

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
 Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES 11  
 21  
 22

5 DIC 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	465.370	10 AT
FECHA DE PRESENTACION	23-12-77	

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
768.909 781.762	15-2-77 28-3-77	E.U.A. "

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	H 0 1 M	

54 TITULO DE LA INVENCION

"PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN CONDUCTORES EN ESTADO SOLIDO Y EN ACUMULADORES, DISPOSITIVOS DE ALMACENAMIENTO Y BATERIAS DE ACUMULADORES CORRESPONDIENTES".

71 SOLICITANTE (S)

SOLARGEN ELECTRONICS LTD (Files JWB-77-3-P & C.I.P.)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

562 Fifth Avenue, Nueva York, Nueva York 10036, E.U.A.

72 INVENTOR (ES)

Rudolf Hradcovsky y Otto R. Kozak

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 67.598)

ACM

Campo del invento:

Este invento se refiere generalmente a acumuladores mejorados y a dispositivos, que incluyen baterías de acumuladores, que incorporan dichos acumuladores o pilas en su construcción. Más específicamente, el presente invento se refiere a la masa activa empleada en la fabricación de los electrodos de dichas pilas, en los que dicha masa activa es una mezcla de superóxido de plomo cristalino y policristalino y a los métodos de preparar la masa activa.

La técnica anterior:

La construcción y operación de una pila es generalmente bien conocida. Una pila, tanto primaria como secundaria, es un dispositivo electroquímico que consiste en dos placas de material conductor sumergidas en un electrolito. Una pila primaria se diseña para desarrollar un potencial eléctrico y convertir energía química en energía eléctrica irreversiblemente. Una pila secundaria, sin embargo, es reversible en su función y puede transformar energía química en energía eléctrica, o viceversa. Las pilas secundarias se denominan más comúnmente "acumuladores".

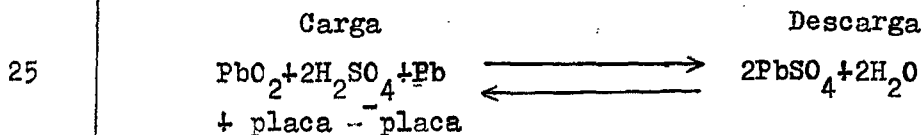
Cuando un acumulador está suministrando energía eléctrica, la pila se dice que está "descargando" y la energía química está siendo convertida en energía eléctrica, y cuando se suministra al acumulador energía eléctrica el procedimiento es inverso y se dice que la pila está "cargando".

Dos o más pilas conectadas, en serie o en paralelo, constituyen una batería y una batería fabricada por

conexión de varios acumuladores se conoce como una batería de acumuladores. Hay dos tipos comunes de baterías de acumuladores; la batería de tipo plomo-ácido, o más simplemente llamada la batería de plomo y la batería de tipo níquel-alcalino o Edison, popularmente llamada batería alcalina. Es a la batería del primer tipo a la que se refiere el presente invento.

Las pilas en la batería de plomo-ácido consisten en una placa positiva de óxido de plomo y una placa negativa de plomo esponjoso que están sumergidas en una solución diluida de ácido sulfúrico (electrolito). La masa o material activo de cada placa es la parte que experimenta un cambio químico cuando la electricidad fluye a través de la batería. Esta masa activa está soportada por un bastidor o rejilla de plomo puro o aleación de plomo, por ejemplo, una aleación de plomo y antimonio, que cumple la doble función de llevar la masa activa y conducir la corriente eléctrica. Es a una masa activa nueva, única y mejorada a la que se refiere más específicamente el presente invento.

Los ciclos de carga y descarga de una batería de tipo plomo-ácido pueden representarse por la reacción reversible siguiente:



El material activo de la placa positiva es óxido de plomo marrón y poroso, mientras que la masa activa en la placa negativa es plomo gris, esponjoso y poroso en forma pura.

Las baterías de plomo-ácido que están corrientemente disponibles en el mercado presentan capacidades de comportamiento limitadas, y hasta ahora se han realizado numerosos intentos y sugerencias para mejorarlas. Así, las mejoras en las características de carga y descarga de estas baterías, aumentando su velocidad de descarga de corriente y la reducción en la resistencia interna de las pilas de la batería son algunas de las numerosas propiedades que han recibido considerable atención de los expertos en la técnica anterior en este campo. Algunos han enfocado su atención sobre los electrodos mientras que otros han sugerido una variedad de electrolitos con el fin de mejorar el comportamiento global de las pilas, y los dispositivos que incorporan dichas pilas.

Así, la patente de EE.UU. 2.933.547 describe una batería hecha de una pluralidad de pilas eléctricas en estado sólido que consisten en electrodos de plata y zinc y una membrana de resina de intercambio catiónico solvatada sólida que está emparedada entre los electrodos.

La patente de EE.UU. 3.468.719 describe un conductor iónico en estado sólido hecho de un material policristalino en el que el retículo estructural está compuesto de iones de aluminio y oxígeno en combinación, y los iones sodio que emigran en relación con la red cristalina bajo la influencia de un campo eléctrico. Este material se emplea como un separador de electrodo para medidas de potencial en la construcción de baterías como está descrito más completamente en el ejemplo 3 de dicha patente.

La patente de EE.UU. 3.499.796 describe un emparedado cerámico entre una pareja de objetos cristalinos

electroquímica y catiónicamente conductores, que están en una relación de intercambio de catión y separados por un objeto cristalino electrónicamente no conductor y catiónicamente conductor, y a dispositivos de almacenamiento que los comprenden.

La patente de EE.UU. 3.709.820 describe un electrolito sólido orgánico que es un complejo cristalino dador-aceptor de electrones, que comprende cristales iónicos de 7,7,8,8-tetracianoquinodimetano, una amina aromática, y un líquido impregnado en el retículo cristalino iónico. El electrolito descrito en esta patente se emplea en condensadores para hacer descender su resistividad.

La patente de EE.UU. 3.765.915 describe el empleo de cerámicas policristalinas de beta-alúmina para emplear como electrolito en la construcción de pilas o baterías del tipo sodio/azufre.

Las patentes anteriores son algunas de la pléthora de patentes que representan la investigación y actividades que ha sido empleada en esta técnica. Sin embargo, a pesar de esto la construcción básica de la batería de plomo-ácido y sus pilas constituyentes permanecen esencialmente sin cambiar. Actualmente, como hace varias décadas, las baterías de plomo-ácido se fabrican por conexión en serie de una pluralidad de pilas (generalmente 3 ó 6) en las que el óxido de plomo poroso es la masa activa sobre la placa positiva y el plomo poroso y esponjoso es la placa negativa, y el ácido sulfúrico diluido es el electrolito elegido.

Por consiguiente, es un objeto del presente invento proporcionar acumuladores y dispositivos mejorados que se preparan a partir de dichas pilas.

Es un objeto adicional de este invento proporcionar una batería de acumuladores en la que la masa activa sobre el electrodo positivo es un material único hecho de óxido de plomo cristalino y policristalino. Dichas baterías se denominarán en lo que sigue baterías de "cristal de plomo" para distinguirlas de las baterías de plomo-ácido convencionales.

Es otro objeto de este invento proporcionar baterías de cristal de plomo nuevas y únicas que tengan características de comportamiento superiores cuando se comparan con las baterías de plomo convencionales.

Es también un objeto de este invento proporcionar tales baterías de cristal de plomo que presenten resistencia interna más baja y diferencia de potencial más alta (fuerza electromotriz) que las baterías de plomo convencionales.

Es todavía otro objeto del invento proporcionar baterías de cristal de plomo que presentan capacidad de carga y descarga de corriente mayores y que puedan cargarse a una velocidad considerablemente más rápida que la batería de plomo convencional.

Es además otro objeto de este invento proporcionar baterías de cristal de plomo que presentan sulfatación considerablemente menor cuando se compara con la batería de plomo-ácido.

También es un objeto de este invento proporcionar un método para preparar óxido de plomo cristalino y policristalino, como masa activa.

Es todavía otro objeto de este invento proporcionar una placa positiva única para la construcción de

acumuladores y baterías hechas de dichas pilas.

Es también un objeto de este invento proporcionar placas positivas tales que comprendan una placa portadora tal como plomo, una aleación de plomo con antimonio, o un material portador no conductor con un revestimiento conductor, y óxido de plomo en forma cristalina y policristalina aplicado a la superficie de la placa portadora.

Los objetos anteriores y otros de este invento se comprenderán más fácilmente de la descripción detallada siguiente del invento, teniendo en cuenta los dibujos que se acompañan que forman parte de esta solicitud.

#### RESUMEN DEL INVENTO

De acuerdo con este invento, se proporciona un acumulador en el que la masa activa sobre el electrodo positivo de la pila es una mezcla de superóxido de plomo ( $PbO_2$ ) cristalino y policristalino. Así, una mezcla de plomo y cadmio se deposita primero, o se aplica convenientemente de otra forma, como una capa uniforme y adherente, sobre una placa portadora hecha de plomo, una aleación de plomo con antimonio, o un material no conductor e inerte adecuado que está revestido de plomo o una aleación de plomo con antimonio. La mezcla de plomo-cadmio puede depositarse sobre la placa portadora pulverizando en caliente, técnica denominada "pulvimetalurgia" o electrochapanado, como se describirá a continuación en la descripción detallada siguiente del invento.

La placa portadora que ha sido revestida de

plomo y cadmio como se ha dicho antes se sumerge luego en un recipiente que contiene una solución diluida de ácido sulfúrico (electrolito) y una placa o lámina de plomo que sirve como cátodo. La placa portadora se conecta luego con  
5 la terminal positiva de una fuente de fem y la lámina de plomo se conecta a la terminal negativa de dicha fuente. El paso de corriente eléctrica a través de las placas origina la oxidación de plomo (en la capa de plomo-cadmio) a superóxido de plomo, en forma de una masa cristalina y pollicristalina, mientras que el cadmio reacciona con el ácido sulfúrico, formando sulfato de cadmio que se deposita  
10 sobre la lámina de plomo como un material esponjoso. La placa portadora se separa luego de la solución, se limpia lavándola con agua y se seca.

15 Tres placas portadoras preparadas como se ha citado antes, se sumergen a continuación en un segundo recipiente que contiene una solución diluida de ácido sulfúrico. La placa portadora del medio se conecta al terminal positivo de una fuente de fem mientras que las otras dos  
20 placas portadoras se conectan al terminal negativo de dicha fuente de fem. Al pasar la corriente eléctrica, la placa portadora del medio se cargará positivamente y el superóxido de plomo permanecerá sin cambiar mientras que el óxido de plomo de las otras dos placas portadoras se  
25 reducirá a plomo y llegará a cargarse negativamente.

Después de unos cuantos minutos, la fuente de fem se separa y la fem dentro de la pila descende desde  
30 2,9 voltios a aproximadamente 2,4 voltios y permanece esencialmente constante a este nivel. La pila está ahora cargada y está almacenando energía para la liberación sub-

siguiente.

Pueden conectarse tres o más pilas en serie para formar la batería de cristal de plomo de este invento.

5

#### BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es una representación esquemática que ilustra el método de formación de la masa activa, es decir, el óxido de plomo cristalino y policristalino, de acuerdo con este invento;

la Figura 2 es otro diagrama esquemático que ilustra la formación de las placas positivas y negativas y la pila que comprende dichas placas; y

la Figura 3 muestra dos curvas que comparan las características de descarga de una pila de cristal de plomo hecha de acuerdo con este invento con una pila de tipo plomo-ácido convencional.

20

#### DESCRIPCION DETALLADA DEL INVENTO

Ahora se ha descubierto inesperadamente que el comportamiento de los acumuladores puede mejorarse notablemente proporcionando a las pilas una placa positiva única que comprende óxido de plomo cristalino y policristalino en forma de  $PbO_2$  como masa activa. Por consiguiente, las baterías de cristal de plomo hechas de dichas pilas presentan características superiores cuando se comparan con las baterías de plomo-ácido convencionales.

30

En la descripción siguiente, el presente inven-

to se describirá con detalle con referencia particular a la construcción de un acumulador, y una batería hecha de dichos acumuladores. Sin embargo dicha descripción no ha de tomarse como limitativa del alcance de este invento, puesto que hay otros dispositivos de acumulación que pueden construirse sobre la base de los principios recogidos en la presente memoria y que, por lo tanto, están comprendidos, contemplados e incluidos dentro de esta descripción.

Se ha descubierto que un acumulador construido de acuerdo con este invento presenta propiedades que hasta ahora han sido inalcanzables en los acumuladores del tipo de la técnica anterior, y por consiguiente, los dispositivos, por ejemplo baterías de acumuladores, hechos por la conexión en serie de dichas pilas, presentan también características de funcionamiento superiores cuando se comparan con las baterías de plomo convencionales. Dichas propiedades mejoradas incluyen, aunque no están limitadas a ellas, características de resistencia interna inferior, actividad superior, sulfatación inferior, mejores carga y descarga; mayor capacidad de almacenamiento, velocidades de carga más rápidas y fem mayor por pila.

La masa activa única que se forma de acuerdo con el método del invento está esencialmente compuesta de óxido de plomo cristalino y policristalino ( $PbO_2$ ) en el que el plomo tiene su valencia electrónica máxima de cuatro, y que se denomina algunas veces superóxido de plomo para distinguirlo del  $PbO$ , en el que el plomo tiene su valencia electrónica inferior de dos.

El término "policristalino" como se emplea en

la presente memoria denota una agregación de masas cristalin  
linas sencillas de superóxido de plomo, en las que dichos  
cristales están en etapas variables de crecimiento y desa  
rrollo. Así, la masa activa de este invento es una mezclá  
5 de masas cristalinas sencillas de  $PbO_2$  junto con dichos  
agregados policristalinos.

De acuerdo con una realización de este inven  
to, y con referencia particular primero a la Figura 1, una  
placa portadora 1, que está hecha típicamente de plomo pu  
10 ro (Pb) o una aleación de plomo con antimonio (Pb-Sb), re  
vestida con una capa de Pb-Cd como se describe más adelan  
te, está sumergida en una solución diluida de ácido sulfú  
rico (electrolito) en un recipiente 3. La placa portadora  
empleada en el presente invento es convenientemente una  
15 hoja de aproximadamente 0,2 mm de espesor y está hecha de  
una aleación de plomo y antimonio. El espesor de la placa  
portadora, sin embargo, puede variar algo dependiendo de  
la construcción particular y el empleo deseado del dispo  
sitivo de almacenamiento.

20 Antes de sumergir la placa portadora 1 en la  
solución de ácido sulfúrico, una masa fundida caliente de  
plomo y cadmio se pulveriza sobre la superficie de la ho  
ja por medio de una pistola de pulverización convencional,  
o algún otro dispositivo de pulverización adecuado, para  
25 depositar una capa uniforme y adherente de plomo y cadmio  
sobre ambas superficies de la hoja. Un gas reductor tal  
como, por ejemplo, hidrógeno se emplea junto con la pul  
verización de la masa fundida caliente sobre la superficie  
de la hoja, y se detiene la pulverización cuando el espe  
30 sor de la capa depositada alcanza aproximadamente 0,5 mm

sobre cada superficie. De nuevo, este espesor puede variar algo dependiendo de la construcción particular, la resistencia requerida y el empleo a que se destine el dispositivo. Generalmente, el espesor de la capa de Pb-Cd sobre cada superficie puede variar desde aproximadamente 0,1 a 2 mm, preferiblemente desde aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,2 mm y más preferiblemente alrededor de 1 mm.

La masa fundida de Pb-Cd se prepara revistiendo un alambre de cadmio de aproximadamente 1 mm de espesor electrolíticamente o por chapado para obtener una relación de aproximadamente 1:1 en peso de plomo a cadmio, y el alambre resultante se funde luego, se pulveriza sobre la superficie de la hoja como se ha descrito antes a una temperatura que es mayor que los puntos de fusión del plomo y cadmio, pero inferior a la temperatura que originaría una fusión significativa de la aleación particular de plomo y antimonio de la que está hecha la placa portadora, originando así la sinterización del Pb-Cd sobre la superficie de la placa portadora.

Con el fin de mejorar la adhesión de la capa de Pb-Cd a la superficie de la placa portadora 1, la placa portadora (hoja) puede limpiarse primero con chorro de arena durante algunos minutos para crear una superficie rugosa de modo que la mezcla de Pb-Cd sinterizada se unirá mejor a la superficie de la hoja. Debe entenderse que los términos "hoja", "placa portadora" y "placa colectora" se emplean intercambiabilmente a lo largo de esta solicitud para referirse a la placa portadora de Pb-Sb.

Con referencia de nuevo a la Figura 1, se muestra el recipiente 3 hecho de un material no conductor (por

ejemplo vidrio, plástico, etc) y que contiene una solución diluida de ácido sulfúrico (electrolito) que tiene aproximadamente la misma densidad relativa que las soluciones de ácido sulfúrico empleadas en las baterías de acumuladores del tipo plomo-ácido ordinarias. El recipiente 3 está también provisto de una placa de plomo o una hoja de plomo 5 que sirve como electrodo negativo (cátodo). La placa colectora o portadora 1 que ha sido hecha como se ha dicho antes se sumerge en el electrolito como se muestra en la Figura 1 y se conecta al terminal positivo de una fuente de fem de 3 voltios 7 (por ejemplo, una batería) mientras que la hoja o lámina de plomo 5 se conecta al terminal negativo de dicha fuente de fem de 3 voltios. Aunque puede sumergirse más de una placa portadora en el electrolito y conectarse adecuadamente a la fuente de fem, el invento se describirá e ilustrará con referencia a la preparación de una placa positiva y solamente con el fin de simplificar la ilustración.

Cuando se cierra el circuito como se ha descrito antes, el cadmio de la capa de Pb-Cd sobre la placa portadora reaccionará con el ácido sulfúrico para formar sulfato de cadmio que se deposita en forma de una masa porosa y esponjosa sobre la hoja de plomo 5. El agua se disocia en hidrógeno ( $H_2$ ) y oxígeno ( $O_2$ ). El hidrógeno aparece como burbujas gaseosas sobre la superficie en el electrodo negativo mientras que el oxígeno se combina con el plomo, rápida y continuamente, para formar superóxido de plomo ( $PbO_2$ ) en forma de una masa cristalina y policristalina. La formación de la masa activa se completa así en unos minutos y se separa la placa portadora, se limpia

enjuagándola y se seca. Está ahora preparada para ser empleada en la construcción de batería o pila de cristal de plomo de este invento.

5 La masa activa cristalina o policristalina de superóxido de plomo es un material de marrón oscuro a negro. Es duro, homogéneo, muy poroso y tiene una resistencia interna notablemente baja.

10 Al preparar una placa portadora que tiene superóxido de plomo cristalino y policristalino como masa activa, es crítico para la formación de dicha masa que la placa de Pb-Sb esté revestida con Pb-Cd que está sinterizada. Así, debe tenerse cuidado en evitar la formación de Pb-Cd durante la sinterización o pulverización en caliente sobre la placa portadora en esta realización del invento. La presencia de Cd en la masa sinterizada es también crítica puesto que ayuda o promueve la formación de cristales y policristales de  $PbO_2$ . Adicionalmente, debe observarse que incluso aunque el cadmio reacciona con el ácido sulfúrico en el recipiente 3 para formar sulfato de cadmio y se separa de este recipiente, cantidades trazas de cadmio permanecen no obstante en la masa activa.

15 20 25 30 Con el fin de construir una pila de cristal de plomo de acuerdo con este invento, tres placas portadoras idénticas la, lb y lc que han sido preparadas por el procedimiento antes descrito se sumergen en un recipiente 9 como se muestra en la Figura 2. El recipiente 9 es similar en estructura a la pila de una batería de plomo-ácido y contiene una solución diluida de ácido sulfúrico que se emplea convencionalmente en dichas baterías. Las placas portadoras la y lc se juntan por el conductor

11 y se conectan por el conductor 13 al terminal negativo de una fuente de fem 15 de 3 voltios (por ejemplo, una batería, un cargador de batería, etc.), mientras que la placa portadora 1b se conecta al terminal positivo de la fuente de fem 15 por el conductor 17. Por tanto, cuando el circuito se cierra, el  $PbO_2$  sobre las placas portadoras la y 1c se reduce a Pb y las placas llegan a cargarse negativamente, mientras que el  $PbO_2$  sobre la placa portadora 1b permanece químicamente sin cambiar y llegará a cargarse positivamente. Por lo tanto, las placas de plomo servirán como electrodos negativos (cátodo) y la placa de superóxido de plomo servirá como el electrodo positivo (ánodo).

Después de unos cuantos minutos, cuando la pila se ha cargado completamente, la fuente de fem 15 se retira y la fem en la pila cae por tanto desde 2,9 voltios hasta aproximadamente 2,4 voltios, y permanece esencialmente constante en este nivel. La pila está ahora cargada y está almacenando energía para liberarla más tarde.

Cuando una pila hecha como se ha descrito antes, se conecta en serie con otras pilas (por ejemplo, 3 pilas en total), conteniendo cada una varias placas (generalmente 17 y 19) conectadas en paralelo, se forma una batería de cristal de plomo que puede contener 51 ó 57 placas, dependiendo del número de pilas y el número de placas en cada pila. Sin embargo, es evidente que más de 3 pilas (por ejemplo, 6 pilas etc.) pueden conectarse en serie, si se desea.

Las baterías de cristal de plomo que incorporan los aspectos únicos de este invento presentan caracte-

rísticas de funcionamiento superiores cuando se comparan con las baterías de plomo-ácido. Así, debido a su resistencia interna más baja, una batería de cristal de plomo que comprende 51 ó 57 placas puede aceptar alrededor de 10 a aproximadamente 15 veces más corriente eléctrica que la batería de plomo-ácido. Por consiguiente, la batería de cristal de plomo puede cargarse a velocidades mucho más rápidas que la batería de plomo-ácido. De modo similar, la velocidad de descarga de la batería de cristal de plomo se mejora considerablemente puesto que puede suministrar corriente eléctrica a una velocidad considerablemente más acelerada que la batería de plomo-ácido.

La curva de descarga de una pila de cristal de plomo hecha de acuerdo con este invento se compara en la Figura 3 con la curva de descarga de una pila de plomo-ácido típica. La curva de trazo continuo en esta Figura representa la curva de descarga para la pila de cristal de plomo y la curva de trazos discontinuos representa la curva de descarga de la pila de plomo-ácido. Una comparación de estas dos curvas indica que durante los primeros 16 minutos (es decir, durante aproximadamente 80% del ciclo de descarga), la fem de la pila de cristal de plomo permanece constante, cayendo luego muy lentamente desde 2,32 hasta aproximadamente 2,3 voltios, mientras que la fem de la pila de plomo-ácido disminuye regular y constantemente durante el mismo período, cayendo desde 2,1 hasta aproximadamente 2,0 voltios. Esta diferencia es particularmente significativa en baterías hechas de dichas pilas e indica que la batería de cristal de plomo puede mantener un nivel de fem mayor que la batería de plomo-ácido, y

por lo tanto, presenta características de funcionamiento superiores.

Adicionalmente, las baterías de cristal de plomo de este invento presentan desde alrededor de 25 hasta alrededor de 30% de capacidad mayor que las baterías de plomo-ácido convencionales. Por otra parte, la pila de cristal de plomo es capaz de una carga y descarga mucho más completa, sin reacción secundaria o autocarga, cuando se compara con una pila de plomo-ácido; por consiguiente, la batería de cristal de plomo presenta capacidad de almacenamiento mucho mayor que una batería de plomo-ácido de peso y volumen comparables. Las pilas hechas de acuerdo con los principios recogidos en la presente memoria son capaces de desarrollar fem mayores desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,2 voltios que los acumuladores convencionales de los que se hacen las baterías de plomo-ácido.

En la descripción anterior, el plomo y el cadmio sinterizados se aplican a la superficie de las placas colectoras por pulverización en caliente para depositar una capa homogénea, uniforme y adherente de Pb-Cd sobre ellas. Ahora se describirán dos métodos adicionales para depositar dicha capa de Pb-Cd sobre la superficie de la placa portadora de Pb-Sb.

En otra realización de este invento, una mezcla blanda, granular 1:1 de plomo y cadmio, en la que el tamaño de los gránulos es desde aproximadamente 100 a casi 500 micras, se disuelve en un líquido orgánico adecuado tal como, por ejemplo, metanol (o etanol) para preparar una pasta que se deposita luego sobre la superficie

de la placa portadora por un tamiz adecuado. El metanol se evapora a continuación, la placa se seca, y el Pb-Cd se sinteriza en una prensa a una temperatura de aproximadamente 300°C a aproximadamente 400°C durante aproximadamente 3 segundos. Una vez más, la temperatura y presión durante la sinterización deben controlarse cuidadosamente de modo que se evite la formación de la aleación Pb-Cd.

El espesor de la capa de Pb-Cd sobre la placa portadora puede controlarse por la selección del tamiz propio y depositando la cantidad apropiada de pasta uniformemente sobre la superficie de la placa. Así, una capa de Pb-Cd de aproximadamente 0,5 mm de espesor puede depositarse sobre ambos lados de las placas portadoras.

Después de depositarse el espesor de revestimiento deseado, la placa portadora se sumerge en un recipiente que comprende una solución diluida de ácido sulfúrico y una placa de plomo como se ha descrito antes en relación con la Figura 1 y se forma de nuevo superóxido de plomo cristalino y policristalino ( $PbO_2$ ) sobre la superficie de la placa portadora de la misma manera. El cadmio de la capa de Pb-Cd reacciona con el ácido sulfúrico y se deposita en forma de  $CdSO_4$  del que puede recuperarse el cadmio y volverse a usar, y la placa o placas portadoras se emplean luego para construir una pila de cristal de plomo como se ha descrito antes en relación con la Figura 2.

En otra realización del invento una aleación dura y compacta de plomo y cadmio se depositó sobre la placa portadora por electrodeposición en un baño de fluoroborato. Así, dos electrodos, uno preparado de una alea-

ción de plomo con antimonio (cátodo) y el otro de una aleación 1:1 de plomo y cadmio (ánodo) se sumergieron en un baño de fluoroborato que tenía la composición siguiente:

	Fluoroborato de plomo, $Pb(BF_4)_2$	3374	g
5	Plomo metálico, Pb	1843	g
	Acido fluorobórico $HBF_4$	28,35	g
	Acido bórico	228,8	g
	Fluoroborato de cadmio $Cd(BF_4)$	921,28	g
	Cadmio metálico, Cd	340	g
10	Fluoroborato de amonio	226,8	g
	Agua	3,78	litros.

Los electrodos se conectaron entonces a los terminales positivos y negativos de una fuente de fem de 5 voltios durante 1 hora hasta que se depositó una capa uniforme de cadmio y plomo de aproximadamente 0,1 mm de espesor sobre cada superficie del cátodo. Se desconectó luego la fuente de fem, el cátodo se retiró del baño, se limpió enjuagándolo con agua y se secó.

Con el fin de producir estas tres placas portadoras con superóxido de plomo cristalino y policristalino sobre sus superficies, tres placas portadoras catódicas hechas por este procedimiento se sumergieron en un electrolito de ácido sulfúrico diluido y se sometieron a la misma operación que se ha indicado antes en relación con la Figura 1. Las placas portadoras resultantes se emplearon luego para construir una pila de cristal de plomo como se ha descrito antes en relación con la Figura 2.

Es evidente de la descripción detallada anterior que la batería de cristal de plomo de este invento

es notablemente superior a la batería de plomo-ácido. Además de los aspectos únicos que se describieron antes, la batería de cristal de plomo es generalmente desde aproximadamente 15% a aproximadamente 30% más ligera en peso que la batería de plomo-ácido de tamaño y capacidad comparables, y presenta desde aproximadamente 25% a aproximadamente 30% mayor capacidad cuando se compara con la batería de plomo-ácido de tamaño y peso comparables. La capacidad de proporcionar cantidades sustancialmente mayores de energía en un período de tiempo considerablemente más corto, debido a su resistencia interna significativamente menor y a su actividad mayor las hace particularmente útiles en los vehículos que requieren una aceleración rápida, por ejemplo vehículos y coches eléctricos, y otras fuentes de energías motivadas eléctricamente.

También, las baterías de cristal de plomo que se preparan de acuerdo con este invento presentan poca o ninguna sulfatación. Esto significa, que en un caso práctico estas baterías pueden descargarse hasta un punto que se aproxima a una fem cero. En contraste, la sulfatación es un fenómeno bastante común en las baterías del plomo-ácido y por consiguiente, las baterías del plomo-ácido no pueden descargarse a una fem por debajo de aproximadamente 1,5 a 1,8 voltios, o tendrá lugar una sulfatación casi irreversible en las rejillas de plomo que mantienen la pasta de la masa activa.

También debe observarse que mientras el invento se ha descrito e ilustrado hasta ahora con ciertos grados de particularidad, pueden hacerse varios cambios y/o modificaciones que son evidentes de la descripción ante-

rrior y que por lo tanto están incluidos dentro del alcance y espíritu del invento.

5 Por ejemplo, en lugar de emplear placas portadoras de Pb-Sb es posible emplear placas portadoras inertes no conductoras (por ejemplo, hechas de un plástico adecuado tal como polipropileno o material celulósico) sobre las que plomo, o una mezcla de plomo con antimonio, puede depositarse como se ha descrito antes. Dichas placas portadoras son considerablemente más ligeras de peso que las  
10 placas portadoras de Pb-Sb, y por consiguiente, las baterías resultantes serán también considerablemente más ligeras.

También, aunque el invento se ilustró hasta ahora con referencia a una relación 1:1 en peso de Pb:Cd, esta relación puede variar desde aproximadamente 30 a  
15 aproximadamente 70% en peso y preferiblemente desde aproximadamente 45 hasta aproximadamente 55% en peso; sin embargo, se obtienen resultados óptimos cuando se emplea una relación en peso de los dos componentes aproximadamente  
20 igual. Si la mezcla es predominantemente plomo, es decir, 70% en peso, la capa de Pb-Cd será más blanda y menos porosa, mientras que si predomina el componente de cadmio, es decir constituye el 70% en peso de la mezcla, la capa de Pb-Cd resultante será más dura y más porosa. La dureza  
25 y la porosidad óptimas de la capa Pb-Cd se alcanzan cuando la mezcla es de aproximadamente una relación en peso de 1:1.

30

1

5

REIVINDICACIONES

10

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

15

1ª.- Perfeccionamientos introducidos en conductores en estado sólido para empleo en acumuladores, según los cuales dichos conductores comprenden una placa portadora hecha de un material seleccionado del grupo que consiste en plomo, una aleación de plomo con antimonio y una sustancia no conductora e inerte, revestida de plomo o una aleación de plomo con antimonio, y una capa uniforme, adherente y duradera de una masa activa sobre dicha placa portadora, consistiendo dicha masa activa esencialmente en superóxido de plomo cristalino y policristalino en el que el plomo está en su valencia máxima de cuatro.

20

25


2ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1ª, según los cuales dicha placa portadora es de plomo.

30

3ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1ª, según los cuales dicha placa portadora es de una aleación de plomo con antimonio.

30098

4ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 1ª, según los cuales dicha placa portadora es



1 de un material inerte, no conductor, revestido de plomo  
o de una aleación de plomo con antimonio.

5 5ª.- Perfeccionamientos introducidos en acumu-  
ladores y en dispositivos de almacenamiento y baterías de  
acumuladores hechos a partir de tales acumuladores, según  
los cuales dichos acumuladores comprenden una solución  
diluída de ácido sulfúrico, al menos un electrodo negati-  
vo y al menos un electrodo positivo, hecho cada uno de un  
material seleccionado del grupo que consiste en plomo, una  
10 aleación de plomo con antimonio y una sustancia inerte, no  
conductora, revestida de plomo o de una aleación de plomo  
con antimonio, y dicho electrodo positivo está revestido  
de una capa uniforme, adherente y duradera de superóxido  
de plomo policristalino y cristalino en el que el plomo  
15 está en su valencia máxima de cuatro.

6ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivin-  
dicación 5ª, según los cuales dichos electrodos son de plo-  
mo.

20 7ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivin-  
dicación 5ª, según los cuales dichos electrodos son de una  
aleación de plomo con antimonio.

25 8ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivin-  
dicación 5ª, según los cuales dichos electrodos son de un  
material no conductor inerte revestido de plomo o una alea-  
ción de plomo con antimonio.

30 9ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con las rei-  
vindicações 5ª, 6ª, 7ª u 8ª, según los cuales los dispo-  
sitivos de almacenamiento y las baterías de acumuladores  
comprenden una pluralidad de dichos acumuladores conectados  
en serie.

1

10ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 5ª, según los cuales los acumuladores comprenden una pluralidad de electrodos positivos conectados en paralelo y una pluralidad de electrodos negativos conectados en paralelo.

5

10

11ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 6ª, según los cuales los acumuladores comprenden una pluralidad de electrodos positivos conectados en paralelo y una pluralidad de electrodos negativos conectados en paralelo.

15

12ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 7ª, según los cuales los acumuladores comprenden una pluralidad de electrodos positivos conectados en paralelo y una pluralidad de electrodos negativos conectados en paralelo.

20

13ª.- Perfeccionamientos de acuerdo con la reivindicación 8ª, según los cuales los acumuladores comprenden una pluralidad de electrodos positivos conectados en paralelo y una pluralidad de electrodos negativos conectados en paralelo.

25

14ª.- PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN CONDUCTORES EN ESTADO SOLIDO Y EN ACUMULADORES, DISPOSITIVOS DE ALMACENAMIENTO Y BATERIAS DE ACUMULADORES CORRESPONDIENTES.

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

30

30098

1

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

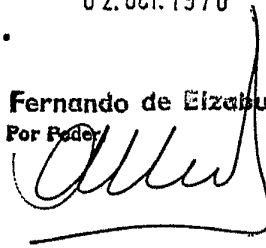
5

Madrid, 02.OCT.1978

P.A.

**Fernando de Elizaburu**

Por Poder



10

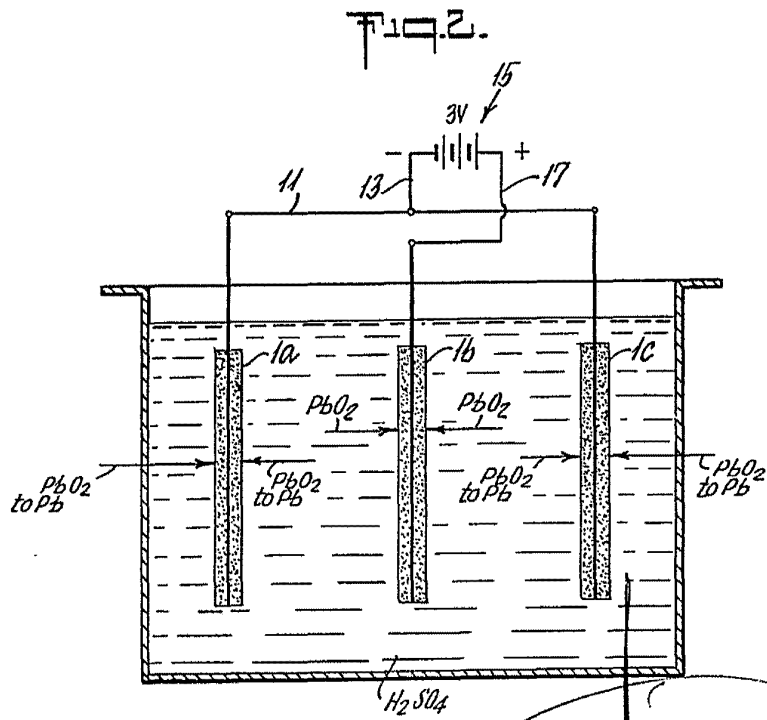
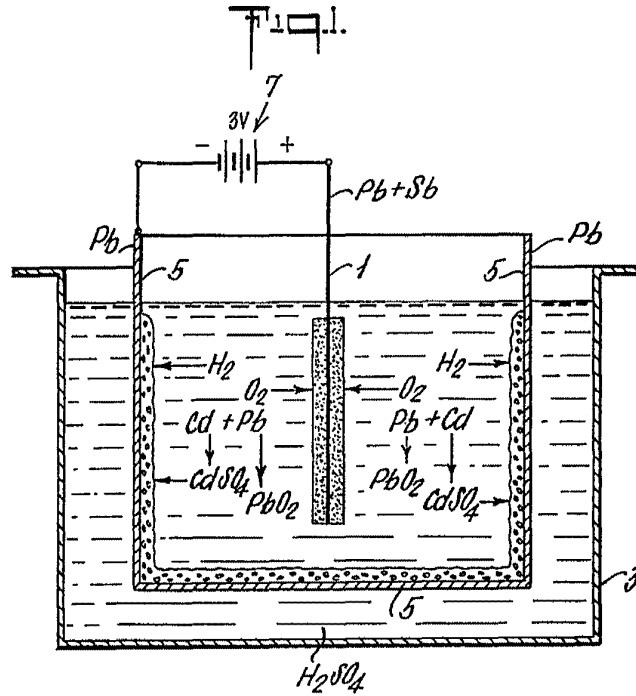
15

20

25

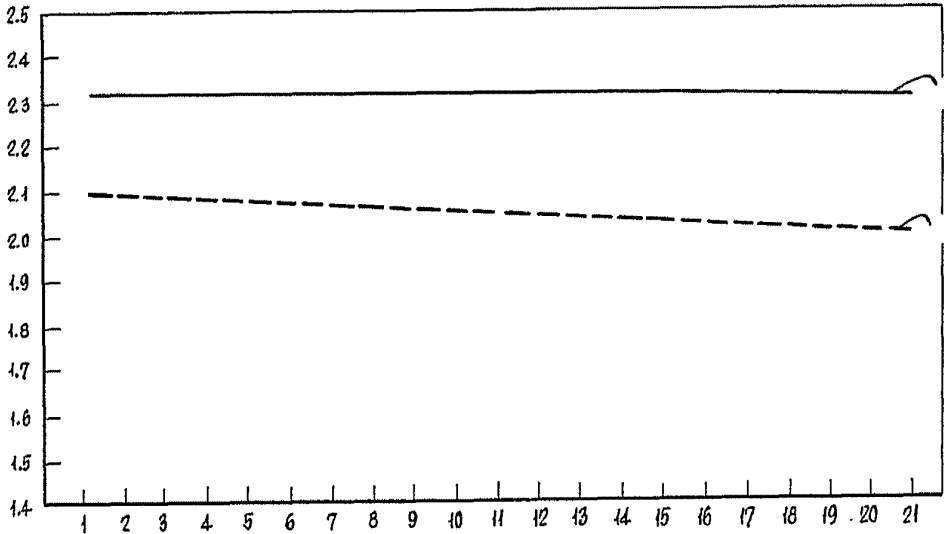
30  
30098  
jga





Fernando de Elzaburu  
Por Poder.

Fig. 3.



Fernando de Elizaburu  
Por Poder.