

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 578**

51 Int. Cl.:  
**H01M 10/48** (2006.01)  
**G01N 27/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07804955 .8**  
96 Fecha de presentación: **25.06.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2106625**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.10.2009**

54 Título: **Electrodo de referencia, procedimiento de fabricación y batería que comprende al mismo**

30 Prioridad:  
**22.01.2007 WO PCT/EP2007/000813**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.06.2012**

73 Titular/es:  
**COMMISSARIAT Á L'ENERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES  
BATIMENT "LE PONANT D" 25, RUE LEBLANC  
75015 PARIS, FR**

72 Inventor/es:  
**KIRCHEV, Angel, Zhivkov**

74 Agente/Representante:  
**Polo Flores, Carlos**

**ES 2 382 578 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

Electrodo de referencia, procedimiento de fabricación y batería que comprende al mismo

5 **Antecedentes de la invención**

La invención se refiere a un electrodo de referencia que comprende sucesivamente, dentro de una cavidad interna de una carcasa, un material activo que comprende partículas de un compuesto de plata y un material poroso impregnado de una solución electrolítica, y con un hilo de plata fijado a una parte inferior de la cavidad interna  
10 parcialmente embebido en dicho material activo y con dicha cavidad interna cerrada mediante un tapón de cierre que forma una unión líquida porosa.

**Estado de la técnica**

15 Un electrodo de referencia se usa clásicamente para la medición de potenciales de electrodos en experimentos electroquímicos. El electrodo de referencia comprende principalmente un par redox electroquímico, que posee un potencial estable, y el potencial de un electrodo de trabajo de una pila electroquímica se define entonces como la diferencia de voltaje entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

20 Los electrodos de referencia conocidos consisten, por ejemplo, en electrodos normales de hidrógeno (par redox  $H^+ / H_2$  sobre platino platinado), los cuales, sin embargo, no se usan a menudo en la práctica, ya que requieren unas condiciones especiales (temperatura constante y burbujeo con hidrógeno gaseoso), electrodos de calomelanos saturados ( $Hg / Hg_2Cl_2$  en una solución acuosa saturada de KCl), electrodos de sulfato de mercurio saturado ( $Hg / Hg_2SO_4$  en una solución acuosa saturada de  $K_2SO_4$ ), etc.

25 El electrodo de referencia contiene preferentemente el mismo electrolito que la pila electroquímica, y ambos electrodos están en contacto a través de un puente salino o unión líquida, por ejemplo a través de una membrana porosa, que mantiene la corriente iónica entre los electrolitos, pero retrasa sustancialmente la difusión de los iones desde la pila electroquímica hacia el electrodo de referencia y viceversa.

30 El electrodo de referencia que se suele usar en las pilas electroquímicas con electrolitos alcalinos en la práctica en laboratorio es un electrodo de referencia de óxido de mercurio  $Hg / HgO$  disponible comercialmente con un electrolito de NaOH o KOH. Los principales inconvenientes de este tipo de electrodo de referencia son su elevado coste, gran tamaño y riesgo ambiental debido al uso de mercurio, así como una baja resistencia mecánica si el cuerpo del electrodo está hecho de vidrio. Además, el estado líquido del mercurio a temperatura ambiente da lugar a complicaciones añadidas en la construcción y la fabricación del electrodo.

35 En la solicitud de patente internacional WO-A-2004/019022, se describe una batería de plomo-ácido con un electrodo de referencia de  $Ag / Ag_2SO_4$ , permanentemente integrado, al menos en una de las pilas. De este modo, el electrodo de referencia se puede usar para monitorizar el proceso de carga y/o descarga de la batería, así como para medir la densidad del ácido y el estado de carga de la batería. La gravitación puede dar lugar a escapes del electrolito, con lo que se acelera el intercambio por difusión entre el electrodo de referencia y la batería de plomo-ácido y se reduce la vida útil y la estabilidad del electrodo. Además, la longitud sustancial del hilo de plata de este electrodo de referencia da lugar a unos costes relativamente altos.

45 En la solicitud de patente japonesa JP-A-06317553, se describe un electrodo de referencia de  $Ag / Ag_2O$  para enterrarlo en hormigón, para monitorizar la velocidad de la corrosión del acero usado para reforzar el hormigón. Este par redox  $Ag / Ag_2O$  parece ser adecuado para un electrodo de referencia para mediciones de potenciales de electrodos en medios alcalinos. No obstante, la estructura conocida no resulta apropiada para baterías. En particular, el uso de un tapón de madera, tapón de corcho, yeso fibroso y mortero como unión líquida y cierre del electrodo resulta inapropiado para un electrodo de referencia para su integración en baterías. Además, ni el electrolito ( $Ca(OH)_2$ ) ni la composición descrita del material activo (mezcla de partículas de Ag y  $Ag_2O$ , negro de carbón y gel polimérico absorbente de agua que contiene una solución saturada de hidróxido de calcio) resulta adecuada para aplicaciones de monitorización de baterías. Más particularmente, la baja solubilidad del hidróxido de calcio y la gelificación del electrolitos darían lugar a un aumento sustancial de la resistencia del electrodo de referencia, comparada con la de los electrodos de referencia que se encuentran disponibles comercialmente en la actualidad.

60 En la solicitud de patente japonesa JP-A-59154350, se forma un electrodo de referencia de  $Ag / Ag_2O$  mediante la oxidación de la superficie de plata y no se usa unión líquida, es decir, este electrodo en realidad constituye un electrodo de pseudoreferencia y su potencial depende enormemente de cualquier variación en la composición y concentración del electrolito.

65 La disponibilidad de electrodos de referencia de bajo coste posee una gran importancia en las baterías recargables (níquel-cadmio, níquel-hidruro metálico, níquel-cinc) y pilas de combustible alcalino (por ejemplo, con  $NaBH_4$  como material combustible). Dichas fuentes de energía electroquímica se pueden usar en diferentes aplicaciones, por

ejemplo en vehículos eléctricos o híbridos, como sistemas de almacenamiento fotovoltaico, sistemas auxiliares de energía, etc. Los grandes conjuntos de pilas necesarios en estas aplicaciones dan lugar a un alto coste de inversión para la batería. De este modo, los requisitos en lo referente a la duración y el mantenimiento de estos sistemas de almacenamiento de energía son bastante elevados. El uso de electrodos de referencia integrados en estas baterías como sensores y herramientas de control para los procesos electroquímicos en sus placas positiva y negativa durante la carga, descarga, flotación y a circuito abierto podría aumentar la duración y la eficiencia de los sistemas de almacenamiento. Además, se podrían usar electrodos de referencia integrados para el desarrollo de procedimientos más precisos para la estimación del estado de carga (SOC) y el estado de salud (SOH) de pilas y baterías alcalinas y el estado de salud de pilas de combustible alcalino.

### Objeto de la invención

El objeto de la invención consiste en proporcionar un electrodo de referencia de bajo coste para mediciones de potenciales de electrodo en experimentos electroquímicos, y que también resulte adecuado para su integración permanente en baterías recargables y en pilas de combustible.

De acuerdo con la invención, este objeto se logra mediante las reivindicaciones adjuntas y, más particularmente, por el hecho de que dicho compuesto de plata es una sal u óxido de plata insoluble que contiene el ión negativo de dicha solución electrolítica, dicho material activo está hecho de una pasta constituida por un polvo de dicho compuesto de plata y de dicha solución electrolítica, y dicho material poroso impregnado está comprimido mecánicamente por dicho tapón de cierre.

Otro objeto de la invención consiste en proporcionar un procedimiento de fabricación de dicho electrodo de referencia, así como de una batería que comprende dicho electrodo de referencia.

### Breve descripción de los dibujos

Otras ventajas y características resultarán más evidentes a partir de la siguiente descripción de formas de realización particulares de la invención, ofrecidas únicamente como ejemplos no restrictivos y representadas en los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 representa, en sección transversal, un cuerpo hueco de un electrodo de referencia de acuerdo con la invención.

Las figuras 2 y 3 representan una forma de realización particular de un tapón de cierre de un electrodo de referencia de acuerdo con la invención, en vista superior y sección transversal respectivamente.

Las figuras 4 y 5 ilustran, en sección transversal, dos formas de realización específicas de un electrodo de referencia ensamblado, de acuerdo con la invención.

Las figuras 6 y 7 representan el módulo de espectros de impedancia electroquímica (diagramas de Bode), es decir, respectivamente la impedancia (fig. 6) y el ángulo de fase (fig. 7) frente a la frecuencia, de un electrodo de referencia de Ag / Ag<sub>2</sub>O de acuerdo con la invención y de electrodos de referencia conocidos de Ag / Ag<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Hg / Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Las figuras 8 y 9 representan voltamogramas cíclicos de Pb en NaOH 1M, a una velocidad de barrido de 50 mV/s, medidos respectivamente con un electrodo de referencia de Ag / Ag<sub>2</sub>O de acuerdo con la invención (fig. 8) y con un electrodo de referencia conocido de Hg / Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (fig. 9).

Las figuras 10 y 11 representan los espectros de impedancia electroquímica (diagramas de Bode) de un electrodo de Pb sumergido en NaOH 5M con potencial en circuito abierto, medidos respectivamente con un electrodo de referencia de Ag / Ag<sub>2</sub>O de acuerdo con la invención y con un electrodo de referencia conocido de Hg / Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La figura 12 ilustra la evolución del potencial de los electrodos positivo (curva A) y negativo (curva B), medidos con un electrodo de referencia de Ag / Ag<sub>2</sub>O de acuerdo con la invención, durante un ciclo de carga / descarga de una pila recargable de níquel-cadmio de 1,6Ah.

La figura 13 ilustra, en función del tiempo, respectivamente el voltaje de la pila (curva C), la diferencia entre los potenciales de los electrodos positivo y negativo (curva D) y la corriente (curva E) en las mismas condiciones que en la figura 12.

Las figuras 14 y 15 representan los espectros de impedancia electroquímica (diagramas de Bode), medidos con un electrodo de referencia de Ag / Ag<sub>2</sub>O de acuerdo con la invención, de una pila recargable de níquel-cadmio de 1,6Ah, sus electrodos positivo y negativo y la impedancia neta calculada a partir de los datos de impedancia de la semipila.

### Descripción de formas de realización particulares

Tal como se representa en las figuras 1, 4 y 5, el electrodo de referencia comprende una carcasa 1 con una cavidad interna 2 que posee una abertura con un extremo abierto 3 provisto de una rosca interna. La carcasa 1 está hecha preferentemente de cualquier material polimérico termoplástico, que sea química y físicamente resistente en soluciones electrolíticas concentradas (por ejemplo, en soluciones acuosas alcalinas como, por ejemplo, de NaOH, KOH o LiOH para un electrodo de referencia de Ag / Ag<sub>2</sub>O), y no transparente, a fin de evitar cualquier reacción fotoquímica que dé lugar a la descomposición del compuesto de plata (Ag<sub>2</sub>O para un electrodo de referencia de Ag / Ag<sub>2</sub>O). Los siguientes polímeros pueden ser adecuados: polietileno, polipropileno, PTFE, ABS, polimetilmetacrilato, poliestireno, etc. El perfil externo de la carcasa 1 puede ser cilíndrico o prismático, dependiendo de las especificaciones de la futura aplicación del electrodo de referencia. La cavidad interna 2 es preferentemente cilíndrica.

Un hilo de plata 4, fijado al fondo (extremo cerrado) de la cavidad interna 2, sobresale por dentro de la cavidad interna 2. En las figuras 1 y 4, un primer extremo del hilo de plata 4 está embebido en la carcasa 2 y conectado a un cable de conexión recubierto de plástico 5 en un punto de contacto 6 situado en el interior de la carcasa en el extremo cerrado (extremo superior en las figuras 1 y 4) de la misma.

En una forma de realización alternativa ilustrada en la figura 5, el primer extremo del hilo de plata 4 está conectado en el punto de contacto 6 con un conector eléctrico 7 situado en un hueco externo del extremo cerrado de la carcasa 1, El conector eléctrico 7 puede ser de cualquier tipo conocido, por ejemplo BNC, PIN, banana, casquillo de rosca, jack estéreo, etc.

El primer extremo del hilo de plata 4 se inserta preferentemente en la carcasa polimérica 1 durante el moldeo de la carcasa, por medio de los conocidos molde y máquina correspondientes para la fundición y el moldeo de polímeros.

A continuación, la cavidad interna 2 de la carcasa 1 se llena preferentemente con una solución concentrada de HNO<sub>3</sub> (50 % en peso) para cubrir el hilo de plata 4. El ácido nítrico se deja en la cavidad interna 2 durante 10 minutos con el fin de limpiar químicamente la superficie del hilo de plata 4. Después, la cavidad interna 2 se lava con agua destilada o desmineralizada. Tras el lavado, el espacio interno se puede secar rápidamente con aire comprimido o más lentamente en un horno de secado, por ejemplo durante 4h a 60 °C en atmósfera de aire.

Después, tal como se muestra en las figuras 4 y 5, la cavidad interna 2 se llena parcialmente con un material activo, preferentemente una pasta 8, en el que está embebida la parte saliente del hilo de plata 4. En una forma de realización preferida, la pasta 8 se prepara mezclando un compuesto de plata en forma de polvo, por ejemplo Ag<sub>2</sub>O en polvo, y una solución electrolítica apropiada en la siguiente proporción:

$$m(\text{compuesto de plata}) / V(\text{electrolito}) = 1,69 \pm 0,05 \text{ g/ml}$$

El compuesto de plata puede ser cualquier sal u óxido de plata insoluble que contenga el ión negativo de la solución electrolítica correspondiente.

Se puede preparar una pasta de una consistencia similar con diferentes electrolitos con diferentes concentraciones y composiciones.

La pasta se puede depositar en el fondo de la cavidad interna 2 por medio de un dispositivo de tipo jeringuilla. La pasta debería llenar todo el espacio de la cavidad interna en el que está situado el hilo de plata 4, y, de este modo, se permite el uso de toda la superficie de plata. Para minimizar la cantidad de pasta 8 que se va a usar, así como la longitud del electrodo de referencia, la parte saliente del hilo de plata 4 está preferentemente enrollada en espiral, tal como se muestra en las figuras 1, 4 y 5.

Tal como se muestra en las figuras 4 y 5, el resto de la cavidad se llena con un material poroso 9 impregnado con la solución electrolítica. De este modo, el electrolito se inmoviliza en esta parte de la cavidad interna 2 mediante la absorción en el material poroso 9.

El material poroso 9 es un material poroso y blando, constituido preferentemente por una pluralidad de trozos cortados formando un material de fieltro separador usado típicamente en la fabricación de las pilas recargables selladas de níquel-cadmio y níquel-hidruro metálico. El separador absorbente se corta preferentemente en trozos con una longitud de 2 a 3 mm y una anchura de 0,5 a 1 mm. A continuación, el material de los trozos se empapa con la solución electrolítica y la cavidad interna 2 se llena con los trozos impregnados hasta una sección intermedia situada entre dos secciones terminales del extremo abierto con rosca interna 3 de la carcasa, es decir hasta un nivel ligeramente por encima del borde interno del extremo roscado 3.

El material poroso 9 también puede estar hecho de fibras, por ejemplo, fibras de vidrio, polipropileno o polietileno.

Después, se enrosca un tapón de cierre 10, que se describirá con más detalle más adelante, en el extremo abierto de la cavidad interna 2, con lo cual se comprime el material poroso impregnado y se cierra la cavidad interna 2. La cantidad de

material poroso impregnado 9 que se introduce inicialmente en la cavidad interna 2 es tal que el volumen del material poroso disminuye de un 4 % a un 5 % bajo la fuerza aplicada por el tapón de cierre. Por ejemplo, si la longitud de la cavidad interna llena con el material poroso impregnado 9 es 50 mm en el electrodo de referencia ensamblado, es decir, tras cerrar con el tapón de unión de cierre 10, esta longitud debería ser de aproximadamente 52,5 mm antes de encajar el tapón de unión de cierre 10. De este modo, la compresión mecánica del material poroso impregnado 9 en el interior del electrodo de referencia garantizará una estabilidad duradera de los contactos óhmicos en el interior del electrodo. El uso del material separador absorbente puede mantener esta compresión mecánica al menos durante la vida útil de una pila recargable usando el mismo material separador.

El tapón de unión de cierre 10 comprende un cuerpo poroso de unión líquida 11 que forma la unión líquida entre los electrolitos del electrodo de referencia y de la pila o batería en la que está situado el electrodo de referencia. De este modo, la compresión mecánica del material poroso impregnado también garantiza una conexión iónica continua de alta conductividad entre el material poroso del tapón de unión de cierre 10, el electrolito inmovilizado del material poroso impregnado 9, la pasta 8 que constituye el material activo y la superficie del hilo de plata 4. La compresión también impide que falle la calidad del electrodo en sistemas en los que se produce muchas vibraciones mecánicas, por ejemplo, en aplicaciones de vehículos híbridos y eléctricos.

Tras el montaje, el electrodo de referencia se coloca, preferentemente, durante 48h en una solución electrolítica idéntica a la solución electrolítica usada en el electrodo de referencia con el fin de estabilizar su potencial.

Tal como se muestra en las figuras 2 y 3, el tapón de cierre 10 comprende preferentemente un cuerpo de plástico 12, por ejemplo en polímero, que rodea el cuerpo poroso de unión líquida 11. El cuerpo poroso de unión líquida 11 se inserta preferentemente en el cuerpo de plástico 12 durante el moldeo del cuerpo de plástico 12, por medio de los conocidos molde y máquina correspondientes para la fundición y el moldeo de polímeros. Como la carcasa 1, el cuerpo de plástico 12 está hecho preferentemente de cualquier material polimérico termoplástico que sea química y físicamente resistente en soluciones electrolíticas concentradas (por ejemplo, NaOH, KOH y LiOH para un electrodo de referencia de Ag / Ag<sub>2</sub>O o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para un electrodo de referencia de Ag / Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). El cuerpo poroso de unión líquida 11 puede estar hecho de diferentes materiales resistentes en la solución electrolítica. Los siguientes materiales, por ejemplo, resultan adecuados: cerámica porosa, Vycor ® poroso (marca registrada de Corning Glass), vidrios porosos resistentes a las bases o, preferentemente, grafito. El grafito resulta particularmente apropiado en virtud de su disponibilidad, bajo coste y buena conductividad iónica, junto con su gran porosidad. El uso de grafito evita los escapes, debidos a la gravitación, del electrolito inmovilizado dentro del material poroso 9 y aumenta sustancialmente el tiempo de intercambio por difusión entre el electrodo de referencia y la batería, con lo que se aumenta la vida útil y la estabilidad del electrodo de referencia.

Tal como se muestra en las figuras 2 a 5, el cuerpo poroso de unión líquida 11 del tapón de cierre 10 es preferentemente un cuerpo cilíndrico pasante rodeado por un cuerpo de plástico 12. En la forma de realización representada, el tapón de cierre 10 comprende una cabeza grande (parte inferior en la figura 3) y un vástago más delgado con una rosca externa 13 (parte superior en la figura 3), que coopera con el extremo con rosca interna complementaria 3 de la carcasa 1 para formar una conexión roscada 14 (figuras 4 y 5). Una junta tórica 15, hecha de un material blando y resistente a la solución electrolítica, se coloca preferentemente alrededor del vástago, cerca de la cabeza, con el fin de sellar la cavidad interna 2 del electrodo de referencia con respecto al entorno de la pila electroquímica.

La cabeza del tapón de cierre 10 puede presentar un perfil externo diferente. Por ejemplo, puede tener forma redondeada, hexagonal, etc. Ambas superficies del tapón de cierre 10 (hacia la cavidad interna 2 o hacia la pila electroquímica) pueden ser planas o tener forma cónica. La longitud del tapón de cierre 10 es preferentemente menor de 10 mm, debido a que la resistencia óhmica del electrodo es proporcional a esta longitud. El diámetro del cuerpo poroso de unión líquida 11 está comprendido, por ejemplo, entre 0,3 y 5 mm. Con la resistencia óhmica del electrodo de referencia inversamente proporcional al cuadrado del diámetro del cuerpo poroso de unión líquida 11, este diámetro debería ser lo más grande posible. Un valor óptimo del diámetro del cuerpo poroso de unión líquida 11 cuando está hecho de grafito es aproximadamente 2 mm ± 0,5 mm. Para electrodos de referencia en miniatura, el diámetro del cuerpo poroso de unión líquida 11 puede estar comprendido entre 0,3 y 5 mm.

La invención no se limita al uso de Ag / Ag<sub>2</sub>O como par redox con soluciones electrolíticas alcalinas a base de NaOH, KOH o LiOH. Más particularmente, también se podrían usar los siguientes pares redox y electrolitos correspondientes:

- Ag / AgCl con solución electrolítica acuosa de KCl, NaCl, LiCl, CaCl<sub>2</sub> o HCl;
- Ag / AgBr con solución electrolítica acuosa de KBr, NaBr, LiBr, CaBr<sub>2</sub> o HBr;
- Ag / AgI con solución electrolítica acuosa de KI, NaI, LiI, CaI<sub>2</sub> o HI;
- Ag / Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como electrolito.

Las figuras 6 a 15 muestran que las características esenciales de un electrodo de referencia de Ag / Ag<sub>2</sub>O de acuerdo con la invención resultan muy adecuadas para los usos previstos.

Más particularmente, las figuras 6 y 7 muestran que no existe una diferencia significativa entre los espectros de

impedancia electroquímica (EIS) de un electrodo de referencia de Ag / Ag<sub>2</sub>O / NaOH 5M de acuerdo con la invención con una unión de grafito (longitud: 6 mm, diámetro: 2 mm) y electrodos de referencia conocidos de Ag / Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5M y Hg / Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5M, Las mediciones se han efectuado en tres electrodos de la pila electroquímica en NaOH 5M, usando un contraelectrodo de malla de Pt a circuito abierto, con los diferentes electrodos de referencia mencionados anteriormente. En todos los casos, el valor de la impedancia del electrodo de referencia es igual a 2,5 kΩ o menos en un dominio de frecuencia muy grande, es decir, de 2 Hz a 50 kHz. Esto es importante, ya que una baja resistencia óhmica del electrodo de referencia da lugar a una mayor inmunidad al ruido de las mediciones electroquímicas. La resistencia del electrodo de referencia se debe principalmente a la unión líquida porosa y el uso de grafito como unión líquida proporciona una relación precio-rendimiento muy eficaz.

Los voltamogramas cíclicos de las figuras 8 y 9 muestran que no existe ninguna diferencia en el nivel de ruido durante las mediciones con el electrodo de referencia de acuerdo con la invención y con un electrodo de referencia conocido, de manera que el electrodo de referencia de acuerdo con la invención resulta adecuado para las mediciones electroquímicas de voltametría cíclica. En la figura 8, el intervalo de barrido va desde -1500 a -700 mV y desde -1755 a -955 mV en la figura 9, y la diferencia de potencial de 255 mV entre los dos electrodos se ha determinado de forma preliminar. La coincidencia entre ambos voltamogramas es casi total y la leve diferencia en la anchura del pico anódico se debe probablemente a una reproducibilidad no muy buena del electrodo de Pb.

Las figuras 10 y 11 muestran que existe ninguna diferencia significativa entre los espectros de impedancia electroquímica (EIS) de un electrodo de Pb sumergido en NaOH 5M con potencial en circuito abierto, medidos con un electrodo de referencia de Ag / Ag<sub>2</sub>O de acuerdo con la invención y con un electrodo de referencia de Hg / Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> disponible comercialmente. Ambos espectros están libres de ruido. De este modo, el electrodo de referencia de Ag / Ag<sub>2</sub>O de acuerdo con la invención resulta adecuado para efectuar mediciones precisas de espectroscopia de la impedancia electroquímica.

Un electrodo de referencia de bajo coste de acuerdo con la invención se puede integrar permanentemente en una batería que comprende al menos una pila, así como en pilas de combustible, para monitorizar la batería. Las soluciones electrolíticas del electrodo de referencia y de la batería o pila de combustible son, por tanto, idénticas.

A modo de ejemplo, la figura 12 ilustra la evolución de los potenciales de los electrodos positivo y negativo medidos con un electrodo de referencia de Ag / Ag<sub>2</sub>O de acuerdo con la invención durante un ciclo de carga / descarga de una pila recargable enrollada en espiral de Ni-Cd de 1,6Ah inundada en NaOH 5M al final de su periodo de explotación. La figura 13 ilustra respectivamente la corriente (curva E), el voltaje medido de la pila, y el voltaje calculado de la pila obtenido calculando la diferencia entre los potenciales de los electrodos positivo y negativo, medidos de forma independiente con respecto al mismo electrodo de referencia de Ag / Ag<sub>2</sub>O. Las curvas C y D de ambos voltajes, el medido y el calculado, coinciden absolutamente, y por tanto muestran que el electrodo de referencia de acuerdo con la invención resulta adecuado para su integración permanente en pilas recargables para monitorizar y regular sus potenciales de semipila.

También es posible medir la impedancia parcial de la placa positiva o negativa de una pila recargable con un electrodo de referencia de acuerdo con la invención. Los espectros de impedancia electroquímica de la pila recargable de Ni-Cd y 1,6Ah mencionados anteriormente e ilustrados en las figuras 14 y 15 se han calculado y medido respectivamente con un electrodo de referencia de Ag / Ag<sub>2</sub>O de acuerdo con la invención, en condiciones de circuito abierto tras un periodo de reposo de 24h. La impedancia de la pila calculada se ha obtenido usando las siguientes relaciones:

$$Z'_{\text{pila}} = Z'_{\text{pos}} + Z'_{\text{neg}} \text{ (parte real de la impedancia)}$$

$$Z''_{\text{pila}} = Z''_{\text{pos}} + Z''_{\text{neg}} \text{ (parte imaginaria de la impedancia)}$$

es decir, se considera que las placas positiva y negativa están conectadas en serie. Los resultados consisten en la ausencia de ruidos y en que ambos tipos de espectros de impedancia de pila coinciden bien.

La integración del electrodo de referencia de acuerdo con la invención en una pila recargable se puede realizar mediante su incorporación en la pared superior o lateral de una pila, en el tapón-válvula de la pila para pilas reguladas por válvula o en la tapa de la pila en el caso de pilas inundadas.

## REIVINDICACIONES

1. Electrodo de referencia que comprende sucesivamente, dentro de una cavidad interna (2) de una carcasa (1), un material activo que comprende partículas de un compuesto de plata y un material poroso impregnado con una solución electrolítica, y con un hilo de plata (4) fijado a un fondo de la cavidad interna (2) y parcialmente embebido en dicho material activo y con dicha cavidad interna (2) cerrada mediante un tapón de cierre (10) que forma una unión líquida porosa, electrodo **caracterizado porque** dicho compuesto de plata es una sal u óxido de plata insoluble que contiene el ión negativo de dicha solución electrolítica, dicho material activo está hecho de una pasta (8) constituida por un polvo de dicho compuesto de plata y de dicha solución electrolítica, y dicho material poroso impregnado (9) está comprimido mecánicamente por dicho tapón de cierre (10).
2. Electrodo según la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho material poroso impregnado (9) está constituido por una pluralidad de trozos de fieltro separador.
3. Electrodo según la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho material poroso impregnado (9) está hecho de fibras de vidrio, polipropileno o polietileno.
4. Electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** dicha cavidad interna (2) comprende un extremo abierto provisto de rosca interna (3) roscado en una rosca complementaria (13) del tapón de cierre (10).
5. Electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** dicha parte embebida del hilo de plata (4) está enrollada en espiral.
6. Electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** dicho tapón de cierre (10) comprende un cuerpo de plástico (12) que rodea un cuerpo poroso de unión líquida (11).
7. Electrodo según la reivindicación 6, **caracterizado porque** dicho cuerpo poroso de unión líquida (11) está hecho de grafito.
8. Electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** dicho electrolito es un electrolito alcalino, y dicho compuesto de plata se escoge entre:  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  y  $\text{AgI}$ .
9. Electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** dicho electrolito es  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y dicho compuesto de plata es  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .
10. Procedimiento de fabricación de un electrodo de referencia según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** dicha cavidad interna (2) comprende un extremo abierto provisto de rosca interna (3), y dicho procedimiento comprende:
- deposición de la pasta (8), alrededor de un extremo saliente del hilo de plata (4), en la cavidad interna (2) de la carcasa (1),
  - rellenado del resto de la cavidad con dicho material poroso, empapado con la solución electrolítica, hasta una sección intermedia situada entre las dos secciones terminales de dicho extremo abierto provisto de rosca interna (3),
  - roscado del tapón de cierre (10) en dicho extremo abierto de la cavidad interior (2) para comprimir las piezas separadoras del fieltro impregnadas y cerrar la cavidad interna (2).
11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado porque** dicho material poroso impregnado es comprimido del 4 % al 5 % en volumen por el tapón de cierre (10) tras cerrar la cavidad interna (2).
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 y 11, **caracterizado porque** dicha pasta (8) se obtiene mezclando dicho compuesto de plata en polvo con dicha solución electrolítica en una proporción de  $1,69 \pm 0,05$  g de compuesto de plata por mililitro de electrolito.
13. Batería, **caracterizada porque** comprende un electrodo de referencia según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, y dicha solución electrolítica del electrodo de referencia es la misma que una solución electrolítica de la batería.

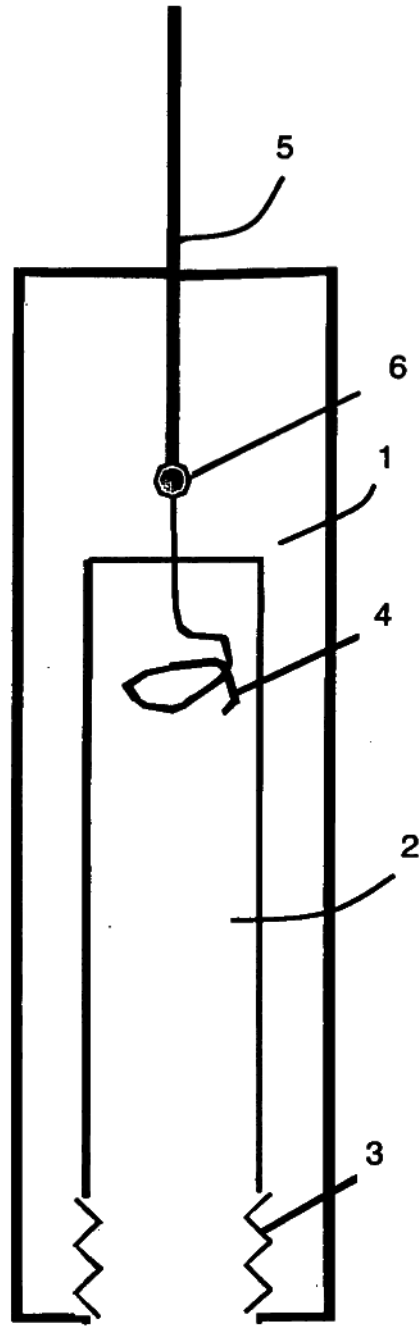


Figura 1



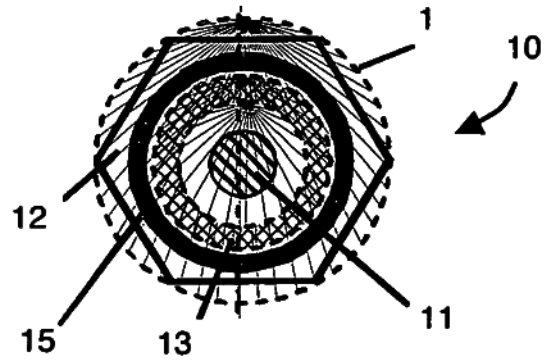


Figura 2

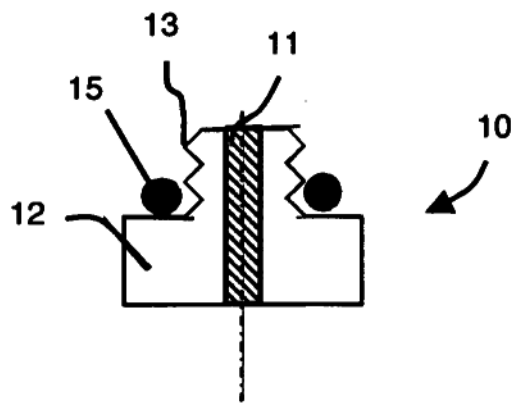


Figura 3

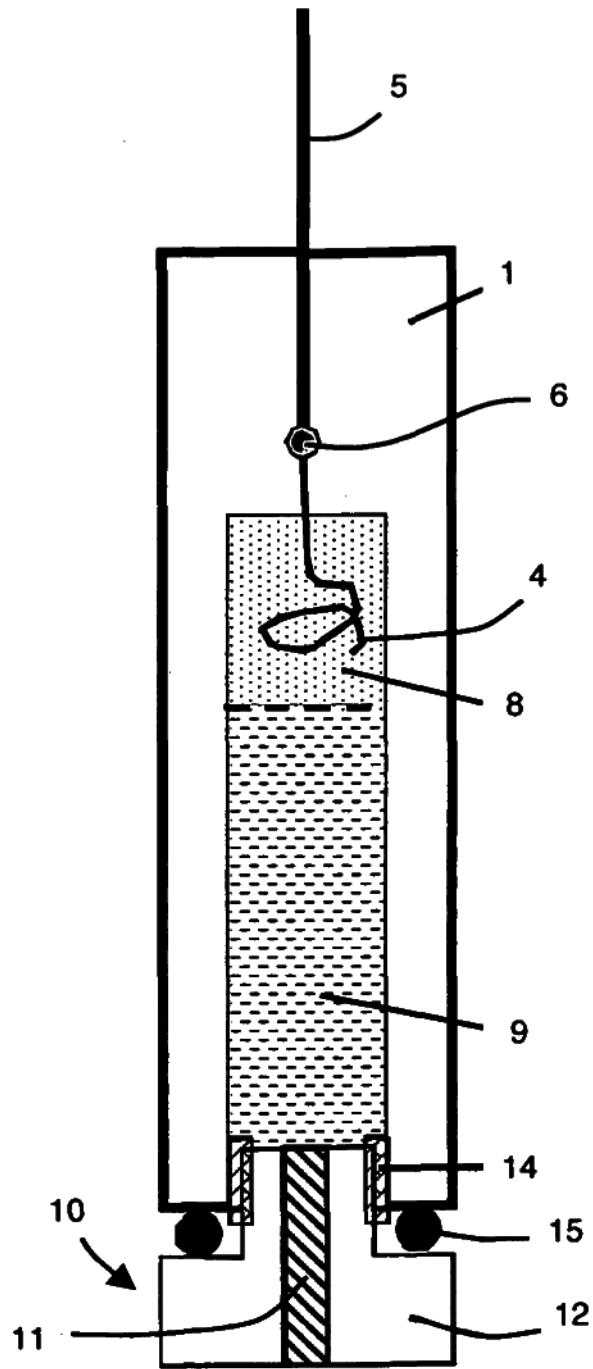


Figura 4

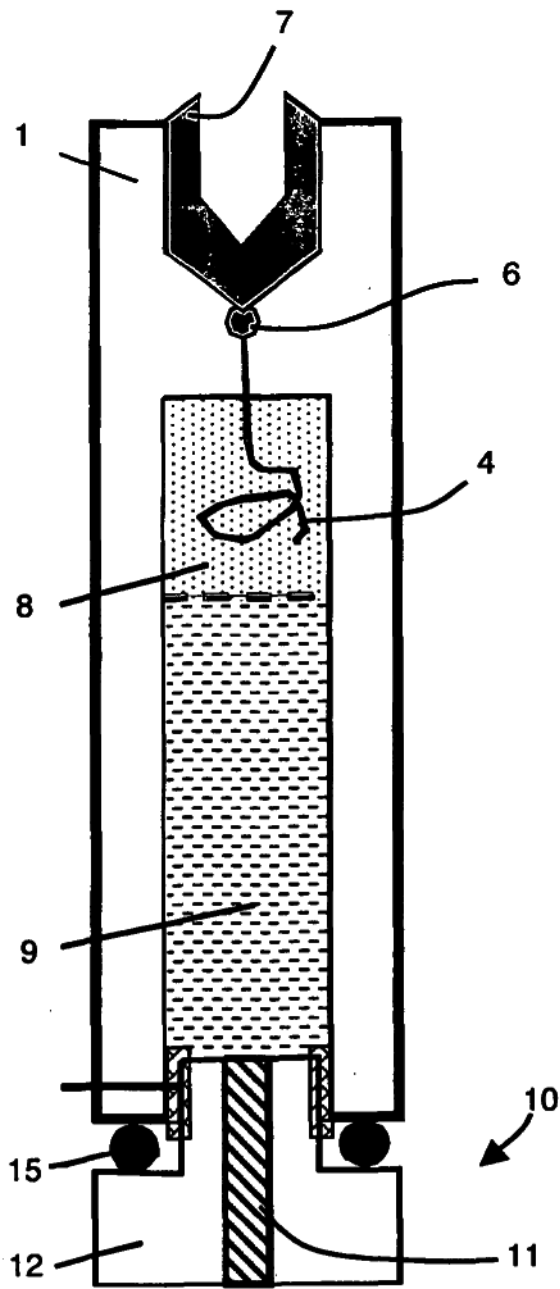


Figura 5

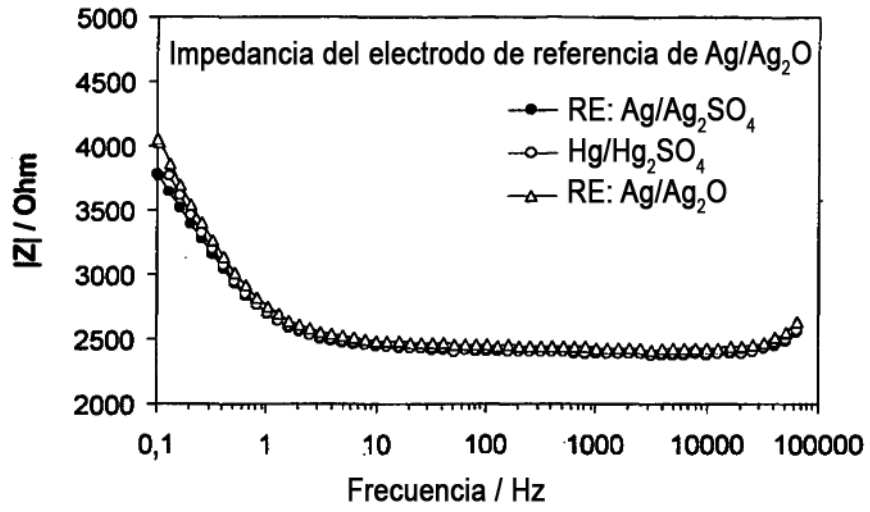


Figura 6

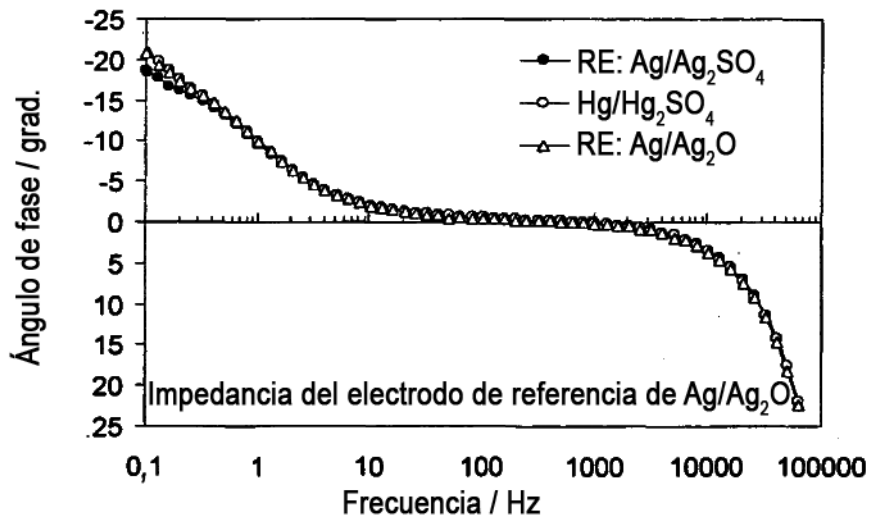


Figura 7

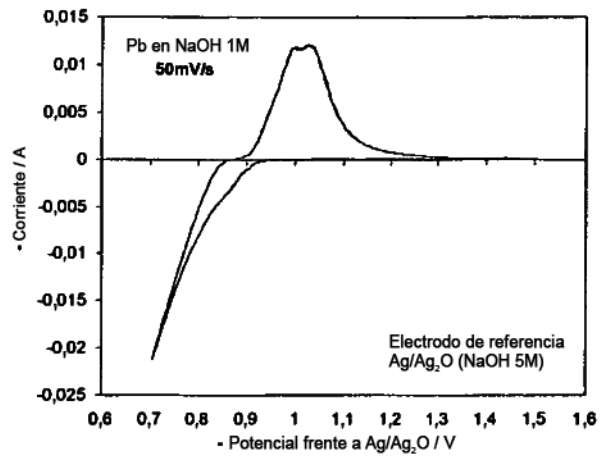


Figura 8

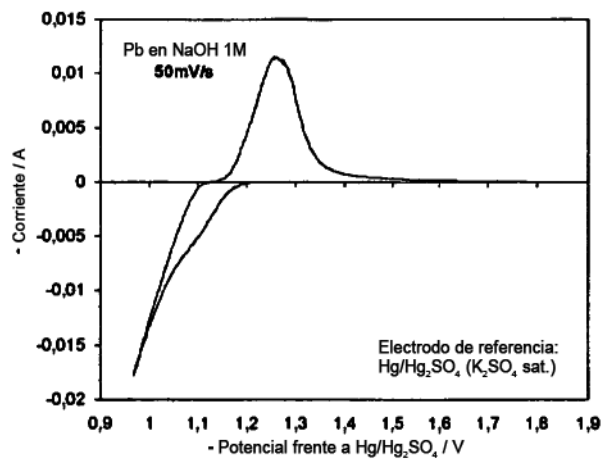


Figura 9

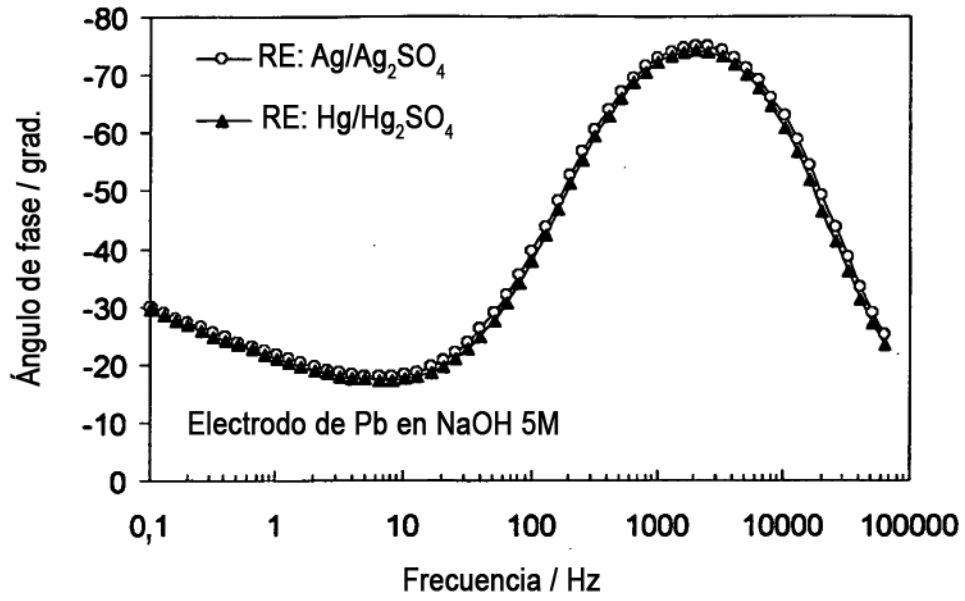


Figura 10

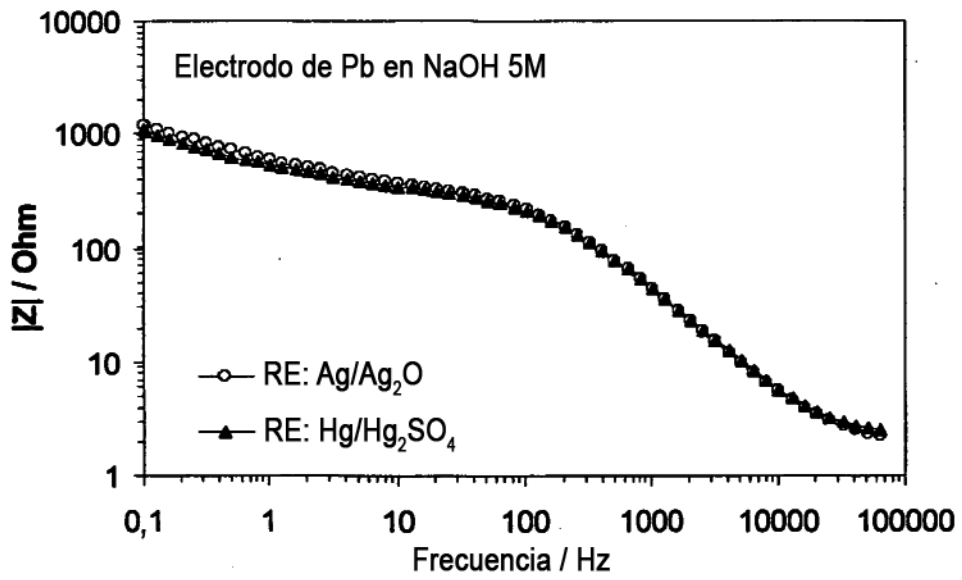


Figura 11

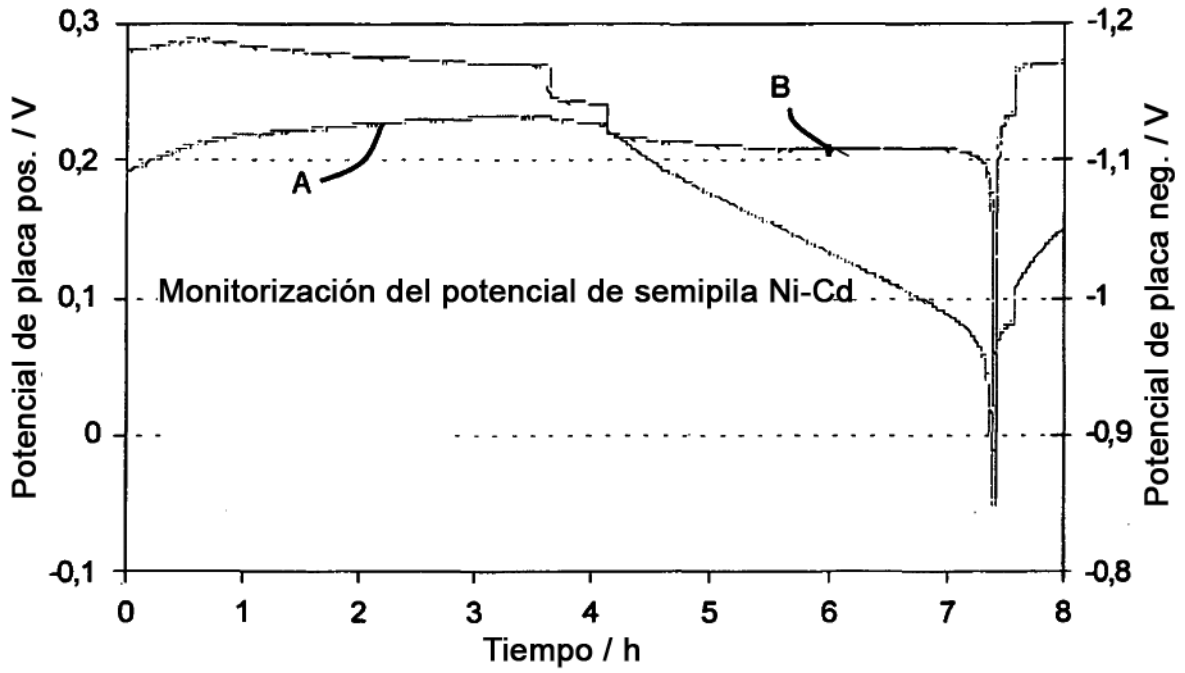


Figura 12

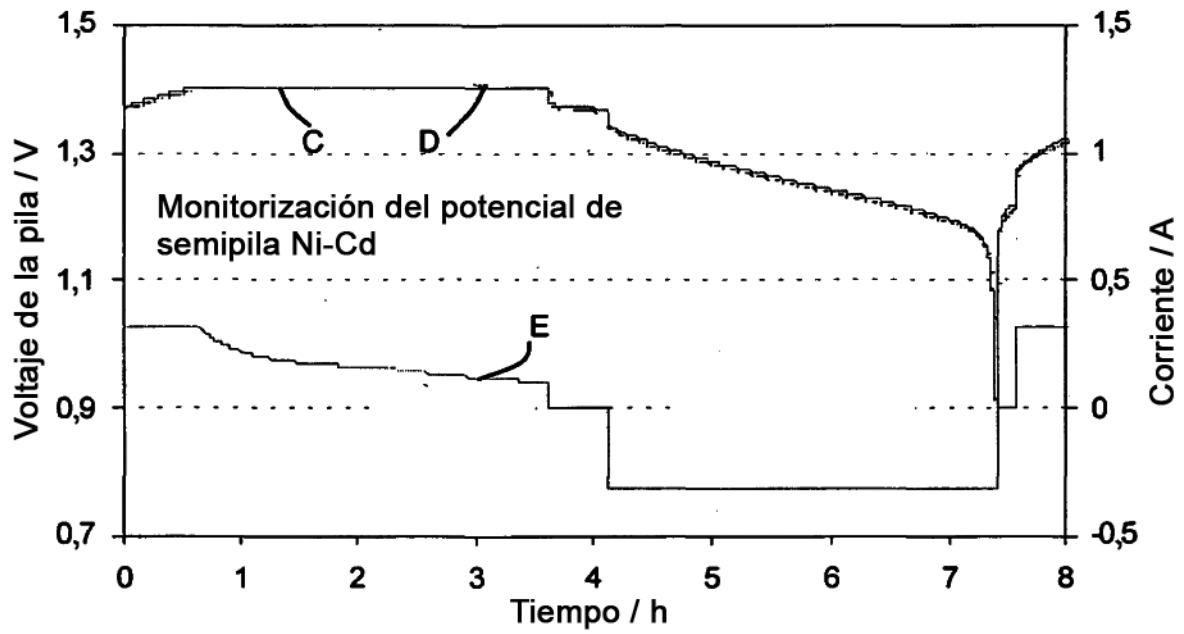


Figura 13

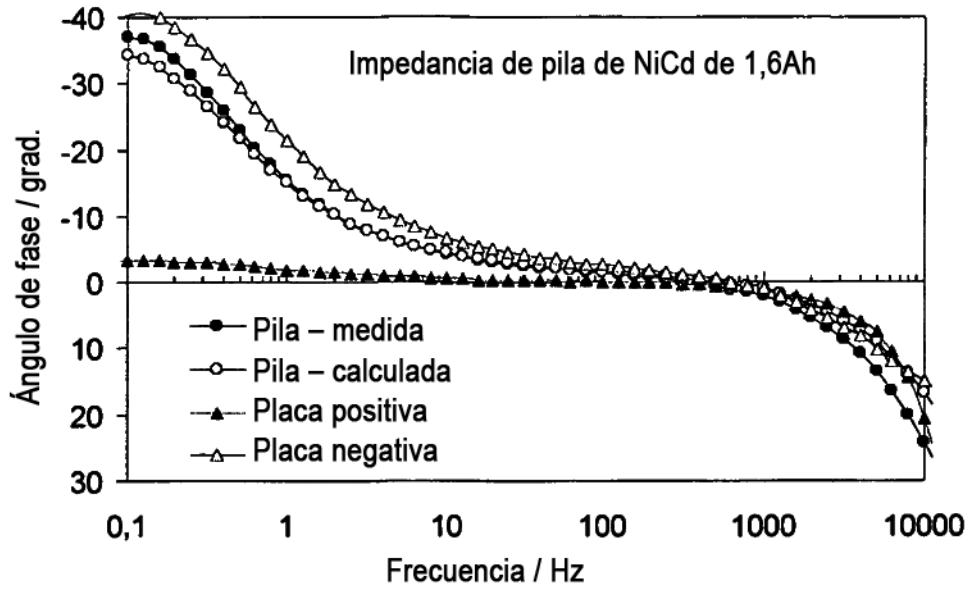


Figura 14

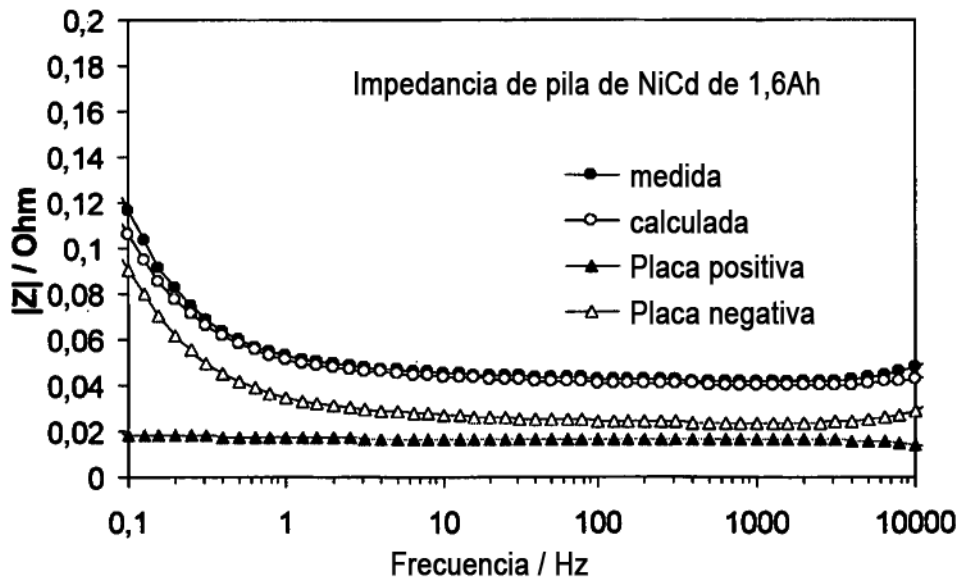


Figura 15