

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 937 051**

51 Int. Cl.:

H01M 4/14 (2006.01)
H01M 4/16 (2006.01)
H01M 4/68 (2006.01)
H01M 10/04 (2006.01)
H01M 10/20 (2006.01)
H01M 10/22 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2019** **PCT/FR2019/050961**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2019** **WO19207248**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2019** **E 19726059 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2022** **EP 3785316**

54 Título: **Celda electroquímica de alta capacidad y baja autodescarga**

30 Prioridad:

24.04.2018 FR 1853593

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.03.2023

73 Titular/es:

**ESTHER : ENERGIE SCIENCES
THERMODYNAMIQUES (100.0%)
49 Impasse de Sevraz
74250 Viuz-en-Sallaz, FR**

72 Inventor/es:

BIENVENU, GÉRARD

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 937 051 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

Celda electroquímica de alta capacidad y baja autodescarga

Campo técnico

- 5 La invención se refiere a una celda electroquímica, y más particularmente, a una celda electroquímica que tiene un electrodo positivo que comprende un óxido de metal, como óxido de plomo u óxido de estaño, y un electrodo negativo que comprende una aleación de metales, como una aleación a base de cadmio, por ejemplo, Cd/Ni o Cd/Cu.

La celda según la invención tiene una alta capacidad y baja autodescarga.

La invención también se refiere a un procedimiento para cargar y un procedimiento para descargar dicha celda.

La invención también se refiere a un conjunto que comprende una celda de este tipo y un electrolito acuoso.

- 10 La invención se aplica en particular en el almacenamiento masivo de energía eléctrica.

Técnica anterior

El almacenamiento masivo de energía eléctrica presenta desafíos considerables. De hecho, es fundamental disponer de unidades de almacenaje con altas capacidades que favorecen aspectos de volumen reducido. Una forma prometedora de almacenar tales energías es la vía electroquímica.

- 15 Las baterías electroquímicas permiten almacenar energía eléctrica y restaurarla en el momento elegido. Sin embargo, siguen siendo limitados en términos de capacidad energética y tienen altos costes de inversión. Además, generalmente tienen una vida útil limitada a un cierto número de ciclos que no superan los 1000 a 2000 ciclos en uso intenso. Es posible aumentar este número de ciclos al no descargar completamente la batería. Por ejemplo, si una batería de plomo solo se descarga en un 30 %, se puede operar un número de ciclos superior a 5000.

- 20 Las últimas baterías en aparecer en el mercado son las baterías de litio que tienen la energía específica más alta. Esta alta energía específica se debe a la alta reactividad del litio. La oxidación de un gramo de litio libera 22,5 Wh, mientras que la de zinc libera solo 1,4 Wh. Sin embargo, la reactividad del litio también es una desventaja desde el punto de vista de la seguridad. De hecho, más allá de cierta capacidad, estas baterías pueden explotar con la ignición y la formación de hidróxido de litio corrosivo y tóxico. Por lo tanto, es difícil imaginar sistemas basados en el uso de litio para almacenar grandes cantidades de electricidad. Además, el litio requiere la instalación de unidades de muy alta potencia para poder suministrar grandes cantidades de electricidad, por ejemplo, 100 MW por 130 MWh.

- 25 Otras baterías son más seguras, pero tienen capacidades limitadas. Las baterías de plomo son las más utilizadas en aplicaciones estacionarias, aunque su número de ciclos es limitado.

- 30 En las baterías de plomo, el electrodo positivo está hecho de plomo y/u óxido de plomo. Se pueden utilizar varios materiales para el electrodo negativo. Por ejemplo, como lo describe Jean Besson en el capítulo "Piles et Accumulateurs. Electrolyse" de la colección "Que sais-je?" de las Presses Universitaires de France (n° 437 L'électrochimie, 1962, páginas 103-107) o en el artículo de Leung et al. ("High-potential zinc-lead dioxide rechargeable cells", Electrochimica Acta, 79, 2012, 117-125), se puede utilizar un electrodo de plomo en combinación con un electrodo de zinc negativo.

- 35 El electrolito acuoso contiene sulfato de zinc que, durante la carga, formará zinc, en el electrodo negativo, y ácido sulfúrico después de una reacción del tipo: $\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn}$.

- 40 Sin embargo, el electrodo de zinc es muy inestable en medio de ácido sulfúrico. A partir de una determinada concentración de ácido en el electrolito, por ejemplo, superior a 80 g/L, el zinc es atacado por el ácido, lo que provoca la liberación de hidrógeno y una caída del rendimiento tras la reacción: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$. Por lo tanto, los pares de electrodos de Pb + Zn se utilizan generalmente en un entorno ácido muy diluido, lo que tiene el efecto de reducir la densidad de energía del electrolito (limitada a un máximo de alrededor de cien Wh/litro, típicamente alrededor de 80 Wh/litro). Además, para pares de electrodos de Pb + Zn, en medio de ácido sulfúrico, el electrolito debe circular para evitar la formación de dendritas de zinc que provocan cortocircuitos. También es necesario eliminar el electrolito cuando la batería no está en uso para mantener los electrodos "secos" y evitar que la batería se descargue automáticamente.

- 45 Por lo tanto, actualmente no existen sistemas electroquímicos confiables y de alto rendimiento capaces de almacenar energía eléctrica en cantidades masivas y restaurarla con buen rendimiento.

Divulgación de la invención

- 50 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una celda electroquímica capaz de almacenar grandes cantidades de energía, tener buenos rendimientos y mostrar una autodescarga muy baja.

- Este objeto se logra, según la invención, mediante una celda electroquímica que, en estado cargado, comprende un electrodo positivo, un electrolito acuoso y un electrodo negativo, en donde el electrodo positivo comprende un óxido metálico, en donde el electrodo negativo comprende un soporte y un material activo, el material activo del electrodo negativo es una aleación de metales seleccionados de una aleación a base de cobre, una aleación a base de cadmio, una aleación a base de níquel, una aleación a base de manganeso o una aleación a base de cadmio y estaño, en donde el electrolito comprende ácido sulfúrico y un material activo disuelto, en forma de sulfatos de los metales que forman la aleación del material activo del electrodo negativo, siendo la concentración de ácido sulfúrico superior a 100 g/L, en donde la concentración de material activo disuelto varía de 0 a 400 g/L, y preferiblemente de 0 a 200 g/L.
- Por estado cargado, se entiende que la celda presenta un estado de carga de al menos el 50 %.
- 10 Por electrodo positivo, se entiende el electrodo que hace el papel de cátodo (es decir, que es el asiento de una reducción), cuando el dispositivo está en proceso de descarga y que desempeña el papel de ánodo (es decir, que es el asiento de una oxidación), cuando el dispositivo está en proceso de carga.
- Por electrodo negativo, se entiende el electrodo que desempeña el papel de ánodo cuando el dispositivo está en proceso de descarga y que desempeña el papel de cátodo cuando el dispositivo está en proceso de carga.
- 15 Por aleación a base de un metal, se entiende que la aleación comprende al menos el 90 % en peso de este metal, preferiblemente al menos el 95 % en peso y, aún más preferiblemente, al menos el 97 % en peso. Por ejemplo, en una aleación de cadmio que contiene níquel, el níquel representa el 5 % en peso o menos del 5 % en peso de la aleación. Las fases intermetálicas obtenidas como, por ejemplo, Cd_5Ni son estables.
- 20 Por aleación a base de cadmio y estaño, se entiende que la aleación comprende al menos el 90 % en peso de estaño y cadmio, preferiblemente al menos el 95 %.
- Por óxido metálico, se entiende un óxido de un metal, un óxido de una aleación metálica o una mezcla de diferentes óxidos metálicos, teniendo el metal o los metales varios grados de oxidación. Ventajosamente, el electrodo metálico comprende el óxido metálico y un metal, preferiblemente el mismo que está presente en el óxido metálico. Por ejemplo, se utiliza un electrodo positivo de PbO_2/Pb .
- 25 El almacenamiento de energía se basa en la electrólisis de metales no ferrosos en medio acuoso y, más concretamente, en la electrólisis de metales que tienen un alto contenido energético. Durante la carga, el material activo, por ejemplo, un metal M, se deposita sobre el electrodo negativo.
- En el caso de que el material activo del electrodo positivo sea óxido de plomo, durante la carga, el óxido de plomo de grado II se oxida a óxido de plomo de grado IV. La reacción de carga total es: $\text{PbO} + \text{MSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + \text{M} + \text{H}_2\text{SO}_4$.
- 30 Sorprendente e inesperadamente, se observó que, cuando la especie oxidada, presente en el positivo, es PbO_2 , se forma durante su reducción un oxisulfato de grado 2 y de fórmula $(\text{PbSO}_4)_x; (\text{PbO})_y$ teniendo la relación x/y valores que oscilan entre 1 y 0,25.
- 35 Durante la descarga, hay disolución del material activo y reducción del electrodo de plomo según la reacción inversa a la de la carga.
- La celda electroquímica de la invención tiene densidades de energía elevadas, superiores a 100 Wh/litro de electrolito, superior a las densidades de energía que se pueden alcanzar para una celda electroquímica con electrodo de zinc (generalmente 80 Wh/litro máximo con rendimientos limitados) o con sistemas redox en torno a 20 Wh/l.
- 40 Como las capacidades de masa (material de electrodo negativo con altas capacidades) y capacidades de volumen (alta concentración de ácido sulfúrico) de la batería son altas, es posible tener una celda electroquímica con un volumen de electrolito reducido. Esto es particularmente interesante para los sistemas de a bordo.
- Además, los depósitos obtenidos con dichos materiales activos presentan buena resistencia mecánica y son homogéneos. No se observa dendrita, como es el caso, por ejemplo, de los depósitos de zinc.
- Finalmente, la invención es particularmente ventajosa, ya que tales células presentan muy buenos rendimientos.
- 45 Ventajosamente, la autodescarga de la celda es inferior al 1 % en peso del material activo del electrodo negativo durante un período de 24 horas, preferiblemente inferior al 0,5 % en peso, y aún más preferiblemente inferior al 0,05 % en peso. La autodescarga es muy baja, no es necesario retirar los electrodos cuando la celda electroquímica no está en uso. La celda se puede utilizar para sistemas de a bordo como, por ejemplo, para el transporte.
- Tales dispositivos electroquímicos son eficientes y seguros, no hay riesgo de explosión.
- 50 Dichos dispositivos electroquímicos pueden funcionar durante un gran número de ciclos (normalmente más de 2000).

Ventajosamente, las aleaciones comprenden, además de los metales mencionados con anterioridad (Cu, Cd, Sn, Ni, Mn, Cd/Sn, Zn), uno o más elementos seleccionados de níquel, manganeso, estaño, cobre, cobalto, hierro, zinc, plomo y cadmio, preferiblemente hasta el 10 % en peso y, aún más preferiblemente, hasta el 5 % en peso y, aún más preferiblemente, hasta el 3 % en peso.

- 5 Ventajosamente, el material activo del electrodo negativo es una aleación a base de cadmio, o una aleación a base de cadmio y estaño y la concentración de ácido sulfúrico es superior o igual a 220 g/L, y preferiblemente superior o igual a 300 g/L al final de la carga. Con tales materiales activos, es posible utilizar altas concentraciones de ácido sulfúrico, lo que permite aumentar la capacidad de la celda (hasta 500 Wh/L de electrolito).

- 10 Ventajosamente, el soporte del electrodo negativo es de cobre, que es un buen y económico conductor eléctrico. El aluminio también es adecuado y puede someterse, antes de su uso, a un tratamiento de superficie destinado a favorecer la unión del cadmio o de la aleación.

- 15 Ventajosamente, el material activo del electrodo negativo es una aleación a base de cadmio, o una aleación a base de cadmio y estaño, y la relación másica entre la masa de material activo del electrodo positivo y la masa de material activo del electrodo negativo oscila entre 1,5 y 3, y preferiblemente entre 2 y 2,5. Las capacidades energéticas de los dos electrodos están equilibradas, hay poco material sin usar.

Ventajosamente, el material activo del electrodo negativo es una aleación a base de cobre y la relación másica entre la masa de material activo del electrodo positivo y la masa de material activo del electrodo negativo oscila entre 3 y 6, y preferiblemente entre 3,5 y 5. Las capacidades de energía de los dos electrodos están equilibradas, hay poco material sin usar.

- 20 Ventajosamente, la celda electroquímica comprende al menos un depósito externo para el electrolito, para aumentar la cantidad de reactivos que intervienen en las reacciones de carga y descarga, y así aumentar la capacidad de la batería.

Ventajosamente, la celda electroquímica comprende un dispositivo de circulación del electrolito entre el depósito externo y la celda electroquímica, lo que facilita los intercambios y las reacciones.

- 25 Ventajosamente, la celda electroquímica comprende un dispositivo de agitación.

Ventajosamente, el material activo del electrodo positivo es óxido de plomo mixto de fórmula $Pb_xSn_yO_z$, con $x > 0$, $y \geq 0$ y $z > 0$, siendo x, y y z números enteros o no enteros. Se pueden añadir otros óxidos como, por ejemplo, CaO, MnO_2 , incluso óxidos de los metales de la columna IV A de la tabla periódica de los elementos.

De acuerdo con otra variante de realización, el material activo del electrodo positivo es óxido de estaño.

- 30 La invención también se refiere a un procedimiento para preparar una celda electroquímica cargada como se ha definido con anterioridad, comprendiendo el procedimiento al menos las siguientes etapas sucesivas:

- suministro de una celda electroquímica descargada que comprende un electrodo positivo que comprende un material activo a base de plomo, y un soporte de electrodo negativo,

- 35 - llenado de la celda electroquímica con un electrolito acuoso que comprende ácido sulfúrico y el material activo del electrodo negativo disuelto, en forma de sulfato, variando la concentración de ácido sulfúrico de 0 a 150 g/L, preferiblemente de 0 a 50 g/L y, aún más preferiblemente, de 40 a 50 g/L, siendo la concentración de material activo disuelta superior a 50 g/L,

- 40 - realización de la carga de la celda electroquímica, por ejemplo, aplicando una intensidad de carga entre los electrodos positivo y negativo, para electrodepositar el material activo sobre el soporte del electrodo negativo y formar ácido sulfúrico.

Se han observado rendimientos energéticos elevados, en particular superiores al 80 %, durante los ciclos de carga/descarga. Esta mejora también se obtiene elevando la temperatura. Además, se produce poco o ningún sulfato de plomo a partir de los ciclos de carga/descarga.

- 45 Ventajosamente, el material activo del electrodo negativo es una aleación a base de cadmio, o una aleación a base de cadmio y estaño, y la concentración de material activo disuelta es superior a 150 g/L, preferiblemente superior a 200 g/L e, incluso más preferiblemente, mayor o igual a 250 g/L.

- 50 Las aleaciones se pueden depositar, de modo ventajoso, previamente sobre el electrodo negativo, en forma metálica en cantidad suficiente para obtener la capacidad deseada. Este modo de funcionamiento permite limitar la cantidad de iones sulfato presentes en la celda electroquímica en el momento del arranque, y que puede reducir la solubilidad del o de los metales en el electrolito.

La invención también se refiere a un procedimiento para descargar una celda electroquímica como se ha descrito con anterioridad, comprendiendo el procedimiento al menos las siguientes etapas sucesivas:

- suministro de la celda electroquímica cargada, siendo cobre el soporte del electrodo negativo, en donde el material activo del electrodo negativo es una aleación a base de cadmio, una aleación a base de zinc, o una aleación a base de cadmio y de estaño,

5 - descarga de la celda electroquímica, en donde el potencial suministrado por la celda electroquímica durante la descarga corresponde al del material activo del electrodo negativo, consumiéndose gradualmente el material activo durante la descarga,

y al final de la descarga, estando completamente consumido el material activo, el potencial de la celda electroquímica desciende desde el potencial del material activo del electrodo negativo al potencial del cobre.

10 Por potencial suministrado por la celda electroquímica durante la descarga que corresponde al del material activo del electrodo negativo, se entiende que el potencial corresponde al potencial de descarga del electrodo negativo, sumado en valor absoluto al de la oxidación del electrodo positivo, que corresponde a los potenciales de reducción de la positiva y oxidación de la negativa.

15 Con tal asociación, es fácil determinar cuando la celda electroquímica está completamente descargada, es decir, aquí, cuando se consume todo el material activo del electrodo negativo, por la repentina caída de potencial. La carga de la negativa se ajusta de modo que la de la positiva siempre sea superior en al menos un 10 % y preferiblemente un 20 %.

La invención también se refiere a un conjunto ("kit") que comprende un electrolito acuoso y una celda electroquímica en estado cargado, como se describió con anterioridad.

Breve descripción de los dibujos

20 La presente invención se entenderá mejor en base a la siguiente descripción y los dibujos adjuntos en los que:

- la Figura 1 representa esquemáticamente, en sección y vista lateral, un generador electroquímico que comprende varias celdas electroquímicas según una primera realización particular de la invención,

25 - las figuras 2a y 2b son negativos fotográficos de un depósito de una aleación de cobre y níquel, realizada con circulación de electrolito, y de una aleación de cadmio y cobre, realizada sin circulación de electrolito, respectivamente, según diferentes realizaciones de la invención,

- la Figura 2c es un negativo fotográfico de un depósito de cadmio solo sobre un soporte de electrodo,

- la Figura 3 es una curva que representa la corriente y la tensión en función del tiempo durante la descarga de una celda electroquímica según otra realización particular de la invención, comprendiendo el electrodo negativo de la celda un soporte de cobre y una aleación de cadmio como material activo,

30 - la Figura 4 es una curva que representa la corriente y el voltaje durante los ciclos de carga y descarga, de una celda electroquímica según otra realización particular de la invención, siendo el material activo del electrodo negativo de la celda una aleación de cadmio con un 2 % en peso de cobre,

- la Figura 5 es una curva que representa el rendimiento de una celda electroquímica en función de la temperatura, siendo el material activo del electrodo negativo de la celda cadmio puro,

35 - la Figura 6 es una curva que representa la tensión en función de la intensidad de una celda electroquímica según otra realización particular de la invención, siendo el material activo del electrodo negativo de la celda una aleación que contiene cobre y 1 % de níquel,

40 - la Figura 7 es un gráfico que representa una curva de descarga en función del tiempo (en segundos) de una celda de electrodo negativo cuyo material activo es una aleación de cadmio y níquel al 1 % en peso, para 50 Wh, según una realización particular de la invención,

- la Figura 8A es un gráfico que representa la descarga en función del tiempo para un electrodo negativo de aleación de cobre con un 1 % en peso de níquel, para una carga de 30 min a 0,7 A (es decir, aproximadamente 3,1 A/dm²), según otra realización particular de la invención,

45 - la Figura 8B es un gráfico que representa la descarga en función del tiempo para un electrodo negativo de cobre, para una carga de 30 min a 2,19 A (es decir, aproximadamente 3,1 A/dm²),

- la Figura 9 es un gráfico que representa la descarga de una celda electroquímica de 2 dm² en función del tiempo para un electrodo negativo en aleación de cobre con 1 % en peso de níquel.

Discusión detallada de realizaciones particulares

50 Se hace referencia en primer lugar a la Figura 1 que muestra un generador 1 electroquímico recargable, también denominado reactor de almacenamiento masivo de electricidad, o incluso dispositivo electroquímico de

almacenamiento de energía. El generador 1 electroquímico comprende al menos una celda 2 electroquímica, también denominada celda elemental. Cada celda 2 electroquímica comprende un electrodo positivo, un electrolito y un electrodo negativo. Los electrodos y el electrolito están dispuestos en un compartimiento, de modo ventajoso, químicamente inerte con respecto al electrolito, estanco y eléctricamente aislante. El compartimiento está, por ejemplo, hecho de polímero. El generador 1 electroquímico puede comprender varias celdas electroquímicas, ventajosamente conectadas en serie. Por ejemplo, en la Figura 1, hay cinco celdas 2 electroquímicas representadas esquemáticamente. El número de celdas electroquímicas será elegido por el experto en la técnica en función de las aplicaciones previstas. Cada celda 2 también incluye colectores de corriente y contactos eléctricos, conectados a los electrodos, no mostrados en la Figura 1.

10 Electrodo positivo:

El electrodo positivo comprende un material activo y, opcionalmente, un soporte eléctricamente conductor sobre el que se forma el material activo.

El soporte es, por ejemplo, de acero inoxidable o de plomo.

15 En particular, el soporte del electrodo positivo tiene forma de alambre, más particularmente de bola, y en particular de bola de plomo. La bola se puede compactar para atrapar una fase oxidada en polvo y establecer el máximo contacto con dicha fase.

El electrodo positivo también puede ser plano (por ejemplo, por compresión de la bola) o tubular.

20 El material activo del electrodo positivo comprende un óxido metálico, opcionalmente asociado con el metal o metales del óxido. Los metales del óxido tienen varios estados de oxidación. El material activo del electrodo positivo puede comprender varios óxidos metálicos.

25 De acuerdo con una realización ventajosa, el electrodo positivo puede comprender un material a base de plomo. Por a base de plomo se entiende plomo metálico y/o una aleación de plomo y/o un óxido de plomo y/o un óxido de una aleación de plomo. Por aleación de plomo, se entiende que la aleación comprende principalmente plomo en masa. La aleación también puede comprender uno o más metales seleccionados de Sn, Bi o Mn. Se trata, por ejemplo, de un electrodo positivo de fórmula $Pb_xSn_yO_z$, con $x>0$, $y\geq 0$ y $z>0$, siendo x, y y z números enteros o no.

Cuando la celda está en estado cargado, el material activo es la fase oxidada, plomo de grado IV. El PbO_2 está en la superficie del electrodo. El plomo o aleación de plomo desempeña el papel de portador y conductor.

Al cargar, el plomo o la aleación de plomo actúa como material activo, ya que se oxida para formar óxido de plomo.

30 Ventajosamente, el electrodo comprende plomo, o una aleación binaria o ternaria de plomo (Pb-Sb, Pb-Sn, por ejemplo) recubierta de óxido de plomo PbO_2 . Observamos, posteriormente, este tipo de electrodo de PbO_2/Pb .

De acuerdo con otra realización, el electrodo positivo comprende uno o más óxidos de estaño.

El electrodo tiene preferiblemente una gran superficie activa. Es ventajosamente poroso. Puede ser, por ejemplo, en forma de espuma o lana de plomo. Más particularmente, por ejemplo, se trata de un electrodo de plomo, o una aleación de plomo, que tiene una estructura alveolar y cuyas celdas están llenas de una pasta porosa de PbO_2 .

35 El electrodo se puede adquirir comercialmente y se puede oxidar "in situ", por reacción electroquímica durante la carga de la celda 2 electroquímica.

Electrodo negativo:

40 El electrodo negativo está formado por un soporte eléctricamente conductor y un material activo. El soporte puede ser de la misma naturaleza o de diferente naturaleza del material activo. El soporte puede ser, por ejemplo, titanio, plomo, cadmio, cobre, aluminio, acero inoxidable. Por ejemplo, el electrodo negativo puede comprender un soporte de cadmio sobre el que se deposita el cadmio, se hablará entonces de cadmio sólido. De acuerdo con otro ejemplo, el soporte sobre el que se deposita el cadmio es de cobre. El soporte del electrodo negativo también puede ser de titanio. Este último es particularmente interesante, por una parte, por sus propiedades mecánicas y, por otra parte, por su aptitud para la pasivación. Esta aptitud para la pasivación del titanio permite en particular, bajo polarización anódica, limitar o incluso impedir la circulación de una corriente. Así, cuando se requiera la disolución completa del material activo del electrodo negativo de titanio, la pasivación de este último permitirá detener la alimentación de energía suministrada por la celda y hacerla segura.

El electrodo negativo puede ser plano o tubular.

50 De manera particularmente ventajosa, el soporte del electrodo negativo puede presentar una superficie no plana, en particular una superficie ondulada, para aumentar la superficie específica del electrodo negativo. Por "plomo", también se entiende óxido de plomo.

En una primera realización, el material activo del electrodo negativo es cadmio o una aleación a base de cadmio. Puede ser una aleación de cadmio y un metal seleccionado, por ejemplo, de Ni, Mn, Sn, Cu, Co, Fe o una de sus mezclas. Preferiblemente, se trata de una aleación a base de cadmio con níquel y/o cobre. Las aleaciones de cadmio muestran excelentes resultados de rendimiento y bajas autodescargas.

- 5 De acuerdo con otra variante, la aleación puede ser también una aleación a base de cadmio y de estaño. La aleación comprende ventajosamente uno o varios metales distintos, tales como Ni, Cu y/o Mn. Se ha observado que las aleaciones binarias de Sn-Cd exhiben pocas interacciones interatómicas pero que, por otro lado, el cadmio y el estaño se forman con al menos uno de los otros metales en fases sólidas muy estables.

- 10 De acuerdo con otra variante, la aleación es una aleación a base de cobre y uno o varios metales elegidos, por ejemplo, de Zn, Cd, Ni, Mn y Sn. Preferiblemente, se trata de una aleación a base de cobre con zinc, estaño y/o cadmio.

De acuerdo con otra variante, la aleación es una aleación a base de níquel y uno o varios metales elegidos, por ejemplo, de Sn, Cd y Zn. Las aleaciones de níquel se depositan fácilmente, a diferencia del níquel puro, con buenos rendimientos. En particular, el níquel asociado con el cadmio forma una fase intermetálica estable Cd_5Ni .

- 15 De acuerdo con otra variante, la aleación es una aleación a base de manganeso y uno o varios metales seleccionados, por ejemplo, de Sn, Cd y Zn.

El níquel y el manganeso se pueden codepositar fácilmente en presencia de zinc, cadmio o estaño, por ejemplo, en forma de Ni_3Sn o $MnSn_2$ intermetálico.

- 20 De acuerdo con una variante, el material activo comprende uno y/u otro de níquel y manganeso. Tanto el níquel como el manganeso permiten hacer más consistente el depósito del material activo y, por consiguiente, limitan la formación de dendritas.

Además, estos elementos, químicamente menos reactivos que otros elementos, permiten limitar la autodescarga de la celda electroquímica.

Los materiales de electrodos activos, obtenidos a partir de aleaciones metálicas, en lugar de metales solos, forman depósitos coherentes y, por lo tanto, las celdas electroquímicas tienen mayores capacidades.

- 25 Es posible tener una aleación a base de cadmio, una aleación a base de cobre o una aleación a base de cadmio y estaño que contenga zinc. Sin embargo, el uso de zinc puede conducir a la formación de un depósito pirofórico, lo que hace necesario trabajar con una densidad de corriente baja (por ejemplo, menos de 200 A/m^2) para una correcta eficiencia energética.

Las aleaciones están preferiblemente exentas de zinc. Son preferiblemente libres de plomo.

- 30 Los materiales activos seleccionados tienen altas capacidades energéticas. Por capacidad energética, también llamada capacidad de energía o simplemente capacidad, se entiende la cantidad de energía eléctrica que un elemento es capaz de restituir tras haber recibido una carga completa. A modo de ejemplo, un electrodo negativo, que tiene una superficie de 1 dm^2 aproximadamente y 3 mm de espesor, representa una capacidad energética de 418 Wh para Cu, 332 Wh para Cd, 250 Wh para Sn, 540 Wh para Mn y 574 Wh para Ni. Por ejemplo, una aleación de zinc que contiene un 10 % en peso de cobre tiene una capacidad de $2,65 \text{ J/g}$ frente a $2,44 \text{ J/g}$ del zinc solo.

La energía específica, o cantidad de energía en peso, de la célula es función del material activo depositado y de la cantidad de material depositado. Por ejemplo, para el cadmio, es de $1,1$ a $1,3 \text{ Wh/g}$ de cadmio depositado.

- 40 Ventajosamente, tales electrodos negativos pueden formarse "in situ", durante la carga. Es posible codepositar níquel, cobre y manganeso en matrices de cadmio, una aleación de cadmio, una aleación de estaño o una aleación de Cd-Sn. El material activo del electrodo negativo puede estar formado por codeposición (deposición simultánea de diferentes metales) o por depósitos sucesivos de diferentes metales durante la carga. Los electrodos negativos así formados presentan ventajosamente una buena conducción, así como una buena resistencia mecánica. Los depósitos obtenidos son homogéneos. Las Figuras 2a y 2b muestran que los depósitos de las aleaciones Cd/Cu y Cd/Pb son homogéneos. La circulación del electrolito durante el depósito favorece la obtención de un depósito uniforme. La Figura 2c muestra el cadmio depositado durante una carga de 14 h a $1,6 \text{ A/dm}^2$ con un tensioactivo.

Pares de electrodos positivos y negativos:

- 50 El electrodo positivo y el electrodo negativo de la misma celda 2 electroquímica forman un par de electrodos. Los electrodos de las diferentes celdas 2 elementales son ventajosamente idénticos. Ventajosamente, se asociará un electrodo positivo de PbO_2/Pb o de fórmula $Pb_xSn_yO_z$, a un electrodo negativo hecho de cadmio, cobre o una aleación a base de cadmio, o una aleación a base de cadmio-estaño. Se obtiene un par electroquímico con un voltaje estándar que oscila entre $1,2 \text{ V}$ y $2,3 \text{ V}$, o incluso entre $1,2 \text{ V}$ y $2,6 \text{ V}$.

Ventajosamente, la capacidad de energía del electrodo negativo y la capacidad de energía del electrodo positivo son similares, es decir, la cantidad de metal en el electrodo negativo es tal que la energía representada por este metal es

- del mismo orden de magnitud que la energía transportada por la cantidad de metal del electrodo positivo. Por ejemplo, para el cobre o una aleación a base de cobre, la relación másica entre la masa de material activo del electrodo positivo y la masa de material activo del electrodo negativo oscila entre 3 y 6, y preferiblemente entre 3,5 y 5. Por ejemplo, para el cadmio, una aleación a base de cadmio o una aleación a base de estaño y cadmio, en términos de relación másica, la relación másica entre la masa de material activo del electrodo positivo y la masa de material activo del electrodo negativo varía de 1,5 a 3, y preferiblemente de 2 a 2,5. Por ejemplo, en el caso del sistema $\text{PbO}_2 + \text{Cd}$, para 112,4 g de cadmio, se necesitan al menos 239 g de PbO_2/Pb , es decir, una relación másica de aproximadamente 2,1. El electrodo positivo tendrá ventajosamente una gran superficie activa, por ejemplo, al estar en forma dispersa.
- De acuerdo con una variante, será ventajoso calibrar la celda de manera que la capacidad energética del material activo del electrodo negativo sea deficiente con respecto a la capacidad energética del electrodo positivo. Por lo tanto, es posible proteger este último. Por ejemplo, se utilizará un electrodo positivo que tenga una capacidad energética mayor que la del electrodo negativo. Será, por ejemplo, superior en un 5 % a un 20 %, y preferiblemente en un 10 % a un 20 %. Esto evitará descargar fuertemente la celda 1 electroquímica al plomo. Las descargas profundas pueden, de hecho, causar daños irreversibles en un sistema electroquímico con plomo.
- Estos generadores electroquímicos se pueden utilizar ventajosamente a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, es decir, a temperaturas superiores a 20-25 °C y hasta 70 °C, por ejemplo. Su desempeño no disminuye en el intervalo de temperatura de 20 °C a 70 °C. Por ejemplo, para una temperatura de 60 °C, hay como máximo solo un 20 al 30 % de sulfatación (formación de sulfato de plomo).
- La protección del electrodo positivo por un exceso de carga de material activo y la deposición sobre el electrodo negativo de cadmio o una aleación permiten, con un mínimo estricto, la sulfatación reversible en el electrodo positivo. Esto permite prolongar la vida útil de la célula.
- Estos generadores electroquímicos recargables presentan una buena ciclabilidad, siendo la capacidad de carga sustancialmente constante durante los ciclos.
- Procedimiento de carga de la celda electroquímica:
- El procedimiento de carga o de preparación de la celda electroquímica comprende al menos las siguientes etapas sucesivas:
- suministro de una celda 2 electroquímica descargada que comprende un electrodo positivo que comprende un material activo a base de plomo, un soporte de electrodo negativo,
 - llenado de la celda 2 electroquímica con un electrolito acuoso,
 - realización de la carga de la celda 2 electroquímica, por ejemplo, aplicando una intensidad de carga entre los electrodos, para electrodepositar el material activo sobre el soporte del electrodo negativo y formar ácido sulfúrico.
- Al inicio de la carga, el electrolito acuoso, o solución electrolítica, comprende sulfatos del metal o de los diferentes metales que forman la aleación del material activo del electrodo negativo, agua, opcionalmente ácido sulfúrico, y opcionalmente aditivos de baja concentración (menos del 10 % en peso de la concentración de metal). El aditivo puede ser, por ejemplo, sulfato de litio para mejorar la conductividad, o incluso un tensioactivo.
- Ventajosamente, al inicio de la carga, el electrolito comprende de 0 a 150 g/L, y preferiblemente, de 0 a 50 g/L, y aún más preferiblemente de 40 a 50 g/L de ácido sulfúrico, y más de 50 g/L de metal por depositar, por ejemplo, de 50 a 400 g/L de metal por depositar. El electrolito podría estar desprovisto de ácido sulfúrico. Ventajosamente, para tener una buena conductividad, el electrolito comprende ácido sulfúrico.
- De acuerdo con una primera realización, cuando el material activo del electrodo negativo es cobre o una aleación de cobre, al inicio de la carga, el electrolito comprende de 50 a 100 g/L de cobre disuelto en solución.
- De acuerdo con una segunda realización, el material activo del electrodo negativo es el cadmio, una aleación a base de cadmio, o una aleación a base de cadmio y estaño. La concentración de material activo disuelta es mayor o igual a 100 g/L. Es preferiblemente superior a 150 g/L, más preferiblemente superior a 200 g/L e incluso más preferiblemente superior o igual a 220 g/L. Es aún más preferiblemente mayor o igual a 250 g/L. Por ejemplo, para el cadmio, el electrolito puede comprender de 300 a 380 g/L de metal por depositar, y preferiblemente de 350 g/L a 380 g/L de cadmio.
- La composición del electrolito variará gradualmente durante la carga: la concentración de sulfato metálico en el electrolito disminuirá gradualmente a medida que aumente la electrodeposición del material activo en el electrodo negativo durante la concentración de ácido sulfúrico. Es posible cambiar el electrolito entre carga y descarga. De acuerdo con una variante, el electrolito utilizado para la carga será reutilizado durante la descarga.
- Se ha observado que la celda, una vez cargada, presenta una baja autodescarga. Por autodescarga, se entiende la reacción electroquímica que provoca una reducción gradual e indeseable del nivel de carga de la celda cuando no está bajo carga. La autodescarga se cuantifica en pérdida de masa del electrodo negativo, y más particularmente en

pérdida de masa del material activo del electrodo negativo, en presencia de la solución electrolítica, cuando la celda no está funcionando. La autodescarga corresponde a la disolución no deseada del electrodo negativo. Por baja autodescarga, se entiende una autodescarga de menos del 1 % en peso, y preferiblemente menos del 0,5 % en peso, e incluso más preferiblemente menos del 0,05 % en peso. A diferencia del par $\text{PbO}_2/\text{Pb} + \text{Zn}$, la autodescarga de los pares de electrodos de la celda de la invención es despreciable. Por ejemplo, para un electrodo positivo de PbO_2/Pb asociado a un electrodo negativo de cadmio en forma de placa de 1 mm de espesor y 1 dm² de superficie, en un medio sulfúrico que contiene 250 g/L de H_2SO_4 , la disolución del electrodo negativo durante un período de 24 horas representa el 0,4 % del peso inicial, es decir, 0,35 g para 87 g. Esta pérdida se recupera ventajosamente durante la siguiente carga de la celda. Con un electrodo de cobre de 32 g se midió una pérdida de 0,0005 g en 17 horas, lo que representa menos del 0,002 % del peso inicial. Para una aleación de cadmio, como CdNi , estos valores son más de diez veces inferiores.

Los electrodos presentan una baja autodescarga, lo que no requiere que el usuario seque los electrodos entre la carga y la descarga, o durante los períodos en que no se utiliza la celda. La celda se utilizará ventajosamente en sistemas de a bordo.

Procedimiento de descarga de la celda electroquímica:

El procedimiento de descarga de la celda electroquímica comprende al menos las siguientes etapas sucesivas:

- alimentación de la celda electroquímica cargada,
- llenado de la celda electroquímica con un electrolito acuoso,
- descarga de la celda electroquímica, correspondiendo el potencial suministrado por la celda electroquímica durante la descarga al del material activo del electrodo negativo, consumiéndose gradualmente el material activo durante la descarga.

La celda electroquímica cargada y el electrolito acuoso se pueden vender como un conjunto ("kit"). Ventajosamente, el electrolito acuoso y la celda electroquímica se venden por separado. El usuario solo tendrá que llenar la celda electroquímica con el electrolito para realizar la primera descarga.

La celda electroquímica comprende un electrodo positivo y un electrodo negativo, comprendiendo el electrodo positivo un material activo a base de plomo, comprendiendo el electrodo negativo un soporte y un material activo, siendo el material activo del electrodo negativo un metal seleccionado de cobre o cadmio o una aleación seleccionada de una aleación a base de cobre, una aleación a base de cadmio o una aleación a base de cadmio y estaño.

Para la descarga, el electrolito comprende ácido sulfúrico, agua, eventualmente sulfatos del metal o de los diversos metales que forman el material activo del electrodo negativo, y eventualmente aditivos en baja concentración (menos del 10 % en peso de la concentración del metal).

Más particularmente, el electrolito de la celda electroquímica cargada comprende de 0 a 100 g/L de metal disuelto, y preferiblemente de 0 a 20 g/L, en forma de sulfato del metal del material activo o sulfatos de los metales que forman la aleación del material activo, y más de 100 g/L de ácido sulfúrico. Al inicio de la descarga, el sistema electroquímico no puede incluir ningún metal disuelto. Esto se formará a medida que se disuelva el material del electrodo activo.

De acuerdo con una primera realización, cuando el material activo es cobre, al inicio de la descarga, el electrolito comprende de 100 a 200 g/L de ácido sulfúrico, y preferiblemente, de 100 a 150 g/L de ácido sulfúrico.

De acuerdo con un segundo modo de realización, el material activo del electrodo negativo es el cadmio, una aleación a base de cadmio, una aleación a base de cadmio y de estaño. La concentración de ácido sulfúrico al inicio de la descarga es superior a 150 g/L, preferiblemente superior a 200 g/L y aún más preferiblemente superior o igual a 220 g/L. Aún más preferiblemente, la concentración de ácido sulfúrico es de 220 g/L a 400 g/L, y aún más preferiblemente superior o igual a 300 g/L. Aún más preferiblemente, la concentración de ácido sulfúrico oscila entre 300 y 350 g/L. Por ejemplo, para una concentración de 400 g/L, la capacidad específica será de 500 Wh/L de electrolito.

Durante la descarga, el material activo es atacado por ácido sulfúrico. La composición del electrolito variará gradualmente durante la descarga: la concentración de sulfato metálico en el electrolito aumentará gradualmente a medida que se disuelva el material activo del electrodo negativo, mientras que la concentración de ácido sulfúrico disminuirá. El contenido de ácido puede ser cero al final de la descarga si las concentraciones molares de metal y ácido son iguales. Ventajosamente, la concentración molar de ácido sulfúrico es al menos igual a la de la solución metálica final para consumir todo el electrodo negativo. Por ejemplo, para una concentración molar de 3,2 mol/L de cadmio, habrá al menos 3,2 mol/L de ácido. Ventajosamente, para tener una buena conductividad en solución al final de la descarga, se añade un exceso de ácido, al menos 0,5 mol/L de exceso. Por ejemplo, para una concentración molar de 3,2 mol/L de cadmio, se operará a 4 mol/L de ácido sulfúrico. Es decir, en términos de concentración másica, para mejorar la conductividad, al final de la descarga, se mantendrá ventajosamente una concentración de ácido sulfúrico del orden de 40 a 50 g/L.

A modo de ilustración, durante el funcionamiento de una celda 1 electroquímica con electrodo positivo de PbO_2/Pb y un electrodo negativo de cadmio, el intervalo de operación puede variar de 43 g/L (sistema descargado) a 343 g/L (sistema cargado) para ácido sulfúrico y de 364 g/L (sistema descargado) a 20 g/L (sistema cargado) por cadmio. Por ejemplo, en este intervalo operativo, la concentración máxima de cadmio se puede limitar a 300 g/L y la concentración mínima de ácido se puede limitar a 40 g/L. Estos valores corresponden a una temperatura de 30 °C.

Se ha observado que, durante la descarga, el par de electrodos de $\text{PbO}_2/\text{Pb} + \text{Cd}$ forma más óxido de plomo que sulfato de plomo. Por “más de” se entiende al menos el 50 % molar. Ventajosamente, más del 70 % molar del plomo se transformará en óxido de plomo. Por ejemplo, el 78 % molar de plomo se ha transformado en óxido. Para el par de electrodos de $\text{PbO}_2/\text{Pb} + \text{Cu}$, el plomo se ha transformado a aproximadamente el 72 % molar en óxido de plomo. Dependiendo de las condiciones de operación, la formación de PbSO_4 puede ser cero. A modo de comparación, para el par de electrodos de $\text{PbO}_2/\text{Pb} + \text{Zn}$, durante la descarga, se forma más sulfato de plomo que óxido de plomo, es decir, aproximadamente un 60 % de sulfato. Con electrodos a base de cadmio y/o estaño, los ánodos están poco o nada sulfatados y se mejoran los rendimientos electroquímicos de la celda 1 electroquímica con respecto al par $\text{PbO}_2/\text{Pb} + \text{Zn}$.

Ventajosamente, el soporte del electrodo negativo de la celda electroquímica es cobre, el material activo del electrodo negativo es cadmio, una aleación a base de cadmio, o una aleación a base de cadmio y estaño. Al comienzo de la descarga, el potencial de la celda electroquímica corresponde al del material activo. Este potencial disminuirá lenta y gradualmente durante la descarga, en menos del 15 %. Cuando, al final de la descarga, el material activo se consume por completo, se alcanza el soporte del electrodo de cobre. El potencial de la celda electroquímica cae entonces del potencial del material activo del electrodo negativo al potencial del cobre. Esta caída repentina del potencial también se denomina caída de potencial. Se trata de una caída de potencial de al menos un 25 %, y preferiblemente de al menos un 30 %. Es fácil saber cuándo se ha consumido todo el material activo del electrodo negativo. La curva de la Figura 3 representa, por ejemplo, la descarga de un electrodo negativo que comprende un soporte de cobre recubierto de cadmio. Existe una caída de potencial de alrededor de 2 V a 1,2 V, cuando se ha consumido todo el cadmio y cuando el soporte de cobre es atacado por ácido sulfúrico. Disolver parte del cobre en el electrolito no causa ningún daño.

Una vez descargada la batería, se puede volver a cargar. Es posible cambiar el electrolito entre descarga y carga. De acuerdo con una variante, el electrolito utilizado para la descarga será reutilizado durante la carga.

Volumen del electrolito:

La capacidad energética de la celda electroquímica está limitada por la solubilidad de las especies metálicas elegidas para formar el material activo del electrodo negativo. Para un volumen de electrolito de 5 L, es posible depositar un máximo de 1785 g de Cd, 357 g de Cu, 357 g de Ni, 910 g de Sn y 660 g de Mn, lo que corresponde a capacidades energéticas de 2280 Wh para Cd, 557 Wh para Cu, 768 Wh para Ni, 1065 Wh para Sn y 1600 Wh para Mn. En medio sulfúrico, el níquel y el manganeso se depositan como elementos de una aleación que contiene principalmente cobre, cadmio, estaño o cadmio y estaño.

El volumen de electrolito será ventajosamente suficiente para que el material activo del electrodo negativo se disuelva completamente en el electrolito durante la descarga. Ventajosamente, durante la carga, se utilizará un gran volumen de electrolito si el material activo está contenido en el electrolito.

Ventajosamente, se utilizarán uno o dos depósitos 3, 4 externos adicionales para aumentar el volumen de electrolito (Figura 1). Cada depósito 3, 4 adicional puede contener ventajosamente un volumen de electrolito superior al volumen de las celdas 2 elementales del generador 1. Ventajosamente, el volumen de cada depósito 3, 4 adicional es al menos dos veces mayor que el de las celdas elementales, y preferiblemente al menos tres veces mayor. Esta realización es particularmente ventajosa en el caso del cobre. En efecto, en el caso de cadmio o aleaciones ricas en cadmio, sin depósito adicional, existen capacidades específicas del orden de 400 a 500 Wh/litro de electrolito con una tensión nominal de 2,2 V. Con el cobre, se tiene una capacidad específica de 110 Wh/litro con una tensión nominal de 1,2 V. Con un depósito 3, 4 adicional de un volumen tres veces mayor que el volumen de la celda o del volumen de todas las celdas, es posible duplicar la capacidad, siempre que la masa de los materiales activos en los electrodos sea suficiente.

Los depósitos 3, 4 adicionales pueden usarse como tanques de retención. Cuando la celda no está en uso, es posible almacenar todo el electrolito o parte del electrolito en uno de los depósitos 3, 4 externos. Si bien no es necesario secar los electrodos ya que la autodescarga es muy baja, es posible eliminar el electrolito entre carga y descarga.

Ventajosamente, los depósitos 3, 4 externos son de material químicamente inerte frente al electrolito.

Es posible tener uno o más depósitos adicionales y operar en modo estático, es decir, sin dispositivo de circulación del electrolito.

De acuerdo con una variante, el dispositivo puede comprender un dispositivo de circulación para hacer circular el electrolito entre las celdas 2 electroquímicas. Se puede tratar de un dispositivo de circulación para hacer circular el electrolito dentro de la(s) celda(s) 2 electroquímica(s) y/o entre las celdas 2 electroquímicas y el(los) depósito(s).

externo(s) 3, 4. A modo de ilustración, el dispositivo de circulación puede ser, por ejemplo, una bomba o un sistema neumático. La circulación del electrolito puede ser utilizada para promover los intercambios, el suministro de reactivos a nivel de los electrodos, juega un papel importante en la morfología del depósito catódico y previene la formación de dendritas. Los depósitos obtenidos son homogéneos. Ventajosamente, se elegirá un flujo laminar a lo largo de los electrodos. Dependiendo de las condiciones de operación, se obtendrá un depósito liso o un depósito granular. Un depósito granular, que tenga una buena resistencia mecánica, es ventajoso, ya que la superficie específica es mayor.

Ventajosamente, la celda 2 electroquímica se utilizará con un depósito 3, 4 externo y un dispositivo de circulación.

El electrolito puede, por ejemplo, circular en bucle entre el depósito adicional 4 y la celda 2 para renovarse continuamente. También es posible ajustar la composición del electrolito gradualmente agregando ácido sulfúrico (descarga) o agregando sulfato metálico (carga) en uno de los depósitos, por ejemplo.

Los dos depósitos 3, 4 se pueden utilizar simultáneamente. Por ejemplo, durante la descarga, las celdas 2 electroquímicas pueden llenarse a medida que se disuelve el material activo, con un electrolito "nuevo", rico en ácido sulfúrico, y que posiblemente comprenda sulfatos metálicos en cantidades despreciables, del primer depósito 3 externo. El electrolito con el material activo disuelto se puede evacuar paulatinamente al otro depósito 4 externo. El sentido de circulación del electrolito puede invertirse, yendo del depósito 4 externo al depósito 3 externo, pasando por las celdas 2 elementales.

Los depósitos adicionales se pueden utilizar para cargar y/o solo para descargar.

Ventajosamente, el kit comprende la celda 2 electroquímica, al menos un depósito 3, 4 externo y el electrolito. Este último puede almacenarse en un depósito 3, 4 externo o en cualquier otro contenedor de almacenamiento adecuado, por ejemplo, un barril de material químicamente inerte con respecto al electrolito.

De acuerdo con otro modo de realización ventajoso, la celda electroquímica comprende un dispositivo de agitación.

Aún más ventajosamente, se elegirá una celda electroquímica que comprenda un dispositivo de agitación y esté desprovista de un depósito externo, en particular en el caso en que el material activo del electrodo negativo sea una aleación a base de cobre o una aleación a base de cadmio.

Ejemplos ilustrativos y no limitativos:

Varias celdas 2 electroquímicas cada una compuesta por un electrodo comercial de PbO_2/Pb y un electrodo negativo se preparan y disponen en serie. El material activo del electrodo negativo es cobre, estaño, cadmio o una aleación a base de cadmio, a base de estaño o a base de estaño y cadmio. Los electrodos están separados 2 cm entre sí, su superficie es de 25 dm^2 . Cada celda 2 comprende un compartimiento de polietileno (PE) o policloruro de vinilo (PVC) que puede contener un volumen de electrolito de aproximadamente 5 L. Se puede agregar un dispositivo de agitación. Cada celda 2 electroquímica puede funcionar de modo independiente. Las diferentes celdas 2 se pueden conectar en serie. Los electrodos positivos están unidos entre sí por lengüetas de plomo. Se obtiene un voltaje total de 24 voltios.

Los electrodos metálicos tienen un volumen de 750 cm^3 y pesan una media de 6 kg. Durante la descarga, el metal es atacado por el ácido sulfúrico, y los electrodos se reducen a 5 kg, liberando 1000 g de metal en solución, lo que corresponde a aproximadamente 1300 Wh. Cada celda 2 electroquímica se carga entre 1000 y 1500 Wh dependiendo de la composición del material activo del electrodo negativo.

Asociando cincuenta de estas celdas 2 electroquímicas en serie, se forma un módulo de 60 kWh que tiene un voltaje de 100 a 120 voltios. Asociando doce celdas 2 electroquímicas, se tiene una capacidad de energía por lo menos igual a 12 kWh.

Celda electroquímica elemental de $\text{PbO}_2/\text{Pb} + \text{CdCu}$:

La celda 2 electroquímica elemental comprende un ánodo comercial de dióxido de plomo sobre un soporte de plomo (PbO_2/Pb), un cátodo de plomo (Pb) sobre el que se depositará el material activo y un electrolito que contiene sulfato de cadmio ($3\text{CdSO}_4, 8\text{H}_2\text{O}$) y sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$). La celda se carga a temperatura ambiente (alrededor de 25°C). El depósito de aleación de cadmio y cobre es homogéneo y se adhiere bien a la superficie del cátodo.

Las curvas que representan la variación de voltaje e intensidad en función del tiempo para la carga y descarga de dicha celda se dan en la Figura 4.

Celda electroquímica elemental de $\text{PbO}_2/\text{Pb} + \text{CD}$:

La celda 2 electroquímica elemental comprende un ánodo comercial de dióxido de plomo sobre un soporte de plomo (PbO_2/Pb), un cátodo de plomo (Pb) sobre el que se depositará el material activo y un electrolito que contiene sulfato de cadmio ($3\text{CdSO}_4, 8\text{H}_2\text{O}$). La concentración inicial de cadmio es de 295 g/L y la de ácido sulfúrico es de 100 g/L. La celda se carga a temperatura ambiente (alrededor de 25°C) durante 30 minutos a 2 A/dm^2 . El depósito de cadmio es homogéneo y se adhiere bien a la superficie del cátodo. La concentración del electrolito en ácido sulfúrico, al final de la carga, es de 300 g/L y la del cadmio es de 65 g/L.

A continuación, la celda 2 elemental se descarga a través de una resistencia de $0,47 \Omega$ hasta la caída de tensión correspondiente a la disolución del depósito de Cd, lo que corresponde a aproximadamente 25 minutos de descarga.

La tensión en vacío antes de iniciar la descarga es de 2,194 V y el rendimiento energético obtenido (carga/descarga) es del 81 %. Las diferentes características eléctricas se dan en la siguiente tabla:

	I (A) med	U (V) med	P (W)	tiempo (h)	E (Wh)	C (Ah)
Carga	2,04	2,59	5,27	0,50	2,64	1,02
Descarga	2,69	1,91	5,12	0,42	2,14	1,12
"I med" corresponde a la intensidad media, y "U med" corresponde a la tensión media.						

5

Con esta celda elemental, se realizaron pruebas de temperatura. Se probaron diferentes temperaturas (44°C y 62°C) en las mismas condiciones de carga (30 minutos a 2A/dm^2) y descarga (uso de una resistencia de $0,47 \Omega$). Los resultados de las pruebas, que se muestran en la Figura 5, demuestran el efecto beneficioso de la temperatura, con un pico de eficiencia energética a 44°C .

- 10 A modo de comparación, se mide la eficiencia energética de una celda de $\text{PbO}_2/\text{Pb} + \text{CdNi}$. El rendimiento a 25°C es del 82 %, superior al obtenido para un electrodo negativo de cadmio solo.

Estas pruebas también permitieron, a través de curvas de polarización, medir la resistencia del electrolito en función de la temperatura. Los valores obtenidos muestran que la resistencia más baja ($0,0721 \Omega$) corresponde a la temperatura más alta (62°C). Cuanto menor sea la resistencia, mayor será la densidad de energía de la celda.

- 15 Celda electroquímica elemental de $\text{PbO}_2/\text{Pb} + \text{CuCd}$:

La celda 2 elemental comprende un ánodo comercial de dióxido de plomo (PbO_2/Pb), un cátodo de nitrato de titanio sobre el que se depositará el material activo. El electrolito contiene sulfato de cobre (70 g/L) y sulfato de cadmio (5 g/L), así como ácido sulfúrico.

La curva que representa la tensión de descarga en función de la intensidad se representa en la Figura 6.

- 20 Celda electroquímica elemental de $\text{PbO}_2/\text{Pb} + \text{CdNi}$:

La celda 2 elemental comprende un ánodo comercial de dióxido de plomo (PbO_2/Pb), un cátodo de nitrato de titanio sobre el que se depositará el material activo. El electrolito contiene sulfato de cadmio (154 g/L) expresado en Cd y sulfato de níquel (20 g/L) así como ácido sulfúrico (150 g/L). Los electrodos están separados por una distancia de 4 cm. La celda se carga a una temperatura de 16°C durante 40 minutos a 1 A. La concentración del electrolito de ácido sulfúrico, al final de la carga, es de 240 g/L , la de cadmio es de 52 g/L y la de níquel es de 8 g/L .

- 25 La celda 2 se cargó conectando los electrodos a una resistencia de $0,5 \Omega$. La energía suministrada es de 2 Wh y la densidad de corriente catódica es de 400 A/m^2 .

La Figura 7 representa la descarga en función del tiempo de una celda electroquímica de electrodo negativo que comprende una aleación de cadmio con un 1 % en peso de níquel para 50 Wh.

- 30 Midiendo la masa de cadmio depositada ($1,5 \text{ g}$), se determina un rendimiento de la carga del 96 %.

La aleación de cadmio se disolvió completamente en 13 minutos con una cantidad de energía de 1,73 Wh. La eficiencia de descarga es del 87 %. En general el rendimiento fue del 84 % para obtener una aleación de Cd-Ni con un 8,1 % de Ni. A modo de comparación, es del 81 % solo para el cadmio.

Celda electroquímica elemental de $\text{PbO}_2/\text{Pb} + \text{CuNi}$:

- 35 La celda 2 elemental comprende un ánodo comercial de dióxido de plomo sobre un soporte de plomo (PbO_2/Pb), un cátodo de cobre (Cu) sobre el que se depositará el material activo y un electrolito que contiene sulfato de cobre, sulfato de níquel y ácido sulfúrico.

- 40 La celda se carga durante 30 min a 0,7 A (es decir, aproximadamente $3,1 \text{ A/dm}^2$). Después de la carga, se obtiene un material activo que contiene una aleación de cobre con un 1 % de níquel. El voltaje suministrado durante la descarga es estable (Figura 8A).

A modo de comparación, una celda cuyo electrolito contiene solo sulfato de cobre y ácido sulfúrico también se cargó durante 30 min a 3,1 A/dm². Se observa que, durante la descarga, la tensión es menos estable en el tiempo (Figura 8B).

La descarga de la celda de PbO₂/Pb + CuNi para una carga de 5 g/l de Ni se muestra en la Figura 9.

5 Celda electroquímica elemental de PbO₂/Pb + Cu:

La celda 2 elemental comprende un ánodo comercial de dióxido de plomo sobre un soporte de plomo (PbO₂/Pb), un cátodo de cobre (Cu) sobre el que se depositará el material activo y un electrolito que contiene sulfato de cobre (CuSO₄, 5H₂O; 60 g/L expresado en Cu) y ácido sulfúrico (50 g/L).

10 La celda 2 se carga a temperatura ambiente (alrededor de 25 °C) durante 60 minutos a 3 A/dm². El depósito de cadmio es homogéneo y se adhiere bien a la superficie del cátodo. La concentración del electrolito de ácido sulfúrico, al final de la carga, es de 125 g/L y la del cobre es de 12 g/L.

15 Luego, la celda 2 elemental se descarga en una resistencia de 0,47 Ω. Después de 120 minutos, la celda no estaba completamente descargada. Se realizó una hora adicional de descarga. Sin embargo, esta descarga adicional provocó el ataque del soporte de cobre. Por lo tanto, no se observó ninguna caída de tensión al final de la disolución del depósito.

La tensión en vacío antes de iniciar la descarga es de 1,38 V y el rendimiento energético obtenido (carga/descarga) es del 59,2 %. Las diversas características eléctricas se dan en la siguiente tabla.

Cabe señalar que el rendimiento energético obtenido está ligeramente sobreestimado por el ataque al soporte de cobre.

	I (A) med	U (V) med	P (W)	tiempo (h)	E (Wh)	C (Ah)
Carga	3,70	1,96	7,26	1	7,26	3,70
Descarga 2 h	1,44	1,06	1,53	2	3,07	2,88
Descarga + 1 h	1,38	1,04	1,43	3	4,30	4,15
"Descarga 2 h" corresponde a la primera descarga de 2 h. "Descarga 1 h" corresponde a la descarga de 1 h, realizada sucesivamente a la descarga de 2 h.						

20

Comparación de carga de la celda electroquímica elemental de PbO₂/Pb + Cd y PbO₂/Pb + CdNi:

Las celdas 2 elementales comprenden un ánodo comercial de dióxido de plomo sobre un soporte de plomo (PbO₂/Pb), un cátodo de cobre (Cu) sobre el que se depositará el material activo y un electrolito que contiene sulfatos metálicos y ácido sulfúrico.

25 Las celdas 2 se cargan a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) según los parámetros indicados en la siguiente tabla. RF significa rendimiento farádico y RW, rendimiento energético. Para intensidades y concentraciones similares, los rendimientos farádicos y energéticos son mejores cuando el cadmio se deposita con níquel.

Intensidad (A/m ²)	710	480	400	400	400	400	400	400	400
H ₂ SO ₄ (g/L)	50	215	400	413	240	264	280	250	285
CD (g/L)	200	200	200	200	155	126	105	145	103
Ni (g/L)					20	20	20	20	20
RF	85	91	100	100	100	93	96	100	100
RW	50	60	85	96	96	100	85	80	85

REIVINDICACIONES

- 5 1. Celda (2) electroquímica en estado cargado que comprende un electrodo positivo, un electrolito acuoso y un electrodo negativo, en donde el electrodo positivo comprende un óxido metálico, tal como óxido de plomo u óxido de estaño, en donde el electrodo negativo comprende un soporte y un material activo, caracterizada porque el material activo del electrodo negativo es una aleación de metales seleccionados de una aleación a base de cobre, una aleación a base de cadmio, una aleación a base de níquel, una aleación a base de manganeso o una aleación a base de cadmio y estaño,
- 10 y porque el electrolito comprende ácido sulfúrico y un material activo disuelto, en forma de sulfatos de los metales que forman la aleación del material activo del electrodo negativo, siendo la concentración de ácido sulfúrico superior a 100 g/L, oscilando la concentración de material activo disuelto de 0 a 400 g/L, y preferiblemente de 0 a 200 g/L.
- 15 2. Celda (2) electroquímica de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque las aleaciones también comprenden hasta un 10 % en peso de uno o más elementos seleccionados de níquel, manganeso, cobre, cobalto, hierro, zinc, cadmio, plomo y estaño.
- 20 3. Celda (2) electroquímica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el material activo del electrodo negativo es una aleación a base de cadmio o una aleación a base de cadmio y estaño y porque la concentración de ácido sulfúrico es superior o igual a 220 g/L, y preferiblemente superior o igual a 300 g/L al final de la carga.
- 25 4. Celda (2) electroquímica de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada porque el soporte del electrodo negativo comprende al menos uno de los elementos seleccionados de: cobre, aluminio, titanio, acero inoxidable.
5. Celda (2) electroquímica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 y 4, caracterizada porque la relación másica entre la masa de material activo del electrodo positivo y la masa de material activo del electrodo negativo oscila entre 1,5 a 3, y preferiblemente entre 2 a 2,5.
6. Celda (2) electroquímica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizada porque el material activo del electrodo negativo es una aleación a base de níquel o una aleación a base de manganeso.
7. Celda (2) electroquímica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende al menos un depósito (3, 4) externo para el electrolito.
8. Celda (2) electroquímica de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizada porque comprende un dispositivo de circulación para hacer circular el electrolito entre el depósito (3, 4) externo y la celda (2) electroquímica.
- 30 9. Celda (2) electroquímica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el material activo del electrodo positivo es óxido de plomo de la fórmula $Pb_xSn_yO_z$, con $x > 0$, $y \geq 0$ y $z > 0$.
10. Celda (2) electroquímica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el material activo del electrodo positivo es óxido de estaño.
- 35 11. Celda (2) electroquímica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la autodescarga de la celda es inferior al 1 % en peso del material activo del electrodo negativo durante un período de 24 horas, preferiblemente inferior al 0,5 % en peso y, aún más preferiblemente, inferior al 0,05 % en peso.
12. Procedimiento para la preparación de una celda (2) electroquímica cargada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el procedimiento comprende al menos las siguientes etapas sucesivas:
 - 40 - suministro de una celda (2) electroquímica descargada que comprende un electrodo positivo que comprende un material activo a base de plomo, y un soporte de electrodo negativo,
 - llenado de la celda (2) electroquímica con un electrolito acuoso que comprende ácido sulfúrico y el material activo del electrodo negativo disuelto, en forma de sulfato, variando la concentración de ácido sulfúrico de 0 a 150 g/L, preferiblemente de 0 a 50 g/L y, aún más preferiblemente, de 40 a 50 g/L, siendo la concentración de material activo disuelto superior a 50 g/L, siendo el material activo del electrodo negativo una aleación de metales seleccionados de una aleación a base de cobre, una aleación a base de cadmio, una aleación a base de níquel, una aleación a base de manganeso o una aleación a base de cadmio y estaño,
 - 45 realización de la carga de la celda (2) electroquímica, por ejemplo, aplicando una intensidad de carga entre los electrodos positivo y negativo, para electrodepositar el material activo sobre el soporte del electrodo negativo y formar el ácido sulfúrico.
- 50 13. Procedimiento de carga de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizada porque el material activo del electrodo negativo es una aleación a base de cadmio o una aleación a base de cadmio y estaño y porque la

concentración de material activo disuelto es superior a 150 g/L, preferiblemente superior a 200 g/L e incluso más preferiblemente superior o igual a 250 g/L.

14. Procedimiento de descarga de una celda (2) electroquímica cargada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el procedimiento comprende al menos las siguientes etapas sucesivas:

5 - suministro de la celda electroquímica cargada, y del electrolito como se define en la reivindicación 1, siendo el soporte del electrodo negativo cobre, siendo el material activo del electrodo negativo una aleación de metales seleccionados de una aleación a base de cobre, una aleación a base de cadmio, una aleación a base de níquel, una aleación a base de manganeso o una aleación a base de cadmio y estaño,

10 - descarga de la celda (2) electroquímica, en donde el potencial suministrado por la celda electroquímica durante la descarga corresponde al del material activo del electrodo negativo, consumiéndose gradualmente el material activo durante la descarga,

y al final de la descarga, estando totalmente consumido el material activo, el potencial de la celda (2) electroquímica desciende desde el potencial del material activo del electrodo negativo al potencial del cobre.

15 15. Conjunto que comprende un electrolito acuoso y una celda (2) electroquímica en estado cargado, tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

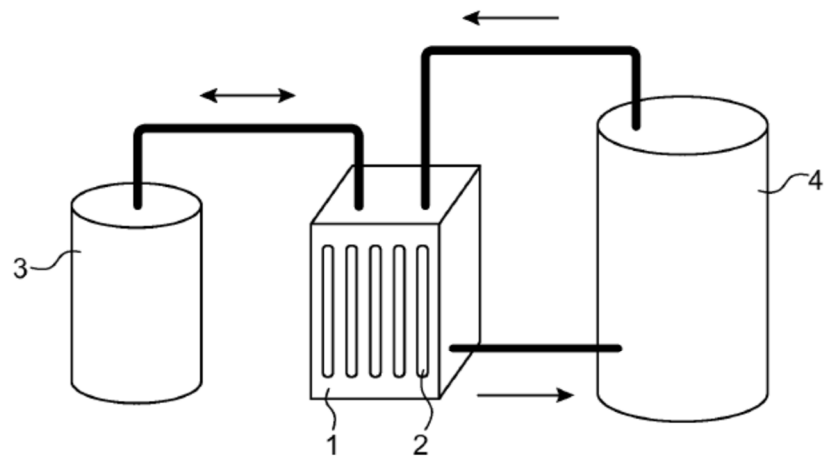


FIG.1

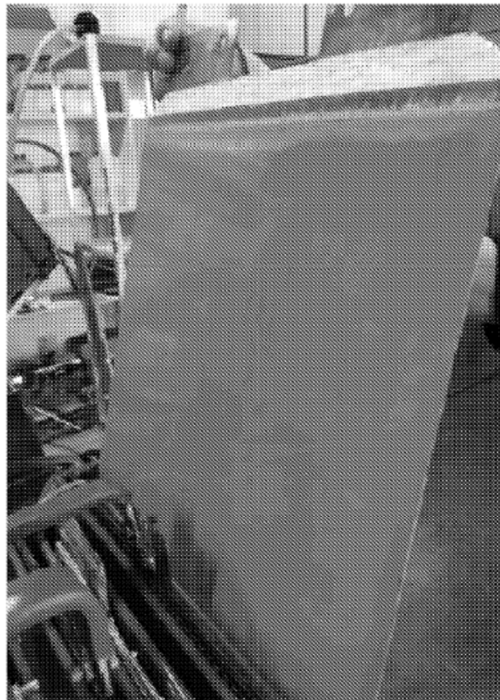


FIG.2A

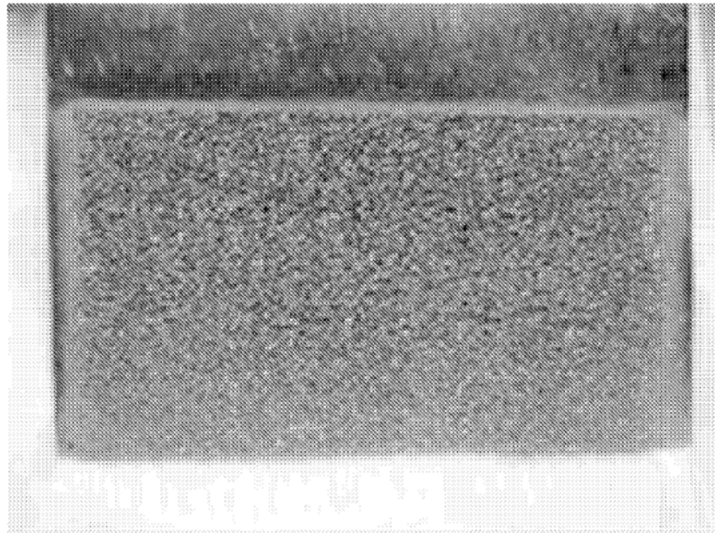


FIG.2B



FIG.2C

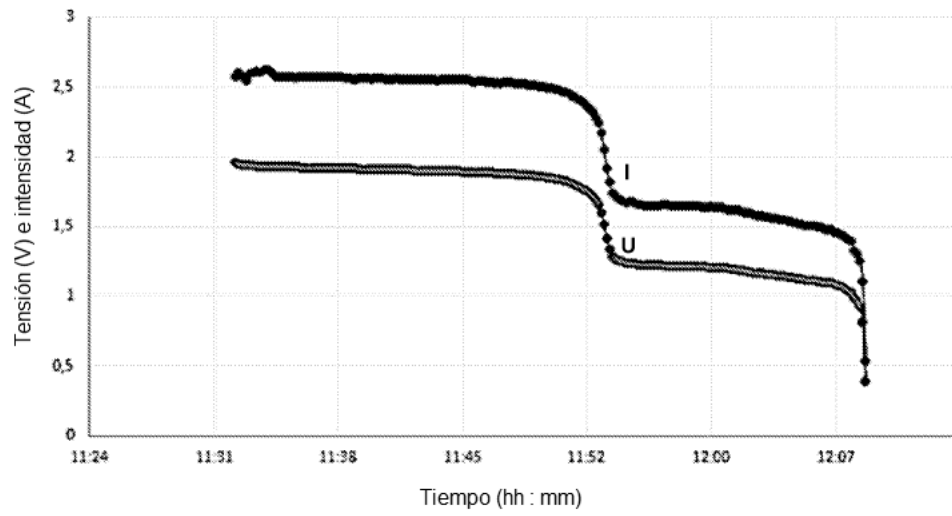


FIG.3

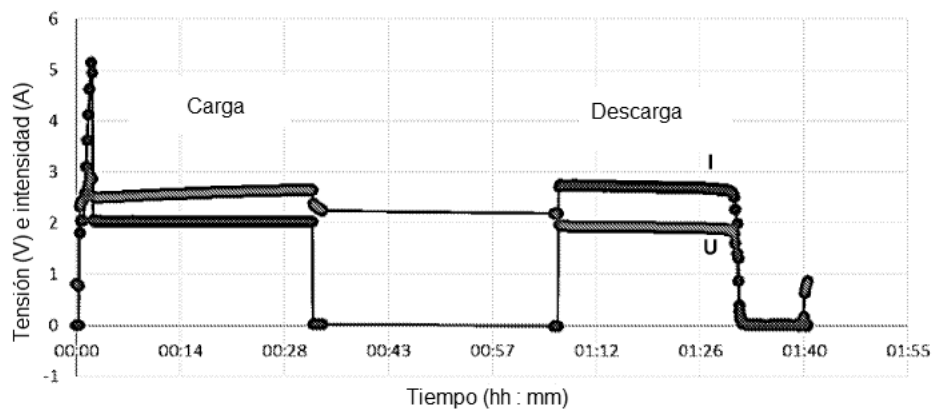


FIG.4

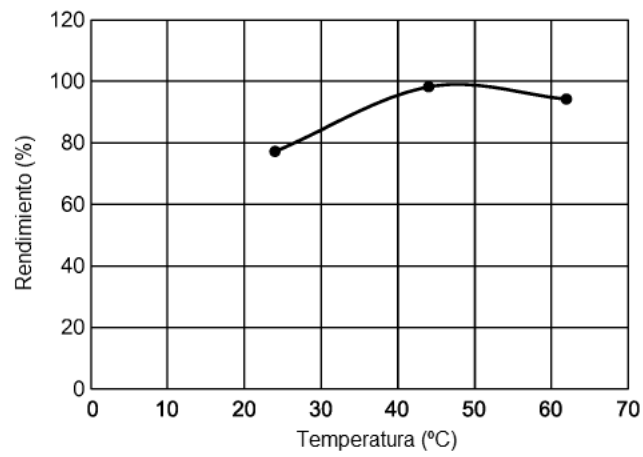


FIG.5

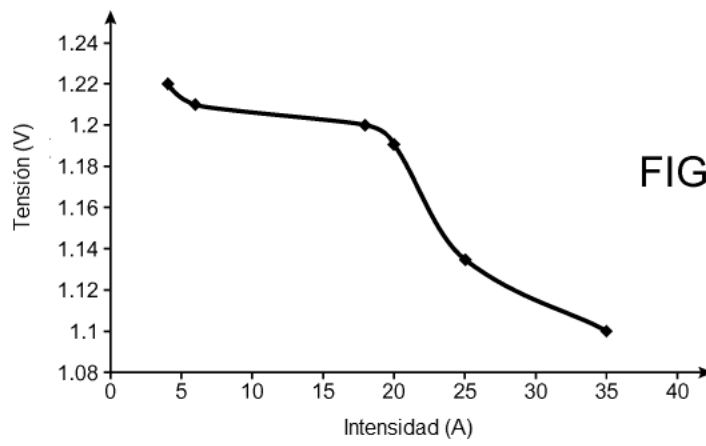


FIG.6

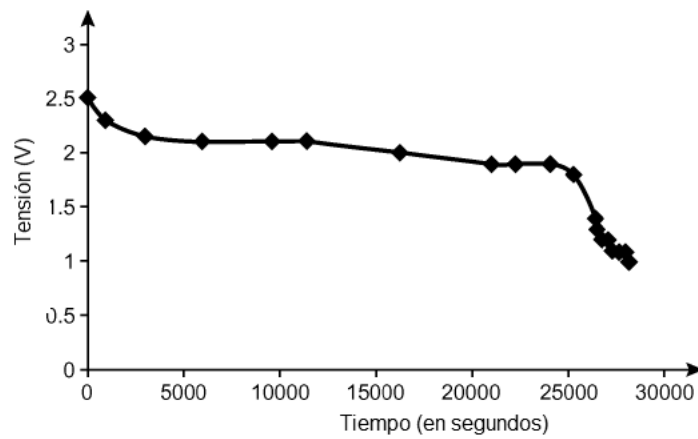


FIG.7

