del 5 de junio de 1962

mve

285551



Este invento se refiere a los acumuladores estancos al cadmio-níquel y particularmente a aquellos cuyos electrodos de polaridad opuesta están suficientemente cercanos entre sí para que los productos de electrólisis no pasen prácticamente por la fase gaseosa cuando la densidad de la corriente de carga no exceda de determinado límite.

Concretamente la presente solicitud que se presenta como divisional de la solicitud de patente nº 282.940 del mismo solicitante reivindica y se refiere especialmente a un dispositivo para el cierre de los acumuladores estancos del tipo descrito en la presente Memoria.

Con miras a aumentar el valor límite de la corriente de carga o de sobrecarga, se ha propuesto ya reemplazar la atmósfera del acumulador por oxígeno, por ejemplo barriendo por medio de una corriente de oxígeno el interior del depósito antes de su cierre estanco. Se consigue así, gracias al aumento de la presión parcial de oxígeno en el acumulador, que el oxígeno que se forma en el ánodo no pase al estado gaseoso, al menos cuando la corriente de fin de carga o de sobrecarga no sobrepase un valor conveniente, sino que se difunda en estado de disolución en el electrolito hacia el cátodo que despolariza, impidiendo así el desprendimiento de hidrógeno.

Esta disposición permite duplicar o triplicar la corriente de sobrecarga, pero no ir más allá, probablemente porque el paso del oxígeno no elimina completamente, ni siquiera de una manera exacta los gases indeseables tales como el nitrógeno. Un lavado por medio del oxígeno en el momento del cierre del acumulador no llega a interesar enteramente todo el volumen interior del acumulador, de manera que quedan en él zonas donde el nitrógeno indeseable no ha sido expulsado o lo ha sido de forma incompleta.

La solicitante ha descubierto que es mucho más ventajo-

285551



5

so por diversas razones procede a esta eliminación operando de un modo contrario. En lugar de enviar oxígeno bajo presión para expulsar el nitrógeno, se hace el vacío para retirar el nitrógeno que se encuentra tanto en el espacio libre como en el propio electrolito. Se somete, pues, el acumulador a un vacío de valor apropiado en el momento de su cierre, quedando el vacío ventajosamente comprendido entre 700 760 mm Hg; (el vacío de 760 mm Hg corresponde prácticamente al vacío absoluto). De preferencia, el vacío se aproxima a los 750 mm Hg; correspondiendo a una presión absoluta de 10 mm Hg.

10

15

Es este perfeccionamiento el que es objeto del presente invento. Permite, desde luego, alcanzar el propósito esencial perseguido, que, como se ha dicho, es de expulsar los constituyentes indeseables tales como el nitrógeno, pero tiene además otros efectos ventajosos que vamos a exponer a continuación.

20

Hay una noción que no se ha tomado en consideración hasta hoy, y es la noción del momento en que el desprendimiento gaseoso empieza a manifestarse en un electrodo durante la carga. Se ha enunciado siempre la condición de que un electrodo A debe tener una capacidad mayor que la del electrodo B, a fin principalmente que sea sobre el electrodo B donde se forme el gas durante la carga. Ahora bien, esta condición no es siempre suficiente. Lo que cuenta y lo que conviene definir es el rendimiento del electrodo.

25

En tanto el rendimiento de carga de este electrodo, es decir, el porcentaje de la corriente de carga que sirve efectivamente para cargarlo, es igual a 100%, no se manifiesta ningún desprendimiento gaseoso. Tan pronto como este rendimiento de carga se hace más pequeño de 100%, es susceptible de producirse el desprendimiento gaseoso. Puede ocurrir, cuando se cumpla la condición arriba enunciada que sea justamente sobre este electrodo A, de mayor capacidad, don-

30

285551



de se manifiesta en primer lugar el desprendimiento gaseoso, por el juego de los rendimientos de carga que pueden ser diferentes para los dos electrodos.

5 Ahora bien, en lo que se refiere al electrodo positivo formado de hidratos de níquel superiores, el oxígeno tendrá tendencia a desprenderse tanto más rápidamente cuanto más pequeña sea su presión parcial. Es, pues, una ventaja de seguridad tener una presión parcial de oxígeno muy débil en el momento del cierre estanco del acumulador. A medida del avance de la carga que consiste globalmente en una oxidación de los hidratos de níquel, pero donde se manifiestan equilibrios complejos en los cuales intervienen compuestos más o menos oxigenados del níquel, existe un equilibrio entre el oxígeno de la fase gaseosa y el que es fijado por las fuerzas químicas y físicas. Una disminución de la presión del oxígeno gaseoso desplaza este equilibrio hacia un desprendimiento de oxígeno. Esto es lo que confirma la experiencia.

15 A esta ventaja de seguridad se añade una segunda, que es quizá la ventaja esencial, y que es aportada por el funcionamiento particular de tal clase de acumulador.

20 La velocidad de difusión del oxígeno disuelto en el electrolito será muy pequeña por el hecho de que la presión parcial del oxígeno en el acumulador es muy pequeña. Habrá, pues, una polarización del electrodo positivo que va a provocar la formación brutal de oxígeno gaseoso. Este va a concentrarse en el espacio libre. Este oxígeno así desprendido va, pues, a crear una presión de oxígeno que, a su vez, hará aumentar su coeficiente de disolución, de donde resulta el aumento del gradiente de concentración del oxígeno en estado disuelto.

25 La difusión de oxígeno hacia el electrodo negativo va a encontrarse bruscamente aumentada, tanto más cuanto que es práctica-

285551



oamente proporcional al gradiente de concentración del oxígeno disuelto. El valor de esta difusión corresponderá, pues, en cierto modo, a la causa que la ha provocado, es decir, a la corriente de carga o de sobrecarga que ha dado lugar al desprendimiento gaseoso, creando la sobrepresión de oxígeno.

Cuanto más importante haya sido la formación de oxígeno gaseoso, es decir, cuanto más elevada haya sido la densidad de la corriente de carga, más adaptada se encontrará la difusión consecutiva, automáticamente, a las nuevas condiciones.

El sistema se ha hecho, pues, auto-regulador de una manera muy sensible, lo que constituye la segunda ventaja arriba enunciada.

Si se detiene la sobrecarga, existe en ese momento en el acumulador cierta sobrepresión. Esta sobrepresión irá decreciendo a continuación merced a las reacciones secundarias que van a proseguir en el compartimiento catódico por intermedio del oxígeno disuelto, que esta vez procederá del oxígeno del espacio libre que origina la sobrepresión. Finalmente, el oxígeno libre quedará fijado casi en su totalidad sobre el cátodo, en particular por reacciones secundarias en el caso en que éste se encuentre constituido por una placa de níquel calcinado o vitrificado impregnado de hidrato de cadmio formando la materia activa negativa.

El sistema habrá resultado, pues, de una alta fidelidad puesto que vuelve a sus condiciones iniciales.

Queda bien entendido que la explicación que antecede no limita en modo alguno el invento y que la precisión del fenómeno de auto-regulación que se produzca en la práctica deberá tener en cuenta las condiciones reales. Así, por ejemplo, el establecimiento de la presión inicial puede ir más allá del valor de equilibrio correspondiente a la corriente de carga adoptada. Habrá después una

285551



disminución progresiva de esta presión gracias al equilibrio oxígeno-gaseoso-oxígeno disuelto.

5 Este fenómeno de auto-regulación podría en principio tener lugar conforme al mecanismo descrito, cualquiera que sea la densidad de la corriente de carga o de sobrecarga, siempre, bien, entendido, que se coloque el acumulador dentro de un recipiente suficientemente resistente a la presión. La presión que se establece en el acumulador debe estar, en efecto, en relación directa con esta corriente, puesto que esta presión debe permitir el mantenimiento en estado disuelto de todo el oxígeno a transportar por difusión hacia el compartimiento catódico para ser consumido allí. No obstante este consumo de oxígeno, que es de naturaleza electrolítica, está sometido ciertamente a una velocidad límite que no podría sobrepasarse. No serviría, pues, de nada tratar de aumentar más allá de esta velocidad límite de consumo la cantidad de oxígeno disuelto transportado por difusión, pero el invento conserva todas sus ventajas para las densidades de corriente tales que la corriente de carga no exceda de, por ejemplo, $C/5$ A (donde C es la capacidad del acumulador expresada en Amperios-hora); para estas densidades de corriente, la velocidad límite de consumo de oxígeno no se ha alcanzado todavía y la presión de oxígeno necesaria para el funcionamiento es inferior a una decena de kg/cm^2 .

15 La solicitante ha podido, así, construir acumuladores que se han sobrecargado de una manera continua durante mas de 20 días a un régimen correspondiente a $C/10$ e incluso a $C/8$, creándose su presión de funcionamiento y manteniéndose de una manera automática. Se trata aquí de valores de corriente a los que podría someterse el acumulador indefinidamente, es decir, que podría ser utilizado con seguridad en los cohetes espaciales, por ejemplo. Es evidente que se podrían estudiar corrientes de sobrecarga aun mas fuertes,

30

285551



pero para períodos relativamente más breves.

5 Otra ventaja es que la resistencia interna de los acumuladores tratados conforme al invento no corre el riesgo de ser influida por las burbujas gaseosas, como ocurriría si el transporte de oxígeno de un electrodo al otro se hiciera en estado de gas. Los acumuladores han podido conservar, por el hecho de ser transportado el oxígeno de un electrodo al otro en estado disuelto, su aptitud para las descargas rápidas, incluso después de esta larga y fuerte sobrecarga a C/10 o incluso C/8 durante más de 20 días.

10 Según una particularidad del invento, el volumen del espacio libre puede preverse suficientemente pequeño para que la cantidad de oxígeno necesario para crear en él la sobrepresión sea recudida. De esta manera, podrá haberse más rápida y fácilmente el regreso al equilibrio inicial.

15 No obstante, no deberá disminuirse exageradamente este volumen libre, porque se correría el riesgo de exponerse a otro inconveniente que es el de la creación de una presión muy grande, resultante de la ola de oxígeno ^{gaseoso} que se desprende.

20 Así por ejemplo, es conveniente, a título indicativo, prever en el acumulador estanco según el invento, un volumen libre que, expresado en cm^3 , es igual a la cifra de la capacidad expresada en Ah. Así por ejemplo, un acumulador "botón" de una capacidad aproximada de 0,25 Ah podría tener un volumen libre total del orden de $0,25 \text{ cm}^3$.

25 Este volumen sería suficiente para tener en cuenta las variaciones del volumen del electrolito entre el estado cargado y el estado descargado (variación que es del orden de $2/3 \text{ cm}^3$ aproximadamente por Ah); en efecto, es preciso que estas variaciones de volumen no provoquen variaciones de presión intempestivas del oxígeno gaseoso. En el ejemplo escogido, es un volumen de aproximadamente

30

285551



5 0,1 cm³ el que serviría para establecer la presión. En seguida puede darse cuenta de que este volumen es muy pequeño en relación al volumen de oxígeno formado en sobrecarga al régimen de C/10, por ejemplo. La corriente de 25 mA correspondiente a este régimen proporcionaría en sobrecarga durante una hora $209 \times 0,025 = 5,225$ cm³ de oxígeno en las condiciones normales, y por consiguiente, un volumen 50 veces más grande aproximadamente que el previsto.

10 Quede bien entendido que puede ser útil en determinados casos alcanzar tan rápidamente como sea posible una presión elevada en oxígeno, al tiempo que se pone en juego una cantidad de oxígeno muy pequeña. En este caso, se podrá reducir el volumen libre en consecuencia. Se podrá igualmente aumentarlo en los casos especiales.

15 La descripción que sigue, relacionada con los dibujos adjuntos, dada a título de ejemplo no limitativo, hará comprender bien cómo puede realizarse el invento, formando parte, bien entendido, del citado invento las particularidades que se desprenden tanto del texto como de los dibujos.

20 La figura 1 representa un dispositivo que asegura el cierre al vacío de los acumuladores estancos, visto en sección vertical.

La figura 2 representa esquemáticamente la operación de ajuste efectuada por el dispositivo de la figura 1.

La figura 3 representa el depósito o cubeta de un acumulador estanco cerrado al vacío, visto en sección, a mayor escala.

25 El acumulador representado en la figura 3 es un acumulador estanco del tipo "botón". Su depósito, que es de revolución en torno al eje XX', comprende una copela inferior 1 ajustada en la sobre una copela superior 2 cuyo reborde 2a está recubierto de una junta estanca aislante 2b. En el interior del depósito van colocados los elementos activos que comprenden las placas positivas p y las placas negativas n con soporte vitrificado y el separador s; un resorte r mantiene estos elementos en su lugar.

30

285551



5 El dispositivo representado en la figura 1 está destinado al ajuste al vacío del acumulador. Este dispositivo comprende esencialmente un bastidor 3, una plancha de prensa 4, sobre la cual va colocado un soporte de matriz 5 y un pistón de prensa 7. En el soporte de matriz 5 viene a fijarse por medio de los tornillos 6a una matriz 6 adaptada a las dimensiones del acumulador a ajustar. Esta matriz está provista de una junta 6b y de un alojamiento 6c para la copela inferior 1 del acumulador que descansa sobre un fondo móvil 8 maniobrado por el vástago 8a de un pistón (no representado) que, por su parte, es accionado neumáticamente.

10 En el extremo del pistón de prensa se fija por medio de una tuerca 9a un dispositivo de ajuste 9 adaptado a las dimensiones del acumulador y de la matriz 6. Este dispositivo de ajuste comprende una cara troncocónica 9b; en el interior se encuentra un apoyo 10 presionado hacia abajo por un muelle 10a.

15 Un canal 11, conectado a una bomba de vacío, permite hacer el vacío en el espacio hermético 11a comprendido entre la matriz 6 y el pistón de prensa 7 cuando éste se apoya sobre la junta 6b (figura 2).

20 Para montar y ajustar un acumulador, al vacío, por medio de este dispositivo, se empieza por embeber de electrolito a los electrodos, que son del tipo de soporte delgado vitrificado. Se apilan después los electrodos positivos p y negativos n entre los cuales se interponen elementos de separadores s, vertiendo sobre cada uno la cantidad conveniente de electrolito.

25 El bloque así constituido se coloca con el resorte r dentro de la copela 2 sobre la que se dispone la copela 1 y se pone el conjunto en el alojamiento 5c. Se hace bajar entonces el pistón de prensa 7 y se hace el vacío en el espacio 11a por el canal 11 hasta una presión absoluta de 10 mm Hg por ejemplo.

30



285551

Se ejerce entonces sobre el fondo móvil 8 un esfuerzo hacia arriba por medio del vástago 8a accionado neumáticamente, como se ha dicho, y se efectúa el ajuste como puede verse en la figura 2, ajustando la pared troncocónica 9b del dispositivo 9 con la copela 1 en 1a, mientras que el apoyo 10 queda mantenido por el muelle 10a sobre la parte central de dicha cubierta 1.

El acumulador representado en la figura 3 ha sido ajustado así bajo vacío. Los fondos se deformarían hacia el interior adoptando una forma cónica si no estuvieran mantenidos por los elementos colocados en el interior del acumulador.

En otra forma de realización, puede ser ventajoso servirse del vacío para facilitar la introducción en el acumulador de la cantidad de electrolito apropiada, la cantidad de electrolito dosificada se introduce entonces en un tamiz y pasa de allí al acumulador previamente montado y cerrado, con excepción de un orificio de carga aterrajado.

Por ejemplo, el acumulador se coloca en un alojamiento análogo al alojamiento 6c de la figura 1 y un pistón de prensa análogo a 7 viene, al igual que en dicha figura 1, a crear en torno al acumulador una capacidad que se hace estanca por aplastamiento de una junta, y en la cual se realiza el vacío. Esta capacidad se une a un tamiz, lleno de la cantidad dosificada de electrolito, por un conducto obturado por un vástago. Se levanta entonces este vástago y el electrolito es aspirado en el acumulador por su orificio aterrajado, que se obtura entonces con un tapón fileteado por medio de un mecanismo contenido en la capacidad estanca creada alrededor del acumulador por el pistón de prensa.

REIVINDICACIONES

En resumen: la Patente de Invención que se solicita recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

285551 27



5 1. Un dispositivo para el cierre de los acumuladores estancos, que comprende un recinto que puede contener el depósito del acumulador provisto de sus elementos activos y de su electrolito, medios para hacer el vacío en el recinto y medios para cerrar el depósito bajo vacío.

2. Un dispositivo según la reivindicación 1, en el cual el vacío es inferior a 700 mm Hg, es decir, que se encuentra a una presión inferior a 60 mm Hg, y de preferencia, del orden de 100 mm Hg.

10 3. Un dispositivo según las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual se han previsto medios para introducir en el recinto un depósito que comprende una copela inferior, provista de los elementos activos y del electrolito del acumulador, y una copela superior colocada sobre la copela inferior, y para ajustar la copela superior sobre la copela inferior mientras se mantiene el recinto al vacío.

15 4. Un dispositivo según las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual se han previsto medios para introducir en el recinto un depósito previamente provisto de los elementos activos del acumulador, y cerrado, pero provisto de un orificio de carga, para poner este orificio en comunicación con un tamiz que contiene una cantidad dosificada de electrolito, merced a lo cual dicho electrolito penetra en el depósito cuando se somete al recinto al vacío, y para obturar el orificio con un tapón por un mecanismo contenido en el recinto, en tanto éste se mantiene al vacío.

25 5. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente que se solicita: "UN DISPOSITIVO PARA EL CIERRE DE LOS ACUMULADORES ESTANCOS".

Todo conforme queda descrito en la presente Memoria, que consta de once páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 27 de febrero de 1963
ALFONSO UNGRIA

P.P.

285551

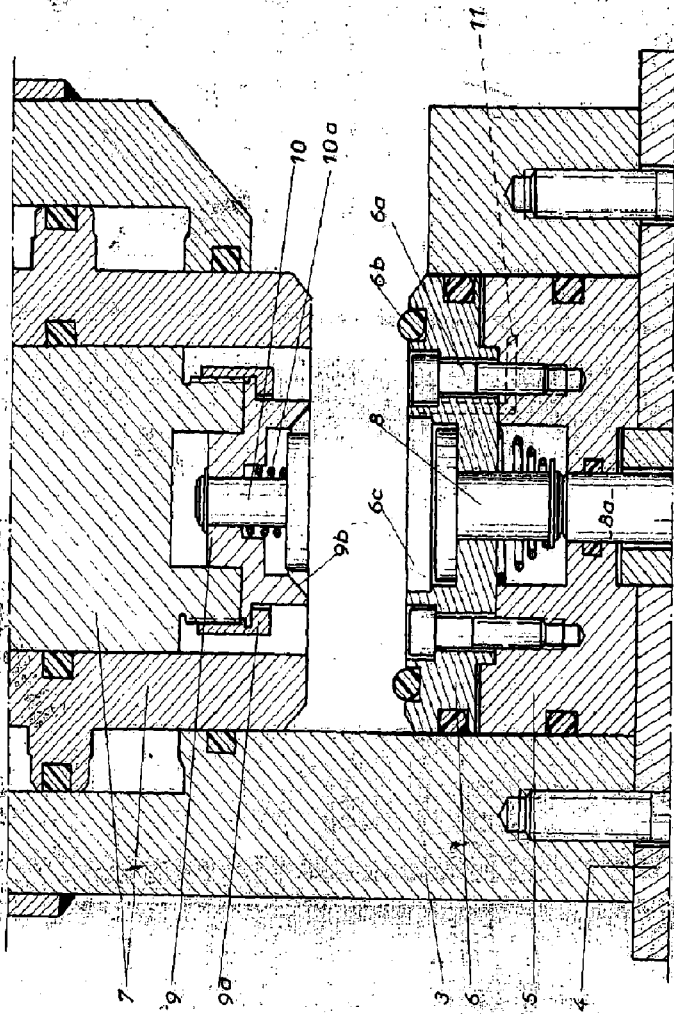


Fig. 1

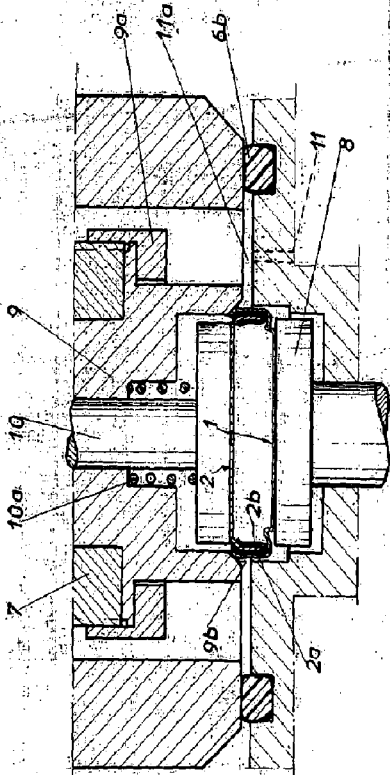


Fig. 2

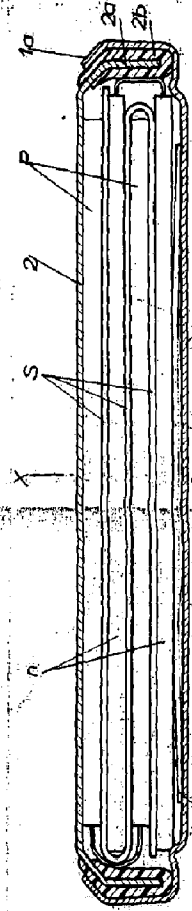


Fig. 3

ESCALA VARIABLE
 MADRID, 27 DE febrero DE 1963
 INGENIERO GRABER

R.P. *[Signature]*