

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 480 415**

51 Int. Cl.:

**H01M 2/16**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2009 E 09807003 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014 EP 2329549**

54 Título: **Dispositivos y procedimientos para baterías de plomo-ácido**

30 Prioridad:

**14.08.2008 US 88911 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.07.2014**

73 Titular/es:

**AIC BLAB COMPANY (25.0%)  
100 West Liberty Street  
Reno, NV 89501, US;  
LEV, FRANK (25.0%);  
CLARKE, ROBERT LEWIS (25.0%) y  
RABINOVICH, LEONID (25.0%)**

72 Inventor/es:

**CLARKE, ROBERT, LEWIS;  
LEV, FRANK y  
RABINOVICH, LEONID**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 480 415 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

Dispositivos y procedimientos para baterías de plomo-ácido

La presente solicitud reivindica la prioridad de la solicitud provisional co-pendiente de Estados Unidos, del solicitante y en tramitación, con número de serie 61/088911, presentada el 14 de agosto de 2008.

5 **Campo de la invención**

El campo de la invención son los dispositivos de almacenamiento de energía y, más particularmente, las baterías de plomo-ácido dipolares (BLAB) y las baterías de plomo-ácido dipolares reguladas por válvulas (VR-BLAB).

**Antecedentes de la invención**

10 El concepto general de las baterías de plomo-ácido dipolares es bien conocido desde hace varias décadas, y las primeras baterías operables fabricadas con láminas de plomo individuales fueron anunciadas por Peter Kapitsa en la década de 1930. A pesar de su aparente simplicidad, las baterías de películas finas dipolares proporcionan numerosas ventajas significativas. Por ejemplo, dado que la longitud de la trayectoria interna es relativamente corta y, dado que el área del electrodo es relativamente grande, la resistencia interna es normalmente muy baja, lo que da como resultado ciclos de carga y descarga rápidos en la generación de calor mínima. Son estas y otras ventajas que  
15 hacen que las baterías de plomo-ácido dipolares sean atractivas para los soportes híbridos y los sistemas de frenado regenerativo en automóviles y locomotoras. Por otra parte, debido a su configuración dipolar, el peso se reduce y la producción se simplifica.

20 Sin embargo, diversos inconvenientes han impedido hasta ahora el uso generalizado de las baterías de plomo-ácido dipolares. Entre otras cosas, el plomo es un material de construcción bastante pobre, ya que se arrastra bajo carga (es decir, una lámina de plomo se hundirá bajo su propio peso a menos que se fije a un soporte más fuerte, tal como el acero), y a menudo se necesita material adicional para soportar el plomo, lo que da como resultado un aumento del peso. Aún más, el arrastre del plomo típicamente conduce a grietas en la superficie y a la formación de fisuras, que en la mayoría de los casos acelerará la corrosión (corrosión por esfuerzos de tensión).

25 Para reducir el peso total de un electrodo dipolar, se puede utilizar un material soporte no conductor al que el material de electrodo activo se puede aplicar como se describe, por ejemplo, en el documento EP 0 607 620 donde una estructura de panel de plástico se llena con plomo, o en el documento EP 0 848 442 donde dos bandas opuestas y conectadas eléctricamente se han dispuesto a cada lado de una placa de plástico no conductora. Del mismo modo, tal como se enseña en la Patente de Estados Unidos N° 5.126.218, tapones eléctricamente conductores que comprenden materiales de dióxido de titanio sub-estequiométrico se han utilizado para  
30 proporcionar un ligero soporte no conductor con caminos conductores que conectan ambos lados del soporte, mientras que la Patente de Estados Unidos N° 3.819.412 enseña el uso de abrazaderas de plomo para la misma finalidad. Como alternativa, se ha descrito la incorporación directa de los materiales conductores en una placa polimérica de otro modo no conductora para así formar un electrodo dipolar como se describe en el documento GB 2 371 402. Si bien tales configuraciones de electrodos aumentan ventajosamente la relación capacidad potencial/peso,  
35 diversos inconvenientes, no obstante, permanecen.

40 Por ejemplo, la corrosión anódica del plomo es un modo de fallo común en las baterías de plomo-ácido convencionales y bien conocido por el experto ordinario en la materia. El examen revela, a menudo, fracturas de las rejillas de soporte a lo largo de las grietas de corrosión bajo tensión. Cuando la rejilla de plomo se fractura, el material activo se desaloja típicamente de la rejilla y se acumula en el espacio de lodo en la parte inferior de las células, formando eventualmente un puente que causa cortocircuitos en las células. Para superar tales problemas, grandes electrodos de plomo industriales (por ejemplo, como los utilizados en electrosíntesis comercial) a menudo utilizan placas de acero insertadas y soldadas a las láminas de plomo para eliminar el arrastre. Tales electrodos aumentan ventajosamente la vida útil del dispositivo electroquímico en ácido sulfúrico fuerte y, a menudo, retrasan o incluso evitan la corrosión bajo tensión. Sin embargo, tales configuraciones son típicamente indeseables para las  
45 baterías de plomo-ácido dipolares debido al peso sustancial y requisitos dimensionales.

50 Por otra parte, uno de los principales factores que contribuyen al fallo de las baterías de plomo ácido con electrodos dipolares es la migración del electrolito a través de una junta alrededor de los bordes del electrodo dipolar (dipolo), que se acciona normalmente por el efecto Marangoni. Este problema de cierre hermético es especialmente persistente en el lado positivo del dipolo que ha resultado ser prácticamente imposible de cerrarse herméticamente de una manera fiable y permanente. En tal caso de fallo, el electrolito crea un puente conductor entre los aspectos positivos y negativos del dipolo, y numerosos intentos se han realizado para cerrar más herméticamente el dipolo. Sin embargo, debido a muchos factores, y especialmente a la expansión térmica, el efecto Marangoni, y el entorno relativamente agresivo en las baterías de plomo-ácido, tales intentos no han alcanzado resultados satisfactorios. Aún más, el material del electrodo positivo tiende a derramarse a lo largo del tiempo y a acumularse en el espacio  
55 por debajo del electrodo, conduciendo en última instancia a cortocircuitos y al mal funcionamiento de la batería.

Por lo tanto, existe todavía la necesidad no satisfecha de proporcionar mejores configuraciones de baterías y procedimientos para mejorar el tiempo de vida útil y las características cíclicas en las baterías de plomo ácido, y en

baterías de plomo-ácido especialmente dipolares.

### **Sumario de la invención**

5 La presente invención se refiere a diversas configuraciones de BLAB y a procedimientos que superan numerosas desventajas de las BLAB conocidas hasta ahora. Más específicamente, las BLAB presentadas en el presente documento comprenden un separador resistente a la compresión que retiene el electrolito en una forma gelificada, que no solo permite la compresión sustancial de la pila de células (eliminando de este modo el derramamiento de materiales activos positivos), sino que también permite la operación de la BLAB sin problemas asociados con la migración de electrolito (incluso cuando el dipolo no tiene en ninguna junta para protegerse contra la migración de disolvente). Además, dado que los electrodos en las BLAB preferidas se configuran como electrodos cuasi-dipolares, los problemas asociados de otro modo con defectos de porosidad en el electrodo se evitan y la relación potencia-peso se incrementa sustancialmente.

10 En un aspecto ejemplar de la materia objeto de la invención, una batería de plomo-ácido dipolar incluye un primer y un segundo electrodos dipolares que están separados por un separador resistente a la compresión que incluye, además, un electrolito en una forma gelificada. Más preferentemente, el separador comprende sílice pirogénica y un material de relleno inerte, y/o el electrolito se gelifica en un grado suficiente para permitir el funcionamiento de la batería sin cerrar herméticamente una célula formada por los electrodos dipolares. En aspectos preferidos adicionales, la célula comprende un espacio vacío entre los electrodos dipolares y un material térmicamente conductor se dispone en al menos parte del espacio vacío para ayudar a disipar el calor desde el interior de la pila de electrodos. Por otra parte, se prefiere generalmente que una válvula de una vía (por ejemplo, válvula de pico de pato) se acople a la célula para permitir de ese modo la ventilación de un gas desde la célula.

15 Adicionalmente, se prefiere que al menos uno de los electrodos en las baterías dipolares contempladas sea un electrodo cuasi-dipolar. Por ejemplo, los electrodos cuasi-dipolares adecuados comprenden un soporte no conductor con aberturas formadas en el soporte, en el que un material conductor se dispone en al menos algunas de las aberturas, y en el que las láminas de plomo finas se laminan en ambas superficies del electrodo.

20 Por lo tanto, en otro aspecto ejemplar de la materia objeto de la invención, una batería de plomo-ácido dipolar incluye un electrodo cuasi-dipolar que tiene un soporte no conductor con una pluralidad de aberturas formadas entre una primera y una segunda superficies del soporte. Un material conductor se dispone en la pluralidad de aberturas, y una primera y una segunda láminas de plomo se acoplan a las primera y segunda superficies, respectivamente. Lo más preferentemente, una capa de material activo positivo se acopla a la primera lámina, y una capa de material activo negativo se acopla a la segunda lámina, en el que la capa de material activo negativo puede comprender además una estructura de separadora resistente a la compresión. Todavía se contempla además que en tales baterías, un primer y un segundo separadores resistentes a la compresión se acoplen a la capa de material activo positivo y a la capa de material activo negativo, respectivamente, en el que el primer y segundo separadores resistentes a la compresión comprenden el electrolito en una forma gelificada.

30 Aunque no es limitante para la materia objeto de la invención, típicamente se prefiere que el soporte no conductor se fabrique a partir de un polímero sintético y/o un material cerámico, y que el material conductor comprenda plomo. Del mismo modo, se prefiere generalmente que la estructura separadora se fabrique de un polímero sintético y/o un material cerámico. Con respecto a los separadores resistentes a la compresión, típicamente se prefiere que el material separador incluya sílice pirogénica y un material de relleno inerte. Además, y donde un segundo electrodo cuasi-dipolar se acopla al electrodo cuasi-dipolar para formar una célula, la batería puede también incluir una válvula de una vía para permitir la ventilación de un gas desde la célula, y/o un material térmicamente conductor dispuesto en al menos parte de un espacio vacío formado en la célula.

35 Por lo tanto, y visto desde otra perspectiva, los inventores contemplan un procedimiento de reducción de la migración de un electrolito en una batería en el que un separador resistente a la compresión que comprende un electrolito en una forma gelificada se coloca entre un material activo positivo de un primer electrodo dipolar y un material activo negativo de un segundo electrodo dipolar. Los primer y segundo electrodos dipolares y el separador se alinean después para formar una célula de la batería, y la presión mecánica de al menos 10kPa (más preferentemente entre 20kPa y 150kPa) se aplica a los primer y segundo electrodos.

40 Como se ha mencionado anteriormente, se prefiere genéricamente que el electrodo dipolar se configure como un electrodo cuasi-dipolar, y en particular de tal manera que el electrodo dipolar comprenda un soporte que tiene una primera y una segunda superficies, y una primera y una segunda láminas de plomo acopladas a las primera y segunda superficies, respectivamente. Todavía se prefiere aún más que el separador resistente a la compresión comprenda sílice pirogénica y un material de relleno inerte, y que el material activo negativo comprenda además una estructura separadora resistente a la compresión. Adicionalmente, la célula puede tener un espacio vacío entre los primer y segundo electrodos dipolares, que se llena preferentemente con un material térmicamente conductor. Por otro lado, y cuando se desee, una válvula de una vía se puede acoplar a la célula para permitir de ese modo la ventilación de gas desde la célula.

Diversos objetos, características, aspectos y ventajas de la presente invención se harán más evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de las realizaciones preferidas de la invención.

**Breve descripción del dibujo**

La Figura 1 es una fotografía de una VR-BLAB ejemplar de acuerdo con la materia objeto de la invención.

5 La Figura 2 es una ilustración esquemática de una VR-BLAB de acuerdo con la materia objeto de la invención.

La Figura 3A es una ilustración esquemática de diferentes vistas de un electrodo cuasi-dipolar de acuerdo con la materia objeto de la invención.

La Figura 3B es una ilustración esquemática de diferentes vistas de un detalle de un electrodo cuasi-dipolar de acuerdo con la materia objeto de la invención.

10 La Figura 4 es un gráfico que indica el rendimiento de impulsos de una batería de acuerdo con la materia objeto de la invención.

Las Figuras 5A-5C son tablas que muestran los datos para ciclos de carga/descarga de BLAB y un ejemplo comparativo.

**Descripción detallada**

15 De acuerdo con la presente invención una batería de plomo-ácido dipolar, y más preferentemente una BLAB regulada por válvula, se construye de manera que resuelve los problemas conocidos de hasta ahora de la fuga del dipolo, corrosión bajo tensión, y peso relativamente alto de manera simple y elegante.

En los procedimientos y dispositivos especialmente preferidos, el separador de las baterías comprende un material que gelifica el electrolito y, por tanto, evita las fugas alrededor del dipolo. Más preferentemente, tales separadores se configuran para soportar la compresión para mejorar aún más los parámetros de funcionamiento de la batería. Cuando se desee, las baterías contempladas incluirán también un electrodo cuasi-dipolar en el que un material en forma de placa de peso ligero (típicamente no conductor) tiene una pluralidad de ventanas. Las ventanas se llenan con plomo y la placa se lamina entre dos películas finas de plomo para obtener de este modo una estructura de material compuesto que puede servir como base para la construcción del dipolo.

25 Si bien no se limita la materia objeto de la invención, es aún más especialmente preferido que el material activo negativo (NAM) se acople conductivamente al dipolo e incluya una rejilla o, de otro modo, estructura porosa de tal manera que la rejilla o estructura conserve el NAM en contacto con el dipolo en tanto evita que el NAM se comprima. Preferentemente, tal rejilla (por ejemplo, estructura del esqueleto) tendrá ventajosamente la misma altura que el espesor del NAM en estado de carga completa. Por lo tanto, el dipolo se puede comprimir en ambos lados a una presión deseable sin afectar negativamente al rendimiento del electrodo. El espacio vacío que llena y cierra herméticamente el dipolo se implementa a continuación, utilizando materiales térmicamente conductores, y lo más preferentemente utilizando un material adhesivo para formar de este modo una trayectoria para la disipación de calor. Por otra parte, se prefiere generalmente que tales baterías incluyan además una válvula unidireccional que permite la ventilación independiente de diferentes cantidades de gas a partir de diferentes células en la batería. En tal caso, se prefiere especialmente que la válvula unidireccional sea una válvula de pico de pato y ventile en un espacio común a partir del que los gases ventilados se liberan después a través de una o más válvulas controladas.

Por ejemplo, la **Figura 1** es una fotografía de una BLAB regulada por válvula de acuerdo con la materia objeto de la invención, donde la batería 100 tiene un bastidor y placas terminales que poseen conjuntamente las células juntas. Una válvula 160 de ventilación común sobresale desde el bastidor, y los terminales 101A y 101B se conectan eléctricamente a los electrodos monopolares terminales (no visibles en esta Figura). La **Figura 2** es una ilustración más detallada y esquemática de otra batería 200 que ejemplar comprende una pluralidad de electrodos 210 dipolares. Cada uno de los electrodos 210 dipolares se configura como un electrodo cuasi-dipolar (véase la Figura 3B) e incluye un soporte 212 preferentemente no conductor a cada lado del que el material 214 activo positivo y el material 216 activo negativo se acoplan a través de láminas de plomo (no mostradas, véase la Figura 3A). Los electrodos dipolares adyacentes se separan por un separador 220 resistente a la compresión que incluye un electrolito gelificado, en el que el material 214 activo positivo, el material 216 activo negativo, y el separador 220 resistente a la compresión que incluye el electrolito gelificado forman una célula 230 de la batería. Las células se ensamblan como una pila de células y los materiales activos positivos y negativos exteriores de la pila se acoplan eléctricamente a los electrodos 240A y 240B terminales monopolares, respectivamente.

50 Cada uno de los electrodos dipolares se ensambla preferentemente con un bastidor para permitir el apilamiento de los electrodos junto con los separadores. En aspectos especialmente preferidos, las células así formadas tendrán espacios vacíos que normalmente tendrían que cerrarse herméticamente para evitar la fuga del electrolito de la celda, y la migración del electrolito. Sin embargo, dado que el electrolito es retenido en el separador en una forma gelificada, se evita totalmente la fuga y la batería se puede hacer funcionar sin cerrar herméticamente las células. Por otra parte, dado que el separador es resistente a la compresión, se puede ejercer una fuerza significativa sobre

los electrodos terminales para así comprimir la pila de células y evitar el derramamiento material de electrodo positivo. Cuando sea deseable, al menos algunos de los espacios vacíos en las células se llenan después con un material 260 térmicamente conductor para facilitar la transferencia de calor desde el interior de la batería hacia el exterior. Por otra parte, se prefiere generalmente que cada célula esté provista de una válvula 252 de un solo sentido para permitir la ventilación del gas (predominantemente H<sub>2</sub>) en un espacio común por encima de las células, que puede ser ventilado después a través de una válvula 250 común para transferir el gas a un lugar fuera de la batería.

La **Figura 3A** proporciona una ilustración esquemática más detallada de un electrodo dipolar en el que el panel de la izquierda representa uno de los lados del electrodo, el panel de la derecha representa el lado opuesto del electrodo, y en el que la porción central representa una vista lateral parcialmente en despiece. Aquí, el soporte 312 no conductor se ubica centralmente. Las láminas 312A y 312B de plomo se acoplan a ambos lados del soporte 312 (típicamente laminado), y el material 314 activo positivo y el material 316 activo negativo se acoplan a las láminas 312A y 312B plomo, respectivamente. Dispuesto dentro del material activo negativo hay una estructura 316' separadora resistente a la compresión espaciador (típicamente configurada como una rejilla, una malla de forma irregular, u otra estructura). Los primer y segundo separadores 320 resistentes a la compresión cubren después los respectivos materiales activos.

La **Figura 3B** muestra otra vista en detalle de un cuasi-dipolo en el que el soporte 312 no conductor tiene aberturas 312' (líneas discontinuas) que conectan las respectivas superficies del soporte en forma de placa. Situados en las aberturas hay elementos 313 de plomo (u otro material conductor) para proporcionar de este modo una conexión real entre las superficies. Más preferentemente, las láminas 312A de plomo (y 312B, que no se muestra) se laminan sobre el soporte de tal manera que los elementos de plomo conectan eléctricamente las láminas de plomo en las superficies opuestas. Sobre este montaje, los materiales activos negativos y positivos se aplican después (no mostrados). Más típicamente, las láminas de plomo tienen un espesor que es mayor que el espesor de las capas de los materiales activos negativos y/o positivos.

En consecuencia, se debe apreciar que se puede producir una batería de plomo-ácido dipolar (y más preferentemente cuasi-dipolar) en la que un primero y un segundo electrodos (cuasi-) dipolares se separan por un separador resistente a la compresión en el que un electrolito se mantiene en una forma gelificada. Más preferentemente, tales baterías incluirán por tanto un electrodo cuasi-dipolar que se forma a partir de un soporte no conductor que tiene una pluralidad de aberturas entre una primera y una segunda superficies del soporte, y en el que un material conductor se dispone en las aberturas. Aunque no es limitante para la materia objeto de la invención, una primera y una segunda láminas de plomo acopladas a las primera y segunda superficies, respectivamente, y una capa de material activo positivo se acopla a la primera lámina, mientras que una capa de material activo negativo se acopla a la segunda lámina. Todavía se prefiere, más generalmente, que la capa de material activo negativo incluya también una estructura separadora resistente a la compresión. Típicamente, las baterías contempladas tendrán un primer y segundo separadores resistentes a la compresión acoplados a la capa de material activo positivo y a la capa de material activo negativo, respectivamente, en el que el primer y segundo separadores resistentes a compresión comprenden el electrolito en una forma gelificada,

La expresión "separador resistente a la compresión " tal como se utiliza aquí, se refiere a un separador que puede resistir la compresión mecánica de al menos 30kPa en una pila de la batería sin perder el espesor o con una pérdida de espesor igual o menor al 10%. Más típicamente, sin embargo, los separadores resistentes a la compresión preferidos resisten presiones de al menos 50kPa, e incluso más típicamente de al menos 100kPa en una pila de la batería con una pérdida de espesor igual o menor al 10%, más preferentemente igual o menor al 5%, y lo más preferentemente igual o menor al 3%. En consecuencia, los separadores preferidos comprenderán materiales cerámicos o poliméricos adecuados para resistir tales presiones.

Por otra parte, se prefiere particularmente que los separadores de acuerdo con las materias de la invención tengan también la capacidad de retener el electrolito mientras está en contacto con los materiales activos de la batería. Esta capacidad se consigue preferentemente por la retención del electrolito en una forma gelificada, en la que todos los agentes gelificantes conocidos se consideran adecuados para su uso en el presente documento. Por ejemplo, los agentes gelificantes adecuados pueden ser polímeros orgánicos o materiales inorgánicos. En un aspecto particularmente preferido de la materia objeto de la invención, el electrolito se inmoviliza en un separador micro-poroso de formación de gel para así evitar la formación de puentes conductores entre los lados positivo y negativo del dipolo y por lo tanto permite que la batería dipolar tenga un calendario y vida cíclica comparable con o mejor que la de una batería de plomo-ácido convencional.

Entre otros separadores apropiados, los inventores han descubierto que un AJS (separador ácido-Jelling) (por ejemplo, disponible comercialmente por Daramic, LLC) no era solo capaz de resistir fuerzas de compresión, sino también capaz de detener la migración del electrolito más allá del límite de electrodo. Tal ventaja no se ha reconocido en el campo de las BLAB. De hecho, los inventores han descubierto que al utilizar tal inmovilización de electrolito se puede hacer que una BLAB pueda funcionar de forma continua (es decir, a lo largo de diversos ciclos de carga/descarga) sin ningún tipo de cierre hermético en las células de la BLAB. El AJS Daramic es un material micro-poroso sintético lleno del 6 al 8% en peso de sílice pirogénica seca. Cuando el AJS está saturado con 1,28 sg (gravedad específica) de electrolito, su componente de sílice reacciona con este último para formar un gel. Por lo

tanto, se contempla que el electrolito queda inmovilizado por el enlace de hidrógeno o las fuerzas de Van-der-Waals del gel y/o por los poros en el separador de tal manera que incluso en aire nada se fuga. La movilidad limitada del electrolito de gel evita la formación de puentes conductores entre los lados positivos y negativos del dipolo. Otros materiales adecuados se describen en la Patente de Estados Unidos N° 6.124.059, que se incorpora por referencia en el presente documento. Sin embargo, en aspectos alternativos de la materia objeto de la invención, se observa que todas las combinaciones de materiales dimensionalmente estables (es decir, materiales que pueden resistir la compresión a fuerzas de 100kPa a una pérdida de espesor de menos del 10%, y más preferentemente de menos del 5%) con un electrolito gelificado se consideran adecuados para uso en la presente invención.

Cabe señalar que las baterías VRLA monopolares conocidas hasta ahora (de plomo-ácido regulada por válvula) no tienen un problema con los puentes electrolíticos que empujan los materiales activos (dado que ningún electrodo dipolar está presente), e incluso si el separador en la configuración monopolar presentara fugas, la batería no se vería afectada. Por el contrario, las baterías dipolares tienen problemas de fugas importantes que no han sido solucionados de manera fiable con las tecnologías conocidas hasta ahora. Por lo tanto, la inmovilización del electrolito que utiliza el AJS proporciona una solución única y eficaz. Visto desde una perspectiva diferente, se debe apreciar que el material AJS en configuraciones dipolares inmoviliza tanto el catolito como el anolito por gelificación y la retención en los microporos.

Se debe apreciar especialmente que una ventaja adicional importante del material AJS es su rendimiento dimensional muy limitado en virtud de la fuerza de compresión que se aplica típicamente a los dipolos en baterías de plomo ácido, y especialmente las VRLA. A diferencia de los separadores de AGM (de estera de vidrio absorbente fibrosa) utilizados normalmente que a menudo ceden bajo compresión, el material AJS permite la compresión de los materiales activos a la presión deseada de 30 a 100kPa, y aún mayor.

Con respecto a la compresión de los materiales separadores se debe observar que es casi imposible aplicar las fuerzas de compresión indicadas anteriormente durante la fabricación de las baterías monopolares convencionales sin destrucción de la batería dado que en la mayoría las baterías monopolares los grupos de construcción de monopolos se conectan entre sí con los separadores ya insertados. Los grupos de placas se empujan después en la cavidad de una caja de plástico para hacer células consecutivas. Por lo tanto, para empujar los electrodos en la caja algo de holgura se debe proporcionar o la fricción eliminará algo del material activo. Cualquier presión para evitar que los electrodos se derramen se genera, por tanto, durante el ciclo dado que la caja es dimensionalmente estable.

En el caso de una BLAB, se puede aplicar presión en todas las células después del montaje antes del ciclo. Cada electrodo más sus separadores se monta uno encima del otro y se presionan entre sí, y la presión de compresión se puede ajustar mediante una plantilla externa de tal manera que no se producirá ningún derramamiento durante el montaje y durante el ciclo. Se debe apreciar especialmente el derramamiento es más probable durante la carga cuando el material activo se contrae (considerar el volumen ocupado por el sulfato de plomo en comparación con el dióxido de plomo en el ánodo y el plomo, comparado con el sulfato de plomo en el cátodo). Por lo tanto, la ventaja particular, y hasta ahora no reconocida de los materiales separadores contemplados en las baterías BLAB es que los materiales ceden bajo compresión ni/o gotean el electrolito a medida que el volumen cambia debido al cambio en el espesor del material activo. Los electrolitos gelificantes convencionales no pueden permitirse estas ventajas.

Si bien tal compresión es deseable para el material activo positivo (PAM, por lo general fabricado de una combinación de óxidos de plomo y sulfatos básicos de plomo) para mitigar su derramamiento, es perjudicial para el material activo negativo (NAM) mediante la reducción de su porosidad y espesor. Para evitar al menos algunos de los problemas asociados con la compresión del NAM, los inventores ahora han incorporado una estructura del esqueleto a la que se acopla el NAM y que tiene contacto con la superficie del electrodo negativo.

En aspectos particularmente preferidos de la materia objeto de la invención, la estructura del esqueleto comprende una rejilla que se fabrica de una malla de fibra de vidrio de espesor igual al espesor del NAM. El pegamento negativo se llena entonces en las cavidades de la malla, incluso con su superficie orientada hacia el separador (no hay exceso de pegamento en los alambres de rejilla). Tal diseño permite proteger el NAM de la compresión ejercida por el AJS. El AJS, si bien tiene una buena interfaz con el NAM, se evita que ejerza la fuerza en el segundo. Por supuesto, debe tenerse en cuenta que numerosas estructuras del esqueleto alternativas también son adecuadas, incluyendo una placa perforada y otros materiales porosos y estructuralmente estables (normalmente no conductores). Más preferentemente, la estructura del esqueleto se fabrica de un material que es estable en ácido sulfúrico y tiene las propiedades mecánicas requeridas (por ejemplo, materiales termoplásticos, tales como ABS, PP, o PC). El material del esqueleto suele tener el mismo espesor que el NAM en el estado del 100% de carga de modo que actúa como un contrafuerte entre un NAM separador contenido en el espacio vacío del material del esqueleto.

En consecuencia, y visto desde una perspectiva diferente, se observa que los inventores contemplan también un procedimiento para reducir o incluso eliminar por completo la migración del electrolito en una batería de plomo-ácido dipolar mediante la colocación, entre un material activo positivo de un primer electrodo dipolar y un material activo negativo de un segundo electrodo dipolar, de un separador resistente a la compresión que comprende el electrolito en una forma gelificada. Una vez que los primer y segundo electrodos dipolares y el separador se montan o, de otra manera, alinean para formar una célula de la batería, se aplica una presión mecánica de al menos 10kPa al primer y segundo electrodos dipolares para formar de este modo un componente de una BLAB. En la mayoría de casos, se

aplica una presión más alta (por ejemplo, entre 20kPa y 150kPa, y aún más elevada) para permitir una mayor vida útil y reducir el derramamiento de material activo positivo.

Además, cabe señalar que, cuando la presión es igual o superior a 10kPa, el material activo negativo se puede proteger de una compactación indeseable. Más típicamente, esta protección se consigue mediante la inclusión de una estructura separadora resistente a la compresión de tal manera que el material activo negativo se dispone en los espacios vacíos de la estructura separadora. Hay numerosas configuraciones y materiales adecuados para tal estructura separadora, y todos ellos se consideran adecuados para su uso en el presente documento. Sin embargo, se prefiere especialmente que la estructura separadora se configure como una rejilla y se fabrique a partir de un material polimérico resistente a los ácidos. Con respecto a la resistencia a la compresión de la estructura separadora se prefiere generalmente que la estructura separadora pueda soportar la presión de al menos 100kPa a una pérdida de espesor de menos del 10%, y más preferentemente menos del 5% (supra).

Se contempla, además, que en las baterías de acuerdo con la materia objeto de la invención, se puedan utilizar todos los electrodos dipolares conocidos. Sin embargo, se prefiere generalmente que el electrodo dipolar se configure como un cuasi-dipolo. Dicha configuración supera ventajosamente la decadencia de rendimiento de las baterías dipolares conocidas hasta ahora debido a la formación e la porosidad en los dipolos. En una realización preferida, dos láminas de plomo convencionales se laminan en un sustrato no conductor (por ejemplo, fabricado de un material plástico fino) a cada lado del sustrato. Las láminas de plomo se conectan eléctricamente entre sí a través de perforaciones en un soporte de plástico como se ilustra esquemáticamente en la Figura 3B. Por ejemplo, las perforaciones se pueden configurar como ranuras situadas en un patrón cuadrado en el centro del sustrato. Las ranuras se rellenan con los insertos de plomo puro del mismo espesor que el sustrato. Cuando sea deseable, los insertos de plomo se pueden revestir por ambas caras con una capa fina de soldadura de plomo/estaño 50/50, y una capa fina de un epoxi de tipo batería (u otro adhesivo) se puede aplicar en ambos lados del sustrato. Dos láminas finas de plomo (por ejemplo, de 0,07mm de espesor) se colocan en los lados respectivos del sustrato y todo el sándwich se coloca entre las platinas calentadas de una prensa. Bajo una compresión de 1000 a 3000kPa a 120°C las láminas de plomo se sueldan de forma fiable a los insertos y se laminan así al sustrato. Cabe señalar especialmente que tales estructuras cuasi-dipolares no son sensibles a las porosidades en la lámina de plomo positiva y permiten de este modo el uso de finas láminas de plomo puro que de otro modo serían imposible de pegar sobre una rejilla conductora.

Cabe destacar que tales cuasi-dipolos tienen un flujo más uniforme de corriente y baja resistencia óhmica. Por otra parte, también existe la ventaja de utilizar la lámina de plomo puro en el lado positivo dado que el plomo puro tiene la mejor resistencia a la corrosión anódica. Por otra parte, la compresión de la pila de la batería mitiga considerablemente la actividad de la corrosión en el lado positivo debido a una capa protectora densa, libre de fisuras del dióxido de plomo formado en la superficie del plomo. Entre otras ventajas, los cuasi-dipolos son muy fáciles de montar en una pila de la batería debido a la compatibilidad del sustrato de plástico con el epoxi.

Se debe apreciar aún más que dado que la fuga de electrolito del AJS ha permitido una superficie hermética en seco, los vacíos alrededor de los dipolos pueden ahora llenarse con materiales térmicamente conductores. Por ejemplo, los materiales adecuados incluyen materiales adhesivos disponibles industrialmente tales como epoxi, silicona, o acrílico, que se utilizan después principalmente para producir una trayectoria de disipación de calor en lugar de para el cierre hermético perimetral. Muchos otros materiales estables en temperatura que trabajan entre -30 a +70°C como adhesivos también son adecuados como material de relleno. Los materiales de relleno proporcionan un buen contacto y por lo tanto para la trayectoria de conducción del calor generado por los componentes internos de la batería.

En otro aspecto adicional de la materia objeto de la invención, se observa que en las baterías VRLA (de plomo-ácido reguladas por válvula) dipolares tradicionales con células finas a menudo es muy difícil y costoso proporcionar presión válvulas de alivio (PRV) para cada celda ya que se cree necesario para el ciclo de recombinación de oxígeno. Recientemente se ha probado con éxito por este tipo de baterías VRLA como Exide "Optima" que una sola PRV puede manejar múltiples celdas conectadas en serie y montadas en una carcasa común. La batería Optima tiene seis células de 2 voltios enrolladas diseño monopolar que se ensamblan en un cuerpo común con los canales de ventilación que conducen a una PRV. Sin embargo, los inventores contemplan que tal configuración se puede extender también a configuraciones dipolares que pueden comprender al menos 24 células (o más probablemente, tantas como 100 o más células).

En un esfuerzo para implementar la ventilación regulada de un gran número de células, los inventores han utilizado tubos de plástico de pequeño diámetro de pared fina, con cada celda recibiendo un solo tubo. Una pequeña porción de cada tubo estaba sobresaliendo hacia arriba terminando en un canal longitudinal de aproximadamente 5 x 4mm de sección transversal moldeada en la tapa de la batería. La longitud del canal depende de la cantidad de células en la pila de la batería. Entonces ese canal común se conecta a una sola PRV. Si bien este diseño ha demostrado ser funcional, una mejora adicional se ha introducido como sigue. Los 2 a 4mm superiores de cada tubo se tumbaron en una prensa con pletinas calentadas para formar dos paredes planas de contacto entre sí para formar así una válvula de pico de pato. El tubo así modificado fue capaz de realizar como una función de alivio en un solo sentido de cada una de las células permitiendo que el exceso de gas salga fuera de la célula o células en el canal mientras que no permite que el gas del canal entre en las otras células. Esta modificación simple pero eficaz para los tubos de

ventilación ha mejorado notablemente el equilibrio de tensión de las células durante la carga de la batería dipolar de alta tensión. El aplanado en los tubos de plástico de pared fina extremos actúa como una función de alivio de gas en un solo sentido al permitir que el exceso de gas salga fuera de la célula, en tanto no permite que el gas entre en las otras células.

## 5 Ejemplos:

Una VR-BLAB se ha construido similar a la representada en la Figura 1 con un área activa de 94x94mm. El PAM seco por placa era de 3,3g con un espesor de 0,12mm, y el NAM seco por placa era de 3,2g con un espesor de 0,11mm. El ácido era ácido sulfúrico con una gravedad específica de 1,28. El separador era un AJS de formación de gel con un espesor de 0,2mm. El electrolito de trabajo era ácido sulfúrico con una densidad relativa de 1,280g/cc (20°C), y la batería tenía una sola válvula de alivio de presión. La compresión de la pila fue de 100kPa. El material de sustrato de aleación de Pb-Sn tenía un espesor de 0,5mm, el material del bastidor era de policarbonato, y las placas de extremo se formaron a partir de placas de aluminio de 5mm. La Figura 4 representa los resultados ejemplares de una prueba de descarga rápida en un motor de arranque con la corriente y la tensión como se muestra en el gráfico. Como se puede tomar fácilmente a partir de la figura, la batería proporciona corriente significativa en un tiempo muy corto como tensiones como era de esperar.

Para probar la eficacia del ciclo, dos programas de ciclo diferentes se realizaron con dos VR-BLAB de acuerdo con la materia objeto de la invención y una VRLA disponible comercialmente comparativa, en los que el ciclo se realizó con un perfil moderado y un perfil agresivo, (a) el programa de ciclo Moderado se realizó como sigue: Carga en dos etapas, con la primera etapa a una corriente constante de 0,8A, corte de tensión de 14,4V, y la segunda etapa a una tensión constante de 14,4V hasta que la capacidad fue igual a 1,57Ah. La carga fue seguida por un período de descanso de 10 min. La descarga estuvo a 1A durante 1,5h con corte de tensión de 10,5V, y el ciclo se detuvo en 2,1Ah (70% de capacidad nominal de C/3). (B) El programa de ciclo Agresivo se realizó como sigue: Carga en dos etapas, con la primera etapa a corriente constante de 0,9A, corte de tensión 14,7 V, y la segunda etapa a una tensión constante 14,7V, tiempo de corte de 4,5h, seguido de un período de descanso de 10 minutos. La descarga estuvo en 1,7A hasta que un corte de tensión de 10,5 V, y el ciclo se detuvo en 2,45Ah (70% de la capacidad nominal de C/2). Los resultados para las dos BLAB de acuerdo con la materia objeto de la invención se representan en las tablas de la **Figura 5A-5C**, en las que los resultados para 189-1A (Figura 5A) y 189-1B (Figura 5B) son los resultados de la BLAB descrita en el presente documento, mientras que los resultados de 189-3 (Figura 5C) se muestran para una batería de 12V, 4Ah disponible en el mercado de (Baterías McMaster Carr). Como se puede observar fácilmente a partir de las figuras, las VR-BLAB tenían un rendimiento comparable y características de potencia mantenidas durante los ciclos probados.

Sin embargo, se debe tener en cuenta que las baterías de acuerdo con la materia objeto de la invención tienen una densidad de energía significativamente mayor. Más típicamente, las baterías contempladas alcanzarán densidades de potencia de al menos 35Wh/kg, más típicamente de al menos 38Wh/kg, y más típicamente de al menos 40 Wh/kg. Por el contrario, la tecnología monobloque actual permitirá densidades de energía de 35Wh/kg en el mejor de los casos.

Por tanto, las realizaciones y aplicaciones específicas de las baterías de plomo-ácido dipolares mejoradas han sido divulgadas. Sin embargo, será evidente para los expertos en la materia que son posibles muchas más modificaciones además de las ya descritas sin apartarse de los conceptos inventivos del presente documento. Por otra parte, en la interpretación tanto de la memoria descriptiva como de las reivindicaciones, todos los términos deben ser interpretados de la manera más amplia posible coherente con el contexto. En particular, las expresiones "comprende" y "que comprende/comprendiendo" se deben interpretar como una referencia a elementos, componentes, o etapas de una manera no exclusiva, indicando que los elementos, componentes o etapas referenciadas pueden estar presentes, o utilizarse, o combinarse con otros elementos, componentes o etapas que no son expresamente referenciados.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para reducir la migración de un electrolito en una batería de plomo-ácido dipolar, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
- 5        colocar entre un material activo positivo de un primer electrodo dipolar y un material activo negativo de un segundo electrodo dipolar un separador resistente a la compresión que comprende el electrolito en una forma gelificada; y  
       alinear los primer y segundo electrodos dipolares y el separador para formar una célula de la batería, y aplicar de presión mecánica de al menos 10kPa al primer y segundo electrodos dipolares.
- 10      2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el electrodo dipolar está configurado como un electrodo cuasi-dipolar.
3. El procedimiento de la reivindicación 2 en el que el electrodo dipolar comprende un soporte que tiene una primera y una segunda superficies, y una primera y una segunda láminas de plomo acopladas a las primera y segunda superficies, respectivamente.
- 15      4. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el separador resistente a la compresión comprende un material microporoso sintético lleno con sílice pirogénica.
5. El procedimiento de la reivindicación 4 en el que el material activo negativo comprende además una estructura separadora resistente a la compresión.
6. El procedimiento de la reivindicación 5 en el que la presión está comprendida entre 20kPa y 150kPa.
- 20      7. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que la célula comprende un espacio vacío entre los primer y segundo electrodos dipolares y que llena un material térmicamente conductor en una sección del espacio vacío.
8. El procedimiento de la reivindicación 7 que comprende además una etapa de acoplamiento de una válvula de una vía a la célula para permitir de ese modo la ventilación de un gas desde la célula.
- 25      9. Una batería de plomo-ácido dipolar que comprende un primer electrodo dipolar y un segundo electrodo dipolar que están separados por un separador resistente a la compresión que es resistente a una presión mecánica de al menos 10kPa y que incluye un electrolito en una forma gelificada, en la que el separador resistente a la compresión comprende un material microporoso sintético lleno de sílice pirogénica, y en la que el electrolito está inmovilizado por un enlace de hidrógeno o las fuerzas de Van-der-Waals del gel y/o por poros en el separador, y en la que la batería es continuamente operable sin ningún cierre hermético de las células en la batería.
- 30      10. La batería dipolar de la reivindicación 9 en la que el separador resistente a la compresión comprende un material de relleno inerte.
11. La batería dipolar de la reivindicación 9 en la que un material activo negativo del primer electrodo y un material activo positivo del segundo electrodo y el separador resistente a la compresión forman una célula, y en la que el electrolito está gelificado en un grado suficiente para permitir el funcionamiento de la de la batería sin el cierre hermético de la célula.
- 35      12. La batería dipolar de la reivindicación 11 en la que la célula comprende un espacio vacío entre los primer y segundo electrodos dipolares y en la que un material térmicamente conductor se dispone en al menos una sección del espacio vacío.
13. La batería dipolar de la reivindicación 12 que comprende además una válvula de una vía acoplada a la célula para permitir de ese modo la ventilación de un gas desde la célula.
- 40      14. La batería dipolar de la reivindicación 9 en la que al menos uno de los electrodos es un electrodo cuasi-dipolar.
15. La batería dipolar de la reivindicación 14 en la que el electrodo cuasi-dipolar comprende un soporte no conductor que tiene una pluralidad de aberturas formadas entre una primera y una segunda superficies del soporte, y un material conductor dispuesto en la pluralidad de aberturas, y en la que el electrodo cuasi-dipolar comprende además una primera y una segunda láminas de plomo acopladas a las primera y segunda superficies, respectivamente.

FIG. 1

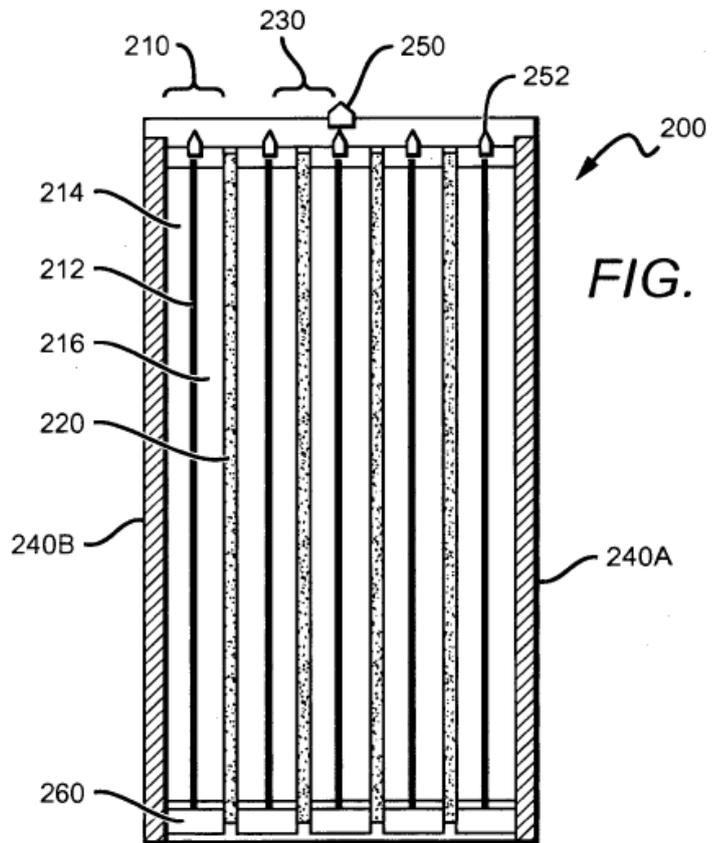
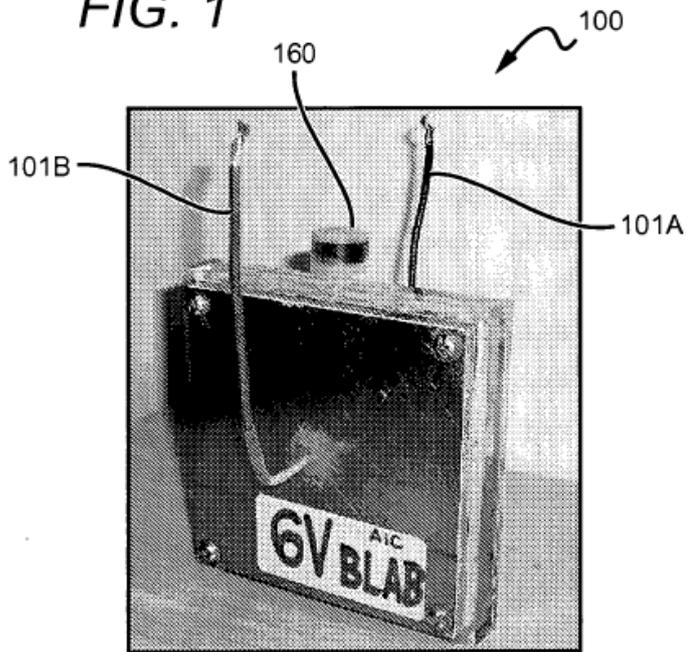


FIG. 2

FIG. 3A

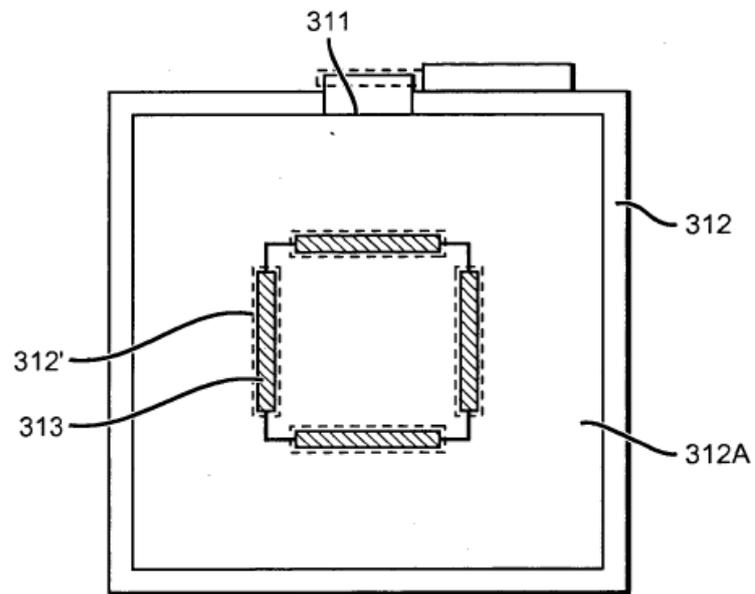
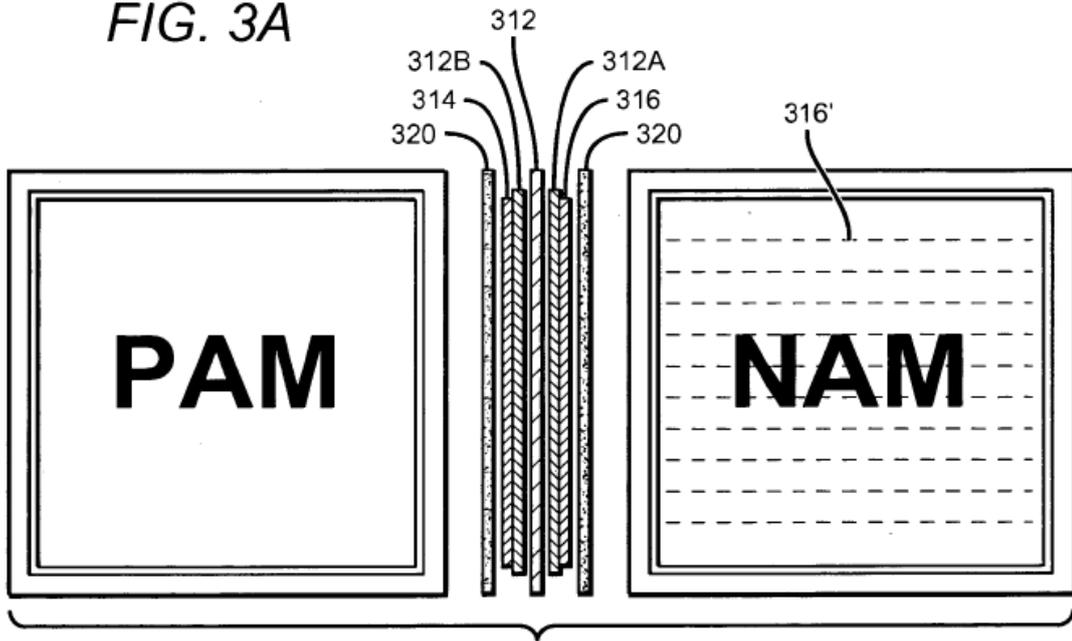


FIG. 3B

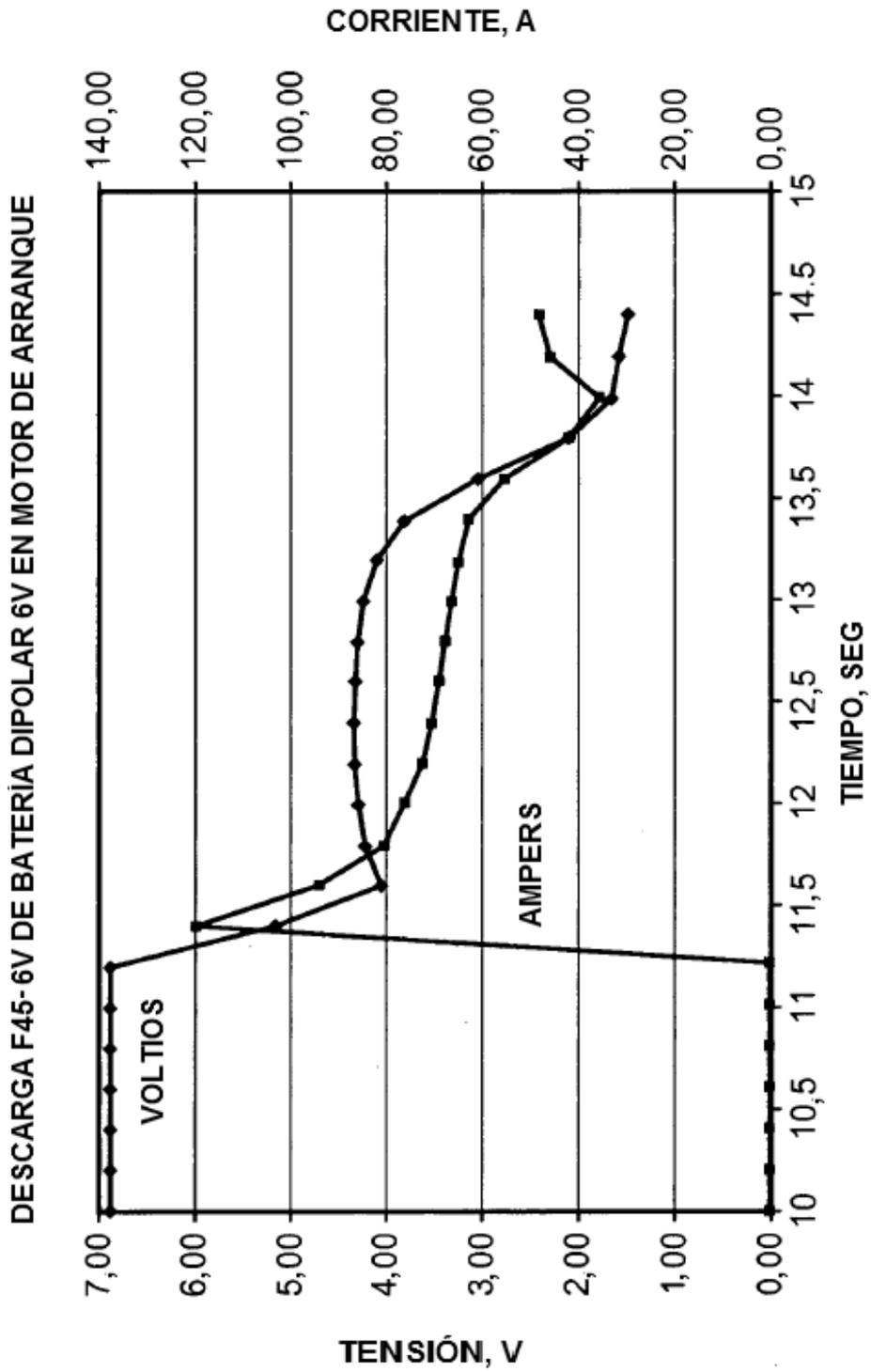


FIG. 4

**FIG. 5A**

Nº. CICLO	DESCRIPCIÓN DE PRUEBA	CANAL	CARGA					DESCARGA						
			TIEMPO TOTAL (h)	CAPACIDAD DE CARGA (Wh)	CARGA (Wh)	OCV DESPUÉS DE 10 MIN DE REPOSO (V)	TENSIÓN FINAL (V)	CAPACIDAD DE DESCARGA (Ah)	DESCARGA (Wh)	OCV DESPUÉS DE 10 MIN DE REPOSO (V)	TENSIÓN FINAL (V)	CAPACIDAD DE DESCARGA (Ah)	DESCARGA (Wh)	OCV DESPUÉS DE 10 MIN DE REPOSO (V)
0	MODERADO	6	-	-	-	12,77	11,97	1,50	18,3	12,26				
1	MODERADO	6	2,61	1,35	18,41	13,49	11,93	1,50	18,32					
2	MODERADO	6	6,14	1,53	20,84	14,88	11,99	1,50	18,4				12,27	
3	MODERADO	6	3,78	1,42	19,43	13,61	11,98	1,50	18,4				12,26	
4	MODERADO	6/5	4,06	1,47	19,95	13,15	11,93	1,50	18,27				12,29	
5	MODERADO	5	4,71	1,56	21,37	13,26	11,95	1,50	18,37				12,3	
6	MODERADO	5	3,5	1,51	20,63	13,23	11,95	1,50	18,41				-	
7	MODERADO	6	3,84	1,45	19,72	14,67	11,96	1,50	18,39				12,25	
8	AGRESIVO	6	5,09	1,46	19,01	14,85	10,50	3,02	35,55				11,59	
9	AGRESIVO	6	7,07	2,93	39,21	14,23	10,50	3,03	35,97				11,6	
10	AGRESIVO	6	7,08	2,94	39,36	14,24	10,50	3,06	36,3				11,6	

**FIG. 5C**

Nº. CICLO	DESCRIPCIÓN DE PRUEBA	CANAL	CARGA					DESCARGA						
			TIEMPO TOTAL (h)	CAPACIDAD DE CARGA (Wh)	CARGA (Wh)	OCV DESPUÉS DE 10 MIN DE REPOSO (V)	TENSIÓN FINAL (V)	CAPACIDAD DE DESCARGA (Ah)	DESCARGA (Wh)	OCV DESPUÉS DE 10 MIN DE REPOSO (V)	TENSIÓN FINAL (V)	CAPACIDAD DE DESCARGA (Ah)	DESCARGA (Wh)	OCV DESPUÉS DE 10 MIN DE REPOSO (V)
0	MODERADO	6	-	-	-	-	10,5	1,29	15,62	12,26				
1	MODERADO	6	2,2	1,57	21,51	-	-	-	-				-	
2	MODERADO	6/5	3,36	0,59	8,51	-	12,13	1,50	18,54				12,51	
3	MODERADO	5	3,04	1,57	21,78	13,32	12,13	1,50	18,64				12,51	
4	MODERADO	5	3,47	1,62	22,51	-	10,5	2,97	35,42				11,92	
5	AGRESIVO	5	7,26	3,35	46,13	13,56	10,5	3,1	37,37				-	

**FIG. 5B**

Nº. CICLO	DESCRIPCIÓN DE PRUEBA	CANAL	CARGA					DESCARGA				
			TIEMPO TOTAL (h)	CAPACIDAD DE CARGA (Wh)	CARGA (Wh)	OCV DESPUÉS DE 10 MIN DE REPOSO (V)	TENSION FINAL (V)	CAPACIDAD DE DESCARGA (Ah)	DESCARGA (Wh)	OCV DESPUÉS DE 10 MIN DE REPOSO (V)		
0	MODERADO	5	-	-	-	-	11,99	1,50	18,32	12,33		
1	MODERADO	5	4,17	1,39	18,99	13,07	11,94	1,50	18,33	-		
2	MODERADO	5	3,80	1,57	21,44	12,92	11,95	1,50	18,35	12,29		
3	MODERADO	5	4,10	1,57	21,42	12,92	11,96	1,50	18,36	12,29		
4	AGRESIVO	5	3,72	1,55	21,11	-	10,5	3,05	35,93	11,6		
5	MODERADO	5/6	3,95	2,89	38,31	-	11,96	1,50	18,29	12,22		
6	MODERADO	6	3,29	1,45	19,64	13,45	11,96	1,50	18,37	12,22		
7	AGRESIVO	6	3,64	1,48	20,05	-	10,5	2,95	34,78	11,54		
8	AGRESIVO	6	7,08	2,95	39,31	14,65	10,5	3,1	36,72	-		
9	MODERADO	6	5,21	2,87	37,98	13,43	12,02	1,50	18,4	12,27		
10	MODERADO	6	4,70	1,53	20,86	13,81	12,03	1,50	18,42	12,29		
11	MODERADO	6	3,50	1,44	19,74	13,72	12,03	1,50	18,46	-		
12	MODERADO	5	3,84	1,54	21,14	13,17	12,02	1,50	18,42	12,33		
13	AGRESIVO	5	5,05	1,61	22,14	13,24	10,5	3,17	37,31	11,61		
14	AGRESIVO	5	7,28	3,29	44,14	13,45	10,5	3,24	38,44	11,61		
15	AGRESIVO	5	7,35	3,38	45,3	13,49	10,5	3,28	38,99	11,62		