

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(10) ES	(11) 456415	(12) A1
(25)	FECHA DE PRESENTACION 11 OCT 1974	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO			(32) FECHA	(33) PAIS
514.019			11 de octubre de 1974	NORTEAMERICA
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL H01M	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
(64) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA FORMAR ESTRUCTURAS DE SOPORTE DE REJILLA PARA ACUMULADORES ELECTRICOS.				
(71) SOLICITANTE (S) GOULD, INC.				
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 8550 West Bryn Mawr Avenue, Chicago, Illinois, EE.UU. de A.				
(72) INVENTOR (ES)				
(73) TITULAR (ES)				
(74) REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET				

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de estructuras de soporte de rejilla para acumuladores ácidos de plomo y, más particularmente con acumuladores exentos de mantenimiento que tienen características de funcionamiento mejoradas.

Las aleaciones a base de plomo se han usado para rejillas de placa de acumuladores durante muchos años. Las características electroquímicas del plomo así como su bajo costo, lo hacen apropiado como un material primario, pero los ingredientes de aleación deben incluirse debido al debilitamiento físico 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 la rejilla en las baterías o acumuladores ácidos de plomo. La función principal del constituyente de antimonio es impartir resistencia adecuada a la rejilla, así como permitir la fundición fácil de la rejilla. El litio y combinaciones de litio y estaño se han empleado asimismo, tal y como se muestra en la patente Norteamericana Número 3,647,545. Todavía de manera adicional, la patente Canadiense Número 920,393, describe una aleación a base de plomo que contiene cadmio y antimonio para usarse para formar rejillas de batería o acumuladores. Como se muestra en esa patente, aleando de aproximadamente 2,5 a 3 por ciento de cadmio con 2,5 por ciento de antimonio en una aleación de plomo, se imparte una resistencia a la tensión considerablemente mayor que aquella que es de esperarse por lo general.

Recientemente se ha desarrollado interés para proporcionar acumuladores de plomo, de celda húmeda, de tipo autom-

triz, en configuraciones que pueden instalarse fácilmente y que una vez que se ponen en servicio, no requieren mantenimiento adicional a través de la duración esperada de la batería o acumulador. Un aspecto de este esfuerzo para proporcionar dichas baterías o acumuladores exentos de mantenimiento es utilizar componentes internos que hacen innecesario el inspeccionar y reabastecer los niveles del electrolito en las celdas a través de la duración normal de la batería.

Para lograr este objeto exento de mantenimiento, debe obtenerse una eliminación considerable de las pérdidas de agua. Esto requiere que las rejillas empleadas en la batería exenta de mantenimiento atraiga solamente una corriente pequeña durante la sobrecarga de voltaje constante de manera que sólo ocurre una generación de gas mínima, con la pérdida de agua acompañante, reduciéndose al mínimo simultáneamente. Con baterías o acumuladores 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 batería o acumulador exento de mantenimiento. Además, se sabe que la autodescarga de una batería o acumulador ácido de plomo húmedo, que emplea una aleación de antimonio, es ocasionada principalmente mediante la disolución del antimonio desde las rejillas y su deposición subsecuente sobre las placas negativas, en donde ocasiona reacciones electroquímicas, que descargan el plomo a sulfato de plomo. Debido a estas razones, el desarrollo de materiales apropiados para las rejillas para usarse en baterías exentas de mantenimiento, ha recalcado principalmente el uso de aleaciones a base de plomo que no contienen antimonio.

La solicitud de Mao y Rao, que se identifica en la pre

sente, sugiere un tipo de aleación apropiada para formar las rejillas de las baterías exentas de mantenimiento. De esta manera, 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 ha descrito en la solicitud de Rao y Mao anteriormente identificada. Esta da a conocer una aleación de cadmio-estaño-plomo que es útil para formar los componentes de los elementos de la batería incluyendo la rejilla de la batería, en una batería o acumulador exento de mantenimiento.

Una solución todavía adicional se ha descrito en la solicitud de Mao y Lannoye, identificada en la presente, en donde se da a conocer una aleación a base de plomo que contiene típicamente de aproximadamente 1,0 a 2,0 por ciento de antimonio y de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 2,2 por ciento de cadmio. Las rejillas de batería o acumulador ácido de plomo, pueden fundirse fácilmente a partir de la aleación y las rejillas pueden emplearse ventajosamente en la preparación de baterías o acumuladores exentos de mantenimiento, para proporcionar características superiores.

La patente Norteamericana Número 3,287,165 concedida a Jensen, da a conocer el uso de rejillas positivas compuestas de una aleación binaria de plomo y antimonio y rejillas negativas formadas de una aleación binaria de plomo y calcio. La eliminación de antimonio de las rejillas negativas se dice que lleva al máximo el sobrevoltaje de hidrógeno con una reducción simultánea de la pérdida de agua.

Ciertas de las aleaciones descritas en lo que antecede, proporcionan materiales apropiados para formar rejillas de batería para usarse en aplicaciones de baterías exentas de manteni-

miento. Sin embargo, todavía hay lugar considerable para mejora a fin de producir una batería exenta de mantenimiento que tenga características de funcionamiento mejoradas. De esta manera, por ejemplo, sería altamente deseable para aplicaciones de energía motriz, tales como vehículos eléctricos, el proporcionar una batería exenta de mantenimiento, capaz de resistir los ciclos de descarga intensos repetidos, sin pérdida significativa de la capacidad que se obtiene en los ciclos iniciales.

La Figura 1 es una vista en perspectiva de una batería exenta de mantenimiento;

La Figura 2 es una vista en sección transversal que se toma por lo general por las líneas 2-2 de la Figura 1, y que ilustra una rejilla de batería de conformidad con la presente invención.

Aun cuando la invención es susceptible a varias modificaciones y formas alternativas, las modalidades específicas de la misma, se han mostrado a modo de ejemplo en los dibujos y se describirán a continuación en detalle. Debe quedar comprendido, sin embargo, que no se pretende limitar la invención a las formas específicas dadas a conocer, sino que, por el contrario, la intención es abarcar todas las modificaciones, equivalentes y alternativas, que queden dentro del espíritu y alcance de la invención, tal y como se expresa en las reivindicaciones anexas.

Abreviando, la presente invención está basada en el descubrimiento de que se proporciona una batería exenta de mantenimiento que tiene características de funcionamiento mejoradas totales, cuando se utiliza una combinación específica de aleaciones ternarias, para formar las rejillas positivas y negativas. Para este objeto, se proporciona una batería exenta de mantenimiento, en donde las rejillas positivas se forman de una

aleación específica de plomo-antimonio-cadmio y las rejillas negativas se forman de una aleación a base de plomo incluyendo niveles específicos de calcio y de estaño.

5 Con respecto a la aleación utilizada para formar las
rejillas positivas, es difícil separar las ventajas derivadas
de los distintos constituyentes. Sin embargo, parece ser que
el nivel del antimonio que se emplea proporciona una batería
que tiene una duración de ciclo adecuada, así como un nivel ade-
cuadamente bajo de consumo de agua. Dicha aleación tiene una
10 batería que tiene una duración de ciclo adecuada, así como un
nivel adecuadamente bajo de consumo de agua. Dicha aleación
tiene también características superiores en su capacidad de fun-
dición y exhibe un comportamiento con respecto a la corrosión
relativamente uniforme. Se ha encontrado apropiadamente mante-
15 ner el contenido de antimonio, basándose en el peso total de la
aleación, dentro de la escala de aproximadamente 1 a aproxima-
damente 2,0 por ciento, de preferencia de aproximadamente 1,0 a
aproximadamente 1,5 por ciento.

20 El contenido de cadmio en la aleación de la presente
invención que se usa para las rejillas positivas, debe ser lo
suficientemente elevado a fin de eliminar cualquier agrietamien-
to significativo de las rejillas, así como para proporcionar re-
sistencia mecánica satisfactoria. La fundición de una rejilla
de aleaciones de bajo contenido de antimonio y plomo en ausen-
25 cia de otros elementos, se dificulta y es impráctica, debido a
su fenómeno de "agrietamiento". La adición de cadmio parece ser
que elimina esta dificultad. Para asegurarse de que se logren
las características totales, el cadmio debe estar presente en
una cantidad por lo menos igual al contenido de antimonio en la
30 aleación. Se prefiere que el cadmio esté presente en un exceso

leve y se ha encontrado deseable mantener el contenido de cadmio desde aproximadamente 10 a 20 por ciento mayor que el contenido de antimonio. Basándose en el peso total de la aleación se ha encontrado aceptable el mantener el contenido de cadmio dentro de la escala de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 2,2 por ciento, de preferencia de 1,2 a 1,8 por ciento.

De conformidad con un aspecto adicional de la presente invención, las rejillas negativas de los electrodos se forman de una aleación a base de plomo que contiene cantidades pequeñas de calcio y de estaño. El uso de una aleación de este tipo proporciona una batería exenta de mantenimiento, con características de bajo consumo de agua y conductividad aumentada. El calcio puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 0,06 a 0,20 por ciento en peso de la aleación total. Para usarse con rejillas negativas de gruesos relativamente pequeños (v.gr.,-- de menos de aproximadamente 1,40 milímetros), se prefiere utilizar un contenido de calcio dentro de la escala de 0,11 a 15 por ciento en peso para mejorar la capacidad de manejo durante la operación de fundición, debido a la rigidez instantánea aumentada. La cantidad de estaño que se puede añadir debe quedar dentro de la escala de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,4 por ciento en peso, basándose en el peso total de la aleación, y de preferencia de 0,2 a 0,3 por ciento en peso.

Las aleaciones ternarias que se usan para las rejillas positivas y negativas de conformidad con la presente invención pueden contener cantidades insignificantes de impurezas, tales como aquellas que se encuentran típicamente en el plomo de calidad para baterías comercialmente obtenible. Aún cuando las impurezas pueden estar contenidas en otros constituyentes de aleación que se usen, las cantidades relativamente más pequeñas de

estos constituyentes hacen que las impurezas típicas sean menos importantes que aquellas contenidas en la cantidad del plomo que se emplee. Aún cuando las aleaciones ternarias se proporcionen en la presente, debe apreciarse que las aleaciones de la presente invención pueden incluir otros ingredientes, siempre y que no afecten perjudicialmente de manera significativa, las particularidades deseables que son atribuibles a la presente invención.

Las aleaciones que se describen en la presente, pueden producirse de manera convencional, añadiendo los constituyentes de la aleación en las cantidades señaladas al plomo fundido y mezclándose luego hasta que se obtenga una masa homogénea. La producción de las rejillas usando la aleación puede luego lograrse mediante técnicas de fabricación de rejillas de alta velocidad, que se usan comercialmente. Las temperaturas de fundición de aproximadamente 398°C., a aproximadamente 454°C., en moldes apropiados que se mantienen a temperatura de aproximadamente 177° a 232°C., se ha encontrado que son satisfactorias.

Los conectores entre las celdas se muestran generalmente en 26 e incluyen una saliente 28 y una base 30, formando la base 30 una parte de la tira 24, después de que los componentes se arman en un elemento de batería por ejemplo mediante soldadura. Los bornes 14 están conectados eléctricamente, de manera semejante a través de tiras 24 separadas en la estructura 30 de rejilla de soporte durante el armado, formando una parte de la tira 24, la base 32 de los bornes. Se muestran en 34 elementos de ventilación apropiados para permitir que los gases despedidos se escapen. Se da a conocer en la solicitud de Miller copendiente identificada en la presente, una descripción más detallada de los elementos de ventilación. Los componentes de la batería tales como los conectores entre las celdas, las tiras y los bornes

deseablemente se forman de una aleación de cadmio-estaño-plomo que se ha descrito en la solicitud de Rao y Mao copendiente, identificada en la presente.

5 Los siguientes ejemplos se destinan a ser únicamente ilustrativos de la presente invención y no constituyen una limitación de la misma. A no ser que se indique lo contrario, todas las partes y los porcentajes son en peso.

Ejemplo 1

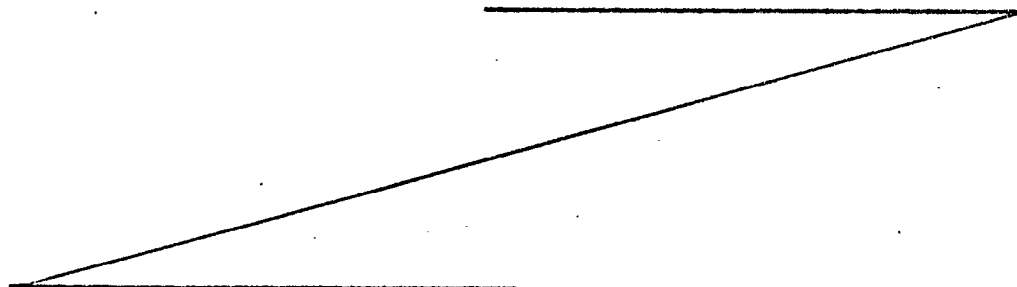
10 Un grupo de 24 baterías (capacidad de 70 amperios por hora, tienen las siguientes composiciones de aleación y se sometieron a pruebas de corriente de gasificación y funcionamiento eléctrico:

<u>Número de la Batería</u>	<u>Composición de Aleación, %</u>	
	<u>Rejillas Positivas</u>	<u>Rejillas negativas</u>
15 1 y 2	Cd - 1,5 Sb - 1,2 Pb - Resto	Ca - 0,12 Sn - 0,30 Pb - Resto
3 y 4	Tanto las rejillas positivas como negativas, incluyen: Cd - 1,5, Sb - 1,2, siendo el resto plomo.	

20

Las baterías números 1 y 2 emplean las estructuras únicas de rejillas positivas y negativas de conformidad con esta invención.

Los resultados se muestran en el Cuadro I:



C U A D R O I

A. Corriente de Recarga

No. de la Bateria	Inmediatamente después de la formación		Después de una Recarga, Doa a -18°C., y Una descarga de 25 amperios	
	14,40 Voltios (420-42,50C)	10,10 Voltios (420-42,50C)	14,40 Voltios (420-42,50C)	14,10 Voltios (5200)
1	190 mA	140 mA	122 mA	87 mA
2	192 mA	140 mA	128 mA	85 mA
3	680 mA	430 mA	310 mA	168 mA
4	625 mA	364 mA	260 mA	153 mA

B. Funcionamiento Eléctrico

No. de la Bateria	Primera Capacidad de Reserva		PRIMER FUNCIONAMIENTO -18°C		SEGUNDO FUNCIONAMIENTO -18°C		Capacidad de Reserva
	MINUTOS	Régimen	5 Seg. Voltio	10 Seg. Voltio	Regimen Voltio	30 Seg. Voltio	MINUTOS
1	133	440 V	7,57	7,43	460 A	7,41	128
2	127	460 A	7,40	7,26	460 A	7,40	129
3	115	410 A	7,72	7,59	430 A	7,50	127
4	128	430 A	7,32	7,22	430 A	7,44	125

C U A D R O I

A. Corriente de gasificación

<u>No. de la Bateria</u>	<u>Inmediatamente después de la formación</u>		<u>Después de una Reserva, Doa : de 25 amper</u>	
	<u>14,40 Voltios (42°-42,5°C)</u>	<u>10,10 Voltios (42°-42,5°C)</u>	<u>14,40 Voltios (42°-42,5°C)</u>	<u>14,40 Voltios (42°-42,5°C)</u>
1	190 mA	140 mA	122 mA	87 mA
2	192 mA	140 mA	128 mA	85 mA
3	680 mA	430 mA	310 mA	168 mA
4	625 mA	364 mA	260 mA	153 mA

B. Funcionamiento Eléctrico

<u>No. de la Bateria</u>	<u>Primera Capacidad de Reserva</u>	<u>PRIMER FUNCIONAMIENTO -18°C</u>			<u>SEGUNDO FUNCION. -18°C</u>	
	<u>MINUTOS</u>	<u>Régimen</u>	<u>5 Seg. voltio</u>	<u>10 Seg. voltio</u>	<u>Régimen</u>	<u>5 Seg Voltio</u>
1	133	440 V	7,57	7,43	460 A	7,41
2	127	460 A	7,40	7,26	460 A	7,40
3	115	410 A	7,72	7,59	430 A	7,50
4	128	430 A	7,32	7,22	430 A	7,44

Dea a -18°C., y Una descarga
amperios

<u>ltios</u> <u>5°C</u>	<u>14,10 voltios</u> <u>(52°C)</u>
A	130 mA
A	110 mA
A	310 mA
A	290 mA

INCIONAMIENTO
-18°C

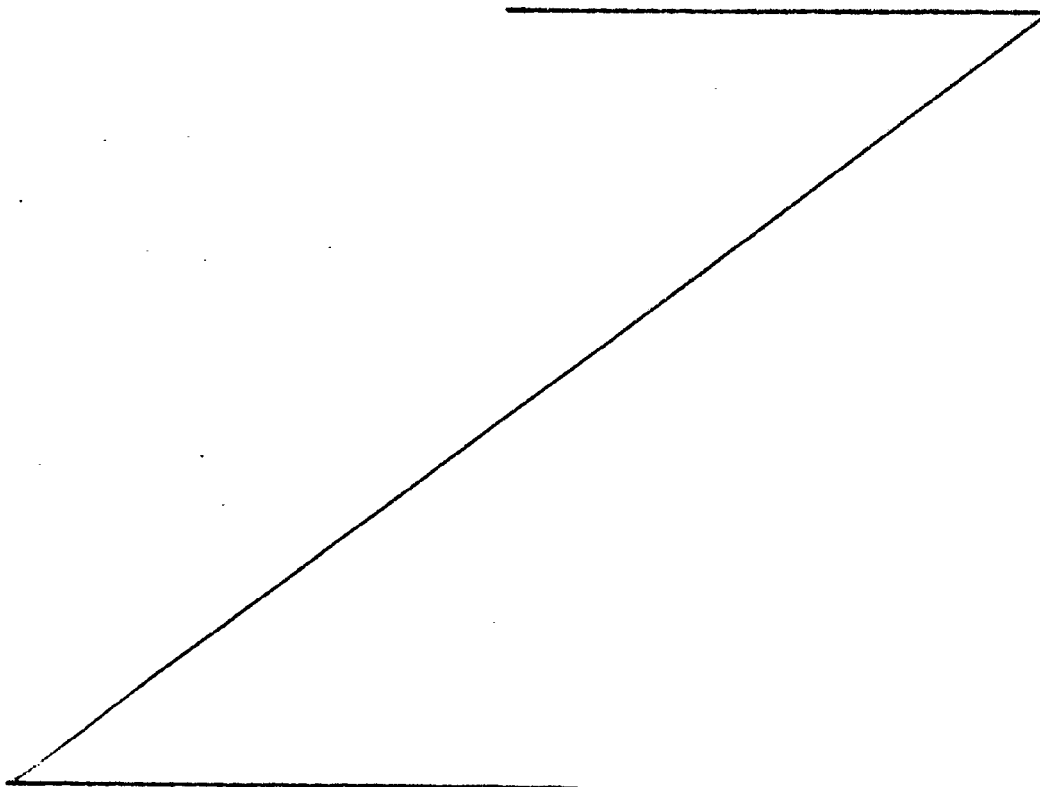
Capacidad de
Reserva

<u>5 Seg.</u> <u>Voltio</u>	<u>30 Seg.</u> <u>Voltio</u>	<u>MINUTOS</u>
7,41	7,24	128
7,40	7,20	129
7,50	7,36	127
7,44	7,26	125

Ejemplo 2

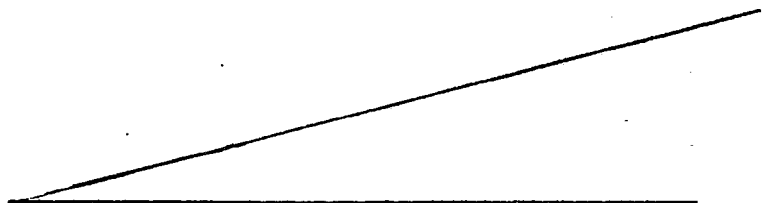
5 Las características de funcionamiento de las baterías
exentas de mantenimiento (capacitadas de 81 Amperios-Hora) de
acuerdo con la presente invención (que tiene la misma composi-
ción de aleación para las rejillas negativas y positivas que
10 en las baterías 1 y 2 del ejemplo anterior), se compararon con
una batería exenta de mantenimiento de la misma capacidad que
tiene tanto las rejillas positivas como negativas, formadas de
una composición de aleación de calcio-estaño-plomo, que se usa
15 para las rejillas negativas de las baterías números 1 y 2 del
ejemplo anterior. Las baterías números 5 a 10 emplean una con-
figuración de electrodo de conformidad con la presente inven-
ción, y la batería número 11 tiene rejillas formadas de una
aleación de calcio-estaño-plomo.

15 Los resultados se muestran en el Cuadro 2:



C U A D R O 2

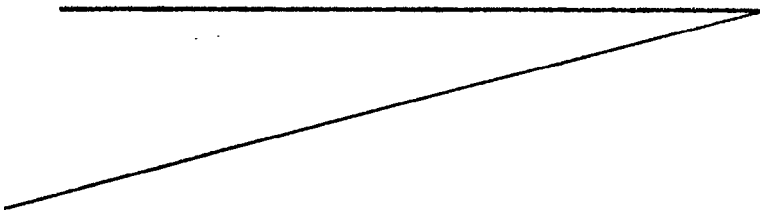
<u>No. de la Batería</u>	<u>Capacidad de Descarga de 25 amperios en Minutos</u>		<u>Funcionamiento en Frío a 18°C., Descarga de 150 Amperios</u>	
	<u>Primera</u>	<u>Segunda</u>	<u>5 Seg.Voltio</u>	<u>30 Seg.Voltio</u>
5	150	145	7,62	7,55
6	150	145	7,58	7,50
7	149	146	7,68	7,58
8	152	148	7,53	7,44
9	144	137	7,52	7,42
10	150	147	7,61	7,53
11	144	—	7,68	7,50



Corriente de gasificación
14,10 Voltios (52°C)

160 mA

140 mA



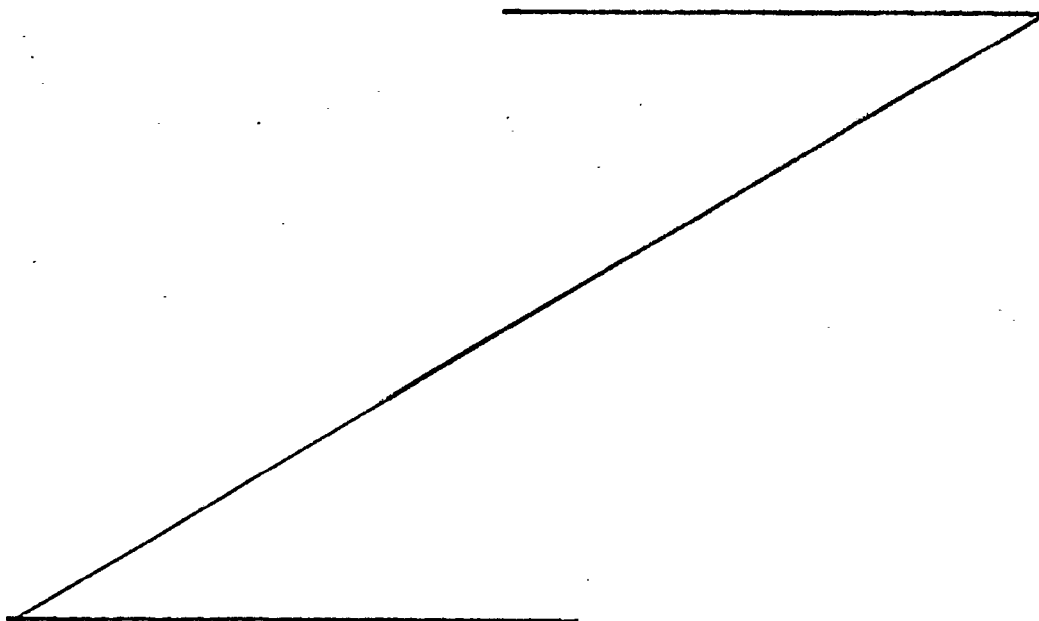
Como puede verse del Ejemplo 1, la corriente de gasificación en las baterías exentas de mantenimiento que tienen la combinación de aleación de rejilla híbrida única de conformidad con la presente invención es mucho menor que aquella de las baterías que usan las aleaciones de cadmio-antimonio-plomo para ambas rejillas positiva y negativa. La corriente en frío a temperatura de -18°C ., para dichas baterías híbridas, es también de 25 a 35 amperios más elevada, que las baterías de comparación probadas.

Del Ejemplo 2, se ilustra que las baterías híbridas de la invención proporcionan baterías exentas de mantenimiento con capacidad de reserva ligeramente mayor que las baterías exentas de mantenimiento, que tienen rejillas de calcio-estaño-plomo. Dichas baterías híbridas, también retendrán mayores capacidades durante el ciclo de tipo de descarga-carga intenso repetido. Todavía adicionalmente, la capacidad de arranque en frío, por lo general es igual que las baterías de comparación y la corriente de gasificación es casi igual.

Por lo tanto, tal y como se ha visto, la presente invención proporciona una batería exenta de mantenimiento que tiene características de funcionamiento mejoradas totales, debidas a la combinación híbrida única de las aleaciones que se emplean para las aleaciones utilizadas para formar las rejillas positivas y negativas. La pérdida de soporte de circuito abierto se disminuye en vista de la elevación del hidrógeno con respecto al voltaje en las rejillas negativas. Además, la corriente de carga que se requiere para cualquier voltaje de carga determinado, una vez que se cargan las baterías completamente, se disminuye significativamente. Las baterías exentas de mantenimiento exhiben también funcionamiento en frío superior, así como la capaci-

dad de sustentar capacidades durante el ciclo del tipo de descarga y carga intenso repetido. Todavía de manera adicional, se cree que la presencia de cadmio en la aleación que se usa para formar las rejillas positivas y la ausencia relativa de antimonio en la batería, particularmente en las rejillas negativas, reduce significativamente las características de la corriente de gasificación de las baterías exentas de mantenimiento de conformidad con la presente invención. Más específicamente, se tiene la teoría de que una porción de cadmio, de preferencia emigra hacia las rejillas negativas y se deposita sobre las mismas, aumentando de esta manera la electronegatividad de manera que la llamada de corriente y por lo tanto el consumo del agua, se reducirán.

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 1^a.- Procedimiento para formar estructuras de soporte
de rejilla para acumuladores eléctricos, caracterizado porque
comprende: añadir, a plomo fundido, aproximadamente entre 1,2 y
2,2 % de cadmio y aproximadamente entre 1,0 y 2,0 % de antimo-
nio, siendo los porcentajes en peso de la mezcla total y la can-
10 tidad de cadmio siendo superior a la cantidad de antimonio; mez-
clar hasta que la masa sea homogénea y se forme la aleación; y
fundir la aleación obtenida de la etapa anterior en moldes para
formar la estructura de soporte de rejilla deseada.

2^a.- Procedimiento para formar estructuras de soporte
de rejilla para acumuladores eléctricos, tal y como queda sus-
tancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los
adjuntos dibujos.

15 Esta Memoria consta de 14 hojas, escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid - 3 MAR 1977

GOULD INC.

[Handwritten signature]

FIG. 1

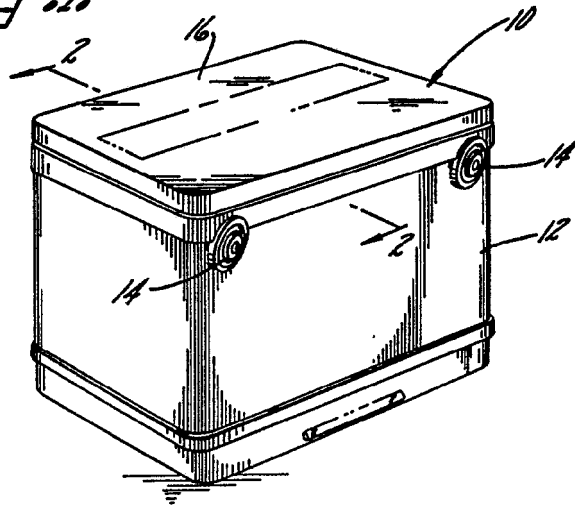
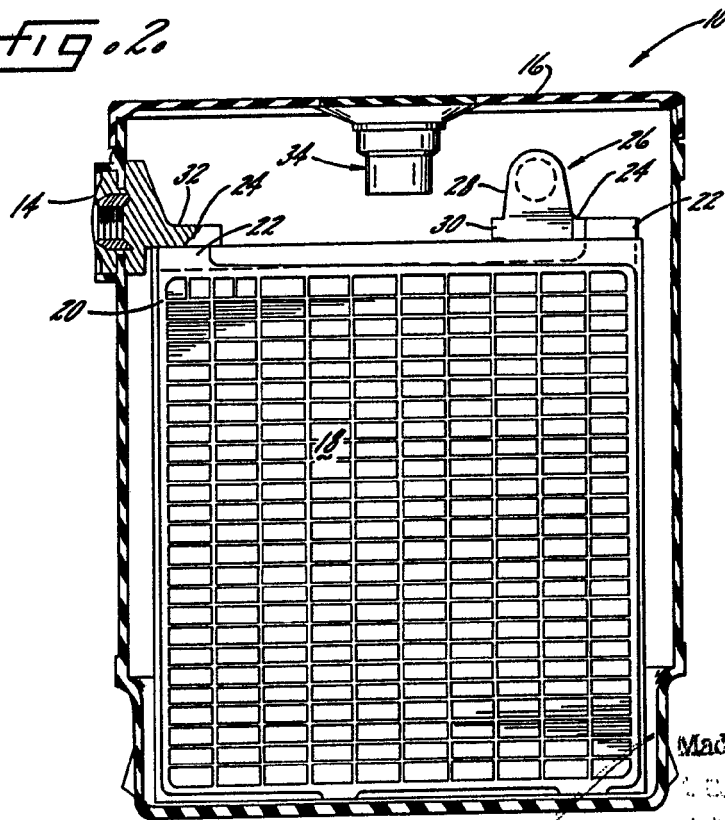


FIG. 2



EP
Madrid: 1987

Handwritten signature