

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 426**

51 Int. Cl.:
C04B 35/524 (2006.01)
H01M 4/14 (2006.01)
H01M 4/20 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/68 (2006.01)
H01M 10/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08807131 .1**
96 Fecha de presentación: **09.06.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2313353**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.04.2011**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE PRODUCCIÓN DE UN ELECTRODO PARA UNA BATERÍA PLOMO-ÁCIDO.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2012

73 Titular/es:
**Commissariat à l'Énergie Atomique et aux
Énergies Alternatives
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:
KIRCHEV, Angel, Zhivkov

74 Agente: **Polo Flores, Carlos**

ES 2 374 426 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de un electrodo para una batería plomo-ácido

5 **Antecedentes de la invención**

La invención se refiere a un electrodo para una batería plomo-ácido, que comprende:

- un sustrato de carbono vítreo,
- una capa intermedia depositada sobre el sustrato de carbono vítreo
- 10 - y una capa activa de una pasta que contiene plomo y que cubre la capa intermedia.

La invención también se refiere a un procedimiento para producir dicho electrodo.

Estado de la técnica

- 15 Es sabido que una batería de plomo-ácido incluye al menos un colector de corriente positiva, al menos un colector de corriente negativa y una solución electrolítica. Por lo general, los colectores de corriente negativa y positiva consisten en rejillas de plomo o placas de plomo de diversas configuraciones (placas planas, placas tubulares, etc.), sobre las que se deposita una pasta de material activo a fin de constituir un electrodo. El almacenamiento y la liberación de energía eléctrica en las baterías de plomo-ácido se logran gracias a las reacciones químicas que se producen en la pasta.

- No obstante, el principal inconveniente de las baterías de plomo-ácido radica en su baja energía específica. Las baterías de plomo-ácido de placas planas poseen una energía específica de aproximadamente 30 a 35 Wh/kg, mientras que las baterías de plomo-ácido de placas tubulares poseen una energía específica de aproximadamente 20 a 25 Wh/kg. Estos valores bajos de energía específica son consecuencia de la baja eficiencia en la utilización de los materiales activos junto con el considerable peso de los colectores de corriente de plomo.

- Anteriormente, se ha propuesto la sustitución del plomo de los colectores de corriente por otro material que posea una baja densidad y una alta conductividad eléctrica con el fin de aumentar la energía específica de las baterías de plomo-ácido.

- L.A. Yolshina y col., en el artículo "A lead-film electrode on an aluminium substrate to serve as a lead-acid battery plate" (Journal of Power Sources, 78 (1999) 84-87) han propuesto la deposición de capas de plomo compactas sobre las superficies de aluminio y aleaciones de aluminio y el uso del electrodo de película de plomo producido sobre una placa de aluminio como electrodo positivo en una batería de plomo-ácido. No obstante, el proceso de deposición de la capa de plomo sobre la superficie de aluminio y aleaciones de aluminio resulta bastante costoso y complicado. Además, todas las superficies de aluminio desprotegidas a consecuencia de la existencia de grietas o fisuras en la capa de plomo darán lugar a un proceso de corrosión acelerada de la rejilla, lo que provoca que la batería se averíe rápidamente.

- En la solicitud internacional WO-A-2006/070405 se ha propuesto una estructura de rejilla resistente a la corrosión para su uso en una batería de plomo-ácido. La estructura de rejilla comprende:

- un material de sustrato formado por acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) recubierto con una capa metálica de cobre o níquel
- una capa de aleación de plomo/a base de plomo depositada sobre la capa metálica, y
- una capa de polianilina resistente a la corrosión que protege a la capa de aleación de plomo/a base de plomo frente a la corrosión.

- Debido a que el ABS es un aislante, los colectores de corriente presentarán una resistencia eléctrica mucho más alta y además el sustrato de plástico no resulta adecuado para un posterior proceso de fundido en puente común, también denominado proceso COS.

- Otra posibilidad consiste en usar una placa de electrodos de grafito como la mencionada en la patente US 5 512 390. En esta patente, una de las placas forma un cátodo y posee una capa superficial de plomo en contacto con el electrolito, mientras que la otra placa forma el ánodo y posee una capa superficial de dióxido de manganeso en contacto con el electrolito. Además, el artículo "Lead-acid cells with lightweight, corrosion-protected, flexible graphite grids" de B. Hariprakash y col. (Journal of Power Sources, 173 (2007) 565-569) propone el uso de rejillas ligeras preparadas a partir de hojas flexibles de grafito con una densidad de $1,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. A continuación, las rejillas se recubren con una capa de plomo y después con una capa de polianilina resistente a la corrosión. Seguidamente, las rejillas protegidas frente a la corrosión se empastan con materiales activos.

- A pesar de la baja densidad y la alta conductividad del grafito, el material activo se desprende con facilidad de estas rejillas o placas. En efecto, la capa de polianilina galvanizada usada en el artículo de B. Hariprakash y col. se degrada rápidamente bajo el elevado potencial en el funcionamiento de la placa positiva. Además, el grafito es un material muy blando y su superficie es incapaz de soportar los cambios en los esfuerzos mecánicos durante la carga y

la descarga, y la calidad de la capa de plomo es escasa, lo que hace que se despegue rápidamente.

Otra manera de producir colectores de corriente ligeros consiste en usar materiales de carbono de alta porosidad. La porosidad abierta de estos materiales es de 90 a 95% de su volumen aparente. El carbono de alta porosidad puede ser espuma de carbono. Por ejemplo, en la patente US 6 979 513, se describe un colector de corriente formado a partir de un material de espuma de carbono que puede incluir material de carbono o a base de carbono que presente cierto grado de porosidad. Las placas positivas y negativas incluyen un colector de corriente hecho con un material de espuma de carbono y están envueltas o recubiertas con un material químicamente activo, incluido, por ejemplo, un óxido o sal de plomo. El material de espuma de carbono se puede obtener sometiendo diversos materiales orgánicos a un proceso de carbonización y/o grafitización. Más particularmente, al menos parte de la matriz de la espuma de carbono es de grafito.

No obstante, el uso directo de espuma de carbono como colector de corriente para las placas positivas está estrictamente restringido debido a la degradación anódica del material en el dominio de potencial de la evolución del oxígeno, y la degradación anódica provoca una rápida pérdida de capacidad en los primeros ciclos.

Tal como se menciona en la patente US 7 060 391, el carbono de alta porosidad también puede ser carbono vítreo reticulado, también llamado RVC. Además, para mejorar el rendimiento, especialmente el rendimiento de ciclado, de la batería de plomo-ácido, la patente US 7 060 391 propone unas estructuras de colector de corriente basadas en sustratos ligeros, porosos, de poros abiertos y elevada superficie específica, recubiertos con plomo o una aleación plomo-estaño. Los sustratos pueden ser de carbono vítreo reticulado. El plomo o la aleación plomo-estaño se puede depositar mediante un procedimiento de galvanoplastia. El plomo o la aleación plomo-estaño cubre la superficie de los sustratos y también ocupa las aberturas de los sustratos reticulados. Una vez que se han recubierto los sustratos, se forman la lengüeta y el armazón correspondientes hechos de plomo o aleación plomo-estaño y los colectores de corriente se someten a un empastado con alguna de las diversas pastas a base de óxido de plomo y/o sulfato de plomo, con el fin de formar electrodos. Tales colectores de corriente poseen los siguientes inconvenientes:

- como la superficie del sustrato de RVC es considerable, la formación de la lengüeta y el armazón puede disminuir de forma sustancial la energía específica de la batería,
- la resistencia interna de la correspondiente batería puede ser elevada debido a la baja resistencia óhmica del carbono vítreo reticulado,
- el carbono vítreo reticulado es quebradizo y el rendimiento de la batería puede ser decepcionante durante su funcionamiento sometido a vibraciones y otros tipos de esfuerzos mecánicos,
- la operación de empastado con un sustrato de RVC recubierto con plomo o una aleación plomo-estaño es notablemente más difícil que la operación de empastado con otras rejillas convencionales,
- resulta prácticamente imposible ejercer compresión en el bloque activo, ya que la estructura reticulada posee escasas propiedades elásticas. La ausencia de compresión da lugar al rápido ablandamiento y desprendimiento del material activo positivo de la rejilla de soporte durante el ciclado o la descarga profunda, y a una disminución en la capacidad.

Como otra posibilidad, en el resumen del documento JP2158057, se ha propuesto el uso de un colector de corriente consistente en una placa de carbono vítreo recubierta con una película conductora y resistente a la oxidación formada por SnO_2 o Ti_4O_7 .

Después, se empasta un material catódico activo sobre la superficie de la película con el fin de formar el electrodo correspondiente. Dicha película se fija con fuerza sobre la superficie de la placa de carbono vítreo y no se separa de la placa incluso después de un uso prolongado. Sin embargo, no es estable en condiciones de descarga profunda, y en ausencia de la capa de corrosión de PbO_2 formada generalmente a partir de un soporte metálico de plomo, el material activo positivo puede perder con facilidad la conexión mecánica y eléctrica con el soporte de carbono.

Objeto de la invención

El objeto de la invención consiste en proporcionar un electrodo para baterías de plomo y un procedimiento de producción de dicho electrodo que remedie los defectos de la técnica anterior.

Más particularmente, un objeto de la invención consiste en proporcionar un electrodo para baterías de plomo-ácido que comprende un sustrato de carbono vítreo, una capa intermedia depositada sobre el sustrato de carbono vítreo y una capa activa de una pasta que contiene plomo y que cubre la capa intermedia, que posee una conexión mecánica y eléctrica mejorada entre la pasta que contiene plomo y el sustrato y una superficie de contacto estabilizada entre el sustrato y la capa intermedia, aunque se apliquen condiciones de descarga profunda.

De acuerdo con la invención, este objeto se logra mediante las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

Las ventajas y características se podrán apreciar con mayor claridad en la siguiente descripción de formas de

realización particulares de la invención presentadas como ejemplos no restrictivos y representadas en los dibujos adjuntos, en los que:

- 5 - La figura 1 representa una forma de realización particular de un electrodo según la invención en sección transversal.
- La figura 2 representa de forma esquemática un sustrato de carbono vítreo en forma de peine en una vista en alzado frontal.
- Las figuras 3 y 4 representan de forma esquemática un colector de corriente consistente en el sustrato de carbono vítreo según la figura 2, cubierto por una capa intermedia, en unas vistas en alzado frontal y en
10 sección transversal a lo largo de A-A, respectivamente.
- La figura 5 representa de forma esquemática, en sección transversal, otra posible forma de realización del colector de corriente según las figuras 3 y 4.
- Las figuras 6 y 7 representan la evolución de la corriente de carga-descarga y el potencial de los electrodos de placas tubulares, montados respectivamente con un sustrato de carbono vítreo galvanizado con plomo-estaño,
15 en forma de barra, y con plomo fundido con un 2,8% en peso de material de antimonio, en forma de barra.

Descripción de las formas de realización particulares

Según se representa en la figura 1, un electrodo 1 para batería de plomo comprende un colector de corriente 2 cubierto por una capa activa 3 de una pasta que contiene plomo.

El colector de corriente 2 está formado por un sustrato de carbono vítreo 4 sobre el que hay depositada una capa intermedia 5. El sustrato de carbono vítreo 4 posee, preferentemente, un espesor comprendido entre 1 mm y 3 mm, mientras que el espesor de la capa intermedia 5 está comprendido, ventajosamente, entre 50 μm y 200 μm .

25 El material de carbono vítreo también se denomina carbono tipo vidrio, carbono vítreo polimérico o carbono polimérico tipo vidrio. El carbono vítreo es una forma especial de carbono. Se trata de un carbono de baja porosidad. Así, el sustrato de carbono vítreo 4 contiene poros pero el volumen de estos poros solo representa entre el 0% y el 10% del volumen aparente del sustrato. Más particularmente, la proporción entre el volumen de los poros y el
30 volumen aparente está comprendida entre el 1% y el 6%. Además, el material de carbono vítreo presenta una alta conductividad eléctrica y propiedades mecánicas similares a las de los vidrios (dureza, capacidad de pulimentar la superficie, etc.). También posee una gran resistencia química y es electroquímicamente estable en un amplio intervalo de potenciales de polarización. El reciclaje de baterías de plomo-ácido que contienen un sustrato de carbono vítreo se puede realizar mediante todas las tecnologías existentes que se emplean para el reciclaje de baterías de plomo-ácido
35 tradicionales. El sustrato de carbono vítreo se puede separar y usarlo en otras aplicaciones en forma de polvo o someterlo a incineración junto con el resto de los componentes de plástico de la batería (cajas, separadores etc.).

En el documento JP2158057 citado en el estado de la técnica ya ha propuesto un electrodo para baterías de almacenamiento bipolares de plomo que comprende una placa de carbono vítreo. Sin embargo, la superficie de la placa
40 de carbono vítreo está cubierta por una capa de SnO_2 o por una capa de Ti_4O_7 que presenta algunos inconvenientes importantes.

Sorprendentemente, se ha descubierto que el recubrimiento del sustrato de carbono vítreo 4 con una capa intermedia 5 hecha de una aleación a base de plomo permite remediar los inconvenientes del documento JP2158057. Además, la
45 capa intermedia 5 es una capa compacta, es decir, una capa no porosa. La aleación a base de plomo es una aleación plomo-estaño que contiene un 2,5% en peso de estaño del peso total de los elementos contenidos en la capa intermedia.

Dicha capa intermedia 5 mejora la adhesión de la pasta de material activo sobre el colector de corriente 2. El electrodo es también más estable cuando se aplican condiciones de descarga profunda. Además, el hecho de que la capa intermedia
50 5 contenga estaño resulta ventajoso debido a que el estaño evita que el electrodo sufra el efecto de pérdida de capacidad prematura (PCL) debido a la formación de una capa muy resistiva de PbO y PbO_n , siendo $1 < n < 2$, en la capa de corrosión. De hecho, los iones $\text{Sn}(\text{II})$ y $\text{Sn}(\text{IV})$ funcionan como agentes de dopado en la red cristalina de PbO y PbO_n , siendo $1 < n < 2$, y disminuyen de forma sustancial la resistencia óhmica de estos dos óxidos de plomo que corresponden a los compuestos de la capa de corrosión formada sobre la superficie del colector de corriente positivo durante el
55 funcionamiento de la batería de plomo-ácido. La presencia de estaño en la capa intermedia 5 también mejora su resistencia mecánica. No obstante, el contenido de estaño en la capa intermedia 5 está limitado preferentemente a un 2,5% en peso, porque cuando el contenido de estaño en una aleación a base de plomo es superior al 2,5%, su velocidad de corrosión anódica aumenta de forma notable.

60 Mediante las siguientes etapas, se produce dicho electrodo:

- formación del sustrato de carbono vítreo 4 mediante un moldeado plástico de una resina termoendurecible en una forma predeterminada, seguida de la carbonización de la resina termoendurecible en una atmósfera inerte,
- formación de la capa intermedia 5 mediante la galvanoplastia de la totalidad de la superficie del sustrato de
65 carbono vítreo 4 con la aleación plomo-estaño
- y la formación de la capa activa 3 mediante el recubrimiento de la capa intermedia 5 con una pasta que

contiene plomo.

La resina termoendurecible puede ser una resina de fenol-formaldehído, una resina de alcohol furfúrico, una resina de poliéster, una resina epoxídica o una mezcla de ellas. La carbonización de la resina termoendurecible se logra mediante un tratamiento térmico.

Más particularmente, a la formación del sustrato de carbono vítreo 4 le sigue una etapa de tratamiento superficial del sustrato de carbono vítreo 4. La etapa de tratamiento superficial comprende:

- 10 - un tratamiento mecánico, por ejemplo un tratamiento de arenado o similar con el fin de obtener un acabado áspero en la superficie del sustrato 4. De hecho, la calidad de la capa intermedia 5 viene definida, en parte, por el tratamiento mecánico,
- un mordentado anódico electroquímico de la superficie de carbono vítreo. Las condiciones del mordentado son, por ejemplo, las siguientes: uso de una solución alcalina de NaOH 1M, con un tiempo de aplicación de 10 min y una densidad de corriente anódica de 20 mA/cm². Durante esta operación, el sustrato de carbono vítreo se limpia y se obtiene una mayor aspereza a un nivel submicrométrico,
- 15 - y un aclarado con agua para eliminar la solución alcalina.

Además, la lengüeta del sustrato de carbono vítreo 4, usada como elemento de conexión, se galvaniza con cobre ventajosamente. La galvanización de la lengüeta con cobre garantiza la calidad de la conexión por fundido en puente común. De hecho, el sustrato de carbono vítreo no se puede impregnar con metales líquidos y el cobre posee una temperatura de fusión mucho mayor que el plomo y es prácticamente soluble en este. Las condiciones adecuadas para la operación de galvanización con cobre pueden ser las siguientes:

- 25 - un baño electrolítico que comprende 250 g·L⁻¹ de CuSO₄·5H₂O y 70 g·L⁻¹ de H₂SO₄,
- una densidad de corriente catódica de 40 mA/cm²,
- una temperatura comprendida entre 20° C y 25° C.

Además, la aplicación de una corriente pulsante mejora la calidad de la capa de cobre. El régimen adecuado de corriente pulsante se obtiene, por ejemplo, aplicando una corriente catódica con una densidad de 60 mA/cm² durante 6 s y después una corriente anódica con una densidad de 60 mA/cm² aplicada durante 1 s.

Un tiempo de aplicación de 30 min permite obtener una capa de cobre depositada sobre la lengüeta con un espesor de aproximadamente 25 µm. La lengüeta galvanizada con cobre se aclara después con agua.

A continuación se forma la capa intermedia 5 mediante el galvanizado de al menos la totalidad la superficie del sustrato de carbono vítreo 4 con la aleación plomo-estaño. Esta etapa es la operación más crítica del proceso. En particular, es necesario elegir un electrolito que permita obtener la mayor fuerza de adhesión de la capa intermedia 5 al sustrato de carbono vítreo 4 y un espesor constante de la capa intermedia 5. Una capa intermedia 5 hecha de una aleación Pb-Sn(2,5%) usando un electrolito que contiene sal de Pb (II) del ácido 4-hidroxibenzenosulfónico (Pb(p-C₆H₄OHSO₃)₂) y sal de Sn (II) del ácido 4-hidroxibenzenosulfónico (Sn(p-C₆H₄OHSO₃)₂) y ácido p-fenolsulfónico (p-C₆H₄OHSO₃H). El porcentaje en peso del estaño es de aproximadamente 2,5% del peso total de los metales contenidos en el electrolito. En una forma de realización particular, el electrolito se puede obtener mezclando:

- 45 - 140 g·L⁻¹ de Pb(p-C₆H₄OHSO₃)₂,
- 40 g·L⁻¹ de p-C₆H₄OHSO₃H,
- 4 g·L⁻¹ de Sn(p-C₆H₄OHSO₃)₂
- y 4 g·L⁻¹ de gelatina.

50 La etapa de galvanoplastia se puede llevar a cabo con:

- una densidad de corriente catódica de 10 mA/cm²,
- una temperatura de 20 a 30° C
- y un tiempo de aplicación de 85 o 190 minutos.

Además, la aplicación de una corriente pulsante durante la etapa de galvanoplastia mejora aún más la homogeneidad de la capa. Las características de la corriente pulsante pueden ser las siguientes:

- amplitud de corriente catódica = 20 mA/cm²,
- 60 - t_{on} = 1 s
- y t_{off} = 1 s.

Por ejemplo, con una etapa de galvanoplastia que dura 85 min, la capa intermedia 5 posee un espesor de aproximadamente 50 µm, (+/-2%). Este espesor es suficiente para un colector de corriente usado en un electrodo negativo. Para un colector de corriente usado en un electrodo positivo, el tiempo de aplicación se puede doblar para depositar una capa intermedia 5 con un espesor de entre aproximadamente 100 µm y 200 µm (+/-2%).

Una vez formada la capa intermedia 5, el colector de corriente se aclara con agua y se seca con una corriente de aire. A continuación, se puede formar la capa activa 3 sobre la capa intermedia 5 depositando la pasta que contiene plomo con el fin de formar el electrodo. La pasta que contiene plomo se puede obtener mezclando PbO (75%) con H₂O (15%) y H₂SO₄ (10%).

Dicho proceso presenta la ventaja de proporcionar un electrodo con una conexión mecánica y eléctrica mejorada entre la pasta que contiene plomo y el sustrato. La superficie de contacto entre el sustrato y la capa intermedia también se estabiliza aunque se apliquen condiciones de descarga profunda.

10

Además, los electrodos para baterías de plomo-ácido pueden tener cualquier forma conocida. Por ejemplo, el sustrato de carbono vítreo puede tener forma de rejilla o peine, con el fin de obtener electrodos en forma de placas planas o de placas tubulares.

15 La figura 2 representa de forma más particular un sustrato de carbono vítreo 4 en forma de peine diseñado para usarlo en la obtención de un electrodo de placas tubulares. El sustrato de carbono vítreo 4 comprende una pluralidad de ramas paralelas 4a conectadas entre sí mediante una base 4b. La base 4b también comprende una lengüeta 6 provista de una abertura 7. Las figuras 3 y 4 representan el sustrato de carbono vítreo 4 cubierto por la capa intermedia 5. Además, la abertura 7 se ha llenado con cobre 8 antes de formar la capa intermedia 5. El diámetro típico de la abertura 7 es de 20 aproximadamente 2 a 3 mm.

Además, las ramas 4a del sustrato de carbono vítreo 4 poseen una sección transversal redonda, tal como se representa en la figura 4. Este es el diseño tradicional de un colector de corriente usado para un electrodo de placas tubulares.

25 No obstante, la sección transversal de las ramas 4a puede tener cualquier tipo de forma. Las ramas 4a también pueden tener una sección rectangular, tal como se representa en la figura 5, o sección cuadrada o sección elíptica. La forma del colector de corriente representada en la figura 5 también se denomina de placas tubulares de rejilla con puente (SGTP). Esta forma resulta ventajosa porque aumenta de manera sustancial el rendimiento de la correspondiente batería de plomo-ácido en comparación con el diseño tradicional (sección transversal redonda). El factor de carga del material activo es mucho más alto y la resistencia interna disminuye. Además, la fabricación de los colectores de corriente SGTP a partir de un sustrato de carbono vítreo, tal como se representa en la figura 5, resulta también mucho más barata que la de los correspondientes colectores de corriente tradicionales a partir de sustrato de carbono vítreo, tal como se representa en la figura 4. Esta gran diferencia procede de la diferencia en el espesor característico de ambos tipos de ramas. En la figura 5 (diseño SGTP), el diámetro d de una rama 4a es de aproximadamente 1 mm o 1,5 mm y el diámetro D de la rama 4a cubierta por la capa intermedia 5 es de aproximadamente 3 mm o 4 mm. En la figura 4 (diseño tradicional), los valores correspondientes son más del doble: d es aproximadamente 3 mm y D es aproximadamente 9 mm. La reducción del espesor en el diseño SGTP reduce en gran medida el tiempo de carbonización y, por tanto, el coste de producción.

40 En el diseño de placa tubular, la pasta de material activo se encapsula alrededor de cada rama 4a cubierta por una capa intermedia 5, por medio de un tubo de material textil tejido o no tejido. Este tubo mantiene una presión constante sobre el material activo y evita su ablandamiento o su falta de cohesión con el colector de corriente.

En otra forma de realización, se usaron ramas de carbono vítreo cubiertas por una capa intermedia de plomo-estaño con un espesor de 50 µm, con un diámetro D de aproximadamente 3 mm, para formar un electrodo de placas tubulares con un diámetro de aproximadamente 6 mm y una capacidad teórica de aproximadamente 300 mAh a un factor de carga del material activo de un 50%. Usando púas de soporte que se obtienen cortándolas de rejillas tubulares comerciales con una aleación de Pb y 2,8% en peso de Sb, se construye un mismo tipo de electrodo.

50 Las figuras 6 y 7 muestran la evolución de la corriente y del potencial de la placa positiva (medidos con respecto al electrodo de referencia Ag/Ag₂SO₄) durante el 28º ciclo de carga descarga. Se puede observar que el rendimiento electroquímico del electrodo tubular de carbono vítreo galvanizado con plomo-estaño es idéntico al del electrodo con púas fundidas de plomo-antimonio.

55 La invención no se limita a las formas de realización arriba descritas. Más particularmente, el colector de corriente puede tener forma de:

- Una rejilla adecuada para electrodos de placas negativas o positivas planas. Con un sustrato de carbono vítreo que posea un espesor de 1 mm, los costes de producción del sustrato de carbono vítreo son mínimos. Tras la operación de galvanoplastia, el espesor de la rejilla aumenta, por ejemplo, hasta 1,1 mm. La fabricación de placas de batería de plomo-ácido con dicho espesor da lugar a un aumento en la potencia de la batería y en la utilización de materiales activos.
- Una placa usada en una batería de plomo-ácido bipolar. Por ejemplo, una placa de carbono vítreo con un espesor de 1 a 1,5 mm se puede galvanizar completamente con una capa de plomo-estaño con un espesor de 50 µm. La placa comprende una pluralidad de nervaduras con una longitud de 2 mm y una dimensión típica entre las nervaduras de 10 mm.

- Una lámina metálica flexible usada en una batería de plomo-ácido con placas extraplanas enrolladas en espiral. Por ejemplo, la lámina metálica flexible puede tener un espesor de 60 a 180 μm y el espesor óptimo de la capa intermedia es 30 μm . Además, la lámina de carbono vítreo galvanizado se empasta por ambas caras con capas de 200 a 250 μm de mezcla básica de sulfatos de plomo y agua (denominada "pasta").

5

Además, el material de carbono vítreo que forma el sustrato de un electrodo de acuerdo con la invención no se debe confundir con el carbono vítreo reticulado (RVC) que se describe en el documento US 7 060 391. De hecho, el carbono vítreo reticulado es un carbono de gran porosidad, en el que la porosidad abierta es aproximadamente del 90% al 95% de su volumen aparente.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de un electrodo para baterías de plomo-ácido **caracterizado porque** comprende al menos las siguientes etapas:
- 5
- formación de un sustrato de carbono vítreo (4) mediante el moldeado plástico de una resina termoendurecible en una forma predeterminada, seguido de la carbonización de la resina termoendurecible en una atmósfera inerte, estando el volumen de los poros del sustrato de carbono vítreo (4) comprendido entre el 0% y el 10% de su volumen aparente,
 - formación de una capa intermedia compacta (5) hecha a partir de una aleación plomo-estaño con un porcentaje de estaño en la aleación de aproximadamente 2,5% en peso en al menos una parte de una superficie del sustrato de carbono vítreo (4), mediante una operación de galvanoplastia con un electrolito que comprende sal Pb(II) del ácido 4-hidroxibencenosulfónico, sal Sn(II) del ácido 4-hidroxibencenosulfónico y ácido p-fenolsulfónico,
 - y la formación de una capa activa (3) de una pasta que contiene plomo mediante el recubrimiento de la capa intermedia (5) con dicha pasta que contiene plomo.
- 15
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** a la formación del sustrato de carbono vítreo (4) le sigue una etapa de tratamiento superficial del sustrato de carbono vítreo (4) que comprende un tratamiento mecánico, un mordentado electroquímico y un aclarado con agua.
- 20
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** el sustrato de carbono vítreo (4) comprende una lengüeta (7), y la galvanización de dicha lengüeta (7) con cobre se lleva a cabo antes de la formación de la capa intermedia compacta (5).
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el volumen de los poros del sustrato de carbono vítreo (4) está comprendido entre el 1% y el 6% de su volumen aparente.
- 25
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la forma predeterminada del sustrato de carbono vítreo (4) es una forma de peine.
- 30
6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado porque** el sustrato de carbono vítreo (4) comprende una pluralidad de ramas (4a) con sección transversal redonda, rectangular, cuadrada o elíptica.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el sustrato de carbono vítreo (4) posee un espesor comprendido entre 1 mm y 3 mm.
- 35
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la capa intermedia (5) posee un espesor comprendido entre 50 μm y 200 μm .
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el electrolito se obtiene mezclando:
- 40
- 140 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Pb}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OHSO}_3)_2$,
 - 40 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OHSO}_3\text{H}$,
 - 4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Sn}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{OHSO}_3)_2$,
 - y 4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de gelatina.
- 45

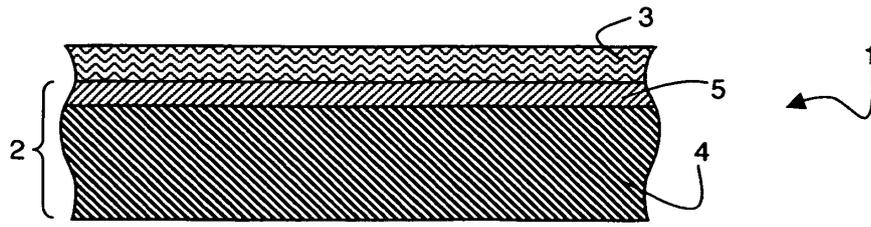


Fig. 1

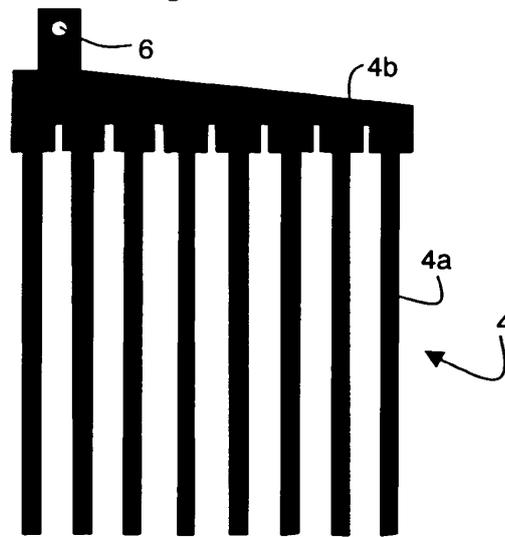


Fig. 2

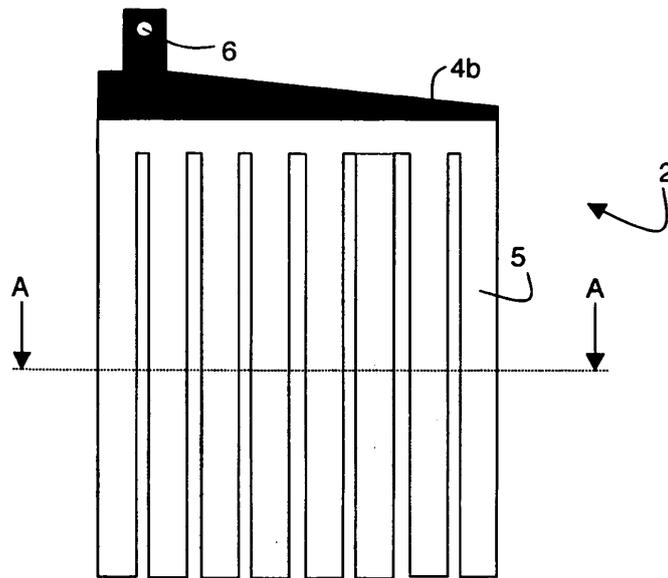


Fig. 3

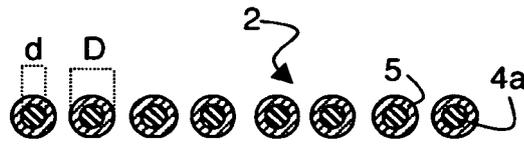


Fig. 4

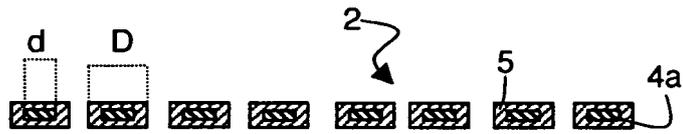


Fig. 5

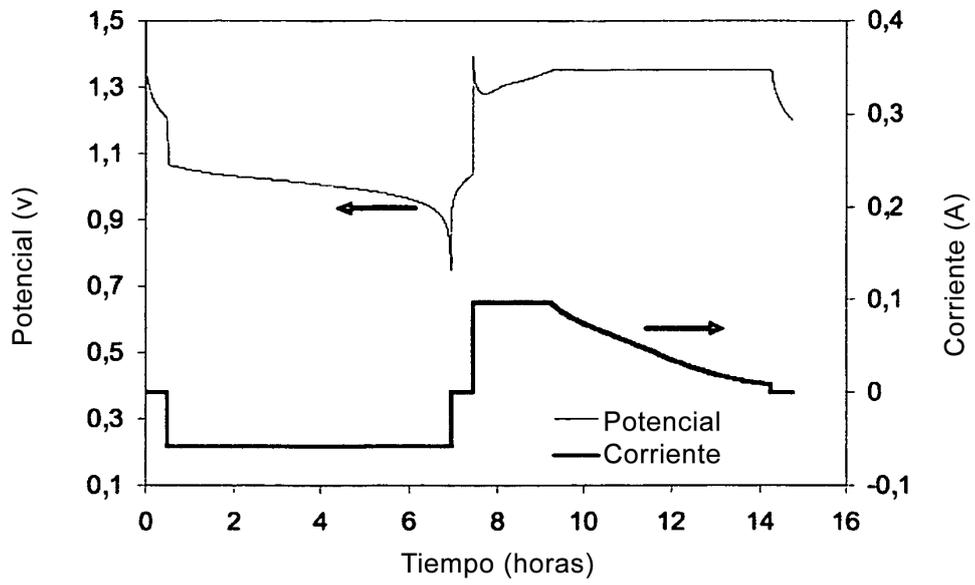


Fig. 6

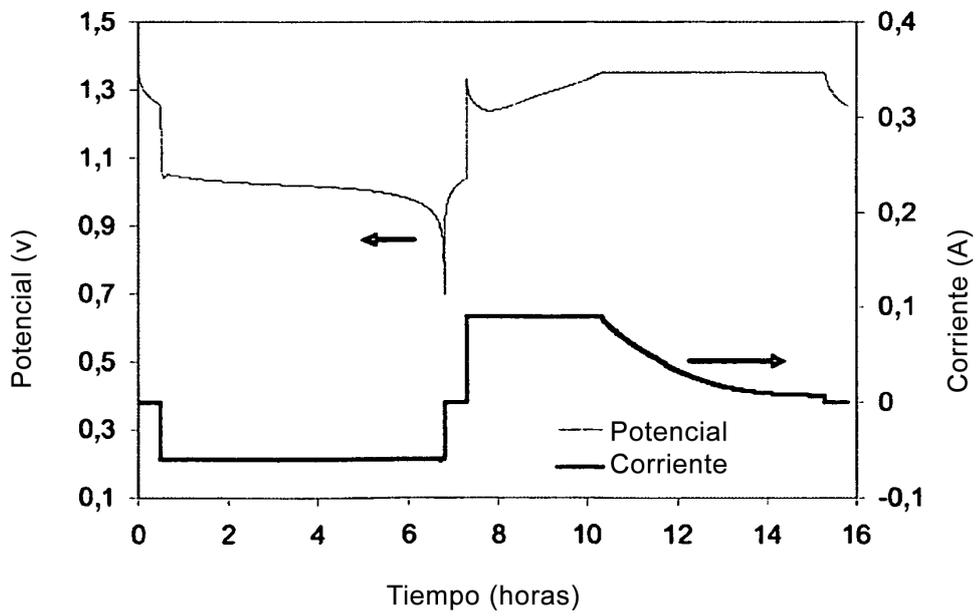


Fig. 7