

313675



MEMORIA DESCRIPTIVA

De una PATENTE DE INVENCION, que se solicita  
por veinte años para España,

A favor del Instituto Nacional de Industria,  
Centro de Estudios Técnicos de Materiales Especiales  
(C.E.T.M.E.) y de Don Ricardo Salcedo Gumucio y Don  
Angel Pascual Ardanuy,

De nacionalidad española

Residentes en Madrid, calle de Padilla num. 46

Por: "ACUMULADOR ELECTRICO O ELEMENTO SECUNDARIO"

De la que son inventores:

D. Ricardo Salcedo y Gumucio y

D. Angel Pascual Ardanuy

=====

1           La presente invención se refiere a una batería se-  
cundaria o acumulador eléctrico, cuyos elementos activos  
lo constituyen el sistema galvánico zinc-ácido sulfúrico-  
bióxido de plomo, ó cadmio-ácido sulfúrico-bióxido de  
5           plomo.

          Como es sabido, estos sistemas galvánicos han sido  
intentados y desarrollados multitud de veces sin éxito  
técnico alguno, debido principalmente a la autodescarga  
del electrodo negativo, y a las dificultades relativas  
10           a la carga de la batería.

313675



- 2

15 Los primeros intentos fueron realizados a últimos del pasado siglo y principios del actual y, al parecer, fué Regnier el primer investigador que se ocupó de este problema y así, en la vieja literatura, el elemento zinc-sulfúrico-bióxido de plomo se conoce con el nombre de "pila o elemento de Regnier". Posteriormente en los E.E.U.U., los esfuerzos realizados para el aprovechamiento técnico del elemento Regnier, cristalizaron en Patentes cuyos autores fueron Abraham V. Meserole y Williams Main (patentes americanas num. 364.660 - 359.877- 20 401.290 / 401.291 - 401.289), así como Park Benjamin y Boettcher en Alemania (patentes alemanas num. 21.174 y 34.456). Más recientemente (1.941) la patente italiana num. 385.187 se ocupa también de este sistema.

25 El interés que ha despertado la puesta a punto de esta batería como acumulador eléctrico es debido sin duda alguna a las limitaciones que indudablemente presenta la batería clásica de plomo, a pesar de su utilización técnica durante casi un siglo. Estas limitaciones, como se sabe, se refieren principalmente a la desfavorable relación entre peso y energía almacenada y al fenómeno de la sulfatación espontánea de la placa negativa que se presenta en aquellas baterías no cuidadosamente o incorrectamente manejadas. Todas estas 30 circunstancias, aconsejan el empleo de un electrodo negativo insulfatable por ataque químico y, a ser posible, constituido por un elemento cuyo equivalente electroquímico fuera más favorable que el equivalente electroquímico del plomo. De esta manera, nacieron los elementos 35

313675



- 3

40 alcalinos hierro-níquel, cadmio-níquel y recientemente  
los elementos cadmio-plata y zinc-plata (Silver Cell).

Las crecientes demandas de energía requieren una re-  
visión de los antiguos sistemas ácidos que potencial-  
mente son más energéticos y más baratos que los sistemas  
45 alcalinos. Esta revisión es tanto más necesaria cuanto  
que, como se sabe, los sistemas electroquímicos capaces  
de acumular energía eléctrica se reducen a unas pocas  
reacciones. Por otra parte, la sustitución del electrodo  
negativo del acumulador de plomo por un electrodo de sul-  
50 fato soluble es técnicamente atractiva por dos razones  
fundamentales, a saber: por la eliminación de la sulfa-  
tación química y por la aptitud para producir fuertes  
descargas, aparte de una sustancial disminución de peso.  
El zinc fué elegido por casi todos los investigadores  
55 para efectuar esta sustitución aunque también en la vieja  
literatura se especifica el cadmio e incluso el cobre.  
Todos estos elementos dan sulfatos solubles en el electró-  
lito ácido y combinándolos con el electrodo de bióxido  
de plomo, que a su vez constituye un electrodo muy reac-  
60 tivo y suficientemente robusto, pueden dar lugar a una  
serie de baterías potencialmente reversibles. La elección  
del zinc es debida principalmente al hecho de que la  
"energía libre" de la reducción del bióxido de plomo por  
este elemento en medio ácido es del orden de 108,56 Kcal.  
65 que corresponde a una fuerza electromotriz de aproxima-  
damente 2,35 volt. a partir de datos térmicos ó de 2,448  
si se combinan los semielementos zinc-bióxido de plomo  
tomados de las tablas de oxidación-reducción de los pares  
electroquímicos. Además, estando los equivalentes elec-

313675



7 4

70 troquímicos del zinc y del plomo en la relación 1/3,17 se prevee que para una misma capacidad el peso de la batería ha de ser sustancialmente disminuido.

75 A las indudables ventajas de este sistema electroquímico se representa el par galvánico susceptible de dar la mayor fuerza electromotriz de todas las baterías conocidas (prácticamente 2,5 volt.) se une las hasta ahora infranqueables dificultades para lograr una completa reversabilidad del sistema, la eliminación de la autodescarga de la negativa y la conservación de la carga del acumulador.

80

Estas dificultades pueden agruparse en órdenes diferentes: dificultades inherentes a la permanencia de la materia activa en el electrodo negativo; dificultades relativas a la naturaleza y material que ha de constituir el soporte, mallas, rejilla o placa sobre la cual deberá ir adherida la materia activa negativa; dificultades relativas a la regeneración de la materia activa en forma compacta y firme durante el proceso de la carga y, finalmente, dificultades relativas a la resistencia del soporte, malla, rejilla o placas ante la corrosión, sobre todo en las zonas terminales en las cuales está expuesto a la humedad, al ácido y al aire.

85

90

La práctica ordinaria para mantener el zinc, el cadmio o, en general, cualquier otro elemento capaz de ser atacado por el ácido sulfúrico y dar un sulfato soluble en el mismo, ha sido tradicionalmente la amalgamación puesto que, como se sabe, el mercurio aumenta considerablemente la sobretensión del hidrógeno sobre estos elementos. Los inventores que iniciaron estas baterías

95



100 consideraron que un aumento adecuado en el grado de amal-  
gamación de la materia activa negativa era suficiente  
para obviar la redisolución espontánea de la misma, y,  
por consiguiente, para mantener la carga del acumulador.  
Aunque ciertamente el mercurio es imprescindible, debe  
105 tenerse en cuenta que el elevado grado de amalgamación  
necesario proporciona al electrodo negativo un cierto  
grado de fluidez tanto mayor cuanto mayor es la amalga-  
mación y cuanto más avanzada es la descarga. Esto per-  
judica a las condiciones mecánicas del electrodo que  
110 colocado normalmente en posición vertical, puede segregar  
amalgama líquida que cae al fondo del recipiente de  
la batería.

También las condiciones electroquímicas durante  
la carga quedan alteradas, puesto que en la superficie  
115 del electrodo existe una desigual repartición del mer-  
curio y por consiguiente de la amalgama activa, más con-  
centrada en mercurio en la parte inferior y pobre en mer-  
curio en la superior, y en estas condiciones, durante la  
carga se originan sobre el electrodo amalgamas inhomogé-  
neas que dan lugar a la acción local y a la autodescarga.  
120 Estos hechos obligaron a ciertos inventores (Main) a  
situar el electrodo negativo horizontalmente en la bate-  
ría con la consiguiente complicación mecánica y eléctrica.  
Dada la reactividad del zinc o del cadmio en el sulfúri-  
co, ni aún así se conseguía frenar la disolución lenta  
125 de estos elementos en el ácido, y por consiguiente, el  
fenómeno de la autodescarga era parcialmente evitado si  
bien en el cadmio el fenómeno solo era algo más lento.  
Desde el punto de vista práctico, la sustitución del  
130 zinc por el cadmio o por el cobre no ofrecía ventajas

313675



- 6

135 decisivas, si se tiene en cuenta, por ejemplo, que el empleo del cadmio rebaja la fuerza electromotriz a 2,088 volt. con prácticamente iguales desventajas que el zinc y un mayor coste y peso por elemento. En cuanto al empleo del cobre, el acumulador resultante ya no sería competitivo con el clásico de plomo por su reducida fuerza electromotriz (1,348 volt.) y aún así las dificultades no quedaban subsanadas.

140 Una disminución de la autodescarga puede también ser realizada por el empleo de una solución ácida del sulfato correspondiente al metal que se disuelve, es decir, aumentando la presión osmótica de los iones emitidos por el electrodo negativo (Regnier), pero en estas circunstancias el ácido libre ha de ser necesariamente  
145 bajo, con el consiguiente perjuicio para el funcionamiento de la placa de bióxido de plomo y con el consiguiente aumento de la resistencia eléctrica del electrolito, situaciones éstas desfavorables también ante el acumulador de plomo. Resumiendo: los investigadores que nos han  
150 precedido trabajaron, bien en ácido fuerte con un alto grado de amalgamación, bien con ácido débil y amalgama de zinc o cadmio, bien con sulfato ácido de zinc, o cadmio y amalgama de estos metales.

155 Por lo que se refiere a la constitución del soporte rejilla o malla que contiene la amalgama activa siempre se ha empleado un metal o aleación metálica que fuera resistente al ataque del ácido libre. Generalmente se ha empleado el plomo en la forma de una lámina delgada en la cual se mantenía adherida la amalgama negativa,  
160 bien por presión mecánica sobre ella, bien por



165 precipitación electrolítica del metal activo junto con el mercurio (Maserole), pero el empleo del plomo como soporte o rejilla no ha dado buen resultado en lo referente a la conductividad del electrodo mostrándose una tendencia a la pasivación, probablemente por la formación de una película de sulfato de plomo.

170 También se ha empleado el cobre amalgamado previamente y con una cantidad de mercurio suficiente para que el zinc o el cadmio precipitado a partir de un electrólito compuesto a base de sus sulfatos respectivos, se pudieran igualmente amalgamar, pero siendo el cobre un metal fácilmente amalgamable, lentamente y a lo largo del tiempo, se manifestaba una difusión del metal en la amalgama activa, pudiendo pasar finalmente al electrólito y dando lugar a la formación de iones cúpricos que al coprecipitarse juntamente con zinc o cadmio durante el proceso de la carga producían acción local y corrosión en los terminales. Este efecto es general en el cobre y sus aleaciones.

180 Todos los esquemas a base de electrólitos compuestos en medio ácido débil fracasaron y lo mismo ocurrió con los que utilizaban electrodos de amalgama a un alto grado de amalgamación y ácido relativamente débil en relación al ácido empleado en los acumuladores de plomo (25 al 36 %).

185 La causa de este fracaso era debida, aparte de las dificultades técnicas antes mencionadas, a la falta de una correcta reversibilidad electroquímica de tales sistemas. La idea fundamental que ha guiado nuestros trabajos, ha sido la constitución de electrodos capaces de trabajar a los niveles de acidez normal de las baterías

190

313675



- 8

195 de plomo, puesto que era necesario asegurar el buen funcionamiento de la placa positiva de bióxido de plomo y que se verificase la doble sulfatación, tanto de la placa positiva como de la negativa. En esta última el sulfato a diferencia de la negativa del acumulador de plomo, sería soluble.

200 Si para obviar la redisolución del zinc o del cadmio se emplea un electrólito con ácido débil incapaz de convertir de una manera farádica o total la cantidad equivalente de bióxido de plomo, en sulfato, el acumulador presenta en su característica de descarga, a intensidad constante en el caso del zinc, un doble "plateau", uno al nivel de los 2,3 volt. a intensidad de descarga media que corresponde a la reacción en que se cumple la 205 doble sulfatación de los electrodos y una caída lenta de tensión de pendiente variable según el grado de acidez hasta alcanzar finalmente un "plateau" de 0,4 a 0,6 volt. que corresponde a la reducción total de la positiva a 210 plomo esponjoso. Como el "plateau" aprovechable técnicamente es el primero, hemos podido observar que su predominio, que se inicia prácticamente en 2,5 volt. para bajar lentamente a unos 2 volt. hasta terminar prácticamente la descarga, solo es posible cuando se emplean 215 electrodos negativos capaces de mantenerse, sin autodescarga, a los niveles de acidez del clásico acumulador de plomo. De lo contrario, el acumulador funcionaría deficientemente, incluso empleando ingentes cantidades de electrólito débil, rechazables desde el punto de vista técnico y aún así de cinética de reacción muy lenta 220 en las placas positivas. Igualmente, en estas condiciones de acidez, que naturalmente no fueron alcanzadas por



los inventores precedentes, es cuando la reversibilidad electroquímica se manifiesta claramente.

225 La presente invención ha eliminado todos los inconvenientes de las antiguas baterías por el empleo de la plata como constituyente fundamental del electrodo negativo aparte de los elementos activos zinc, cadmio, etc.

230 Como se sabe, la plata y el zinc, por ejemplo, pueden constituir aleaciones definidas por formulación química y por consiguiente estos metales presentan una cierta afinidad y aunque en general la cantidad de plata utilizada por nosotros permanece por debajo de la necesaria para obtener una combinación estequiométrica con el zinc, las  
235 propiedades de esta mezcla de elementos cuando se amalgaman convenientemente se traducen en una mayor resistencia al ataque químico del ácido libre que la clásica amalgama de zinc.

240 Experimentalmente hemos observado que una amalgama mixta constituida por ejemplo por zinc, plata y mercurio, extendida sobre una lámina o malla de plata o sobre una lámina de hierro previamente plateada o sobre una lámina de plomo plateado, o titanio plateado, constituye un electrodo de zinc de muy buenas condiciones electroquímicas y mecánicas y capaz de resistir niveles de ácido altamente elevados según en las proporciones en que se encontrasen  
245 los metales en la amalgama. Además, durante la descarga, la disolución del zinc no origina la fluidificación del electrodo que permanece altamente poroso debido a la naturaleza compacta de la amalgama de plata pobre en zinc, que  
250 al final de la descarga tiende probablemente a la combinación estequiométrica  $Zn_5Ag_2$  (Hg) la cual ya no es atacada prácticamente en circuito abierto como electrodo de zinc

313675



- 10

aún en ácido de un 36 %.

255                    En el caso del zinc, al cual hemos dirigido preferen-  
te atención, la formación de la materia activa se realiza  
mezclando íntimamente en seco zinc en polvo y plata en  
polvo a un grado de división adecuado. A la mezcla per-  
fectamente homogeneizada le añadimos la cantidad de mer-  
260                    curio requerida que se reparte íntimamente en toda la masa  
mediante otro proceso de mezcla y homogenización hasta  
lograr una amalgama mixta finamente pulverizada. El pro-  
ceso de amalgamación se continua mediante un tratamiento  
en húmedo por un hervido prolongado con ácido sulfúrico  
265                    diluido. De esta manera, el mercurio se reparte unifor-  
memente en la mezcla, lo que se deduce cuando la cantidad  
de ácido libre permanece prácticamente constante o fluc-  
túa lentamente.

                      La materia activa pulverulenta se lava hasta la neu-  
270                    tralidad y finalmente se filtra y se seca en chorro de  
aire caliente. Los polvos activos secos y tamizados cons-  
tituyen un material altamente plástico que se prensa  
muy bien sobre los soportes electródicos plateados, a una  
presión conveniente para mantener la porosidad sin detri-  
275                    mento de la firmeza mecánica.

                      Los electrodos negativos con su materia activa  
prensada se someten también a un tratamiento húmedo me-  
diante la acción de una solución de ácido sulfúrico me-  
dianamente concentrado a una temperatura de unos 80°C  
280                    durante algún tiempo. Este tratamiento tiene por objeto  
homogeneizar el contacto plata-amalgama mixta y asegurar  
la perfecta amalgamación del electrodo. Se comprende



313675



- 12

315 Electrodo de esta naturaleza son capaces de proporcionar durante tiempos superiores a sus equivalentes de plomo esponjoso descargas del orden de 31 a 40 Amp/dm<sup>2</sup> en ácido sulfúrico del 36 %.

320 A título de ejemplo de realización y sin que las modificaciones estructurales que la práctica aconseje o que se introduzcan en lo sucesivo modifiquen la naturaleza del invento, la figura 1 representa la alzada y la planta de una batería construída con arreglo a las especificaciones de esta patente. En ella puede observarse que cada elemento consta de cuatro placas negativas a y tres positivas b. Estas últimas rodeadas individualmente de una banda o bolsa separadora de cloruro de polivinilo micro-poroso con, o sin, perforaciones laterales (Veáanse figs. 6 y 7) para una mejor difusión del ácido en la inmediata proximidad del bióxido de plomo. Las placas negativas están formadas por una amalgama mixta y porosa de zinc-plata-mercurio prensada sobre una chapa perforada de hierro plateado previamente. Los terminales c de estas chapas también plateados se unen y remachan en d con un terminal cilíndrico de plomo antimoniado que desempeña el papel de borna o colector eléctrico negativo.

325

330

335

340 Durante el funcionamiento de la batería el mercurio corre a lo largo de estos terminales y alcanza a la borna de plomo por lo que garantiza un perfecto contacto eléctrico. Las placas positivas se apoyan en el fondo del recipiente e, mientras que las negativas, remachadas con la tapa f, penden de la misma, dejando un espacio libre en el fondo para el alojamiento de los sedimentos

345

provenientes de las placas positivas durante su uso.



Las placas positivas pueden ser cualesquiera de las empleadas en los clásicos acumuladores de plomo, bien del tipo Faure o del tipo Planté, y, naturalmente, el número de placas tanto positivas como negativas puede ser también cualesquiera y con arreglo a la capacidad y potencia de la batería.

La fig. 2 representa una placa negativa, con placa de hierro plateado a sobre la cual se prensa una capa de amalgama mixta zinc-plata-mercurio o cadmio-plata-mercurio, d. En la fig. 3 se ve un corte amplificado de la estructura del electrodo. En él pueden verse los siguientes materiales sucesivos, a saber: chapa de hierro a, capa de unión de cobre, estaño etc. b, capa o película de plata c y amalgama mixta prensada (materia activa), d.

La fig. 4 representa una vista del conjunto de las placas negativas remachadas sobre la borna de plomo anti-amoniado a, y en la fig. 5 está representado un juego ordinario de placas positivas de bióxido de plomo .

En la fig. 6 está representada una banda separadora de cloruro de polivinilo micro-poroso con orificios laterales a y distanciadores de plástico, b, pegados a ella para mantener a la placa positiva a una distancia conveniente de estos separadores, cuya misión es eliminar el crecimiento dendrítico del zinc durante la carga y la formación de puentes eléctricos indeseables.

La fig. 7 representa un separador cerrado, con sus distanciadores de plástico inalterable, apto para envolver una placa positiva.

En el cuadro que se incluye, se pueden observar los resultados comparativos entre dos baterías de 12 volt.

313675



- 14

y 38 Amp/h. de capacidad nominal y del tipo de arranque de automóvil, una de plomo ordinaria y la otra de zinc-bióxido de plomo construída con arreglo a las especificaciones de esta patente.

380	Dimensiones	largo ancho alto	Bateria ordinaria de plomo de 12 v.	B ateria objeto de la patente de 12 volt.
385	Num. de elementos		6	5
	Tensión práctica de un elemento en C.A.		2 volt.	2,5 volt.
	Peso (con electrolito)		14,5 Kg.	9,7 Kg
	Volumen (externo)		5,78 dm <sup>3</sup>	4,35 dm <sup>3</sup>
390	Capacidad nominal		38 Amp/ h.	38 Amp/h.
	Energía por unidad de peso.		31 Wh/ Kg.	47 Wh/Kg.
	Energía por unidad de volúmen.		78 Wh/dm <sup>3</sup>	104 Wh/dm <sup>3</sup>

395

Descrito suficientemente el invento que nos ocupa, se hace notar que es susceptible de modificaciones de detalle que no alteren su principio fundacional, reivindicándose con arreglo a las siguientes,

NOTAS

- 400 1<sup>a</sup>.- "Acumulador eléctrico o elemento secundario",  
cuya materia activa positiva está constituida por bióxido de plomo y cuya materia activa negativa está constituida por una amalgama mixta de zinc, plata y mercurio en el seno de un electrólito ácido.
- 405 2<sup>a</sup>.- "Acumulador eléctrico o elemento secundario",  
según la reivindicación 1, en que la amalgama mixta está constituida por el cadmio, plata y mercurio.
- 410 3<sup>a</sup>.- "Acumulador eléctrico o elemento secundario",  
según las reivindicaciones num. 1, en el que la amalgama mixta está constituida por el cobre, plata y mercurio.
- 415 4<sup>a</sup>.- "Acumulador eléctrico o elemento secundario",  
según la reivindicación 1, cuya materia activa está constituida por una amalgama cuaternaria de zinc, cadmio, plata y mercurio.
- 420 5<sup>a</sup>.- "Acumulador eléctrico o elemento secundario",  
según las reivindicaciones 1, 2 y 3, en el cual la materia activa negativa está constituida por una aleación de plata y zinc amalgamada.
- 425 6<sup>a</sup>.- "Acumulador eléctrico o elemento secundario",  
según las reivindicaciones 1, 2 y 3, en el cual la materia activa negativa está constituida por una aleación de plata y de cadmio amalgamada.
- 7<sup>a</sup>.- "Acumulador eléctrico o elemento secundario",  
según las reivindicaciones 1, 2 y 3, en el cual la materia activa negativa está constituida por una aleación cobre-plata amalgamada.

313675



- 16

430 8<sup>a</sup>.- "Acumulador eléctrico o elemento secundario",  
segun las reivindicaciones 1, 2, 3 y 4, en el cual la  
materia activa está constituida por una aleación de zinc,  
cadmio y plata amalgamada.

435 9<sup>a</sup>.- "Acumulador eléctrico o elemento secundario",  
según las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5 y 6, en el que  
la materia activa negativa, amalgama mixta o aleaciones  
amalgamadas, están depositadas sobre el electrodo negati-  
vo en forma preferiblemente porosa y adherente por cual-  
quier procedimiento mecánico, metalúrgico o electroquí-  
mico.

440 10<sup>a</sup>.- "Acumulador eléctrico o elemento secundario",  
segun la reivindicación 7, en el cual la materia activa  
negativa queda adherida, prensada o depositada sobre una  
base, rejilla, lámina o celda, etc., constituida por un  
metal conductor o aleación metálica resistente al ataque  
químico del electrolito, preferiblemente plateadas.

445 11<sup>a</sup>.- "Acumulador eléctrico o elemento secundario",  
segun las reivindicaciones 7 y 8, en el que la base, reji-  
lla, lámina o celda, etc., puede estar constituida por  
un metal o aleación debidamente protegido del ataque quí-  
mico del electrolito particularmente por una película  
de plata.

450 12<sup>a</sup>.- "Acumulador eléctrico o elemento secundario",  
segun las reivindicaciones anteriores , en el que la plata  
constituye un elemento fundamental como componente de  
la materia activa negativa y del soporte o base sobre  
la cual se deposita, para conseguir la reversibilidad

455 electroquímica.

13<sup>a</sup>.- " ACUMULADOR ELECTRICO O ELEMENTO SECUNDARIO".

Tal y como se describe en la presente Memoria, reivindica en las notas anteriores y queda representado en los planos que se acompañan.

Esta Memoria consta de diez y siete hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola cara y de dos hojas de planos.

Madrid, 2 de junio de 1965



LACRUZ  
P.P.

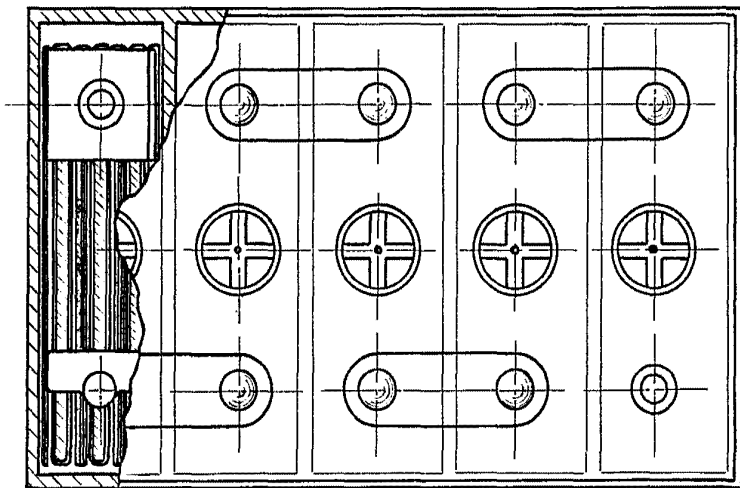
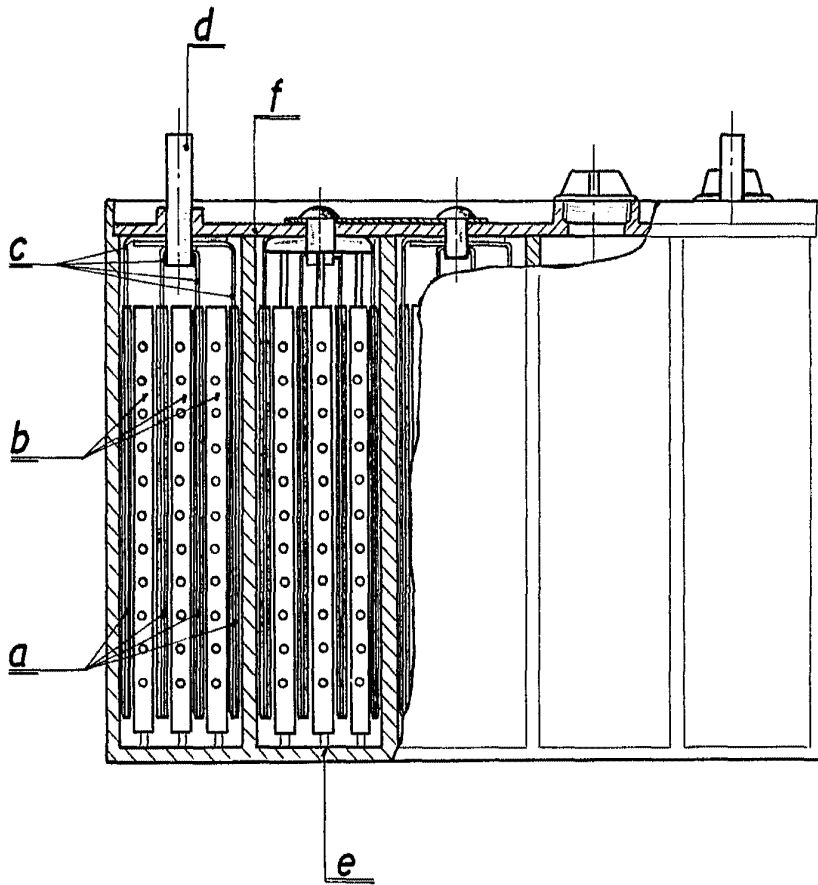


Fig. 1

LAC  
P.P.  
*[Handwritten signature]*

# 313675

I.N.I.-C.E.T.M.E.- D.Ricardo Salcedo Gumucio y D. Angel Pascual Ardanuy

Hoja n° 2/2

