

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 214**

51 Int. Cl.:

H01M 4/14	(2006.01)
H01G 11/38	(2013.01)
H01M 4/20	(2006.01)
H01G 11/42	(2013.01)
H01G 11/86	(2013.01)
H01M 4/04	(2006.01)
H01M 4/62	(2006.01)
H01M 10/06	(2006.01)
H01M 12/00	(2006.01)
H01M 4/36	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2010 E 10812101 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2472651**

54 Título: **Batería de plomo-ácido y método de fabricación de una placa de condensador negativa de material compuesto para su uso en una batería de plomo-ácido**

30 Prioridad:

27.08.2009 JP 2009196200

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

03.06.2015

73 Titular/es:

**THE FURUKAWA BATTERY CO., LTD. (50.0%)
4-1, Hoshikawa 2-chome Hodogaya-Ku
Yokohama-shi
Kanagawa 240-0006, JP y
COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL
RESEARCH ORGANIZATION (50.0%)**

72 Inventor/es:

**FURUKAWA, JUN;
MONMA, DAISUKE;
TAKADA, TOSHIMICHI;
AKASAKA, YUICHI;
SHIBATA, SATOSHI;
LAM, LAN TRIEU;
LOUEY, ROSALIE y
HAIGH, NIGEL PETER**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

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).

ES 2 537 214 T3

DESCRIPCIÓN

Batería de plomo-ácido y método de fabricación de una placa de condensador negativa de material compuesto para su uso en una batería de plomo-ácido

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a la placa negativa híbrida construida de manera que se recubre la superficie de una placa negativa con una mezcla de carbono porosa preparada mediante la mezcla de dos tipos de materiales de carbono que consisten en un primer material de carbono que tiene electroconductividad y un segundo material de carbono que tiene capacitancia de condensador y/o capacitancia de pseudocondensador, y al menos un aglutinante, y a una batería de almacenamiento de plomo-ácido provista de la placa negativa híbrida.

10

Antecedentes de la técnica

15

En la publicación nacional N° 2007-506230 de la versión japonesa traducida, se propone una invención que se refiere a la producción de una placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de plomo-ácido mediante el recubrimiento de la superficie de una placa negativa, en concreto, de una placa rellena de material activo de plomo con una capa de mezcla de carbono porosa formada mediante la aplicación de una mezcla de carbono preparada mezclando al menos dos tipos de materiales de carbono, seleccionados entre un primer material de carbono que tiene electroconductividad y un segundo material de carbono que tiene capacitancia de condensador y/o capacitancia de pseudocondensador, y al menos una aglutinante, a la placa negativa, y luego el secado, que es capaz de prolongar espectacularmente un ciclo de vida de la batería debido a la función del condensador de la misma incluso en la repetición del ciclo rápido de carga-descarga en PSOC.

20

25

Los documentos WO2008/113133 y JP2008047452 desvelan métodos de producción de electrodos para baterías de plomo-ácido.

Referencias de la técnica anterior

30

Referencia de patentes

Publicación nacional de referencia de patente 1 N° 2007-506230 de la versión traducida japonesa.

35

Sumario de la invención

Problema por resolver mediante la invención

La invención anteriormente mencionada es, en concreto, un método de producción de una placa negativa híbrida mediante la aplicación de la mezcla de carbono anteriormente mencionada en forma de una pasta sobre la superficie de una placa rellena de material activo de plomo, seguida del secado para formar sobre la misma una capa de mezcla de carbono porosa.

40

En dicho caso donde una placa negativa se recubre con una mezcla de carbono para producir una placa negativa híbrida, la placa negativa preparada mediante el rellenado de un sustrato reticular de colector de corriente con un material activo negativo contiene mucha humedad y es blanda, y por lo tanto, si se recubre su superficie con una mezcla pastosa de carbono usando un raspador, se produce el inconveniente de que el material activo se raspe parcialmente o de que la mezcla de carbono aplicada se desprenda parcialmente tras el secado debido a la baja adherencia de la misma a la placa negativa. Por consiguiente, para evitar los inconvenientes, después de envejecer la placa negativa húmeda anteriormente mencionada para convertirla en una placa envejecida o de secarla para convertirla en una placa negativa seca como una placa rellena seca, se ha de recubrir la superficie de la misma con una mezcla pastosa de carbono. En este caso, como métodos de recubrimiento, se consideran un método de recubrimiento de una mezcla de carbono en forma de pasta o suspensión sobre la superficie de una placa negativa seca usando un raspador o similar, un método de recubrimiento de la misma usando un cepillo, un método de impresión o similares. Sin embargo, cuando se usa cualquiera de estos métodos de recubrimiento, después del recubrimiento, se requiere una nueva etapa de secado, y por lo tanto, esto supone el problema de que la operación de producción de la placa negativa híbrida se vuelve ineficaz.

45

50

55

Además, incluso en el caso de la producción continua de una placa negativa en un sistema continuo de colada o expansión, los electrodos negativos continuos, una vez cortados, son envejecidos y secados uno a uno, y posteriormente recubiertos con una mezcla de carbono, de modo que la eficacia operativa se reduce notablemente.

60

Es más, si la superficie de la placa negativa en estado seco se recubre con una mezcla de carbono, se forma una capa de recubrimiento de una mezcla de carbono densa, y esta capa a menudo dificulta el movimiento de una solución electrolítica hacia la placa negativa que se encuentra en el interior de la capa de recubrimiento y, por consiguiente, se reduce el rendimiento de descarga.

65

En vista de la técnica anterior mencionada anteriormente, la presente invención va a resolver los problemas de la técnica anterior de la invención convencional y proporcionar un método de producción de una placa negativa híbrida capaz de simplificar la etapa de producción y de mejorar la eficacia de producción, y una batería de almacenamiento de plomo-ácido proporcionada con la placa negativa híbrida mejorada en cuanto a las características de la batería.

Medios para resolver el problema

La invención es, como se describe en la reivindicación 1, un método de producción de una placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de plomo-ácido producida mediante la aplicación en la superficie de una placa rellena de material activo negativo de una mezcla de carbono que se prepara mediante la mezcla de dos tipos de materiales de carbono que consisten en un primer material de carbono que tiene electroconductividad y un segundo material de carbono que garantiza la capacitancia del condensador y/o la capacitancia del pseudocondensador, y al menos un aglutinante, donde se adhiere por presión una lámina de mezcla de carbono preparada mediante la formación de una lámina de la mezcla de carbono al menos en una parte de la superficie del material activo negativo en estado húmedo y, a continuación, el secado.

La invención como se describe en la reivindicación 2 o 3, se **caracteriza por que** la formación de la lámina de mezcla de carbono se realiza mediante un método de formación por extrusión o un método de recubrimiento con la mezcla de carbono, o la lámina de mezcla de carbono es recibida por un soporte de lámina porosa para darle forma de lámina sobre el mismo.

Además, la invención como se describe en la reivindicación 4, se **caracteriza por que** se forma una lámina con la mezcla de carbono y, a continuación, se presiona.

Además, la invención como se describe en la reivindicación 5 o 6, se **caracteriza por que** al menos uno seleccionado del grupo de un polvo de cinc, un polvo de alcanfor, un polvo de naftaleno y un polvo de aluminio se añade a la mezcla de carbono como agente de formación de poros.

Además, la invención como se describe en la reivindicación 7, se caracteriza en una batería de almacenamiento de plomo-ácido que se proporciona con la placa negativa híbrida producida mediante el método de producción de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 mencionadas anteriormente.

Efecto de la invención

De acuerdo con la invención de la reivindicación 1, 2 o 3, la placa negativa híbrida se puede producir con una buena eficacia de trabajo y mejor productividad, y dado que la superficie de la placa rellena de material activo negativo se recubre con una lámina de mezcla de carbono porosa en estado adherido, se puede producir una placa negativa híbrida de buena calidad que permita el movimiento y el suministro de una solución electrolítica hacia el lado interno y evite la degradación del material activo de plomo, y que también genere mejoras en las características de descarga rápida y las características de descarga a baja temperatura en PSOC de la batería de almacenamiento de plomo-ácido.

Además, de acuerdo con la invención de la reivindicación 4, dado que se forma una lámina con la mezcla de carbono, que se seca y luego se presiona, se puede garantizar con facilidad el recorrido de electroconducción en la mezcla de carbono y, por consiguiente, se puede reducir la cantidad del primer material de carbono que tiene electroconductividad en la mezcla de carbono. Por consiguiente, se hace posible fabricar la capa de mezcla de carbono más fina, y se hace posible reducir la resistencia interna de la batería de almacenamiento de plomo-ácido al reducir el espesor de la capa de mezcla de carbono.

Además, de acuerdo con la invención de la reivindicación 5 o 6, mediante la adición de un agente de formación de poros seleccionado del grupo de un polvo de cinc, un polvo de alcanfor, un polvo de naftaleno y un polvo de aluminio, a la mezcla de carbono, se aumenta la porosidad de la capa de mezcla de carbono, se facilita el suministro de ácido sulfúrico a la superficie de la placa de electrodos y se aumentan las características de descarga a alta velocidad.

Además, de acuerdo con la invención de la reivindicación 7, mediante la construcción de una batería de almacenamiento de plomo-ácido proporcionada con la placa negativa híbrida anteriormente mencionada, se puede obtener una batería de almacenamiento de plomo-ácido que tenga mejores características de descarga rápida y características de descarga a una temperatura baja, etc.

Modo de llevar a cabo la invención

A continuación, en el presente documento, se describen realizaciones del modo de llevar a cabo la invención.

La constitución básica de la placa negativa para una batería de almacenamiento de plomo-ácido es una placa

rellena de material activo negativo construida mediante el rellenado con un material activo de plomo convencionalmente conocido de un sustrato reticular de colector de corriente. De acuerdo con la invención, se forma una lámina de una mezcla de carbono preparada mediante la mezcla de dos tipos de materiales de carbono que consisten en un primer material de carbono que comprende al menos uno seleccionado entre negro de carbono tal como negro de acetileno o negro de horno, negro Ketjen, grafito o similares, que es necesario para asegurar la electroconductividad de la superficie de la placa rellena con material activo negativo, y un segundo material de carbono que comprende al menos uno seleccionado entre carbono activado, negro de carbono, grafito o similares, que es necesario para garantizar la capacitancia del condensador y/o pseudocondensador, es decir, la función del condensador, y al menos un aglutinante, como se describe en detalle más adelante, y la lámina resultante se adhiere bajo presión a al menos una parte de la superficie de la placa rellena de material activo negativo, de modo que se produce una placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de plomo-ácido de acuerdo con la invención. En concreto, la superficie de recubrimiento laminada puede ser toda la superficie por ambos lados o por cualquiera de los lados de la placa rellena de material activo negativo, o una parte de la superficie por ambos lados o por cualquiera de los lados de la misma.

Además, el primer material de carbono es necesario para garantizar la electroconductividad, y preferentemente, se usa negro de carbono tal como negro de acetileno y negro de horno, negro Ketjen y similares. Además de éstos, también se puede usar negro de carbono tal como negro térmico, negro de canal y negro de humo, así como fibra de carbono, grafito y similares. En estos materiales de carbono, en general, es preferible que la cantidad del grupo funcional de la superficie sea menor desde el punto de vista de la electroconductividad.

Si la cantidad mezclada del primer material de carbono es inferior a 5 partes en peso, entonces no se puede garantizar la electroconductividad y se reduce la capacitancia del condensador, y por otro lado, si la cantidad mezclada es superior a 70 partes en peso, entonces el efecto de la electroconductividad se satura. Es más preferible que la cantidad mezclada sea de 10 a 60 partes en peso.

Además, el segundo material de carbono es necesario para garantizar la capacitancia del condensador y/o pseudocondensador, y preferentemente se usan carbono activado, negro de carbono, tal como negro de acetileno y negro de horno, negro Ketjen y similares. Además de éstos, son adecuados el negro térmico, negro de canal, el grafito y similares. Desde el punto de vista de la capacitancia del condensador, se prefiere especialmente el carbono activado.

Desde el punto de vista de que el segundo material de carbono garantice la capacitancia del condensador y/o del pseudocondensador, si la cantidad mezclada del mismo es inferior a 20 partes en peso, entonces la capacitancia del condensador es insuficiente, pero si es superior a 80 partes en peso, entonces la proporción del primer material de carbono se reduce relativamente y, por lo tanto, la capacitancia es más bien baja. La cantidad mezclada más preferible es de 30 a 70 partes en peso.

El aglutinante es útil para mejorar la unión del primer y segundo material de carbono entre sí y la unión de la superficie de la placa negativa y la capa de recubrimiento de mezcla de carbono entre sí, y asegurar la interconexión eléctrica entre las mismas, así como para mantener el estado poroso de la mezcla de carbono tras secar la pasta de mezcla de carbono. En cuanto a los materiales aglutinantes, se prefieren el policloropreno, caucho de estireno-butadieno (SBR), politetrafluoroetileno (PTFE), fluoruro de polivinilideno (PVDF) y similares.

Si la cantidad mezclada del aglutinante es inferior a 1 parte en peso, entonces la unión es insuficiente, pero si es superior a 20 partes en peso, entonces el efecto de unión se satura y, por otro lado, el aglutinante actúa como un aislante de la electroconductividad. Es más preferible que la cantidad mezclada del mismo sea de 5 a 15 partes en peso.

Además, se pueden mezclar un espesante y un material de refuerzo de fibras cortas.

El espesante es útil para preparar una mezcla de carbono en forma de pasta. Para la pasta acuosa, son adecuados los derivados de celulosa tales como la carboximetilcelulosa (CMC) y la metilcelulosa (MC), las sales de ácido poliacrílico, el alcohol polivinílico y similares; y para la pasta orgánica, son adecuados la NMP (*N*-metil-2-pirrolidona, 1-metil-2-pirrolidona), el dimetilsulfóxido (DMSO) y similares. En caso de usarse el espesante, si el residuo seco del mismo es superior a 10 partes en peso, la electroconductividad de la mezcla de carbono se deteriora. Por lo tanto, es preferible que la cantidad mezclada sea inferior, prefiriéndose una cantidad mezclada del mismo de 1 a 6 partes en peso.

En cuanto al material de refuerzo de fibras cortas, en caso de prepararse la mezcla de carbono para convertirla en un estado pastoso y aplicarla a la placa negativa, resulta útil para mejorar la permeabilidad del gas y evitar el desprendimiento de la capa de mezcla de carbono. Basta con cualquier material del mismo si se trata de un material hidrófobo que sea estable en ácido sulfúrico, tal como carbono, vidrio, resina de poliéster tal como tereftalato de polietileno (PET) o similar. Es preferible que sea de 1 a 30 μm de espesor y de 0,05 a 4,0 mm de longitud. Además, en caso de añadirse un material fibroso que tenga una relación de aspecto superior a 1.000, se pueden formar grumos en el mismo en el momento del amasado, transporte y recubrimiento de la mezcla, de modo que la

productividad se reduce. Por lo tanto, es preferible que la relación de aspecto no sea superior a 1.000, y más preferentemente que la relación de aspecto sea de 25 a 500. Si la cantidad mezclada del mismo es superior a 16 partes en peso, entonces la proporción relativa de los materiales de carbono y el aglutinante se reduce, de modo que se empeora el rendimiento y, al mismo tiempo, se reduce la electroconductividad de la mezcla de carbono, y por lo tanto, es preferible que la cantidad mezclada sea inferior. Una cantidad mezclada más preferible es de 4 a 12 partes en peso.

En cuanto a la lámina de mezcla de carbono, hay varios métodos de formación que se mencionan a continuación.

10 El primer material de carbono que tiene la función de garantizar la electroconductividad y el segundo material de carbono que tiene la función de garantizar la capacitancia y/o la capacitancia del pseudocondensador se mezclan con un dispersante para el aglutinante y una solución acuosa para el espesante con el fin de preparar una mezcla de carbono bien en forma de una pasta o de una suspensión, y se forma una lámina con la mezcla de carbono en pasta o suspensión de acuerdo con un método de extrusión o un método de recubrimiento, de modo que se produce una lámina de mezcla de carbono.

Además, la lámina de mezcla de carbono se puede producir usando un recubridor usado generalmente en la producción de electrodos para baterías de iones de litio o condensadores eléctricos de doble capa. Además, en caso de producirse una lámina de mezcla de carbono que tenga el tamaño de una placa de electrodo, se puede usar una máquina de pequeño tamaño tal como un recubridor de mesa o similar.

Además, la lámina de mezcla de carbono se produce disponiendo la mezcla de carbono sobre una lámina porosa tal como una tela no tejida y formando una lámina sobre la misma. Un ejemplo concreto del método de producción de la misma es aquel en el que se mezclan el primer material de carbono electroconductor y el segundo material de carbono que funciona como un condensador con el dispersante para el aglutinante o la solución acuosa para el espesante para preparar una mezcla de carbono en forma de suspensión, y se impregna una lámina porosa tal como una tela no tejida con la suspensión de mezcla de carbono, y luego se seca, de modo que se produce una lámina de mezcla de carbono. En este método de producción, en la etapa de secado de la mezcla de carbono en suspensión, la materia sólida contenida en la mezcla de carbono en suspensión se deposita sobre y se adhiere a la superficie de la estructura que constituye la lámina porosa, de modo que la sección de poros original de la lámina porosa se reduce ligeramente, pero se mantiene un número infinito de poros gruesos en la lámina y, al mismo tiempo, la humedad evaporada forma un número infinito de poros en la mezcla de carbono sobre la superficie de la estructura que constituye la lámina porosa, y tras ello, se puede obtener una lámina porosa de mezcla de carbono.

Además, otro método de producción es aquel que, tras formar una lámina con la mezcla de carbono de la misma manera que en el método anteriormente mencionado, la lámina de mezcla de carbono se seca y se presiona, de modo que se obtiene una lámina de mezcla de carbono. Mediante este método, se garantiza con mayor facilidad la fijación de la trayectoria de electroconducción en la mezcla de carbono y, por consiguiente, se puede reducir la cantidad de carbono electroconductor contenida en la mezcla de carbono.

En el caso de presionarse la lámina de mezcla de carbono, cuando la lámina de mezcla de carbono se presiona mediante un rodillo de modo que el espesor de la lámina de mezcla de carbono presionada puede alcanzar del 30 al 70 % del espesor de la capa de mezcla de carbono original, en otras palabras, cuando la compresibilidad es del 30 al 70 %, se facilita la fijación de la trayectoria de electroconducción en la mezcla de carbono. Sin embargo, si la compresibilidad es del 30 % o inferior, entonces apenas se obtiene el efecto de fijación, y si la compresibilidad supera el 70 %, entonces el efecto de fijación se satura.

Además, también es eficaz añadir al menos un agente de formación de poros seleccionado del grupo seleccionado entre un polvo de cinc, un polvo de alcanfor y un polvo de naftaleno y un polvo de aluminio a la mezcla de carbono. En el momento de la formación, el polvo de cinc o el polvo de aluminio añadido reacciona con una solución electrolítica de ácido sulfúrico y se disuelve en la misma, de modo que se forman poros finos detrás en la mezcla de carbono, y que el polvo de alcanfor o el polvo de naftaleno añadido se sublima en el momento del precalentamiento, el envejecimiento o el secado, se forman poros finos en trazas de los mismos en la mezcla de carbono, y por consiguiente, se aumenta la porosidad de la capa de recubrimiento de mezcla de carbono. Por lo tanto, el suministro de ácido sulfúrico a la superficie de la placa negativa se ve facilitado por la adición de dicho agente de formación de poros, y se mejora la característica de descarga a alta velocidad. Además, ya que el gas generado durante la carga sale fácilmente, se puede evitar el despegado de la capa de mezcla de carbono debido a la generación de gas.

La cantidad de adición del agente de formación de poros en un solo uso o en varios usos, en general, es de 3 a 20 partes en peso con respecto a la mezcla de carbono en términos de conversión del mismo en aluminio. La cantidad de adición del polvo de cinc es de 8 a 50 partes en peso, la del polvo de alcanfor es de 1 a 8,5 partes en peso, y la del polvo de naftaleno es de 1,5 a 25 partes en peso. Si la cantidad de adición es inferior a 3 partes en peso, entonces no se puede observar el efecto de adición anteriormente mencionado, y si la cantidad de adición es superior a 20 partes en peso, entonces el efecto de adición se satura. Desde el punto de vista económico, la cantidad de adición se limita preferentemente a 20 partes en peso.

5 Cuando la lámina de mezcla de carbono se adhiere a la placa rellena de material activo negativo, el suministro de la solución electrolítica al material activo negativo situado debajo de la lámina no se retarda, y el rendimiento de descarga no se ve obstaculizado debido a los numerosos poros gruesos formados en la lámina. Además, al mismo tiempo, la estructura de la lámina porosa puede evitar que la mezcla de carbono sufra el craqueo y se reduzca en la misma acción que las fibras cortas anteriormente mencionadas, y además, la capa de mezcla de carbono de la mezcla de carbono en forma de lámina preparada mediante la impregnación de la mezcla de carbono en la lámina porosa se puede adherir a la superficie de la placa rellena de material activo de una placa negativa en un estado húmedo, de modo que se produce un efecto tal que en una sola etapa de secado, la placa negativa híbrida de acuerdo con la presente invención recubierta con la mezcla de carbono porosa se puede producir a una alta eficacia en la producción de la misma.

15 En cuanto a la lámina porosa, se pueden usar las telas tejidas o telas no tejidas hechas de fibras sintéticas, fibras de vidrio, pulpa o similares, que se usan para los separadores de baterías o las láminas de pasta. La tela no tejida y el papel hecho mediante la fabricación de papel son grandes en diámetro abierto, y buenos en cuanto a la penetración en su interior de una mezcla de carbono en suspensión, y también son blandos, y por lo tanto, son especialmente adecuados para el objeto de la presente invención. Cuando se usan fibras de carbono, se aporta electroconductividad a la lámina porosa y, por consiguiente, es más eficaz.

20 La lámina de mezcla de carbono así producida se lamina en la superficie de una placa rellena de material activo del electrodo negativo en un estado húmedo, y tras ello, se presiona con una prensa de rodillos, etc., y, después, se envejece y se seca, de modo que se puede obtener una placa negativa híbrida recubierta con la lámina de mezcla de carbono de acuerdo con la presente invención.

25 En este caso, la lámina de mezcla de carbono se lamina en la superficie de la placa rellena de material activo del electrodo negativo en un estado húmedo, y tras ello, se presiona con una prensa de rodillos, de manera que el material activo del electrodo negativo existente en el interior de la misma se agarra parcialmente en la lámina de mezcla de carbono, de modo que incluso tras el envejecimiento y el secado, no se reduce la adherencia ni se produce el desprendimiento de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa.

30 De acuerdo con el método de producción de la placa negativa híbrida de la invención mencionada anteriormente, se lamina de manera continua una lámina de mezcla de carbono larga de la misma manera que el método de laminación continuo de una lámina de pasta larga observado en un método de producción continua de placas negativas. Cuando se produce de manera continua una placa negativa híbrida, se usa una lámina de mezcla de carbono larga, y la placa negativa híbrida se puede producir de forma continua sin reducir la eficacia operativa.

35 Además, de acuerdo con el método de producción de la placa negativa híbrida de la invención, tras cargar un material activo negativo en el sustrato reticular, se lamina de manera continua una capa de mezcla de carbono en la placa rellena de material activo negativo, y además, basta con una etapa de secado, y la capa de recubrimiento se puede ajustar fácilmente para que tenga un espesor uniforme sin producir irregularidades en el recubrimiento. Por lo tanto, en comparación con el caso convencional de producción de la placa negativa híbrida mediante el recubrimiento de la mezcla de carbono, se mejora notablemente la eficacia operativa para la producción de acuerdo con la invención. Además, en el caso de que la lámina de mezcla de carbono se produzca mediante el uso de la lámina porosa anteriormente mencionada, dado que la lámina de mezcla de carbono es porosa, parte del material activo de plomo penetra en la lámina de mezcla de carbono, de modo que, la capacidad de unión y la adhesión aumentan todavía más.

40 Además, lo adecuado y preferible es que la porosidad de la lámina de mezcla de carbono sea del 40 al 90 %. Si la porosidad es inferior al 40 %, entonces el movimiento de la solución electrolítica se retarda y se reduce el rendimiento de carga-descarga rápida. Si es superior al 90 %, el efecto de recubrimiento se satura y el espesor aumenta tanto que dificulta la creación de un diseño.

A continuación, se muestran ejemplos de la invención.

55 Ejemplo 1

Se usaron negro de horno como primer material de carbono que tiene electroconductividad, carbono activado como segundo material de carbono que tiene una función de condensador, policloropreno como aglutinante, carboximetilcelulosa (CMC) como espesante y agua como dispersante, y se mezclaron estos en la proporción de mezclado que se muestra en la siguiente Tabla 1, usando un mezclador, de manera que se preparó una mezcla pastosa de carbono, que se extruyó por una boquilla de ranura mediante una bomba, y se aplicó de forma continua sobre una lámina de pasta que tenía una anchura de 76 mm, de modo que se produjo una lámina de mezcla de carbono que tenía un espesor de 0,3 mm.

65 Por otro lado, se produjo una placa negativa que se iba a usar para el electrodo negativo de una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula provista de una solución electrolítica en un grado tal que la

solución electrolítica se impregna en y queda retenida por un elemento, de acuerdo con un método conocido. En concreto, se produjo una placa rellena de material activo de plomo, relleno con un material activo de plomo en estado húmedo un sustrato reticular de colector de corriente de una aleación de plomo. Las dimensiones de la placa rellena de material activo de plomo eran de una anchura de 76 mm, una longitud de 76 mm y un espesor de 1,4 mm. La lámina de mezcla de carbono de anchura de 76 mm producida como se ha mencionado anteriormente se laminó, ya que se mantiene en estado húmedo, sin secarla, a ambas superficies de la placa rellena de material activo, y tras ello, se presionó por rodillo, y luego se envejeció y se secó de acuerdo con un método conocido, de modo que se produjo una placa negativa híbrida de acuerdo con la invención. La etapa de prensado por rodillo sirve para garantizar la adherencia de la lámina de mezcla de carbono y el material activo negativo entre sí, y la presión en el prensado por rodillo es preferentemente mayor, pero se ajusta a un grado tal que la pasta de material activo relleno no pueda sobresalir hacia fuera y el sustrato reticular del colector de corriente no se pueda deformar.

Se apilaron alternativamente las cinco placas negativas híbridas anteriores, cada una recubierta con las láminas de la mezcla de carbono, y cuatro placas positivas cada una con una anchura de 76 mm, una longitud de 76 mm y un espesor de 1,7 mm de tamaño producidas de acuerdo con un método conocido a través de cada uno de los separadores de AGM para montar un elemento, y se dispuso el elemento en un compartimento de la batería (de una sola celda) de acuerdo con el mismo método que un método de construcción conocido de una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula, donde el elemento tiene una solución electrolítica impregnada en el mismo, por lo que se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula de 2 V que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 10 Ah, bajo un control de la capacidad del electrodo positivo. En el momento de la construcción, se insertó un espaciador entre ambos extremos del elemento y el compartimento de la batería de modo que el grado de compresión del elemento se ajustó para que fuera de 50 kPa.

A continuación, se preparó una solución acuosa de ácido sulfúrico como una solución electrolítica disolviendo 30 g/litro de sulfato de aluminio octadecahidratado en agua para que tuviera una gravedad específica de 1,24, y se vertieron 119 g/celda de la solución electrolítica en el compartimento de la batería, y se llevó a cabo la formación en el compartimento de la batería. Tras la formación en el compartimento de la batería, se midió la capacidad nominal en 5 horas de la batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula, y resultó ser de aproximadamente 10 Ah.

[Tabla 1]

Composición mixta de la mezcla de carbono pastosa	
Primer material de carbono, negro de horno	115 partes en peso
Segundo material de carbono, carbono activo	100 partes en peso
Aglutinante, policloropreno	20 partes en peso
Espesante, CMC	10 partes en peso
Medio de dispersión, agua	800 partes en peso

Ejemplo 2:

Se usaron negro de horno como primer material de carbono que tiene electroconductividad, carbono activado como segundo material de carbono que tiene una función de condensador, policloropreno como aglutinante, CMC como espesante, Tetron, es decir, fibra de polietilenteleftalato como material de refuerzo de fibras cortas y agua como medio de dispersión, y se mezclaron estos en la proporción de mezclado que se muestra en la siguiente Tabla 2, usando un mezclador, de manera que se preparó una mezcla de carbono en estado pastoso, y se usó la mezcla pastosa de carbono para recubrir una lámina de polipropileno (PP) que tenía un tamaño de 76 mm x 76 mm usando un recubridor de mesa, y se secó, y luego se desprendió de la lámina de PP, de modo que se produjo una mezcla de carbono con forma de lámina y que tenía un espesor de 0,3 mm.

Por otro lado, se produjo una placa negativa que se iba a usar para el electrodo negativo de una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula, es decir, la placa rellena de material activo de plomo mencionada anteriormente, preparada relleno con un material activo de plomo en estado húmedo un sustrato reticular de colector de corriente de acuerdo con un método conocido. Las dimensiones de la placa rellena de material activo de plomo eran de una anchura de 76 mm, una longitud de 76 mm y un espesor de 1,4 mm. La lámina de mezcla de carbono que tenía una anchura de 76 mm y una longitud de 76 mm producida como se ha mencionado anteriormente se laminó a ambas superficies de la placa rellena de material activo para su adhesión a la misma, y tras ello, se presionó por rodillo, y luego se envejeció y se secó de acuerdo con un método conocido, de modo que se produjo una placa negativa híbrida de acuerdo con la invención. La etapa de prensado por rodillo sirve para garantizar la adherencia de la lámina de mezcla de carbono y el material activo negativo entre sí, y la presión en el prensado por rodillo es preferentemente mayor, pero se ajusta a un grado tal que la pasta de material activo relleno no pueda sobresalir hacia fuera y el sustrato reticular eléctrica del colector de corriente no se pueda deformar.

Se apilaron alternativamente las cinco placas negativas híbridas anteriores, cada una recubierta con las láminas de la mezcla de carbono, y cuatro placas de electrodos positivas cada una con una anchura de 76 mm, una longitud de 76 mm y un espesor de 1,7 mm de tamaño producidas de acuerdo con un método conocido a través de cada uno de los separadores de AGM para montar un elemento, y se dispuso el elemento en un compartimento de la batería (de una sola celda) de acuerdo con el mismo método que un método de construcción conocido de una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula, donde el elemento tiene una solución electrolítica impregnada en el mismo, por lo que se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula de 2 V que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 10 Ah, bajo un control de la capacidad del electrodo positivo. En el momento de la construcción, se insertó un espaciador entre ambos extremos del elemento y el compartimento de la batería de modo que el grado de compresión del elemento se ajustó para que fuera de 50 kPa.

A continuación, se preparó una solución acuosa de ácido sulfúrico como una solución electrolítica disolviendo 30 g/litro de sulfato de aluminio octadecahidratado en agua para que tuviera una gravedad específica de 1,24, y se vertieron 119 g/celda de la solución electrolítica en el compartimento de la batería, y se llevó a cabo la formación en el compartimento de la batería. Tras la formación en el compartimento de la batería, se midió la capacidad nominal en 5 horas de la batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula, y resultó ser de aproximadamente 10 Ah.

20

[Tabla 2]

Composición mixta de la mezcla de carbono pastosa	
Primer material de carbono, negro de horno	115 partes en peso
Segundo material de carbono, carbono activo	100 partes en peso
Aglutinante, policloropreno	25 partes en peso
Espesante, CMC	10 partes en peso
Material de refuerzo de fibras cortas, Tetron	13 partes en peso
Medio de dispersión, agua	700 partes en peso

Ejemplo comparativo 1

Se envejeció y se secó la placa negativa rellena de material activo producida en el Ejemplo 1, donde el material activo estaba en estado húmedo, de acuerdo con un método conocido, de modo que se produjo una placa negativa, y se aplicó una mezcla de carbono pastosa, preparada mezclando la misma composición mixta de la Tabla 2 usando un mezclador, por ambas superficies de la placa negativa usando un raspador de manera que se pudo formar una capa de recubrimiento de la misma que tenía un espesor de 0,30 mm, y se secó esta, de modo que se produjo una placa negativa híbrida provista de la capa de recubrimiento de mezcla de carbono por ambas superficies de la placa rellena de material activo. Con el uso de la misma, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido de 2 V de la misma manera que en el Ejemplo 1, y tras la formación en el compartimento de la batería, se midió la capacidad nominal en 5 horas de la batería de almacenamiento de plomo-ácido, resultando ser de aproximadamente 10 Ah.

A continuación, para las baterías de almacenamiento de plomo-ácido reguladas por válvula producidas en los Ejemplos 1 y 2, y el Ejemplo comparativo 1, se realizó una prueba de vida donde se repitió la carga-descarga rápida en PSOC basándose en la simulación de conducción de un HEV. La prueba fue tal que tras la descarga de la batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula a 2 A durante 1 hora para convertirse en PSOC al 80 %, en una atmósfera a 40 °C, se repitieron 500 veces la descarga a 50 A, durante 1 segundo, y la carga a 20 A, durante 1 segundo, y tras ello, se repitieron 510 veces la carga a 30 A, durante 1 segundo y 1 segundo de pausa. Eso se contó como un ciclo. Tras repetir dicha prueba durante 400 ciclos, se midió la resistencia interna de cada una de las baterías de almacenamiento de plomo-ácido. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 3. Además, se usó una batería convencional de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula provista de la placa negativa convencional no recubierta con la mezcla de carbono en su duración en 180 ciclos, y por lo tanto, esto no se muestra en la Tabla 3.

45

[Tabla 3]

Resistencia interna tras 400 ciclos en la prueba de vida	
	Resistencia interna (mΩ)
Ejemplo 1	2,1
Ejemplo 2	2,0

Resistencia interna tras 400 ciclos en la prueba de vida	
	Resistencia interna (mΩ)
Ejemplo comparativo 1	2,4

Como se desprende de la anterior Tabla 3, se ha confirmado que para las baterías de almacenamiento de plomo-ácido provistas de las placas negativas híbridas producidas de acuerdo con el método de producción de la invención descrito en los Ejemplos 1 y 2, la resistencia interna tras 400 ciclos se reduce notablemente en comparación con la batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula provista de la placa negativa híbrida producida de acuerdo con el método de producción del Ejemplo comparativo 1, y el método de producción de la invención produce excelentes baterías de almacenamiento de plomo-ácido. Esto demuestra que, de acuerdo con el método de producción de la invención, se puede obtener una placa negativa híbrida que tiene una mejor adhesión entre la superficie del material activo negativo y la mezcla de carbono.

Para la placa negativa híbrida convencional producida mediante la aplicación directa bajo presión de una mezcla de carbono pastosa a una placa rellena de material activo negativo en estado húmedo para formar una capa de mezcla de carbono, parece que la superficie del material activo negativo y la capa de mezcla de carbono están adheridas entre sí, pero, en realidad, la superficie del material activo de plomo es rugosa y, por lo tanto, los dos miembros están en contacto puntual entre sí. Por consiguiente, cuando se lleva a cabo la prueba de vida donde se repite la carga-descarga rápida en PSOC, se considera que la aceptabilidad de carga del material activo de plomo no en contacto con la capa de mezcla de carbono se reduce, y que cuando ha transcurrido cada ciclo, el material activo se deteriora y, como resultado de ello, se aumenta la resistencia interna.

Por el contrario, para la placa negativa híbrida producida de acuerdo con el método de producción de la invención, la mezcla de carbono pastosa en forma de lámina se prensa con rodillo aplicando presión a la placa rellena de material activo negativo en estado húmedo y, por consiguiente, los dos miembros se adhieren totalmente entre sí. Como resultado de ello, se considera que la resistencia interna de la batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula provista de la placa negativa híbrida después de 400 ciclos de la prueba de vida, se reduce en comparación con la resistencia interna de la batería de almacenamiento de plomo-ácido proporcionada con la placa negativa híbrida del Ejemplo comparativo 1, debido a que el material activo de plomo apenas se deteriora debido al hecho de que se mantiene el estado adherido de la lámina de mezcla de carbono a toda la superficie de la placa rellena de material activo negativo.

Además, en los Ejemplos 1 y 2 anteriores, se usa policloropreno como aglutinante, pero en lugar de ello, se puede usar cualquier otro tipo de aglutinante, por ejemplo, SRB.

A continuación, se confirmaron el efecto causado por presión tras formar una lámina de una mezcla de carbono y el efecto causado por la adición de un agente de formación de poros a una mezcla de carbono de la siguiente manera.

Ejemplo 3

Se usaron negro de horno como primer material de carbono que tiene electroconductividad, carbono activado como segundo material de carbono que tiene una función de condensador, policloropreno como aglutinante, CMC como espesante y agua como medio de dispersión, y se mezclaron estos en la proporción de mezclado que se muestra en la siguiente Tabla 4, usando un mezclador, de manera que se preparó una mezcla pastosa de carbono, que se extruyó por una boquilla de ranura mediante una bomba, y se aplicó de forma continua sobre una lámina de papel de pasta que tenía una anchura de 76 mm, de modo que el espesor de la mezcla de carbono puede alcanzar los 0,3 mm. Esto se secó de manera continua en un horno de secado de IR lejano a una temperatura ambiente de 200 °C durante 2 minutos, y luego se prensó con rodillo para comprimirla de manera que se pudiera reducir el espesor de la mezcla de carbono hasta el 50 % del espesor original y, como resultado de ello, se produjo una lámina de mezcla de carbono que tenía un espesor de 0,15 mm

Por otro lado, se produjo una placa negativa que se iba a usar para el electrodo negativo de una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula, es decir, se produjo la placa rellena de material activo de plomo mencionada anteriormente que comprendía un sustrato reticular de colector de corriente y un material activo de plomo de relleno de acuerdo con un método conocido. Las dimensiones de la placa rellena de material activo de plomo eran de una anchura de 76 mm, una longitud de 76 mm y un espesor de 1,4 mm. La lámina de mezcla de carbono que tenía una anchura de 76 mm producida como se ha mencionado anteriormente se laminó a la superficie de la placa rellena de material activo de electrodo negativo, y tras ello, se presionó por rodillo, y luego se envejeció y se secó de acuerdo con un método conocido, de modo que se produjo una placa negativa híbrida de la invención. La etapa de prensado por rodillo sirve para adherir la lámina de mezcla de carbono y el material activo negativo entre sí, y la presión en el prensado por rodillo es preferentemente mayor, pero se ajusta a un grado tal que la pasta de material activo rellena no pueda sobresalir hacia fuera y el sustrato reticular eléctrica del colector de corriente no se pueda deformar.

Se apilaron alternativamente cinco placas negativas híbridas provistas de la lámina de mezcla de carbono, y cuatro placas positivas que tenían una anchura de 76 mm, una longitud de 76 mm y un espesor de 1,7 mm de tamaño producidas de acuerdo con un método conocido a través de cada uno de los separadores de AGM para montar un elemento, y se dispuso el elemento en un compartimento de la batería (de una sola celda) de acuerdo con el mismo método que un método de construcción conocido de una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula, donde el elemento tiene una solución electrolítica impregnada en el mismo, por lo que se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula de 2 V que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 10 Ah, bajo un control de la capacidad del electrodo positivo. En el momento de la construcción, se insertó un espaciador entre ambos extremos del elemento y el compartimento de la batería de modo que el grado de compresión del elemento se ajustó para que fuera de 50 kPa.

A continuación, se preparó una solución acuosa de ácido sulfúrico como una solución electrolítica disolviendo 30 g/litro de sulfato de aluminio octadecahidratado en agua para que tuviera una gravedad específica de 1,24. Se vertieron 119 g/celda de la solución electrolítica en el compartimento de la batería, y se llevó a cabo la formación. Tras la formación en el compartimento de la batería, se midió la capacidad nominal en 5 horas de la batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula, y resultó ser de aproximadamente 10 Ah.

La porosidad de la lámina de mezcla de carbono era del 50 % en la etapa donde la lámina se secó de manera continua a 200 °C durante 2 minutos, en un horno de secado del IR lejano, y luego se prensó con un rodillo para reducir a la mitad el espesor de la lámina de mezcla de carbono secada, y una vez finalizada la formación en el compartimento de la batería, la porosidad de la lámina era del 35 %.

[Tabla 4]

Composición mixta de la mezcla de carbono pastosa	
Primer material de carbono, negro de horno	12 partes en peso
Segundo material de carbono, carbono activo	100 partes en peso
Aglutinante, policloropreno	10 partes en peso
Espesante, CMC	3 partes en peso
Medio de dispersión, agua	300 partes en peso

25 Ejemplo 4

Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 3, a excepción de la adición de un polvo de cinc de 7,9 partes en peso (1 parte en peso en términos de Al) a la mezcla pastosa de carbono que se muestra en la Tabla 4. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula de 2 V que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 10 Ah bajo un control de la capacidad del electrodo positivo de la misma manera que en el Ejemplo 3. Una vez llevada a cabo la formación en el compartimento de la batería, se midió la capacidad nominal en 5 horas de la batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula, resultando ser de aproximadamente 10 Ah.

35 La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida tras la formación del compartimento de la batería fue del 37 %.

Ejemplo 5

40 Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 3, a excepción de la adición de un polvo de cinc de 23,7 partes en peso (3 partes en peso en términos de Al) a la mezcla pastosa de carbono mencionada anteriormente. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula de 2 V que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 10 Ah bajo un control de la capacidad del electrodo positivo de la misma manera que en el Ejemplo 3. Una vez llevada a cabo la formación en el compartimento de la batería, se midió la capacidad nominal en 5 horas de la batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula, resultando ser de aproximadamente 10 Ah.

La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida tras la formación del compartimento de la batería fue del 58 %.

50 Ejemplo 6

55 Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 3, a excepción de la adición de un polvo de cinc de 79 partes en peso (10 partes en peso en términos de Al) a la mezcla pastosa de carbono mencionada anteriormente. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula de 2 V que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 10 Ah

bajo un control de la capacidad del electrodo positivo de la misma manera que en el Ejemplo 3. Una vez llevada a cabo la formación en el compartimento de la batería, se midió la capacidad nominal en 5 horas de la batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula, resultando ser de aproximadamente 10 Ah.

- 5 La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida tras la formación del compartimento de la batería fue del 58 %.

Ejemplo 7

- 10 Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 3, a excepción de la adición de un polvo de cinc de 157,8 partes en peso (20 partes en peso en términos de Al) a la mezcla pastosa de carbono mencionada anteriormente. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula de 2 V que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 10 Ah bajo un control de la capacidad del electrodo positivo de la misma manera que en el Ejemplo 3. Una vez llevada a
15 cabo la formación en el compartimento de la batería, se midió la capacidad nominal en 5 horas de la batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula, resultando ser de aproximadamente 10 Ah.

La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida tras la formación del compartimento de la batería fue del 75 %.

20

Ejemplo 8

- 25 Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 3, a excepción de la adición de un polvo de cinc de 165,7 partes en peso (21 partes en peso en términos de Al) a la mezcla pastosa de carbono mencionada anteriormente. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula de 2 V que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 10 Ah bajo un control de la capacidad del electrodo positivo de la misma manera que en el Ejemplo 3. Una vez llevada a
30 cabo la formación en el compartimento de la batería, se midió la capacidad nominal en 5 horas de la batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula, resultando ser de aproximadamente 10 Ah.

La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida tras la formación del compartimento de la batería fue del 75 %.

35 Ejemplo 9

- 40 Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 3, a excepción de la adición de un polvo de aluminio de 10 partes en peso a la mezcla pastosa de carbono mencionada anteriormente. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula de 2 V que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 10 Ah bajo un control de la capacidad del electrodo positivo de la misma manera que en el Ejemplo 3. Una vez llevada a
45 cabo la formación en el compartimento de la batería, se midió la capacidad nominal en 5 horas de la batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula, resultando ser de aproximadamente 10 Ah.

La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida tras la formación del compartimento de la batería fue del 58 %.

Ejemplo 10

- 50 Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 3, a excepción de la adición de un polvo de alcanfor de 11,1 partes en peso (10 partes en peso en términos de Al) a la mezcla pastosa de carbono mencionada anteriormente. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula de 2 V que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 10 Ah bajo un control de la capacidad del electrodo positivo de la misma manera que en el Ejemplo 3. Una vez llevada a
55 cabo la formación en el compartimento de la batería, se midió la capacidad nominal en 5 horas de la batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula, resultando ser de aproximadamente 10 Ah.

La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida tras la formación del compartimento de la batería fue del 58 %.

60 Ejemplo 11

- 65 Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 3, a excepción de la adición de un polvo de naftaleno de 13,2 partes en peso (10 partes en peso en términos de Al) a la mezcla pastosa de carbono mencionada anteriormente. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula de 2 V que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 10 Ah bajo un control de la capacidad del electrodo positivo de la misma manera que en el Ejemplo 3. Una vez llevada

a cabo la formación en el compartimento de la batería, se midió la capacidad nominal en 5 horas de la batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula, resultando ser de aproximadamente 10 Ah.

5 La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida tras la formación del compartimento de la batería fue del 58 %.

Ejemplo 12

10 Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 3, a excepción de la adición de un polvo de cinc de 79 partes en peso (10 partes en peso en términos de Al) y un polvo de aluminio de 10 partes en peso a la mezcla pastosa de carbono mencionada anteriormente. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula de 2 V que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 10 Ah bajo un control de la capacidad del electrodo positivo de la misma manera que en el Ejemplo 3. Una vez llevada a cabo la formación en el compartimento de la batería, se midió la capacidad nominal en 5 horas de la batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula, resultando ser de aproximadamente 10 Ah.

15 La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida tras la formación del compartimento de la batería fue del 73 %.

20 Ejemplo 13

25 Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 3, a excepción de la adición de un polvo de alcanfor de 11,1 partes en peso (10 partes en peso en términos de Al) y un polvo de aluminio de 10 partes en peso a la mezcla pastosa de carbono mencionada anteriormente. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula de 2 V que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 10 Ah bajo un control de la capacidad del electrodo positivo de la misma manera que en el Ejemplo 3. Una vez llevada a cabo la formación en el compartimento de la batería, se midió la capacidad nominal en 5 horas de la batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula, resultando ser de aproximadamente 10 Ah.

30 La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida tras la formación del compartimento de la batería fue del 73 %.

35 Ejemplo 14

40 Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 3, a excepción de la adición de un polvo de naftaleno de 13,2 partes en peso (10 partes en peso en términos de Al) y un polvo de aluminio de 10 partes en peso a la mezcla pastosa de carbono mencionada anteriormente. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula de 2 V que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 10 Ah bajo un control de la capacidad del electrodo positivo de la misma manera que en el Ejemplo 3. Una vez llevada a cabo la formación en el compartimento de la batería, se midió la capacidad nominal en 5 horas de la batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula, resultando ser de aproximadamente 10 Ah.

45 La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida tras la formación del compartimento de la batería fue del 73 %.

50 Ejemplo 15

55 Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 3, a excepción de la adición de un polvo de cinc de 26,3 partes en peso (3,33 partes en peso en términos de Al) y un polvo de alcanfor de 3,7 partes en peso (3,33 partes en peso en términos de Al) a la mezcla pastosa de carbono mencionada anteriormente. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula de 2 V que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 10 Ah bajo un control de la capacidad del electrodo positivo de la misma manera que en el Ejemplo 3. Una vez llevada a cabo la formación en el compartimento de la batería, se midió la capacidad nominal en 5 horas de la batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula, resultando ser de aproximadamente 10 Ah.

60 La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida tras la formación del compartimento de la batería fue del 58 %.

Ejemplo 16

Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 3, a excepción de la adición de un polvo de cinc de 26,3 partes en peso (3,33 partes en peso en términos de Al), un polvo de naftaleno de 4,4 partes en peso (3,33 partes en peso en términos de Al) y un polvo de aluminio de 3,33 partes en peso a la mezcla pastosa de carbono mencionada anteriormente. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula de 2 V que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 10 Ah bajo un control de la capacidad del electrodo positivo de la misma manera que en el Ejemplo 3. Una vez llevada a cabo la formación en el compartimento de la batería, se midió la capacidad nominal en 5 horas de la batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula, resultando ser de aproximadamente 10 Ah.

La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida tras la formación del compartimento de la batería fue del 58 %.

Ejemplo 17

Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 3, a excepción de la adición de un polvo de cinc de 26,3 partes en peso (3,33 partes en peso en términos de Al), un polvo de alcanfor de 3,7 partes en peso (3,33 partes en peso en términos de Al) y un polvo de naftaleno de 4,4 partes en peso (3,33 partes en peso en términos de Al) a la mezcla pastosa de carbono mencionada anteriormente. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula de 2 V que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 10 Ah bajo un control de la capacidad del electrodo positivo de la misma manera que en el Ejemplo 3. Una vez llevada a cabo la formación en el compartimento de la batería, se midió la capacidad nominal en 5 horas de la batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula, resultando ser de aproximadamente 10 Ah.

La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida tras la formación del compartimento de la batería fue del 58 %.

A continuación, usando las baterías de almacenamiento de plomo-ácido reguladas por válvula producidas en los Ejemplos 1 a 17 y el Ejemplo comparativo 1, se realizó una prueba de vida, donde se repitió la carga-descarga rápida en PSOC basado en la simulación de conducción de un HEV. La prueba fue tal que, tras la descarga de la batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula a 2 A durante 1 hora para convertirse en PSOC al 80 %, se repitieron 500 veces la descarga a 50 A, durante 1 segundo, y la carga a 20 A, durante 1 segundo, y tras ello, se repitieron 510 veces la carga a 30 A, durante 1 segundo y 1 segundo de pausa en una atmósfera de 40 °C. Eso se contó como un ciclo. Tras repetir dicha prueba durante 500 ciclos, se midió la resistencia interna de la batería de almacenamiento de plomo-ácido. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 5.

[Tabla 5]

Resistencia interna tras 500 ciclos de prueba de vida	
	Resistencia interna (mΩ)
Ejemplo 1	2,25
Ejemplo 2	2,25
Ejemplo 3	2,20
Ejemplo 4	2,15
Ejemplo 5	2,05
Ejemplo 6	1,99
Ejemplo 7	1,84
Ejemplo 8	1,76
Ejemplo 9	1,94
Ejemplo 10	1,95
Ejemplo 11	1,95
Ejemplo 12	1,85
Ejemplo 13	1,84
Ejemplo 14	1,84

Resistencia interna tras 500 ciclos de prueba de vida	
	Resistencia interna (mΩ)
Ejemplo 15	1,92
Ejemplo 16	1,92
Ejemplo 17	1,93
Ejemplo comparativo 1	2,49

Como se desprende de la anterior Tabla 5, se ha confirmado que para las baterías de almacenamiento de plomo-ácido provistas de la placa negativa híbrida producida de acuerdo con el método de producción de la invención descrito en los Ejemplos 1 a 17, la resistencia interna tras 500 ciclos se reduce notablemente en comparación con la batería de almacenamiento de plomo-ácido provista de la placa negativa híbrida producida de acuerdo con el método de producción del Ejemplo comparativo 1, y que se producen excelentes baterías de almacenamiento de plomo-ácido. Se ha demostrado que, en los Ejemplos 3 a 17, dado que la lámina de mezcla de carbono se seca y luego se prensa con rodillo para reducir el espesor de la lámina de mezcla de carbono, las resistencias internas de las baterías de plomo-ácido se reducen, y por otra parte, en comparación con el Ejemplo 3, donde no se añade un agente de formación de poros a la mezcla de carbono, las baterías de almacenamiento de plomo-ácido de los Ejemplos 4 a 17, donde se añade un agente de formación de poros a la mezcla de carbono, tienen una menor resistencia interna. Se considera que este resultado se debe a que la trayectoria de electroconducción en la mezcla de carbono está garantizada por la lámina de mezcla de carbono prensada por rodillo y se facilita el suministro de ácido sulfúrico a la superficie de la placa de electrodo, y la adhesión de la capa de mezcla de carbono se mejora mediante un agente de formación de poros.

Ejemplo 18

A continuación, se evaluó la presente invención usando una batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque provista de una gran cantidad de solución electrolítica libre. La batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque (JIS D 5301 Modelo B24, tamaño convencional que tiene una anchura de 126 mm, una longitud de 236 mm y una altura de 200 mm) se produjo de la siguiente manera. Se prepararon placas de electrodo negativas que tenían unas dimensiones de anchura de 102 mm, de altura de 108,5 mm y de espesor de 1,5 mm para la construcción de 7 placas/celda. De acuerdo con un método de producción conocido, se rellenó con una pasta de material activo negativo un sustrato reticular de colector eléctrico hecho una aleación de plomo para producir una placa negativa, es decir, una placa rellena de material activo de plomo húmedo. A continuación, se sumergió una tela no tejida de fibras de vidrio que tenía un peso "METSUKE" de 100 g/m² y un espesor de 0,2 mm en la mezcla de carbono que comprendía la composición mixta que se muestra en la Tabla 1 y luego se extrajo para preparar una lámina de mezcla de carbono que tenía un espesor de 0,30 mm. Se laminó la lámina de mezcla de carbono por presión en ambas superficies de la placa negativa mencionada anteriormente en estado húmedo con un par de rodillos de presión, y luego se secó a 60 °C durante 1 hora, de modo que se produjo una placa negativa híbrida. En esta etapa, la porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida resultó ser del 50 %.

Por otro lado, se prepararon placas positivas que tenían unas dimensiones de anchura de 102 mm, altura de 107,5 mm y espesor de 1,7 mm para la construcción de 6 placas/celda. De acuerdo con un método de producción conocido, se rellenó con una pasta de material activo positivo un sustrato reticular de colector de corriente eléctrica hecho de una aleación de plomo, y luego se envejeció y se secó, de modo que se produjo la placa positiva. Como separador, se elaboró una lámina de polietileno nervada en una bolsa de manera que las nervaduras pudieran enfrentarse dentro de la bolsa y estuvieran en contacto con la placa de electrodo positiva puesta en la bolsa. Se preparó la solución electrolítica de manera que tuviera una gravedad específica de 1,285 una vez llevada a cabo la formación en una caja de batería, y se dispuso la solución electrolítica en cada celda en una cantidad de 640 g/célula. Se produjo cada elemento que comprendía las placas positivas anteriormente mencionadas, las placas negativas híbridas y los separadores de acuerdo con un método COS, y se dispuso en cada cámara de celda de la caja de la batería que tenía 6 cámaras de celda, y se fijó en un estado tal que un grado de compresión del elemento pudiera llegar a 10 kPa. Una vez sellada con una cubierta la caja de la batería provista de los elementos, se soldaron por separado un terminal negativo y un terminal positivo a las celdas por ambos extremos, y luego se vertió una solución electrolítica en la batería, y se llevó a cabo la formación de una caja de batería que tenía una cantidad eléctrica cargada del 180 % de la capacidad nominal de la batería, por lo que se produjo una batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque provista de una gran cantidad de solución electrolítica libre. La capacidad nominal en 5 horas de esta batería fue de 42 Ah.

A continuación, para la batería de plomo-ácido de arranque producida en el Ejemplo 18 anterior, se realizó un ensayo de descarga rápida a baja temperatura, de -15 °C, de acuerdo con JIS D 5031, y se midieron la tensión de descarga en 5 segundos, la tensión de descarga en 30 segundos y el tiempo de duración de la descarga. En concreto, se dispuso la batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque en un baño termostático de -15 °C y se dejó durante 15 horas. Tras ello, se descargó una corriente de 210 A hasta que la tensión de las celdas se redujo

hasta 1,2 V, y se midieron la tensión de descarga en 5 segundos, la tensión de descarga en 30 segundos y el tiempo de duración de la descarga. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 6.

Ejemplo comparativo 2

5 Se envejeció y se secó la placa rellena de material activo negativo producida en el Ejemplo 18 de acuerdo con un método conocido para producir una placa negativa. Se aplicó la mezcla de carbono en forma de suspensión que se muestra en la Tabla 1 directamente en ambas superficies de la placa negativa sin usar la tela no tejida para formar una capa de recubrimiento sobre la misma que tenía un espesor de 0,3 mm mediante un par de rodillos de presión, de modo que se produjo una placa negativa híbrida. En esta etapa, la porosidad de la lámina de mezcla de carbono resultó ser del 50 %. Usando la placa de electrodo negativo, se produjo una batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque de la misma manera que en el Ejemplo 18. En este caso, como separador, se elaboró un separador de material compuesto que comprendía una mezcla de tela no tejida de fibras de vidrio y fibras sintéticas laminada en la superficie de una lámina de polietileno y que tenía un espesor de 1,0 mm en una bolsa de manera que la tela no tejida se pudiera poner en contacto con la placa negativa. Para la batería, se llevó a cabo el mismo ensayo de descarga rápida a una temperatura baja de, -15 °C, que se realizó para la batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque del Ejemplo 18. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

[Tabla 6]

Resultados del ensayo de descarga rápida a baja temperatura			
	Tensión en 5 segundos (V)	Tensión en 30 segundos (V)	Tiempo de duración (segundos)
Ejemplo 18	1,46	1,42	73
Ejemplo comparativo 2	1,39	1,31	47

20 Como se desprende de la Tabla 6, la batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque provista de la placa negativa híbrida producida en el Ejemplo 18 de la invención presenta características de descarga a baja temperatura sumamente excelentes, en comparación con la batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque provista de la placa negativa híbrida producida en el Ejemplo comparativo 2. Esto significa que la placa negativa híbrida de la presente invención produce el efecto dado a la batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque, además del efecto dado a la batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula del Ejemplo 2. Es decir, en una batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque, debido al problema de que la capa de mezcla de carbono convencional que recubre la placa negativa de la placa negativa híbrida se desprende debido al gas generado durante la formación de la caja de la batería, la placa negativa híbrida tiene que ser comprimida por el separador de material compuesto constituido por la mezcla de tela no tejida y la superficie del separador de polietileno laminada a la misma con el fin de evitar el desprendimiento. Por el contrario, de acuerdo con la presente invención, la propia lámina de mezcla de carbono adherida a toda la superficie de la placa negativa previene el desprendimiento, y por consiguiente, como separador basta con un solo separador de polietileno. Además, se ha confirmado que la resistencia del líquido superfluo causada por el separador de material compuesto convencional descrito anteriormente se puede eliminar y, por consiguiente, se pueden obtener características de descarga a baja temperatura aún mejores de acuerdo con la presente invención.

Además, se evaluó una batería de plomo-ácido de arranque que contenía una gran cantidad de una solución electrolítica libre y que estaba provista de una placa negativa híbrida, a la que se añade el agente de formación de poros en la mezcla de carbono de la misma de la siguiente manera.

Ejemplo 19

45 Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 18, a excepción de la adición de un polvo de cinc de 7,9 partes en peso (1 parte en peso en términos de Al) a la mezcla pastosa de carbono que se muestra en la Tabla 1. La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida resultó ser del 55 %. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 42 Ah de la misma manera que en el Ejemplo 18.

Ejemplo 20

55 Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 18, a excepción de la adición de un polvo de cinc de 23,7 partes en peso (3 partes en peso en términos de Al) a la mezcla pastosa de carbono que se muestra en la Tabla 1. La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida resultó ser del 62 %. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 42 Ah de la misma manera que en el Ejemplo 18.

Ejemplo 21

Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 18, a excepción de la adición de un polvo de cinc de 79 partes en peso (10 partes en peso en términos de Al) a la mezcla pastosa de carbono que se muestra en la Tabla 1. La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida resultó ser del 77 %. A continuación, usando la placa de electrodo negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 42 Ah de la misma manera que en el Ejemplo 18.

10 Ejemplo 22

Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 18, a excepción de la adición de un polvo de cinc de 157,8 partes en peso (20 partes en peso en términos de Al) a la mezcla pastosa de carbono que se muestra en la Tabla 1. La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida resultó ser del 88 %. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 42 Ah de la misma manera que en el Ejemplo 18.

20 Ejemplo 23

Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 18, a excepción de la adición de un polvo de cinc de 165,7 partes en peso (21 partes en peso en términos de Al) a la mezcla pastosa de carbono que se muestra en la Tabla 1. La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida resultó ser del 88 %. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 42 Ah de la misma manera que en el Ejemplo 18.

Ejemplo 24

Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 18, a excepción de la adición de un polvo de aluminio de 10 partes en peso a la mezcla pastosa de carbono que se muestra en la Tabla 1. La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida resultó ser del 77 %. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 42 Ah de la misma manera que en el Ejemplo 18.

Ejemplo 25

Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 18, a excepción de la adición de un polvo de alcanfor de 11,1 partes en peso (10 partes en peso en términos de Al) a la mezcla pastosa de carbono que se muestra en la Tabla 1. La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida resultó ser del 77 %. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 42 Ah de la misma manera que en el Ejemplo 18.

45 Ejemplo 26

Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 18, a excepción de la adición de un polvo de naftaleno de 13,2 partes en peso (10 partes en peso en términos de Al) a la mezcla pastosa de carbono que se muestra en la Tabla 1. La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida resultó ser del 77 %. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 42 Ah de la misma manera que en el Ejemplo 18.

Ejemplo 27

Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 18, a excepción de la adición de un polvo de cinc de 79 partes en peso (10 partes en peso en términos de Al) a la mezcla pastosa de carbono que se muestra en la Tabla 1. La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida resultó ser del 86 %. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 42 Ah de la misma manera que en el Ejemplo 18.

Ejemplo 28

Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 18, a excepción de la adición de un polvo de alcanfor de 11,1 partes en peso (10 partes en peso en términos de Al) y un polvo de aluminio de 10 partes en peso a la mezcla pastosa de carbono que se muestra en la Tabla 1. La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida resultó ser del 86 %. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 42 Ah de la misma manera que en el Ejemplo 18.

Ejemplo 29

Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 18, a excepción de la adición de un polvo de naftaleno de 13,2 partes en peso (10 partes en peso en términos de Al) y un polvo de aluminio de 10 partes en peso a la mezcla pastosa de carbono que se muestra en la Tabla 1. La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida resultó ser del 86 %. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 42 Ah de la misma manera que en el Ejemplo 18.

Ejemplo 30

Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 18, a excepción de la adición de un polvo de cinc de 26,3 partes en peso (3,33 partes en peso en términos de Al), un polvo de alcanfor de 3,7 partes en peso (3,33 partes en peso en términos de Al) y un polvo de aluminio de 3,33 partes en peso a la mezcla pastosa de carbono que se muestra en la Tabla 1. La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida resultó ser del 77 %. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 42 Ah de la misma manera que en el Ejemplo 18.

Ejemplo 31

Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 18, a excepción de la adición de un polvo de cinc de 26,3 partes en peso (3,33 partes en peso en términos de Al), un polvo de naftaleno de 4,4 partes en peso (3,33 partes en peso en términos de Al) y un polvo de aluminio de 3,33 partes en peso a la mezcla pastosa de carbono que se muestra en la Tabla 1. La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida resultó ser del 77 %. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 42 Ah de la misma manera que en el Ejemplo 18.

Ejemplo 32

Se produjo una placa negativa híbrida de la invención de la misma manera que en el Ejemplo 18, a excepción de la adición de un polvo de cinc de 26,3 partes en peso (3,33 partes en peso en términos de Al), un polvo de alcanfor de 3,7 partes en peso (3,33 partes en peso en términos de Al) y un polvo de naftaleno de 4,4 partes en peso (3,33 partes en peso en términos de Al) a la mezcla pastosa de carbono que se muestra en la Tabla 1. La porosidad de la lámina de mezcla de carbono de la placa negativa híbrida resultó ser del 77 %. A continuación, usando la placa negativa híbrida, se construyó una batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque que tenía una capacidad nominal en 5 horas de 42 Ah de la misma manera que en el Ejemplo 18.

A continuación, para las baterías de almacenamiento de plomo-ácido de arranque producidas en los Ejemplos 19 a 32 anteriores, se realizó un ensayo de descarga rápida a baja temperatura, de -15 °C, de acuerdo con JIS D 5031, y se midieron la tensión de descarga en 5 segundos, la tensión de descarga en 30 segundos y el tiempo de duración de la descarga. En concreto, se dispuso cada una de las baterías de almacenamiento de plomo-ácido de arranque anteriores en un baño termostático de -15 °C y se dejaron durante 15 horas, tras lo que se descargó una corriente de 210 A hasta que la tensión de las celdas se redujo hasta 1,0 V, y se midieron la tensión de descarga en 5 segundos, la tensión de descarga en 30 segundos y el tiempo de duración de la descarga. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 7.

[Tabla 7]

Resultados del ensayo de descarga rápida a baja temperatura			
	Tensión en 5 segundos (V)	Tensión en 30 segundos (V)	Tiempo de duración (segundos)
Ejemplo 18	1,46	1,42	73
Ejemplo 19	1,51	1,47	81

Resultados del ensayo de descarga rápida a baja temperatura			
	Tensión en 5 segundos (V)	Tensión en 30 segundos (V)	Tiempo de duración (segundos)
Ejemplo 20	1,52	1,48	82
Ejemplo 21	1,55	1,52	87
Ejemplo 22	1,56	1,54	88
Ejemplo 23	1,57	1,54	88
Ejemplo 24	1,57	1,54	88
Ejemplo 25	1,54	1,51	86
Ejemplo 26	1,54	1,51	86
Ejemplo 27	1,58	1,55	91
Ejemplo 28	1,57	1,54	90
Ejemplo 29	1,57	1,54	90
Ejemplo 30	1,59	1,56	92
Ejemplo 31	1,59	1,56	92
Ejemplo 32	1,57	1,55	91
Ejemplo comparativo 2	1,39	1,31	47

- 5 Como se desprende de la Tabla 7, las baterías de almacenamiento de plomo-ácido de arranque provistas de las placas negativas híbridas producidas en los Ejemplos 19 a 32 de la invención presentan características de descarga a baja temperatura sumamente excelentes, en comparación con la batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque provista de la placa negativa híbrida producida en el Ejemplo comparativo 2. Se considera que este resultado se debe a que el suministro de ácido sulfúrico a la superficie de la placa negativa se ve facilitado por el agente de formación de poros de la mezcla de carbono para mejorar las características de descarga a baja temperatura.
- 10 Además, dado que la batería de almacenamiento de plomo-ácido de arranque convencional tiene el problema de que la capa de mezcla de carbono que recubre la placa negativa de la placa negativa híbrida se desprende debido al gas generado durante la formación, la placa negativa híbrida tiene que ser comprimida por el separador de material compuesto que comprende el separador de polietileno y la tela no tejida laminada a la superficie del separador de polietileno con el fin de evitar el desprendimiento de la capa de mezcla de carbono. Por el contrario, de acuerdo con
- 15 la presente invención, la propia lámina de mezcla de carbono adherida a toda la superficie de la placa negativa previene el desprendimiento, y por consiguiente, como separador basta con un solo separador de polietileno.

Aplicabilidad Industrial

- 20 Como se ha descrito anteriormente, de acuerdo con la presente invención, la placa negativa híbrida producida mediante la adhesión de una lámina de mezcla de carbono a la superficie de la placa negativa genera mejoras en el rendimiento y la productividad de la misma, y la batería de almacenamiento de plomo-ácido provista de la placa negativa híbrida de la invención es aplicable a los vehículos híbridos y a los vehículos de parada en ralentí que se encuentran en vías de expansión y que se usan en repetición de carga-descarga rápida en PSOC o a bajas
- 25 temperaturas, siendo además la batería de plomo-ácido aplicable a otros campos industriales de molinos de viento o de generación fotovoltaica o similares, dando lugar a un rendimiento y una productividad excelentes.

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de una placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de plomo-ácido **caracterizado por que** el método incluye las etapas de:
- 5
- (i) preparar una mezcla de carbono en forma de una pasta o una suspensión, donde la mezcla de carbono comprende una cantidad mezclada de 5 a 70 partes en peso de un primer material de carbono, de 20 a 80 partes en peso de un segundo material de carbono, de 1 a 20 partes en peso de un aglutinante, y un espesante en una cantidad inferior a 10 partes en peso mediante la mezcla de dos tipos de materiales de carbono que consisten en
- 10
- un primer material de carbono que tiene electroconductividad y un segundo material de carbono que tiene capacitancia de condensador y/o capacitancia de pseudocondensador, y al menos un aglutinante y un espesante;
- (ii) formar una lámina de mezcla de carbono;
- (iii) adherir por presión dicha lámina de mezcla de carbono formada en la etapa (ii) a al menos una parte de la superficie de la placa rellena de material activo negativo en estado húmedo; y
- 15
- (iv) secar la placa rellena de material activo negativo.
2. El método de producción de una placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de plomo-ácido de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la mezcla de carbono se convierte en una lámina mediante un método de formación por extrusión o un método de recubrimiento.
- 20
3. El método de producción de una placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de plomo-ácido de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la mezcla de carbono se convierte en una lámina mediante la deposición de la mezcla de carbono sobre una lámina porosa.
- 25
4. El método de producción de una placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de plomo-ácido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la mezcla de carbono se convierte en una lámina y luego se prensa.
- 30
5. El método de producción de una placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de plomo-ácido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** se añade un agente de formación de poros a la mezcla de carbono.
- 35
6. El método de producción de una placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de plomo-ácido de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** el agente de formación de poros es al menos uno seleccionado del grupo de un polvo de cinc, un polvo de alcanfor, un polvo de naftaleno y un polvo de aluminio.