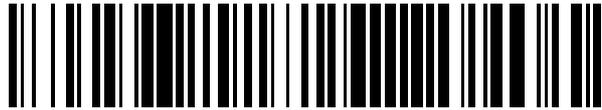


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 017**

51 Int. Cl.:

H01M 4/04	(2006.01) H01M 4/82	(2006.01)
H01M 4/14	(2006.01) H01M 10/12	(2006.01)
H01M 4/20	(2006.01)	
H01M 4/22	(2006.01)	
H01M 4/38	(2006.01)	
H01M 4/56	(2006.01)	
H01M 4/66	(2006.01)	
H01M 4/68	(2006.01)	
H01M 4/73	(2006.01)	
H01M 4/80	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2010 E 10709748 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2013 EP 2417654**

54 Título: **Electrodo de batería de plomo-ácido que comprende una red de poros transversales y procedimiento de fabricación**

30 Prioridad:

06.04.2009 FR 0901666

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

21.01.2014

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**KIRCHEV, ANGEL ZHIVKOV y
KIRCHEVA, NINA**

74 Agente/Representante:

POLO FLORES, Carlos

ES 2 439 017 T3

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

DESCRIPCIÓN

Electrodo de batería de plomo-ácido que comprende una red de poros transversales y procedimiento de fabricación

5 **Ámbito técnico de la invención**

La invención se refiere a un electrodo de batería de plomo-ácido que comprende al menos una estructura porosa a base de carbono con caras principales paralelas y caras laterales rodeadas por una armadura exterior, en el cual la estructura porosa, recubierta con una capa de plomo o de aleación a base de plomo, está llena de una pasta a base
10 de plomo.

La invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de tal electrodo.

Estado de la técnica

15

Las baterías de plomo-ácido están generalmente constituidas por un apilamiento de celdas electroquímicas. Cada celda comprende dos electrodos que comprenden cada uno un colector de corriente poroso, también llamado rejilla, y un material activo a base de plomo o dióxido de plomo, así como un electrolito a base de ácido sulfúrico.

20 El principal problema de las baterías de plomo-ácido es su baja densidad de energía. En el caso de las baterías de plomo-ácido reguladas por válvula («Valve Regulated Lead-Acid Batteries» o VRLAB), la densidad de energía está comprendida entre 30 y 40 Wh/kg, mientras que el valor teórico de este tipo de batería es de 167 Wh/kg. Dos motivos explican la diferencia entre el valor teórico y el valor real de la densidad de energía. En primer lugar, los colectores de corriente de la batería, que también actúan como soporte mecánico para los materiales activos (pasta
25 a base de plomo poroso y pasta de base de óxido de plomo poroso), en general están hechos de plomo (metálico), lo que aumenta considerablemente el peso de tal batería. En segundo lugar, el coeficiente de utilización de un material activo, que representa la parte del material activo que reacciona electroquímicamente, es bajo. Este valor varía entre el 40 y el 50 %, dependiendo del tipo de material utilizado para el colector de corriente positivo o el colector de corriente negativo y dependiendo de su geometría (colectores en forma de placas, tubulares, planos o
30 bipolares). En términos generales, existen dos fenómenos que limitan la eficacia de los materiales activos:

- durante la descarga de la batería, una parte del material activo sufre un fenómeno de sulfatación, lo que aumenta significativamente la resistencia óhmica del material activo y disminuye el uso de material no sulfatado. Un estudio de este fenómeno se presenta, por ejemplo, en el artículo «The use of titanium in the lead-acid batteries» (Power
35 Sources 4, ed. D.H. Collins, 1973, pp. 5-538) por Faber para un colector de corriente de titanio y dióxido de plomo utilizado como material activo positivo.

- la descarga consume el electrolito. El electrolito entra en el espacio situado entre los dos electrodos de la celda y se infiltra en los poros de los colectores de corriente. Así pues, las partes del material activo situadas lejos de la
40 superficie de los colectores de corriente no reciben electrolito y no participan en las reacciones, tal como describe Bode en el artículo «Lead-Acid Batteries» (John Wiley & Sons, 77, pp.156-159).

Por consiguiente, la comparación de estos dos fenómenos que limitan el uso del material activo indica que la geometría de los colectores de corriente, en general en forma de una rejilla, es el principal factor que limita el
45 rendimiento de la batería.

La patente US7060391 propone la sustitución de los colectores de corriente tradicionales de plomo por colectores de carbono muy porosos con el fin de mejorar la densidad de energía de la batería. Estos colectores están formados por espumas de carbono, tales como los carbonos vítreos reticulados, también denominados «RVC» («Reticulated
50 Vitreous Carbon»). Los poros de estas espumas están llenos de materiales activos que facilitan las reacciones químicas. El tamaño de los poros es menor que 1 mm, lo que permite obtener un coeficiente de utilización de hasta entre el 70 % y el 80 %. A pesar de esta ventaja, el uso de estas espumas sigue siendo limitado debido a los siguientes problemas:

55 - la gran porosidad de estas espumas (95 % de vacío) aumenta en gran medida la resistencia eléctrica. Las soluciones que añaden una armadura y un conector de plomo alrededor de la espuma para recoger la corriente suponen un incremento del peso del electrodo, además de reducir la densidad de energía de la batería. Además, estos procedimientos resultan costosos, puesto que requieren equipos específicos.

- la estructura irregular de la espuma dificulta la etapa de difusión de la pasta de material activo. Una pasta dispuesta de forma no homogénea en los poros de la espuma reduce el uso del material activo y la vida útil de la batería.

Además, durante un ciclo de carga-descarga, y especialmente en el curso de un ciclo de descarga profunda, el volumen de los electrodos varía en gran medida a causa de la diferencia de volúmenes molares entre el sulfato de plomo y el plomo/dióxido de plomo. Las tensiones mecánicas generadas provocan la degradación progresiva de la batería, en particular del material activo del electrodo positivo. En efecto, este se disgrega y se separa de la rejilla. Este problema se resuelve mediante el uso de separadores hechos de fibras de vidrio microporoso, también conocido con la sigla AGM («Absorptive Glass Mat»). Una hoja de tipo AGM se encuentra fijada sólidamente entre los dos electrodos, ejerciendo una fuerza de compresión sobre estos. Esta compresión impide la degradación del material activo causada por el cambio de volumen y aumenta la vida útil de la batería, tal como demuestran Takahashi y cols. («Physical Changes in Positive Active Mass during Deep Discharge-Charge Cycles of Lead-Acid Cell», J. Electrochem. Soc., Vol. 130, pp. 2144-2149, 1983). Sin embargo, esta tecnología no es aplicable a los colectores de corriente hechos de espumas de carbono, tales como los RVC o de carbono/grafito, puesto que la compresión provocaría la rotura del material. No obstante, en ausencia de separadores de tipo AGM, las espumas de carbono poseen una vida útil corta.

Objeto de la invención

El objeto de la invención es un electrodo para una batería de plomo-ácido que comprende al menos una estructura porosa a base de carbono con caras principales paralelas y caras laterales rodeadas por una armadura exterior, en el cual la estructura porosa, recubierta con una capa de plomo o de aleación a base de plomo, está llena de una pasta a base de plomo, y que solucione los defectos de la técnica anterior. Más particularmente, el objeto de la invención es dar a conocer un electrodo que sea compacto, ligero, sólido y que resulte fácil de realizar, que permita la producción de baterías con una alta densidad de energía.

De acuerdo con la invención, este objeto se logra por el hecho de que la estructura comprende una red ordenada de poros transversales, homogéneos y perpendiculares a las citadas caras principales, y por el hecho de que la armadura exterior está hecha a base de carbono y está recubierta por una capa de plomo o de aleación a base de plomo.

La invención tiene como objeto además un procedimiento para la fabricación de tal electrodo que resulte fácil de realizar.

Este objeto se logra por el hecho de que el procedimiento comprende sucesivamente:

- la realización de un soporte provisional, que comprende la citada red ordenada de poros, impregnado con al menos una primera resina termoendurecible a base de carbono,
- la formación de la armadura exterior alrededor de dicho soporte provisional, por moldeo de una mezcla que comprende al menos una segunda resina termoendurecible a base de carbono, y endurecimiento de la citada mezcla,
- el corte en rebanadas del conjunto formado por el soporte provisional rodeado por la armadura exterior,
- el tratamiento térmico en atmósfera inerte del citado conjunto, carbonizando los materiales del conjunto,
- el depósito de una capa de plomo o de aleación a base de plomo sobre todas las superficies del conjunto,
- el llenado con una pasta a base de plomo que constituye el material activo de la batería de los poros de la estructura porosa obtenida después del tratamiento térmico.

Breve descripción de los dibujos

Otras ventajas y características se extraerán más claramente de la descripción que viene a continuación de las formas particulares de realización de la invención, dadas a título de ejemplos no limitativos y representadas en los dibujos anexos, en los que:

- la figura 1 representa una forma particular de realización de un electrodo de batería de plomo-ácido de acuerdo con la invención.

- las figuras 2 y 3 representan diferentes etapas de un procedimiento de fabricación de electrodos de acuerdo con la figura 1.

- la figura 4 representa una variante de realización de un electrodo de acuerdo con la invención.

- la figura 5 representa un apilamiento de separadores de tipo AGM y un electrodo de acuerdo con la invención.

5 Descripción de las formas particulares de realización

La figura 1 representa una forma particular de realización de un electrodo para una batería de plomo-ácido de acuerdo con la invención. El electrodo comprende una estructura 1 provista de una red de poros 1a que se extiende desde una cara principal hasta la otra. Los poros 1a son perpendiculares a las caras principales de la rejilla.

10 Preferentemente, todos ellos son idénticos y se encuentran separados por paredes delgadas de baja porosidad (porosidad: 5-10 %). La sección transversal de cada poro 1a puede ser de todo tipo: circular, hexagonal, cuadrada, rectangular, etc. Además, una pasta a base de plomo, destinada a formar el material activo asociado con el citado electrodo, llena los poros 1a de la estructura 1. La red formada de esta manera es preferentemente una red regular, por ejemplo, en forma de un panal de abejas.

15

Las caras laterales de la estructura 1 se encuentran, además, recubiertas por un armadura externa 2, que es ventajosamente maciza, es decir, compacta y tan poco porosa como sea posible. La armadura exterior 2 que rodea a la estructura 1 comprende, en particular en la figura 1, un elemento de conexión 3, formado por ejemplo por un elemento saliente. La estructura 1 y la armadura externa 2 son a base de carbono, preferentemente, vítreo. Tal electrodo presenta la ventaja de ser ligero y sólido. Otra ventaja de la estructura porosa del electrodo de acuerdo con la invención es la notable superficie activa del colector de corriente. La relación entre la masa de material activo y la superficie del colector se reduce en gran medida con esta rejilla, lo que significa que la vida útil de estos electrodos es larga. Por último, un electrodo de acuerdo con la invención es además fácil de fabricar.

20

25 Así pues, el electrodo se puede fabricar mediante un procedimiento de producción que resulta fácil de realizar, utilizando un soporte provisional. Se impregnan tubos, por ejemplo de papel, con al menos una resina termoendurecible a base de carbono y, a continuación, se disponen con el fin de formar un soporte provisional 4 impregnado, tal como se ilustra en la figura 2. El soporte provisional 4 comprende una red de poros 1a correspondiente a los espacios delimitados por las paredes de los tubos de papel. Así pues, en la figura 2, el soporte provisional está constituido por un conjunto de sección transversal rectangular, formado por 70 tubos de sección transversal cuadrada que son todos idénticos.

30

Asimismo, la resina utilizada para impregnar el soporte provisional 4 es una resina termoendurecible a base de carbono. Por consiguiente, esta es susceptible de ser carbonizada, es decir, capaz de ser transformada en carbono mediante un tratamiento térmico adaptado. La resina es, preferentemente, una resina epoxi o una resina a base de fenol-formaldehído. Ventajosamente, es posible utilizar soportes de papel impregnados con resina disponibles comercialmente. Estos soportes son de bajo coste. Ventajosamente, los tubos usados pueden tener un diámetro o un lado comprendido entre 1 y 4 mm y una pared con un espesor de aproximadamente 0,1 mm.

35

40 A continuación, el soporte provisional 4 se coloca en un molde con el fin de formar la armadura exterior 2 mediante una mezcla que contiene al menos una resina termoendurecible a base de carbono. Ventajosamente, la mezcla comprende, además, carbono y un disolvente. Previamente, se han cerrado ventajosamente las entradas-salidas de los poros 1a con el fin de evitar que la mezcla utilizada para formar la armadura exterior 2 entre en los poros. El cierre se realiza, por ejemplo, uniéndose con adhesivo una placa a los extremos de los poros. La resina de la mezcla es, preferentemente, la misma que la utilizada para impregnar el soporte provisional 4, lo que simplifica en gran medida el procedimiento de fabricación. El carbono de la mezcla puede presentarse, por ejemplo, en forma de fibras. La concentración de las fibras de carbono varía entonces, preferentemente, entre el 1 y el 10 % en peso en relación con el peso de resina utilizada, y la concentración del disolvente varía entonces entre el 5 y el 15 % en peso en relación con el peso de la resina utilizada. Las fibras de carbono también pueden ser sustituidas por partículas.

50 Estos aditivos permiten una rápida carbonización subsiguiente sin crear defectos en la armadura exterior. A continuación, las resinas se endurecen, ya sea por la presencia de un agente de endurecimiento, por calentamiento a 60 °C o por una combinación de estas dos acciones. Seguidamente, el soporte 4 recubierto por su armadura se saca del molde y luego se corta en rebanadas del espesor deseado para formar rejillas 5 (figura 3). El corte se realiza, por ejemplo, con ayuda de una sierra de cinta o cualquier equipo similar.

55

Después, las rejillas 5 formadas de esta manera se someten a tratamiento térmico en una atmósfera inerte a una temperatura que permite la carbonización de los materiales. Durante esta etapa, la resina termoendurecible a base de carbono de la estructura 1 y la de la mezcla utilizada para la armadura 2 se transforman en carbono, que es conductor, y que presenta una excelente resistencia química y mecánica. La temperatura se encuentra

ventajosamente comprendida entre aproximadamente 1000 y 1100 °C y el carbono obtenido es, en particular, carbono vítreo.

Un depósito de plomo o de una aleación a base de plomo debe recubrir el conjunto de las rejillas 5. La capa depositada sobre cada rejilla 5 está hecha, preferentemente, de plomo puro o de una aleación a base de estaño y plomo (masa de estaño: entre el 1,5 y el 2 % de la masa total), dependiendo del tipo de electrodo deseado (positivo o negativo). Preferentemente, un electrodo positivo está recubierto por un depósito de plomo y estaño con un espesor comprendido entre 100 y 200 µm y un electrodo negativo está recubierto por un depósito de plomo puro con un espesor comprendido entre 20 y 40 µm. El depósito garantiza una buena adherencia del material activo, así como una protección de la superficie de carbono contra la oxidación. El depósito se realiza, preferentemente, por electrodeposición, lo que permite realizar el depósito sobre grandes superficies y depósitos no porosos. Seguidamente, se realiza una etapa de empastado (o «pasting» en inglés), que permite llenar los poros 1a de rejilla 5 con un material activo adecuado de acuerdo con el tipo de electrodo deseado (positivo o negativo). La pasta comprende al menos una mezcla de plomo u óxido de plomo, ácido sulfúrico y agua. Preferentemente, el espesor de la pasta a base de plomo se encuentra comprendido entre 100 y 300 µm. Puesto que los poros están ordenados y son homogéneos, la distribución del material activo en los poros también es homogénea. La estructura 1, que está ordenada, permite usar los equipos habituales para llevar a cabo el paso de empastado. La pasta llena fácilmente los poros 1a de un tamaño (diámetro o lado) comprendido entre 1 y 4 mm y la estructura 1 ofrece una excelente retención de la pasta. Con una dimensión de los poros comprendida entre 1 y 4 mm y un espesor de las paredes comprendido entre 0,1 y 0,5 mm, que incluye el espesor del revestimiento de aleación, el coeficiente de utilización del material activo se encuentra entre el 70 y el 80 %.

La fabricación de una estructura porosa de carbono con la ayuda de un soporte provisional de papel impregnado con resina ya ha sido descrita en la patente US3825460. No obstante, la estructura de carbono descrita en la patente US3825460 no sería utilizable directamente como electrodo para una batería de plomo-ácido. En efecto, la capacidad de transporte de corriente en el perímetro de esta estructura no resulta suficiente para recoger la totalidad de la corriente generada en la estructura. Además, debido a la presencia de la red ordenada de poros, la estructura posee propiedades mecánicas anisótropas. En efecto, la estructura es resistente a las fuerzas de compresión en una dirección paralela a los poros transversales, pero no resistiría un esfuerzo de flexión. Por tanto, tal estructura se encuentra, de acuerdo con la invención, consolidada por medio de una armadura exterior formada alrededor de sus caras laterales exteriores. Asimismo, esta armadura presenta la ventaja de estar hecha de carbono, lo que aligera el electrodo, y de ser fácil de fabricar. La armadura exterior 2 presenta, preferentemente, una sección transversal cuadrada comprendida entre 2x2 mm y 4x4 mm, lo que resulta suficiente para garantizar tanto la resistencia mecánica como una eficaz captación de corriente.

En la forma particular de realización representada en la figura 4, la estructura 1 se encuentra, preferentemente, dividida en estructuras elementales, 1b y 1c en la figura 4, más pequeñas y separadas por una armadura interior 6 a base de carbono. Esta forma de realización resulta ventajosa en el caso de electrodos de grandes dimensiones, en los que la resistencia óhmica en el centro de la estructura 1 puede limitar las prestaciones de la celda y el corte en rebanadas puede dar lugar a defectos físicos en la estructura. En tales casos, el soporte provisional 4 se divide entonces preferentemente en varios bloques. Se dejan espacios en el molde entre los bloques, que seguidamente se llenan con la misma mezcla que la utilizada para realizar la armadura exterior 2, con el fin de formar la armadura interior 6.

Un electrodo de acuerdo con la invención según se ha descrito anteriormente permite el montaje de células de plomo-ácido reguladas por válvula (VRLA) y, a diferencia de la técnica anterior, de baterías con separadores de tipo AGM. La figura 5 ilustra un conjunto de un electrodo 8 de acuerdo con la invención (por ejemplo el de la figura 1) con dos separadores de tipo AGM 7a y 7b. Estos últimos ejercen una fuerza de compresión sobre el electrodo 8. Las paredes de los poros y las de los separadores 7a y 7b confinan el material activo e impiden los cambios de volumen del este. De esta manera, la interfase entre la estructura de carbono y el material activo permanece intacta y el material activo conserva su integridad.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo (8) de batería de plomo-ácido que comprende al menos una estructura porosa (1) a base de carbono con caras principales paralelas y caras laterales rodeadas por una armadura exterior (2), en el cual la estructura porosa (1), recubierta con una capa de plomo o de aleación a base de plomo, está llena de una pasta a base de plomo, estando el electrodo (8) **caracterizado porque**:
- 5 - la estructura porosa (1) comprende una red ordenada de poros (1a) transversales, homogéneos y perpendiculares a las citadas caras principales
- 10 - y la armadura exterior (2) está hecha a base de carbono y recubierta con una capa de plomo o de aleación a base de plomo.
2. Electrodo (8) de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la armadura exterior (2) está hecha de carbono vítreo.
- 15 3. Electrodo (8) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada porque** la estructura porosa (1) está hecha de carbono vítreo.
4. Electrodo (8) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** la red de poros presenta la forma de un panal de abejas.
- 20 5. Electrodo (8) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** los poros presentan un tamaño de 1 a 4 mm.
- 25 6. Electrodo (8) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** la estructura se encuentra dividida en al menos dos partes (1b, 1c) por una armadura interior (6) a base de carbono.
7. Procedimiento de fabricación de un electrodo (8) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** comprende, sucesivamente:
- 30 - la realización de un soporte provisional (4), que comprende la citada red ordenada de poros (1a), impregnado con al menos una primera resina termoendurecible a base de carbono,
- la formación de la armadura exterior (2) alrededor de dicho soporte provisional (4), por moldeo de una mezcla que comprende al menos una segunda resina termoendurecible a base de carbono, y endurecimiento de la citada
- 35 mezcla,
- el corte en rebanadas del conjunto formado por el soporte provisional (4) rodeado por la armadura exterior (2),
- el tratamiento térmico en atmósfera inerte del citado conjunto, carbonizando los materiales del conjunto,
- el depósito de una capa de plomo o de aleación a base de plomo sobre todas las superficies del conjunto,
- el llenado con una pasta a base de plomo que constituye el material activo de la batería de los poros (1a) de la
- 40 estructura porosa (1; 1b; 1c) obtenida después del tratamiento térmico.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** el soporte provisional (4) está hecho de papel.
- 45 9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, **caracterizado porque** las primera y segunda resinas termoendurecibles a base de carbono son idénticas.
10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 y 9, **caracterizado porque** la mezcla comprende fibras o partículas de carbono y un disolvente.
- 50 11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, **caracterizado porque** el depósito de la capa de plomo o de aleación a base de plomo se realiza por electrodeposición.

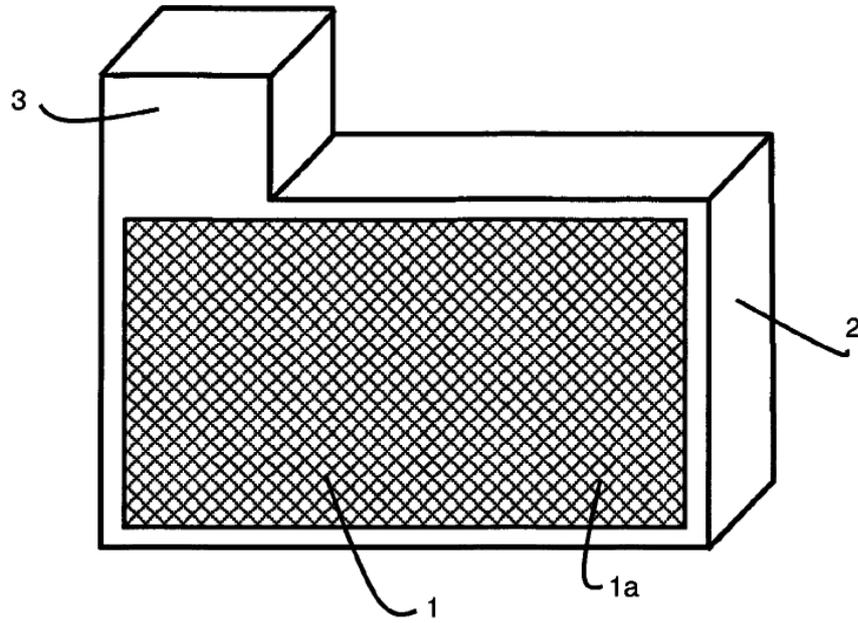


Fig. 1

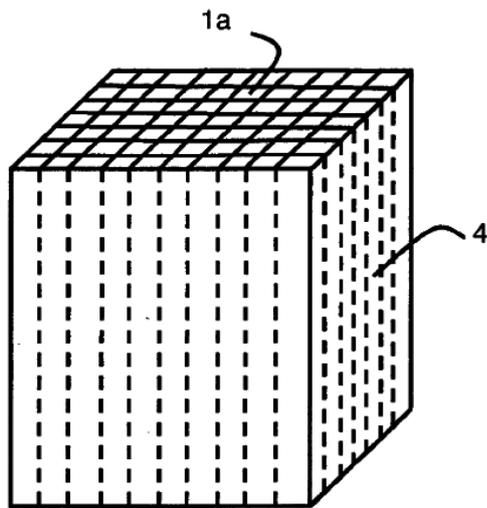


Fig. 2

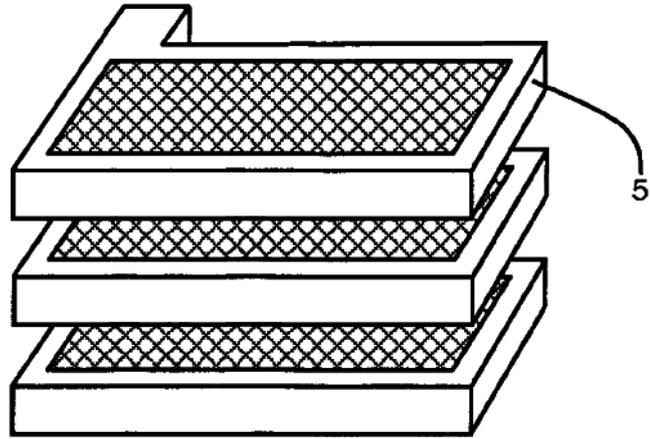


Fig. 3

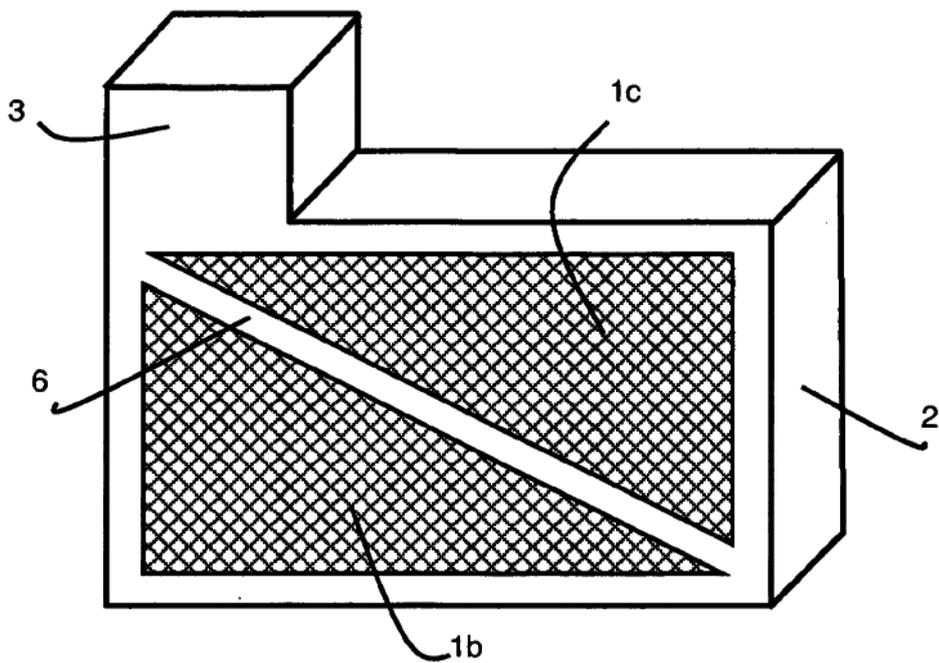


Fig. 4

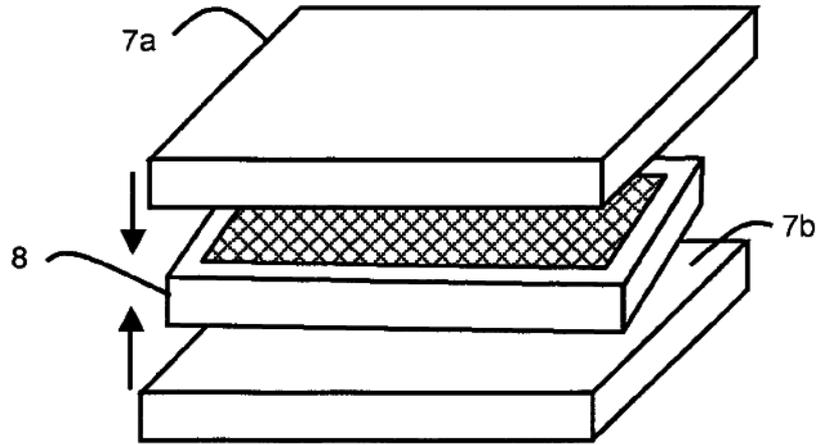


Fig. 5