



10 ES	1	NUMERO	10 A 1
	21	441.713	
	23	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
514.023	11 de octubre de 1974	NORTEAMERICA
64 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTES DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	H01M	
63 TITULO DE LA INVENCION		
PERFECCIONAMIENTOS EN ACUMULADORES ELECTRICOS		
67 SOLICITANTE (S)		
GOULD, INC.,		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
3550 West Bryn Mawr Avenue, Chicago, Illinois, EE.UU. de A.		
68 INVENTOR (ES)		
69 TITULAR (ES)		
70 REPRESENTANTE		
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET		

Esta invención se relaciona con acumuladores ácido de plomo y más particularmente con baterías exentas de mantenimiento que tienen características mejoradas de llamada de corriente.

5 Las aleaciones a base de plomo se han usado para las rejillas de placa de los acumuladores durante muchos años. Las características electroquímicas de plomo así como su bajo costo lo hacen apropiado como un material primario pero los ingredien-
10 tes de aleación deben incluirse debido a debilidad física inherente del plomo. Se han tomado en cuenta un gran número de materiales de aleación diferentes en varios porcentajes y combinaciones. Las aleaciones de antimonio y plomo que contienen de aproximadamente 4,5 a 12 por ciento en peso de antimonio se han usado para la preparación de rejillas para las baterías ácido de plomo. La función principal del constituyente de antimonio
15 es impartir una resistencia adecuada a la rejilla así como permitir la operación de fundición fácil de la rejilla. El litio y combinaciones de litio y estaño se han empleado asimismo, tal como se muestra en la patente Norteamericana Número 3,647,545. Todavía de manera adicional, la Patente Canadiense No. 920,393
20 describe una aleación a base de plomo que contiene cadmio y antimonio y para usarse para formar rejillas de batería. Como se muestra en esta patente, aleado de aproximadamente 2,5 a 3 por ciento de cadmio con 2,5 por ciento de antimonio en una aleación de plomo imparte una resistencia a la tensión considerablemente
25 mayor que aquella esperada por lo general.

Recientemente, se ha demostrado gran interés a proporcionar acumuladores ácido de plomo de celda húmeda de tipo auto-
30 motriz en configuraciones que pueden instalarse rápidamente y que no requieren, una vez que están en servicio, un mantenimiento adicional a través de la duración esperada del acumulador. Un

aspecto de este esfuerzo para proporcionar dichas baterías exentas de mantenimiento es utilizar componentes internos que hacen innecesario inspeccionar y reabastecer los niveles del electrolito en las celdas a través de la duración normal de la batería.

5

Para lograr este objeto exento de mantenimiento, debe lograrse una eliminación de las pérdidas del agua. Esto requiere que las rejillas empleadas en la batería exenta de mantenimiento necesitan solo una corriente pequeña durante la sobrecarga de voltaje constante a fin de que ocurra solo una generación de gas mínima con la pérdida de agua acompañante haciendo reducir al mínimo simultáneamente. Con las baterías automotrices convencionales que usan rejillas de antimonio y plomo que contienen típicamente más o menos 4,5 por ciento en peso de antimonio, la llamada de corriente al completarse la carga es inaceptablemente elevada para aplicaciones de baterías exentas de mantenimiento. Además se sabe que la autodescarga de una batería ácido de plomo húmeda que emplea una aleación de antimonio se ocasiona principalmente mediante la disolución del antimonio de la rejilla y su deposición subsecuente sobre las placas negativas en donde ocasiona que reacciones electroquímicas que descargan el plomo a sulfato de plomo. Debido a estas razones, el desarrollo de materiales apropiados para las rejillas en baterías exentas de mantenimiento ha recalcado principalmente el uso de adhesiones a base de plomo que no contienen antimonio.

10

15

20

25

La solicitud de Mao y Rao copendiente identificada en la presente presenta un tipo de aleación apropiado para formar la rejilla de las baterías exentas de mantenimiento. Por lo tanto, se da a conocer una aleación a base de plomo que contiene en peso de 0,06 a 0,10 por ciento de calcio y de 0,10 a 0,40 por ciento de estaño. Una solución adicional se describe en la so-

30

licitud de Rao y Mao anteriormente identificada. Esto da a conocer una aleación de cadmio-estaño-plomo que es útil para formar los componentes de los elementos de la batería incluyendo una rejilla de batería en una batería exenta de mantenimiento.

5 Una solución todavía adicional se ha descrito en la solicitud de Mao y Lannoye identificada en la presente en donde la aleación a base de plomo contiene típicamente, de más o menos 1,0 a 2,0 por ciento de antimonio y de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 2,2 por ciento de cadmio. Las rejillas de batería ácido de plomo pueden fundirse fácilmente a partir de dicha aleación y las rejillas pueden emplearse ventajosamente en la preparación de materias exentas de mantenimiento a fin de proporcionar características superiores.

10 Aún cuando dichas aleaciones proporcionan materiales apropiados para formar rejillas de batería para usarse en las aplicaciones de batería exenta de mantenimiento, sería altamente deseable querer proporcionar baterías exentas de mantenimiento en donde las características de llamada de corriente de las rejillas pudiera disminuirse adicionalmente.

15 Consecuentemente un objeto de la presente invención es proporcionar una batería exenta de mantenimiento que tenga características de llamada de corriente excepcionales.

Otro objeto proporciona un método para disminuir las características de llamada de corriente de las aleaciones usadas en dichas aplicaciones.

20 Un objeto todavía adicional y más específico de esta invención estriba en la provisión de una batería exenta de mantenimiento que emplea rejillas de calcio y plomo o de calcio-estaño-plomo que poseen características mejoradas de llamada de corriente.

Todavía otro objeto es proporcionar un método para disminuir la criticidad de las impurezas que se observan típicamente para las aleaciones usadas a fin de formar rejillas de batería en las aplicaciones de una batería exenta de mantenimiento.

Otros objetos y ventajas de la presente invención se harán evidentes a medida que continúa la siguiente descripción.

Aún cuando la invención es susceptible a varias modificaciones y formas alternativas, se describirán detalladamente las modalidades específicas de la misma, a continuación. Debe quedar comprendido, sin embargo que no se pretende limitar la invención a las formas específicas dadas a conocer sino que por el contrario se pretende amparar todas las citadas modificaciones equivalentes y alternativas que queden dentro del espíritu y alcance de la invención tal y como se expresa en las reivindicaciones anexas.

Por lo general la presente invención se basa sobre el descubrimiento de que la adición de cadmio elemental (v.gr., como un polvo fino) o un compuesto de cadmio al electrólito en ciertos niveles en una aplicación de batería exenta de mantenimiento disminuye significativamente la llamada de corriente y por lo tanto el consumo de agua para mejorar el funcionamiento de la batería.

El compuesto de cadmio que se utiliza de conformidad con esta invención puede consistir de sulfato de cadmio o cualquier otro compuesto de cadmio que es: (1) lo suficientemente soluble en soluciones acuosas de ácido sulfúrico para proporcionar la cantidad requerida del cadmio, (2) no es considerablemente perjudicial ni para los componentes de la batería ni para el funcionamiento de la batería durante el uso y, (3) no es suscep-

**POOR
QUALITY**

tible a producir una sal de plomo que permitiera la precipitación en cantidades suficientes como para reducir significativamente la porosidad de las placas de la batería. Por ejemplo, podría usarse apropiadamente el hidróxido de cadmio.

5 La cantidad del compuesto de cadmio que se usa debe ser suficiente para disminuir la llamada de corriente durante la sobrecarga de voltaje constante. Típicamente la batería en esta etapa estaría en una condición completamente cargada. Aún cuando la cantidad puede variar siempre y cuando la cantidad de

10 cadmio que se proporcione sea suficiente para disminuir la llamada de corriente hasta el grado requerido, se ha encontrado apropiado utilizar cantidades dentro de la escala de aproximadamente 0,1 por ciento (o algo menores) hasta aproximadamente 0,3 por ciento, basándose en el peso total del electrolito y aún

15 hasta aproximadamente 0,5 por ciento en peso cuando el compuesto de cadmio empleado es sulfato de cadmio. Todo lo que se requiere es que el compuesto de cadmio se añada al electrolito apropiadamente antes de sellar la cubierta en el envase de la batería. Aún cuando es ciertamente conveniente añadir el com-

20 puesto que proporciona el cadmio directamente al electrolito, debe apreciarse que el compuesto pueda añadirse a la batería de cualquier manera siempre y cuando el cadmio resultante en el electrolito esté dentro de la escala deseada. Por ejemplo, el compuesto de cadmio puede añadirse a la pasta del electrodo.

25 Cuando se emplean compuestos que no sean sulfato de cadmio, la cantidad deseablemente puede desde luego variarse para proporcionar la misma cantidad de cadmio que se proporcionaría mediante la cantidad de cadmio en el sulfato de cadmio dentro de la escala dada a conocer en la presente.

30 Con respecto a los materiales que se usan para formar

los electrodos o rejillas de batería, puede utilizarse cualquier material siempre y cuando el material no contenga impurezas en una cantidad que pudiera afectar perjudicialmente de una manera significativa el funcionamiento del cadmio. Por ejemplo si se
5 usa una aleación que contiene antimonio, la cantidad de antimonio presente debe ser lo suficientemente baja a fin de no eliminar completamente las ventajas logradas mediante la adición del cadmio. Por lo tanto, se prefiere utilizar una aleación para los electrodos negativos que esté esencialmente exenta de anti-
10 monio. Típicamente se cree apropiado usar una aleación para los electrodos positivos en donde el contenido de antimonio es no mayor de aproximadamente 2 a 3 por ciento en peso. Se prefiere utilizar aleaciones de calcio y plomo para la rejilla positiva y negativa que contenga típicamente una cantidad de calcio de
15 aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,15 por ciento en peso de la aleación y de preferencia de aproximadamente 0,06 a 0,10 por ciento. La aleación de calcio y plomo, si se desea, puede incluir otros ingredientes de aleación siempre y cuando las características de llamada de corriente no sean afectadas perjudi-
20 cialmente de manera significativa. Se prefiere particularmente emplear una aleación a base de plomo que contiene de aproximadamente 0,06 por ciento a aproximadamente 0,10 por ciento de calcio, de preferencia de 0,07 por ciento a 0,09 por ciento, y un contenido de estaño de aproximadamente 0,1 por ciento a aproxima-
25 damente 0,4 por ciento de preferencia de 0,20 por ciento a 0,30 por ciento. Las aleaciones de este último tipo tienen resistencia notablemente mejorada a la formación de espuma permitiendo la fundición rápida y un control exacto del contenido de calcio. Las baterías preparadas con rejillas fabricadas de esta
30 aleación tienen también características de retención de capaci-

dad inesperadamente mejoradas.

35 Debe apreciarse que dichas aleaciones pueden contener cantidades insignificantes de impurezas tales como aquellas que se encuentran típicamente en el plomo de calidad de batería que puede obtenerse comercialmente. Aún cuando pueden haber impurezas en los componentes de calcio y estaño, las cantidades relativamente pequeñas de estos componentes hace que las impurezas típicas no sean importantes. Por lo tanto, tal y como se da a conocer en la presente, debe apreciarse que las aleaciones de 10 la presente invención pueden incluir otros ingredientes siempre y cuando no afecten perjudicialmente las particularidades deseables atribuibles a la presente invención.

15 La configuración específica para la batería puede variar dentro de amplios límites y la construcción específica no es crítica en lo que se refiere a esta invención. Se muestran modalidades apropiadas en las solicitudes de Miller y Mao y Lanoye copendientes que sean identificadas en lo que antecede.

20 La teoría es que el cadmio añadido al electrolito de preferencia emigra hacia el electrodo negativo y se deposita sobre el mismo durante la carga.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos, pero no limitativos de la presente invención. A no ser que se especifique lo contrario, todos los porcentajes son en peso.

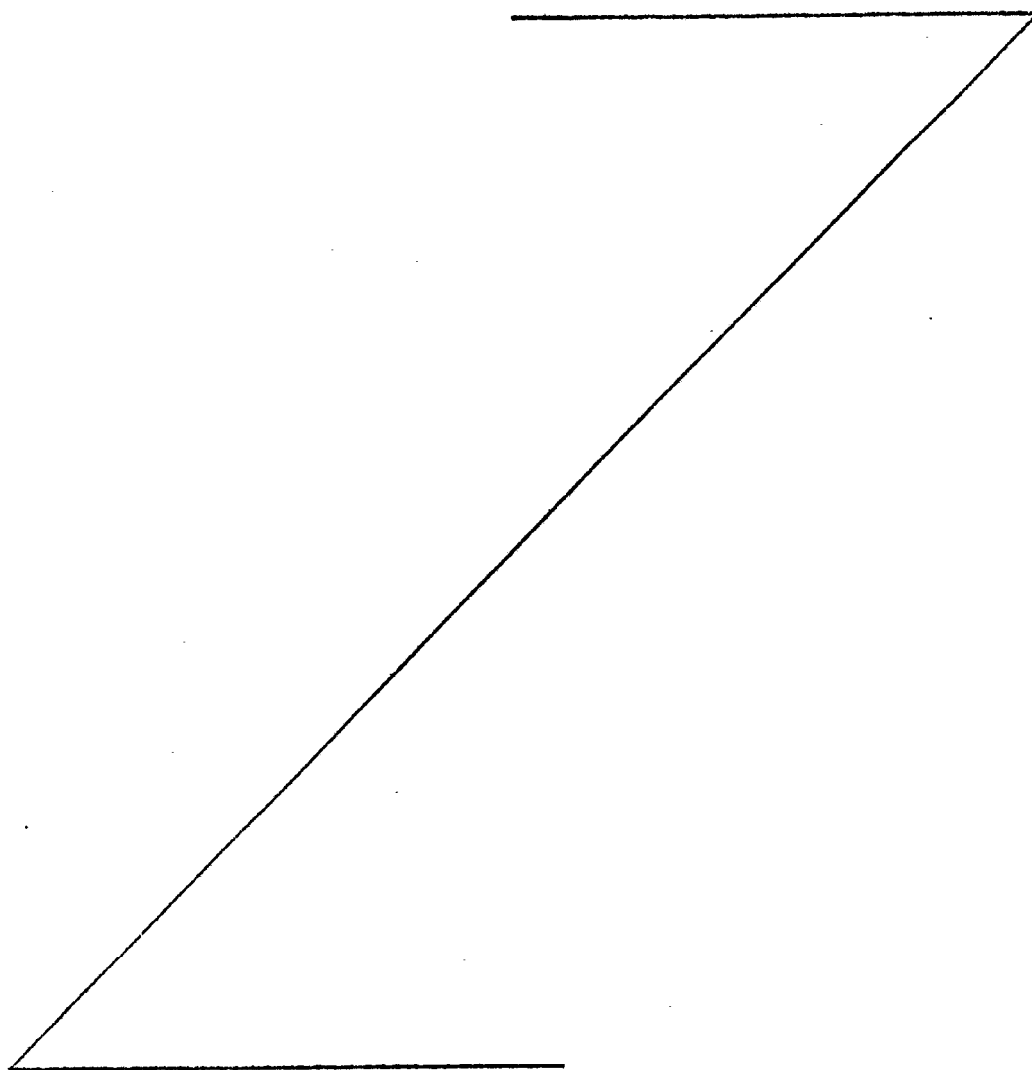
Ejemplo 1

25 Una sola celda de capacidad de 70 amperios-Hora que tiene 6 electrodos positivos y 7 electrodos negativos que se forma de una aleación a base de plomo que tiene 0,08 por ciento en peso de calcio y aproximadamente 0,25 a 0,30 por ciento de estaño se expuso a voltajes de celda variables a una condición 30 ambiente y a temperaturas elevadas. La llamada de la corriente

se comparó para la celda que no tenía aditivo (celda de control) con la misma celda que contenía 0,5 por ciento en peso de cadmio en el electrolito. Se usó un electrolito que consistía de ácido sulfúrico que tenía una gravedad específica de 1.265.

5

Las características de llamada de corriente a los distintos voltajes de equilibrio (es decir, después de que la celda ha estado en condición de carga de voltaje durante aproximadamente una semana) se dan a conocer en el Cuadro I que se da a continuación:



C U A D R O 1

Parte A - 27°C.

Celda de Control sin Aditivos

Media Celda versus Hg REF*

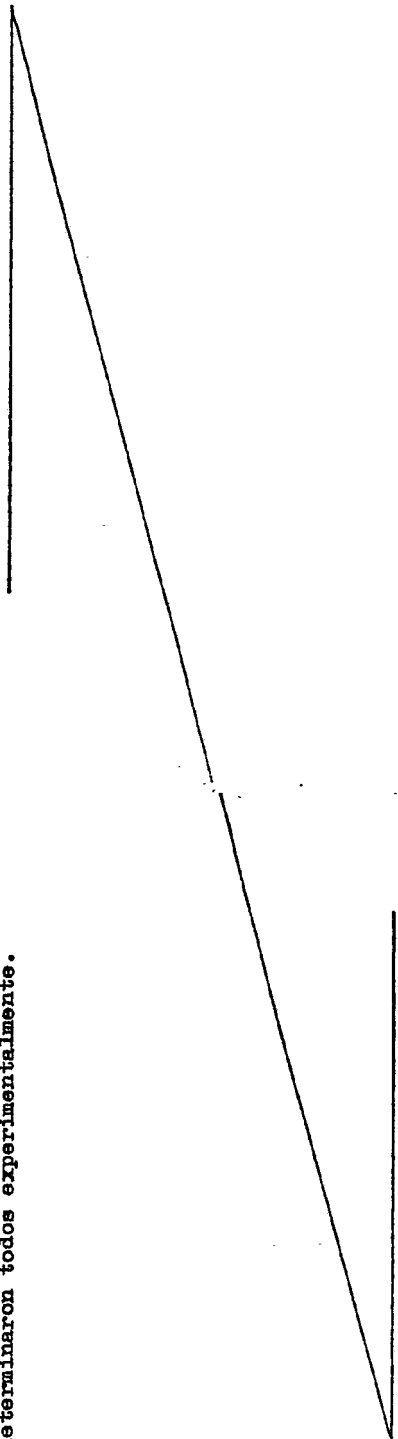
Voltaje de la Celda	Media Celda versus Hg REF*		Corriente-mA	Media Celda versus Hg REF*		Corriente-mA
	Positivo	Negativo		Positivo	Negativo	
2,35	1.252 V	-1.098 V	24	1.215	-1.135	10
2,45	1.279	-1.171	54	1.232	-1.188	40
2,55	1.316	-1.234	176	1.205	-1.244	158

Celda con 0,50 Por ciento de Cadmio en el Electrolyto

Parte B - 52°C.

2,30	1.191	-1.109	65	1.172	-1.123	46
2,35	1.152	-1.198	102	1.132	-1.218	74
2,45	1.191	-1.259	296	1.173	-1.277	246
2,55	1.231	-1.318	1.020	1.211	-1.338	880

* Estos valores se determinaron todos experimentalmente.



CUADRO 1

Parte A - 27°C.

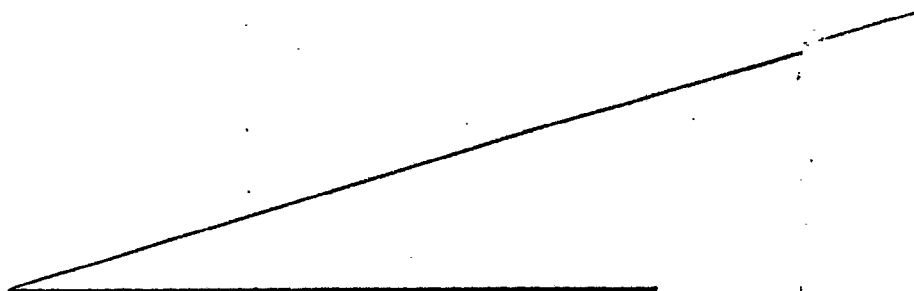
Celda de Control sin Aditivos

<u>Voltaje de la Celda</u>	<u>Media Celda versus Hg REF*</u>		<u>Corriente-mA</u>	Ce — Me Fe
	<u>Positivo</u>	<u>Negativo</u>		
2,35	1.252 V	-1.098 V	24	
2,45	1.279	-1.171	54	
2,55	1.316	-1.234	176	

Parte B - 52°C.

2,30	1.191	-1.109	65	
2,35	1.152	-1.198	102	
2,45	1.191	-1.259	296	
2,55	1.231	-1.318	1.020	

* Estos valores se determinaron todos experimentalmente.



Celda con 0,50 por ciento de Cadmio en el
Electrolito

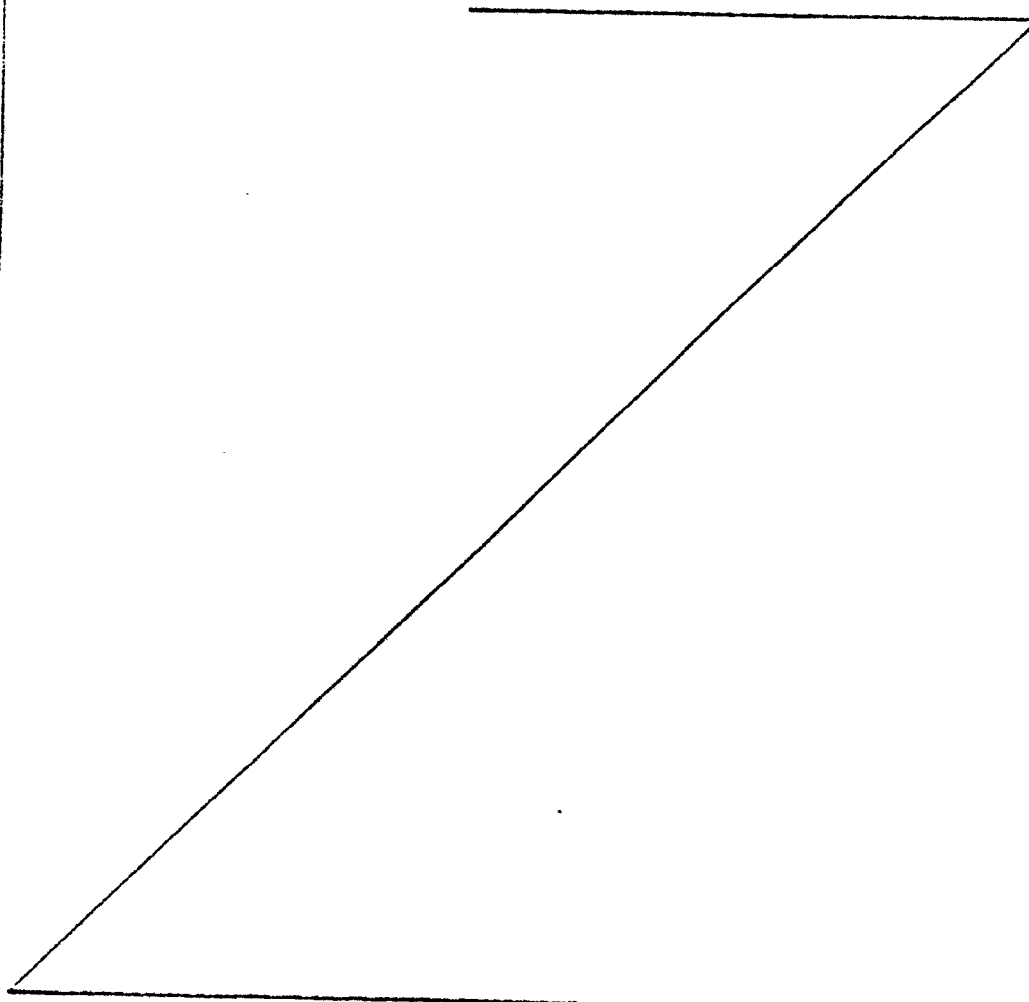
Media Celda versus Hg REF[®].

<u>Positivo</u>	<u>Negativo</u>	<u>Corriente-mA</u>
1.215	-1.135	10
1.262	-1.188	40
1.305	-1.244	158
1.172	-1.123	46
1.132	-1.218	74
1.173	-1.277	246
1.211	-1.338	880

Ejemplo 2

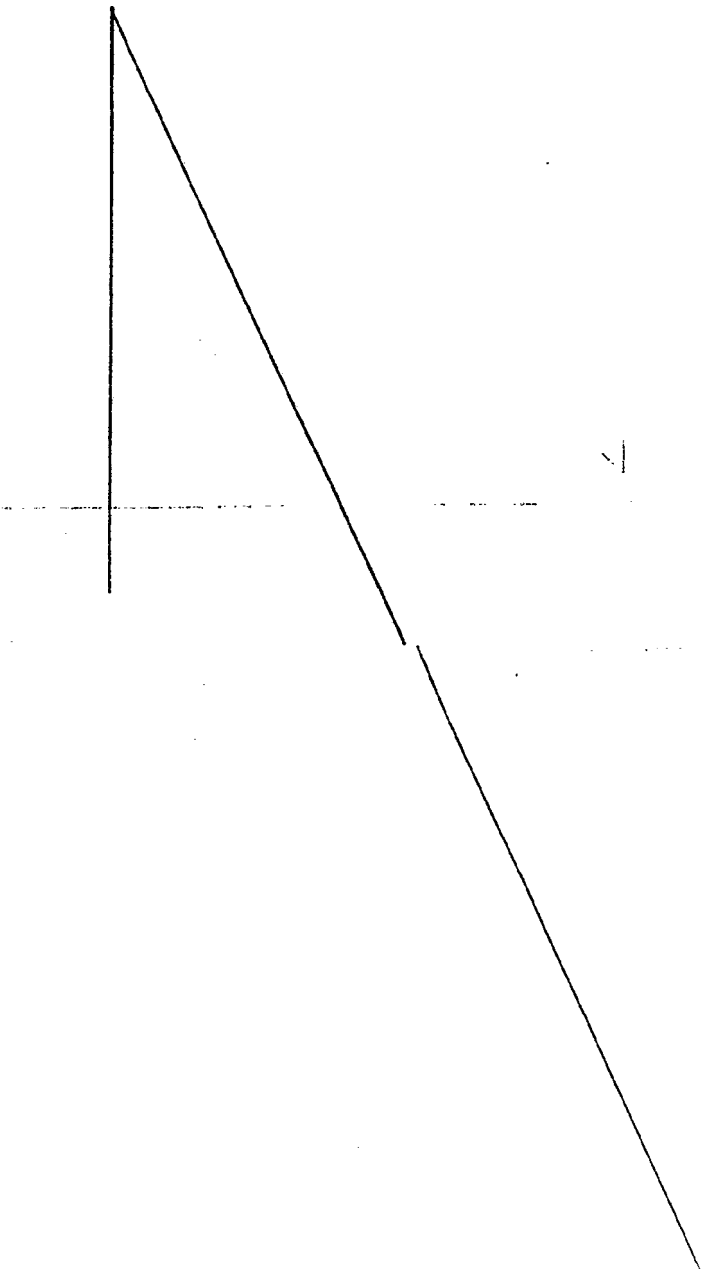
5 Se probaron dos grupos de 24 baterías exentas de mantenimiento que tenían capacidades de 81 Amperio-Hora para demostrar los efectos de la inclusión de un compuesto de cadmio de conformidad con la presente invención, sobre las características de llamada de corriente de las baterías. Se usaron dos voltajes de carga diferentes, y las rejillas se formaron de las aleaciones a base de plomo que se han descrito en el Ejemplo 1. La llamada de corriente de gasificación se midió luego después de que las baterías se habían dejado bajo condiciones de carga durante la noche. Los resultados se muestran en el Cuadro 2:

10



CUADRO 2

	BATERIA No. 1		BATERIA No. 2	
	<u>V O L T A J E D E C A R G A</u>		<u>V O L T A J E D E C A R G A</u>	
<u>Concentración del Aditivo</u>	<u>14.40 Voltios</u>	<u>14.10 Voltios</u>	<u>14.40 Voltios</u>	<u>14.10 Voltios</u>
Ninguna	185 mA a 42°C.	120 mA a 42°C.	170-179 mA a 42°C.	110 mA a 42°C.
0,1 por ciento de $CdSO_4$	110 mA a 42°C.	73 mA a 42°C.	105 mA a 42°C.	65 mA a 42°C.
0,3 por ciento de $CdSO_4$	145 mA a 42°C.	90 mA a 41,5°C.	128 mA a 42°C.	90 mA a 41,5°C.



CUADRO 2

BATERIA No. 1

	<u>V O L T A J E D E C A R G A</u>		<u>V O</u>
<u>Concentración del Aditivo</u>	<u>14.40 Voltios</u>	<u>14.10 Voltios</u>	<u>14.4</u>
Ninguna	185 mA a 42°C.	120 mA a 42°C.	170-1
0,1 por ciento de CaSO_4	110 mA a 42°C.	73 mA a 42°C.	105
0,3 por ciento de CaSO_4	145 mA a 42°C.	90 mA a 41,5°C	128 m

BATERIA No. 2

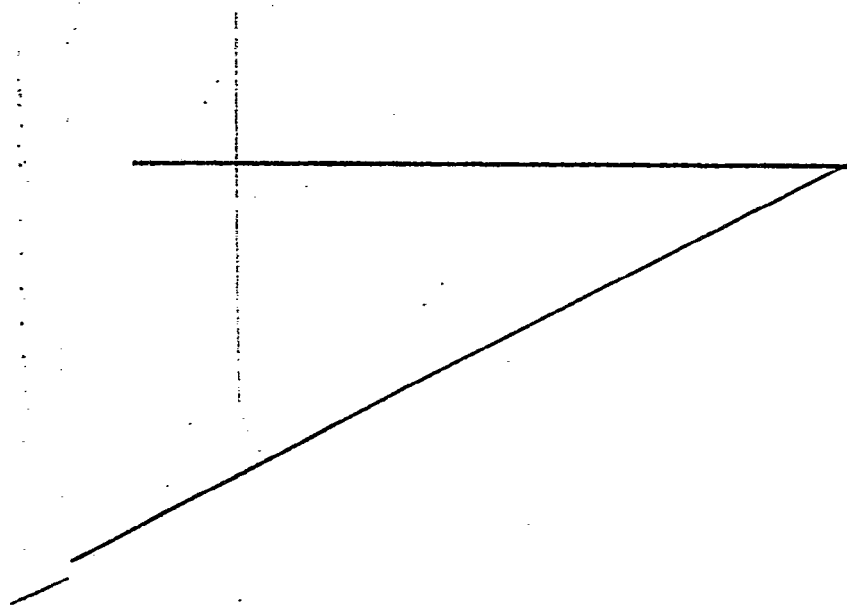
V O L T A J E D E C A R G A

14.40 Voltios 14.10 Voltios

170-179 mA a 42°C. 110 mA a 42°C.

105 mA a 42°C. 65 mA a 42°C.

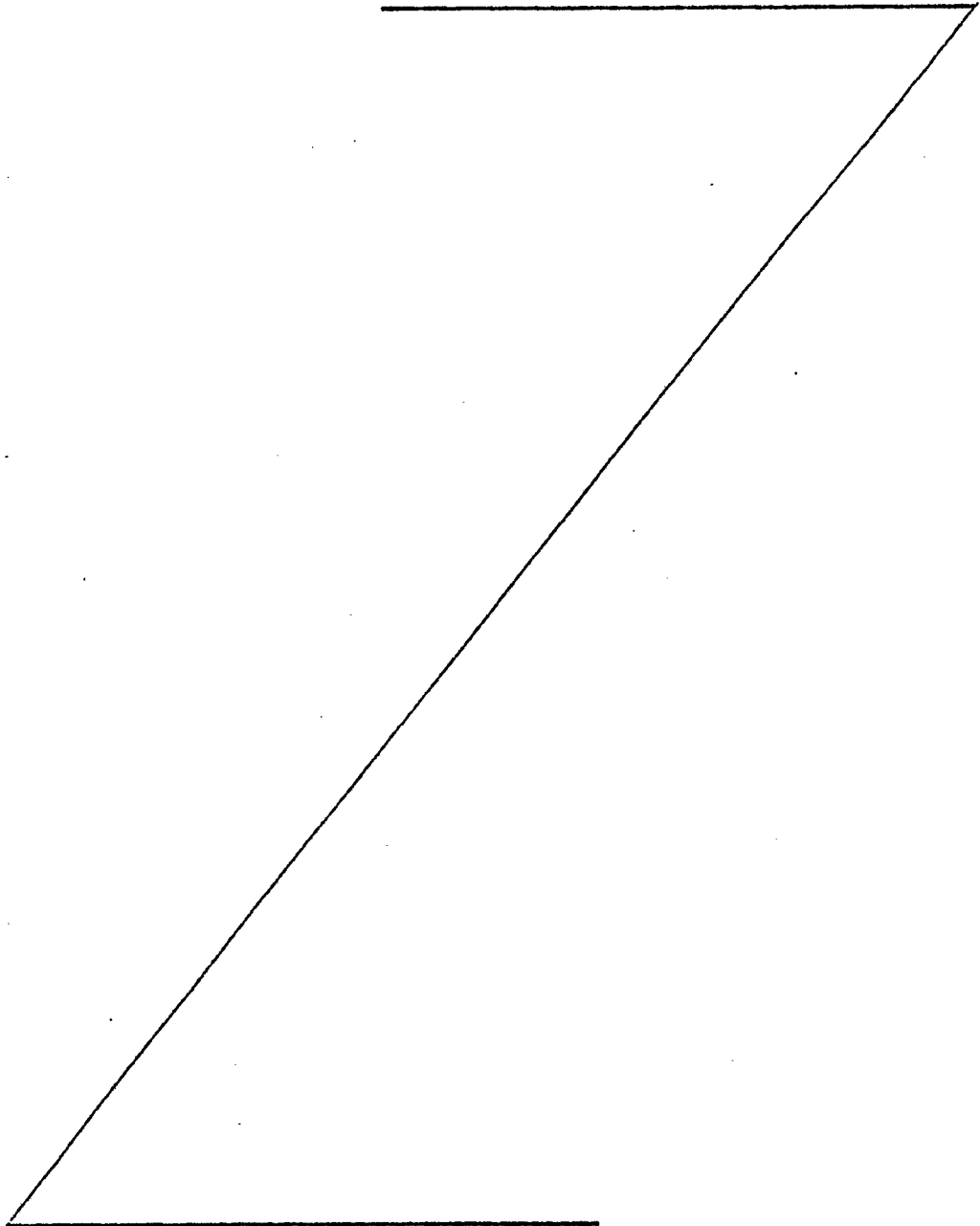
C 128 mA a 42°C 90 mA a 41,5°C.



4

Ejemplo 3

5 Un número del Grupo de 24 baterías que se describe en el ejemplo anterior se sometió a pruebas a temperaturas más elevadas con cantidades variables de aditivos y se probaron tal como se describe en el ejemplo anterior. Los resultados se muestran en el Cuadro 3:

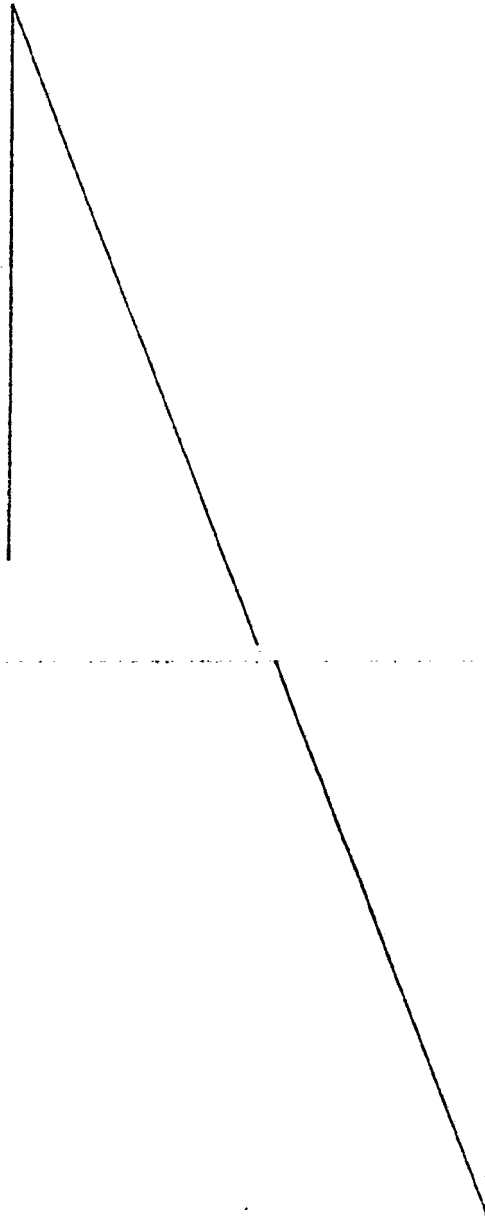


CUADRO 3

NUMERO DE BATERIA

	<u>1</u>		<u>2</u>		<u>3</u>		<u>4</u>		<u>5</u>	
Sin Aditivo	14.10 V	170 mA	14.40 V	140 mA	14.10 V	140 mA	14.50 V	70 mA	15.00 V	110 mA
0,1 % de CdSO ₄	110 mA	180 mA	---	---	95 mA	75 mA	60 mA	110 mA	50 mA	100 mA
0,5 % de CdSO ₄	190 mA	250 mA	---	---	---	---	---	---	---	---

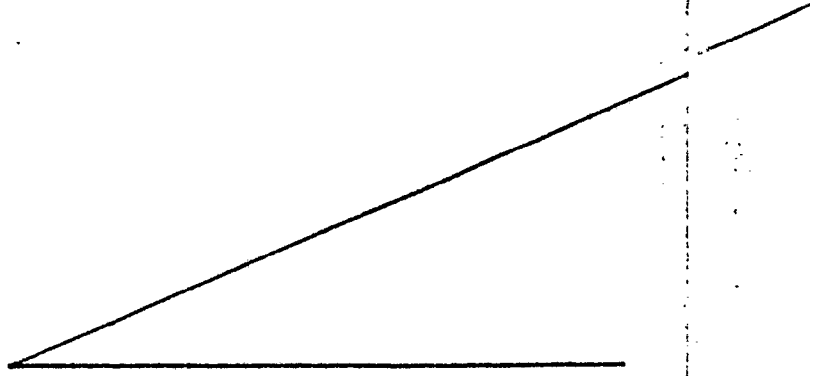
* Todas las medidas de corriente para las baterías números 1 a 3 eran a temperatura de 52°C., y las medidas para las baterías números 4 y 5 eran a 21°C. con la excepción de las medidas de 15,00 voltios para la batería número 5 que se tomó a temperatura de 19°C.



CUADRO 3

	<u>1</u>		<u>2</u>		<u>3</u>
	<u>14.10 V</u>	<u>14.40 V</u>	<u>14.10 V</u>	<u>14.40 V</u>	<u>14.10</u>
Sin Aditivo	170 mA	260 mA	140 mA	200 mA	95 mA
0,1 % de CdSO ₄	110 mA	180 mA	---	150 mA	75 mA
0,5 % de CdSO ₄	190 mA	250 mA	---	---	---

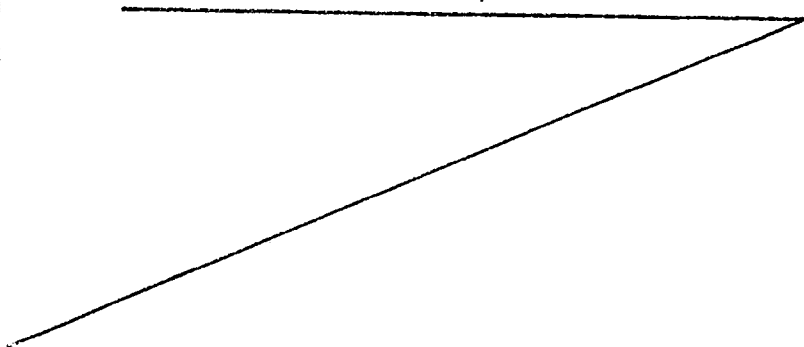
* Todas las medidas de corriente para las baterías números 1 a 3 : eran a 21^o C. con la excepción de las medidas de las baterías números 4 y 5 eran a 19^o C. que se tomó a temperatura de 19^o C.



R I A ^m

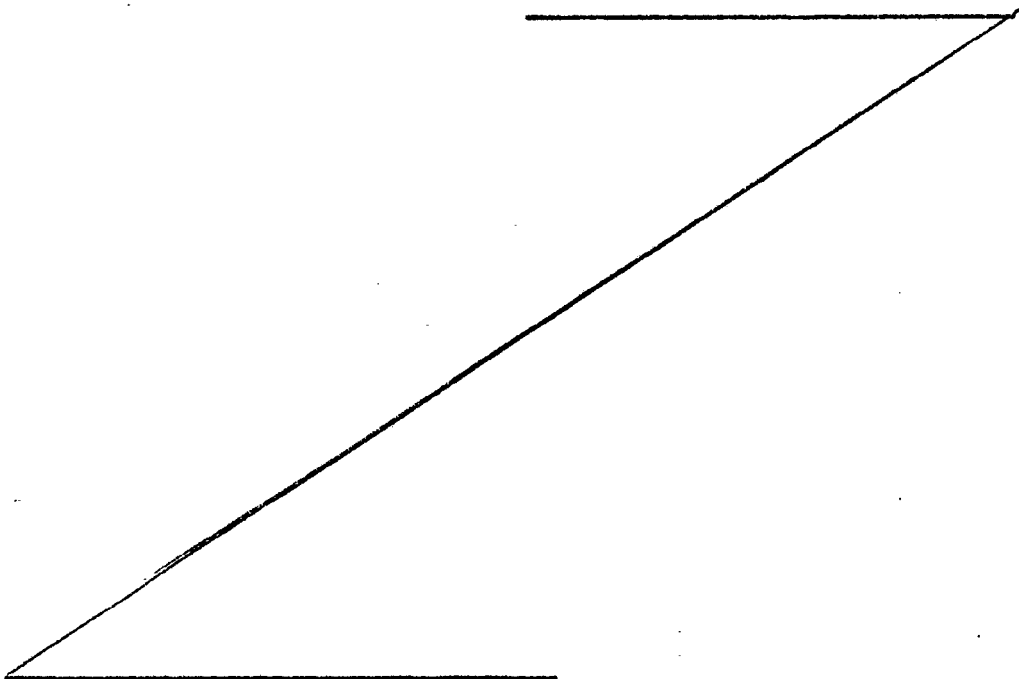
<u>3</u>	<u>4</u>		<u>5</u>	
<u>14.10 V</u>	<u>14.50 V</u>	<u>15.00 V</u>	<u>14.50 V</u>	<u>15.00 V</u>
95 mA	70 mA	110 mA	70 mA	110 mA
75 mA	60 mA	110 mA	50 mA	100 mA
---	---	---	---	---

eran a temperatura de 52°C., y las medidas para
medidas de 15,00 voltios para la batería número 5



De esta manera tal y como puede verse, la presente invención proporciona una batería exenta de mantenimiento que está caracterizada por características de corriente de gasificación mejoradas. También tal y como se ilustra en el Ejemplo 1, la inclusión de cantidades apropiadas de cadmio de acuerdo con la presente invención da por resultado un electrodo significativamente más electronegativo. Debe también observarse que los valores de llamada de corriente que se toman a condiciones de equilibrio en el Ejemplo 1 pueden ser más representativos de la mejora que puede lograrse de acuerdo con esta invención en vez de los valores tomados anteriormente para llegar al equilibrio, tal como en los Ejemplos 2 y 3.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

5 1ª.- Perfeccionamientos en acumuladores eléctricos, caracterizados porque el cadmio se añade al electrolito en cantidades suficientes de forma que se deposite sobre los electrodos negativos con el fin de disminuir la corriente de gasificación durante la sobrecarga de voltaje que es constante.

2ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el cadmio se proporciona mediante la adición de sulfato de cadmio al electrolito.

10 3ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 2, caracterizados porque el sulfato de cadmio está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5 % en peso, basándose en el peso del electrolito.

15 4ª.- Perfeccionamientos en acumuladores eléctricos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

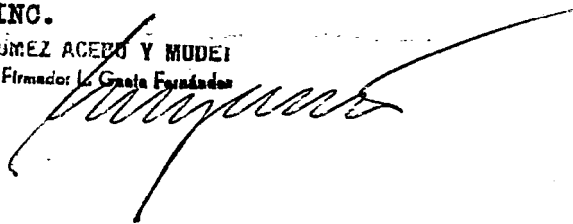
- 1 MAR. 1977

Madrid

GOULD, INC.

GOMEZ ACEBO Y MUDEI

s. p. Firmador L. Costa Fernández



20