



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	12 A1
21	449.813	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	14-7-1976	

P.- 63.535  
Case 711

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO	16-7-75	Suecia
75/081111-7	13 MAYO 1977	
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	H.01.01	
54 TITULO DE LA INVENCION	"PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN UN ELEMENTO DE ACUMULADOR ELECTRICO"	
71 SOLICITANTE (ES)	AKTIEBOLAGET TUDOR	
DOMICILIO DEL SOLICITANTE	S- 172 81 Sundbyberg, Suecia	
72 INVENTOR (ES)	Otto von Krusenstierna y Mats Reger	
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE	DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ	

La presente invención se refiere a un elemento de acumulador eléctrico con al menos un electrodo soluble, que contiene un metal que forma la descarga un compuesto químico soluble. Además, el elemento contiene los restantes componentes necesarios para el funcionamiento de dicho elemento, es decir, contraelectrodo, electrolito y separadores o piezas de distanciamiento, etc. La invención se refiere también a dichos elementos en los que el compuesto químico formado durante la descarga es soluble por sí mismo en el electrolito usado, pero, debido a circunstancias especiales, se deposita inmediatamente como compuesto sólido. Tales circunstancias pueden ser, por ejemplo, un electrolito sobresaturado o la adición de más material con el que el metal en cuestión forme compuestos insolubles en el electrolito. La invención es aplicable, por ejemplo, a elementos de acumulador que contienen electrodos de cinc. Estos electrodos de cinc forman productos solubles en el electrolito, cuando se descargan en un electrolito alcalino. Sin embargo, el electrolito puede estar sobresaturado, y entonces el cinc disuelto del electrodo durante la descarga se depositará del electrolito como óxido de cinc sólido. Las reacciones químicas durante la descarga de diferentes electrodos en diferentes electrolitos no se conocen del todo. En el ejemplo anterior y en lo que sigue no se toman en consideración ciertos productos intermedios que pudieran existir durante las reacciones químicas por corto tiempo. Un problema importante con los elementos con electrodos solubles es obtener una vida satisfactoria para el elemento. Esta depende principalmente de las condiciones relativas a la carga de los electrodos descargados. En ella, el material activo de los electrodos solubles muestra tendencia a formar dendritas, que crecen desde los electrodos en la dirección de los contraelectrodos, lo que puede causar así fácilmente corto-circuitos. Además, ciertos efectos en los bordes llamados conformación, pueden tener lugar cuando

do se redeposita el material activo. Esto hace que la capa de material activo en los bordes exteriores de los electrodos muestre tendencia a aumentar más en espesor, en relación al resto de la superficie del electrodo. Se ha intentado resolver este problema por diferentes métodos, que han dado como resultado una vida aumentada de los elementos, pero aún no se obtuvieron valores totalmente satisfactorios. Las medidas tomadas han conducido en muchos casos a construcciones de elementos más complicadas y por tanto más caras, e incluso eran tan exigentes, por ejemplo en cuanto a concentraciones de electrolito y otras condiciones dentro de los elementos, que la utilidad de los elementos quedó más circunscrita. También han causado un aumento del coste de los elementos. La presente invención está destinada también a resolver este problema, y a producir un elemento con una vida satisfactoria, por métodos de construcción tales que no circunscriben la utilidad de los elementos, sino que hacen a estos elementos, desde el punto de vista económico, aún más apreciados que las construcciones de elemento previamente conocidas.

La construcción del electrodo soluble tiene gran importancia en tal elemento. Muy inesperadamente, se ha probado que constituyendo los electrodos según la invención a partir de una masa consistente en varias capas, se puede obtener un electrodo de calidades de reproducción excepcionalmente buenas, mientras al mismo tiempo se eliminan totalmente, o casi totalmente, las tendencias a la conformación. Combinando tal construcción de elemento con los métodos anteriormente conocidos para evitar la formación de dendritas, se obtuvo un elemento con una esperanza de vida particularmente buena.

Se conocía anteriormente la constitución de electrodos solubles sobre una masa de otro material distinto del material electroquímicamente activo. Incluso se conocía anteriormente el uso de unas masas tales que son permeables al electrolito y tienen una superfi -

cie activa aumentada. La permeabilidad al electrolito se obtiene-  
usando placas perforadas o constituyendo la masa a partir de un ma-  
terial fibroso tal como, por ejemplo, una retícula de hilos metáli-  
cos. Para obtener una superficie activa mayor en la masa se ha pro-  
5 puesto, por ejemplo, en el caso de que la masa consista en una cha-  
pa, comprimirla o abollonarla para obtener un cierto número de ele-  
vaciones y depresiones. Otro método para obtener una superficie -  
desigual es usár una chapa de espesor variable en diferentes pun-  
tos de su superficie. Si la masa está formada por fibras, estas se  
10 pueden orientar según una pauta tal como, por ejemplo, en una ma-  
lla tejida, o desorientar tal como en una masa afieltrada del tipo  
no tejido. La masa de este último tipo mencionado se puede prefa-  
bricar más gruesa que lo requerido finalmente, tras lo cual las -  
masas se comprimen mecánicamente. Así aumenta la resistencia mecá-  
15 nica de la masa al tiempo que se mantiene una superficie activa -  
grande.

El método más usado para evitar los efectos perjudiciales  
de la formación de dendritas es rodear el electrodo que se disuelve  
con un separador que sea tan denso que las dendritas sean incapaces  
20 de penetrar a través del separador. El uso de tales separadores den-  
sos está acompañado naturalmente por una limitación de las propie-  
dades electroquímicas del elemento, y por tanto de su utilidad. Se-  
ha mostrado que la vida de tales separadores es insuficiente para -  
las demandas que se ponen sobre la vida del elemento. Usando tales-  
25 separadores se permite a las dendritas un crecimiento limitado que-  
se detiene por una pared sólida. Otro método para limitar el creci-  
miento es disponer el elemento con un rascador o dispositivo simi-  
lar, que se mueve a lo largo de la superficie del electrodo y sepa-  
ra por rascado las dendritas que se proyectan. En vez de rascadores  
30 se pueden usar rodillos, y se pueden hacer de tal manera que las --

dendritas que se proyectan no sean separadas por rascado de los -  
electrodos, sino solo comprimidas de nuevo al electrodo, con lo -  
que pueden continuar trabajando como material activo. Incluso se  
pueden usar rascadores, u otros dispositivos mecánicos, que no se  
mueven, contra electrodos que se mueven. Sin embargo, ni siquiera  
por estos medios se pudieron alcanzar las demandas exigidas a los  
elementos. Finalmente, se ha propuesto hacer vibrar los electrodos  
solubles y/o los separadores o piezas de distanciamiento. Mediante  
la turbulencia que tiene lugar así en el electrolito, lo más cerca  
de la superficie del electrodo, se consiguió un efecto que inhibe  
la formación de dendritas.

Un elemento según la invención tiene un electrodo solu -  
ble que está constituido sobre una masa que es insoluble, consisten -  
te principalmente en material inerte, que comprende al menos una -  
capa conductora situada centralmente, a cada lado de la cual hay -  
al menos una capa más. Preferiblemente, todas esas capas están per -  
foradas o abiertas de alguna manera. Por inerte se quiere decir, -  
en relación con esto, que la masa no consiste en un material que -  
participe en las reacciones electroquímicas del elemento. La parte  
central puede consistir adecuadamente en una chapa metálica perfora -  
da o una tela de hilos metálicos. Puede consistir incluso en un -  
material no conductor con una capa exterior conductora, p. ej. plás -  
tico con un revestimiento metálico. Solo este material como tal no  
representa la masa según la invención, ya que la invención pide ade -  
más al menos una capa más a cada lado de la masa central, que debe -  
ser una capa separada no conectada directamente con la totalidad de  
la superficie de la capa central. Esa capa exterior puede estar -  
formada por un material igual o distinto que la capa central. Consis -  
te preferiblemente en una retícula de metal o de plástico revestido -  
de metal. Puede estar incluso formada por una retícula de plástico -

sin más revestimiento, lo que presupone, sin embargo, que el material activo del electrodo tenga una conductividad eléctrica suficiente por sí mismo. Las capas exteriores están adecuadamente conectadas entre ellas por soldadura, soldadura con soplete u otros métodos, con las conexiones hechas por puntos, y yendo a través de las aberturas de la capa central. Las conexiones mecánicas directas entre las capas exteriores y la capa central se deben evitar, o al menos restringir a un cierto número de puntos en solo un borde. La razón es principalmente que se hará difícil obtener masas totalmente planas durante su producción. Se ha mostrado que con elementos según la invención el efecto de conformación se eliminará de manera sorprendentemente simple, cuando la capa exterior tenga una extensión ligeramente menor a lo largo del plano superficial de la capa central y deje desnudos, por tanto, los bordes de la capa central. Además, una parte de los bordes exteriores desnudos se ha de cubrir con un material aislante, para hacer a la superficie conductora del electrodo soluble algo menor que la de contraelectrodo. Por "superficie" se entiende la dimensión proyectada geoméricamente, independientemente del tamaño de la superficie electroquímicamente activa, la cual, como se ha mencionado antes, puede estar influida por ondulación, perforación u otros medios. El borde desnudo de la capa central debe ser al menos tan ancho que dentro del material aislante, alrededor del borde, quede desnuda al menos una distancia doble del espesor de la capa exterior. Se ha mostrado que se obtienen condiciones de trabajo muy adecuadas para el elemento si, en un elemento según la invención, el electrodo soluble o los separadores o piezas de distanciamiento que le rodean están instalados de manera que vibren en una dirección paralela al plano superficial del electrodo. Dado que la frecuencia de la vibración será relativamente alta, los componentes vibradores se pondrán en pistas de guía verticales. Ade-

cuadramente, todos los electrodos se ponen en tales pistas de guía, aunque se debe observar que el material aislante sobre el borde de la capa central se extenderá hacia fuera de las pistas de guía, de manera que la superficie del electrodo soluble sigue siendo menor que la del contraelectrodo. Bajo estas condiciones se obtienen calidades de reproducción muy buenas para los ciclos de carga y descarga, y por tanto se obtiene también una larga vida para los elementos. Esto es especialmente cierto si la masa se dimensiona de tal manera que el material activo del electrodo soluble no llene del todo los agujeros de la capa exterior cuando el elemento está totalmente cargado.

La invención se describirá a continuación más de cerca con referencia a los dibujos adjuntos. Al mismo tiempo, los efectos favorables que se han alcanzado inesperadamente por la invención se explicarán en cierta medida. Además se describirá una realización preferida de la invención, especialmente en relación con electrodos de cinc, ya que se espera que la invención se aplicará principalmente a elementos con tales electrodos.

La figura 1 muestra una sección recta de un elemento según la invención. La figura 2 muestra un electrodo soluble a usar en tal elemento, y la figura 3 muestra una sección recta de tal electrodo. La figura 4 es una vista parcial de los electrodos de un elemento según la invención, y una parte de una chapa con pistas de guía.

En la figura 1 se muestra una sección recta del elemento, en ángulo recto con los electrodos. El elemento contiene un cierto número de electrodos (1) solubles y contraelectrodos (2). Entre estos están situados los separadores o piezas de distanciamiento, (3). Los electrodos solubles están conectados por dispositivos (4) de conexión a un puente (5) común. Los electrodos solubles se instalan de forma que vibren por un eje (6) que gira en un cojinete (8) de la pa

red del elemento. El eje está formado como un eje de cigüeñal, y se hace que el movimiento actúe sobre los electrodos a través del yugo (7) y dispositivos (18, 19) de suspensión y conexión. El eje está aislado eléctricamente de los electrodos, p.ej. usando dispositivos de conexión hechos de un material aislante. A través de un cordón (17) flexible los electrodos están conectados a un poste (11) de polo en el exterior, pero éstas uniones de conexión no se muestran en la figura, ya que son de construcción usual.

El electrodo que se muestra en las figuras 2 y 3 tiene una masa constituida sobre una capa (13) central. Esa capa consiste en una chapa (21) con perforaciones. Sobre esa chapa está unida una capa exterior que consiste en una retícula (14), una a cada lado de la chapa central. Estas dos retículas, hechas de metal o plástico, o plástico revestido de metal, están unidas entre sí por soldadura o cementación. Las uniones se hacen por puntos, y las juntas se ajustan a través de las perforaciones (21) de la chapa. De esa manera las tres capas de la masa se mantienen juntas, como una unidad, sin conexión mecánica directa entre las capas exteriores y la capa central. La chapa, alrededor de los bordes exteriores, está provista de un material eléctricamente aislante, que puede ser un perfil en forma de U hecho de un material plástico adecuado, o una capa de la resina aislante. El tamaño de la retícula es tanto menor que el de la chapa que se forma un borde desnudo sobre la chapa. La anchura del borde desnudo debe ser al menos el doble que el espesor de las retículas.

La figura 4 muestra un cierto número de electrodos (1) -- solubles y contraelectrodos (2), un lado vertical de los cuales está puesto en una pista (32) de guía en un disco (31). Para mayor claridad solo se muestran partes de los electrodos. Un elemento completo tiene dos discos con pistas de guía, uno a cada lado del grupo de

electrodos. Las pistas de gúfa pueden ser incluso parte integrante de la pared del elemento. Por la figura se puede ver que la capa aislante en el borde exterior del electrodo soluble está cubriendo tanto del electrodo que esta capa cubre una pequeña parte del electrodo fuera de la pista de gúfa. Así se consigue que el electrodo soluble tenga una superficie electroquímicamente activa menor y menos ancha que el contraelectrodo. También se puede conseguir eso por una configuración especial de la chapa (31), con las pistas de gúfa, pero ello implicaría dificultades técnicas.

#### Ejemplo 1

Se produjo un electrodo según la invención partiendo de una chapa de hierro perforada. La chapa tenía 0,5 mm de espesor, 200 mm de longitud y 140 mm de anchura. Estaba perforada con agujeros circulares de aproximadamente 6 mm de diámetro, que cubrían aproximadamente 50% de la superficie. A cada lado de la chapa había una retícula de hierro niquelado con 0,5 mm de grosor de hilos y 2 mm de distancia entre hilos. Las retículas tenían 185 mm de longitud y 125 mm de anchura. Se pusieron centralmente sobre cada lado de la chapa de hierro. Así se obtuvo un borde desnudo de 7,5 mm de anchura en la circunferencia de la chapa. Las retículas se unieron una a otra soldándolas entre ellas a través de alguna de las perforaciones. El número de puntos de soldadura fué 20. Habiendo unido el dispositivo (4) de conexión a la masa, los bordes exteriores de la chapa se aislaron a una anchura de 5 mm en ambos lados, aplicando una laca aislante. Las aberturas de la retícula se llenaron al 50% con un material adecuado para electrodos de cinc. Después se ponen los electrodos, junto con los contraelectrodos, en el recipiente del elemento. Los contraelectrodos son electrodos de níquel del tipo usual. Entre los electrodos se ponen los separadores como hojas interpuestas, y a lo largo de la longitud de los elec -

5 trodos se ponen discos con pistas de guía. La profundidad de las pistas de guía se ajustará de tal manera que cubran los bordes exteriores de los electrodos hasta la línea (22) de trazos. El electrolito del elemento era el usual, una solución de hidróxido potásico en agua con los aditivos usuales.

### Ejemplo 2

10 Los electrodos se produjeron como se ha descrito antes, pero no se aplicó material activo. La masa se puso en un recipiente de elemento, junto con contraelectrodos, y se dispuso para vibraciones. El electrolito del elemento era hidróxido potásico 6 molar que contenía 100 g de óxido de cinc por litro. El elemento así obtenido se cargó con una corriente de 15 A, y se observó deposición de cinc sobre la masa del electrodo. Se mostró que al principio sólo se formó depósito de cinc sobre la chapa dentro de las aberturas de la 15 retícula. Hubo algo de deposición incluso en los bordes desnudos fuera de la retícula. Sobre la retícula se observó una cierta cantidad de gasificación por hidrógeno, pero ninguna deposición de cinc. Tras aproximadamente quince minutos también tuvo lugar una deposición de cinc sobre las retículas. Sin embargo, ésta deposición era muy delgada en el exterior de la retícula, y absolutamente exenta de dendritas. 20 Además, a lo largo de los bordes hubo más deposición de cinc, aunque su cantidad no fué mayor que la deposición sobre la retícula, y tampoco se formaron dendritas que se proyectasen sobre los bordes.

### Ejemplo 3

25 Se formó un elemento como se ha descrito antes, pero que tenía cuatro electrodos solubles y contraelectrodos de óxido de níquel del tipo usual. Los contraelectrodos se dimensionaron de tal manera que el material activo se deposita sobre los electrodos solubles, en tal cantidad que el espacio dentro de las aberturas de la 30 retícula se llenó al 50% con cinc, cuando se obtuvo la capacidad co-

respondiente. Tal elemento estaba experimentando ciclos, es decir, repetidas cargas y descargas según un esquema predeterminado. Con cada uno de tales ciclos tiene lugar una disolución total o parcial de la capa activa, recientemente formada, del electrodo soluble. --  
5 Tras 800 ciclos, los elementos hechos según la invención aún mostraban propiedades principalmente sin cambiar.

Como se muestra con los ejemplos antes mencionados, los elementos preparados según la invención tenían una vida sorprendentemente mejorada. Esto está causado por el hecho de que la forma --  
10 ción de dendritas, y la llamada conformación en los bordes de los electrodos, se han evitado.

- REIVINDICACIONES -

15

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

20

1ª.- Perfeccionamientos introducidos en un elemento de acumulador eléctrico con al menos un electrodo soluble que contiene un metal que, por descarga, forma un compuesto químico soluble en el electrolito, caracterizados por un electrodo soluble constituido sobre una masa de material insoluble, principalmente inerte, que comprende al menos una capa conductora central y a cada lado de ella al menos una capa más.

25

30

2ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1ª, caracterizados porque todas las capas están perforadas, o abiertas de otra manera.

3ª.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizados por una capa conductora central que es una chapa perforada o retícula que está cubierta por ambos lados con una retícula

5 4ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3ª, caracterizados por una capa central que es una chapa de hierro o retícula de hierro.

5ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 4ª, caracterizados por una chapa o retícula que se ha revestido con otro metal, preferiblemente níquel.

10 6ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 3ª, caracterizados por una capa central consistente en plástico cubierto de metal.

15 7ª.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 3ª - 6ª, caracterizados por unas retículas de recubrimiento, de metal o plástico.

8ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 7ª, caracterizados por unas retículas de recubrimiento que han sido revestidas con al menos una capa de metal, con lo que la capa exterior es preferiblemente de níquel.

20 9ª.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por capas exteriores conectadas entre ellas por soldadura, combustión o por medios por los que las conexiones se hacen por ciertos puntos, pasando a través de aberturas de la capa central.

25 10ª.- Perfeccionamientos según la reivindicación 9ª, caracterizados por capas exteriores que no están firmemente conectadas con la capa central.

30 11ª.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizados porque las capas exteriores en la dirección del plano del electrodo tienen una dimensión menor que la

capa central.

12<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos según la reivindicación 11<sup>a</sup>, caracterizados porque las exteriores son tanto menores que la capa central que dicha capa central tiene un borde desnudo a lo largo de la totalidad de su circunferencia.

13<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos según la reivindicación 12<sup>a</sup>, caracterizados por una capa central de la que parte del borde desnudo está cubierta por un material aislante.

14<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos según la reivindicación 13<sup>a</sup>, caracterizados por un material aislante que está a una distancia de al menos el doble del espesor de la capa exterior, desde él.

15<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por unos electrodos solubles encerrados situando separadores o piezas de distanciamiento dispuestos para vibrar en una dirección paralela al plano superficial del electrodo.

16<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos según la reivindicación 15<sup>a</sup>, caracterizados porque al menos uno de los componentes vibradores se dispone en pistas de guía.

17<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos según la reivindicación 16<sup>a</sup>, caracterizados porque todos los electrodos se disponen en pistas de guía paralelas, con lo que el material aislante del borde exterior de la capa central se proyecta fuera de la pista de guía.

18<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por un electrodo soluble en el que el material activo contenido en él no está llenando las aberturas de la capa exterior completada cuando el elemento está totalmente cargado.

19<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos introducidos en un elemento de acumulador eléctrico.

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

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina - por una sola cara.

Madrid,

P.A.

08. SET. 1976

Oscar de Elzaburu  
Por Poder



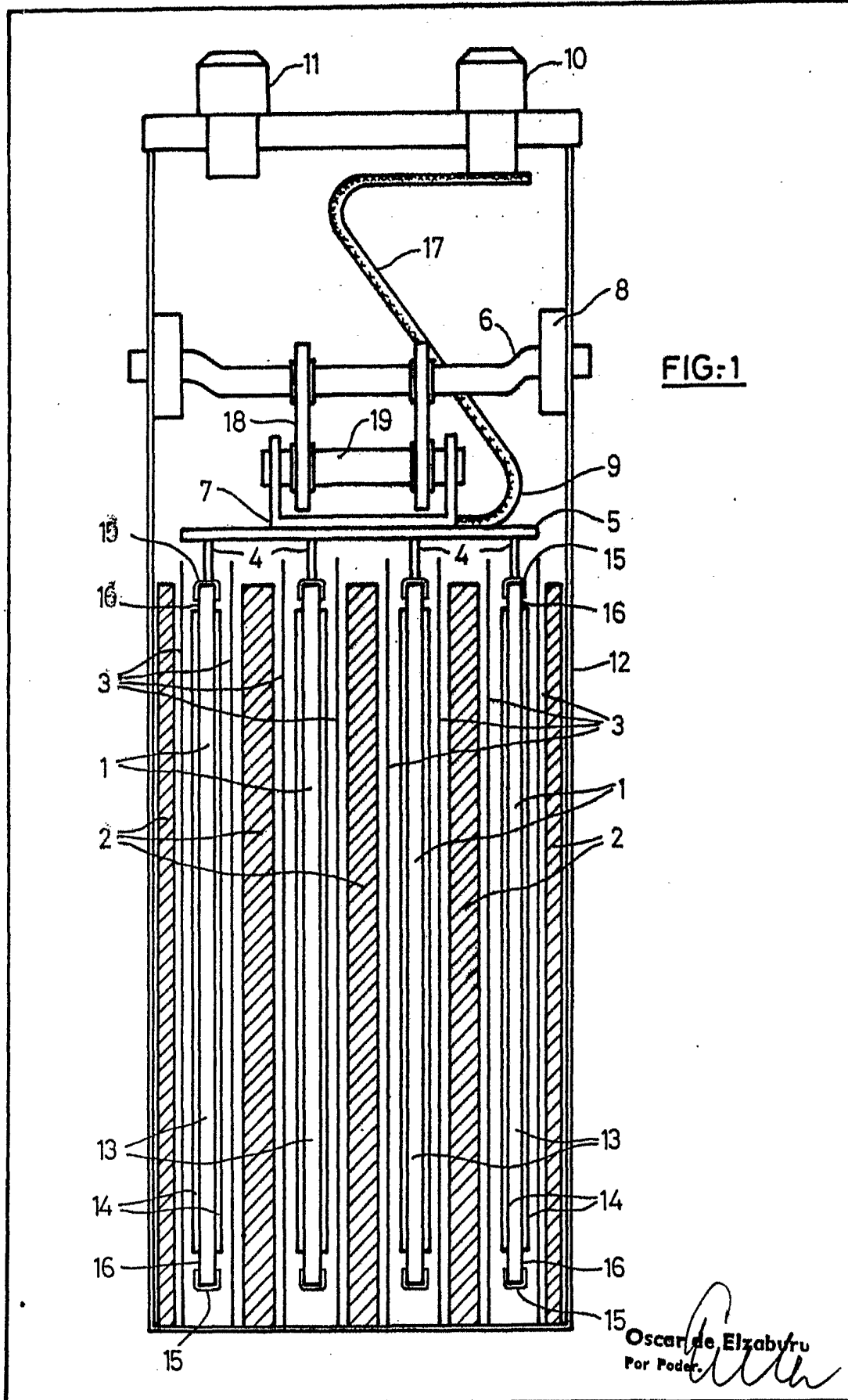


FIG:1

Oscar de Elzaburu  
Por Poder.  
*[Signature]*

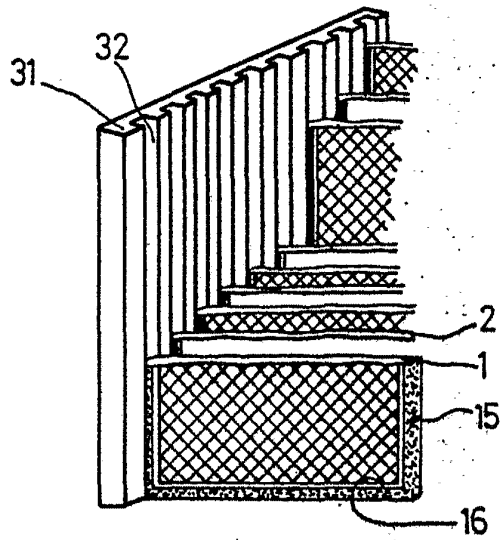


FIG.-4

FIG-3

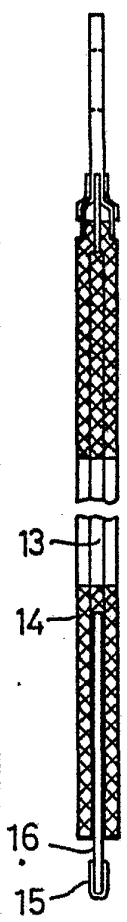
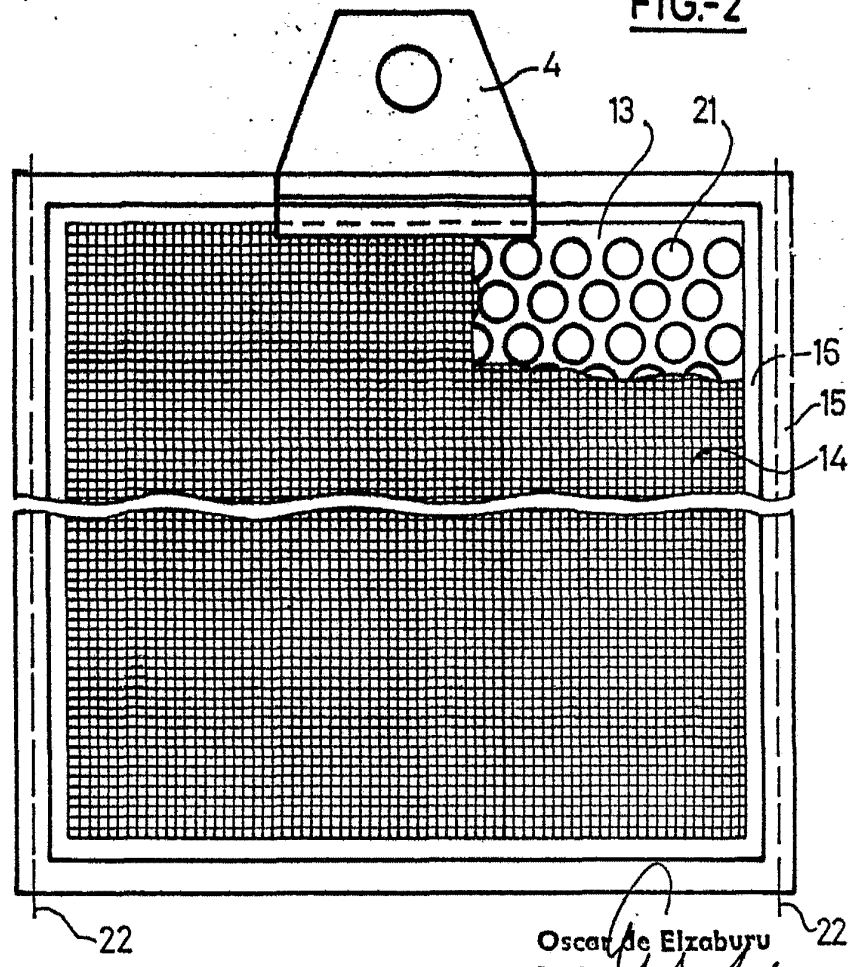


FIG-2



Oscar de Elzaburu  
Por Poder