

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 110**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/62** (2006.01)

**H01M 4/20** (2006.01)

**H01M 4/56** (2006.01)

**H01M 10/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2012 E 12768347 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2015 EP 2681787**

54 Título: **Baterías ácidas de plomo y pastas para estas**

30 Prioridad:

**04.04.2011 US 201161471280 P**

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

**14.08.2015**

73 Titular/es:

**CABOT CORPORATION (100.0%)  
2 Seaport Lane Suite 1300  
Boston MA 02210-2019, US**

72 Inventor/es:

**ATANASSOVA, PAOLINA;  
SUN, YIPENG;  
BLIZANAC, BERISLAV;  
KODAS, TOIVO T.;  
HAMPDEN-SMITH, MARK J. y  
OLJACA, MIODRAG**

74 Agente/Representante:

**LAZCANO GAINZA, Jesús**

ES 2 543 110 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

Baterías ácidas de plomo y pastas para estas.

## 5 Campo

La presente invención se relaciona con baterías ácidas de plomo y pastas para el uso en la formación de placas de baterías ácidas de plomo, particularmente placas negativas de baterías ácidas de plomo.

## 10 Antecedentes

15 La batería ácida de plomo es una batería de almacenamiento electroquímico que comprende generalmente una placa positiva, una placa negativa, y un electrolito que comprende ácido sulfúrico acuoso. Las placas se sostienen en una orientación paralela y se aíslan eléctricamente por separadores porosos para permitir el libre movimiento de los iones cargados. Las placas positivas de la batería contienen un colector de corriente (es decir, una placa o rejilla metálica) cubierta en la superficie con una capa positiva, eléctricamente conductora, de dióxido de plomo ( $PbO_2$ ). Las placas negativas de batería contienen un colector de corriente cubierto con un material activo negativo, que es típicamente plomo metálico (Pb).

20 Durante los ciclos de descarga, el plomo metálico (Pb) suministrado por la placa negativa reacciona con el electrolito de ácido sulfúrico ionizado para formar sulfato de plomo ( $PbSO_4$ ) sobre la superficie de la placa negativa, mientras que el  $PbO_2$  localizado en la placa positiva se convierte en  $PbSO_4$  sobre o cerca de la placa positiva. Durante los ciclos de carga (a través de un suministro de electrones desde una corriente eléctrica externa), el  $PbSO_4$  en la superficie de la placa negativa se vuelve a convertir en Pb metálico, y el  $PbSO_4$  en la superficie de la placa positiva se vuelve a convertir en  $PbO_2$ . En efecto, un ciclo de carga convierte al  $PbSO_4$  en Pb metálico y  $PbO_2$ ; un ciclo de descarga libera el potencial eléctrico almacenado mediante la conversión del  $PbO_2$  y del Pb metálico de nuevo en  $PbSO_4$ .

30 Las baterías ácidas de plomo se producen actualmente en celdas anegadas y configuraciones reguladas con válvulas. En las baterías de celdas anegadas los electrodos/placas se sumergen en el electrolito y los gases creados durante la carga se liberan a la atmósfera. Las baterías ácidas de plomo reguladas por válvulas (VRLA) incluyen una válvula de un vía que previene que los gases externos entren en la batería pero permite que los gases internos, tal como el oxígeno generado durante la carga, se escapen, si la presión interna excede un cierto umbral. En las baterías VRLA, el electrolito normalmente se inmoviliza, o bien por la absorción del electrolito en un separador de esterilla de vidrio o por la gelificación del ácido sulfúrico con partículas de sílice.

35 Actualmente, las placas negativas de las baterías ácidas de plomo se producen mediante la aplicación de una pasta de polvo de óxido de plomo ( $PbO_2$ ) de dimensiones micrométricas en ácido sulfúrico sobre las estructuras de aleaciones de plomo eléctricamente conductoras conocidas como rejillas. Una vez que las placas han sido curadas y secadas, se pueden ensamblar en una batería y cargarse para convertir el  $PbO_2$  en Pb esponjoso. Como se indica en, por ejemplo, la solicitud de patente de los Estados Unidos núm. 2009/0325068, es normal adicionar una mezcla de expansores a la pasta de óxido de plomo/ácido sulfúrico para mejorar el desempeño del electrodo negativo final. La mezcla de expansores típicamente comprende (a) sulfato de bario para actuar como un agente nucleante para el sulfato de plomo producido cuando la placa se descarga, (b) carbono para incrementar la conductividad eléctrica del material activo en el estado de descarga y (c) un lignosulfonato, u otro material orgánico, para incrementar el área superficial del material activo para ayudar a la estabilización de la estructura física del material activo.

50 La solicitud de patente de los Estados Unidos núm. 2004/0180264 describe una batería ácida de plomo que comprende un ánodo, un cátodo y una solución electrolítica, en donde al ánodo se adiciona carbono que contiene una sustancia simple y/o un compuesto, donde ambos tienen un catalizador para la desulfuración u oxidación del  $SO_x$ . Las sustancias catalíticas incluyen Hf, Nb, Ta, W, Ag, Zn, Ni, Co, Mo, Cu, V, Mn, Ba, K, Cs, Rb, Sr y Na o, al menos un óxido, sulfato, hidróxido o carburo de ellos.

55 La solicitud de patente de Estados Unidos núm. 2011/0020693 describe un electrodo para una batería ácida de plomo que comprende una capa de material activo de electrodo que comprende un material que contiene plomo, un material de carbono poroso y un aglutinante, y un colector de corriente, en donde cuando el peso del átomo de plomo es A y el peso del material de carbono poroso es B,  $B/(A+B) \times 100$  satisface 1,0 a 90%; y dicho aglutinante es un polímero cristalino que tiene una temperatura de fusión de 40 °C o menos, o es un polímero amorfo. La capa de material activo de electrodo comprende una capa, que incluye el material que contiene plomo, y una capa que incluye el material de carbono poroso y el aglutinante, en donde este último está compuesto de partículas de material compuesto esféricas producidas mediante secado por atomización.

60 La patente de los Estados Unidos núm. 5.547.783 describe una batería ácida de plomo regulada con válvula en la que la capacidad teórica (Ah) del material activo negativo en la batería es menor que la del material activo positivo y el material activo negativo contiene un aditivo conductor en el intervalo de 0,5 % en peso a 7,5 % en peso del material activo

negativo. El aditivo conductor es carbono, negro de acetileno, polianilina, estaño en polvo, un compuesto de estaño en polvo, etc., que tiene un diámetro de partícula promedio de 100  $\mu$  o menos.

## Resumen

5

De acuerdo con la invención, se ha encontrado que pueden alcanzarse mejoramientos significativos en el desempeño de una batería ácida de plomo mediante la adición de al menos dos de los componentes de la pasta de la placa negativa, particularmente el material activo de óxido de plomo y al menos uno de los componentes de la mezcla de expansores, como una partícula de material compuesto, y donde las partículas de material compuesto comprenden aglomerados de partículas de carbono que tienen, al menos, parte de uno o más del material activo basado en plomo, sulfato de bario y lignosulfonato asociados a ellos.

10

En particular, con la adición de partículas de material compuesto que comprenden cristallitos muy pequeños (tamaños en nm) de  $PbO_2$  soportados sobre una gran área superficial, las partículas de carbono pueden actuar como sitios de nucleación y reducir el tamaño de las partículas de Pb producidas en la carga de las placas y, por tanto, de los cristallitos de  $PbSO_4$  producidos en la descarga de la placa. Una vez que se forman, estos pequeños cristallitos de  $PbSO_4$  requerirán mucho menos tiempo para la conversión total en Pb durante los ciclos de carga. Adicionalmente, estos se distribuyen sobre la superficie del soporte de carbono que inhibirá que experimenten a una rápida sinterización. Las partículas integradas de soporte de carbono/fase activa también asegurarán una porosidad pre-bloqueada y diseñada de la capa del electrodo que pueda preservarse por un gran número de ciclos. Un beneficio adicional de este enfoque será el mejoramiento de la utilización de la fase de Pb, que debiera proporcionar un incremento en la energía y densidad de potencia de la batería ácida de plomo, junto con una capacidad de ciclado mejorada. Igualmente, las pequeñas partículas de sulfato de bario pre-depositadas sobre la superficie de carbono pueden actuar como un agente nucleante para el sulfato de plomo producido cuando la placa se descarga.

15

20

25

En un aspecto, la invención reside en una pasta adecuada para una placa negativa de una batería ácida de plomo, la pasta comprende, al menos, (a) un material activo basado en plomo y una mezcla de expansores que comprende (b) carbono, (c) sulfato de bario y (d) un lignosulfonato, en donde al menos parte de los dos componentes mencionados (a) a (d) están presentes en la pasta como partículas de material compuesto, en donde las partículas de material compuesto comprenden aglomerados de partículas de carbono que tienen al menos parte de uno o más del material activo basado en plomo, sulfato de bario y lignosulfonato asociados a ellas.

30

Convenientemente, las partículas de material compuesto comprenden aglomerados de partículas de carbono, especialmente partículas de negro de carbono, que tienen al menos parte de uno o más de dicho (a) material activo basado en plomo, (c) sulfato de bario y (d) lignosulfonato asociados a ellas. Generalmente, dichos aglomerados de partículas de carbono tienen un tamaño de partícula promedio,  $D_{50}$ , menor que 200 micrones, tal como menor que 100 micrones, por ejemplo, menor que 10 micrones. Convenientemente, dichos aglomerados de partículas de carbono tienen una distribución de tamaño de partícula bimodal.

35

En una modalidad, las partículas de material compuesto comprenden aglomerados de partículas de carbono que tienen al menos parte de dicho material activo basado en plomo, especialmente óxido de plomo, sulfato de plomo o mezclas de ellos, dispuestos entre y sobre la superficie de los aglomerados de partículas de carbono. Convenientemente, la relación en peso del carbono respecto al mencionado material activo basado en plomo en dichas partículas de material compuesto es de aproximadamente 99:1 a aproximadamente 80:20.

40

45

En una modalidad adicional, las partículas de material compuesto comprenden aglomerados de partículas de carbono que tienen al menos parte de dicho sulfato de bario dispuesto entre y sobre la superficie de aglomerados de partículas de carbono. Convenientemente, la relación en peso del carbono respecto al sulfato de bario en dichas partículas de material compuesto es de aproximadamente 90:10 a aproximadamente 50:50.

50

En una modalidad adicional, las partículas de material compuesto comprenden aglomerados de partículas de carbono que tienen al menos parte de dicho lignosulfonato dispuesto entre y sobre la superficie de los aglomerados de partículas de carbono. Convenientemente, la relación en peso del carbono respecto al lignosulfonato en las mencionadas partículas de material compuesto es de aproximadamente 90:10 a aproximadamente 50:50.

55

En otros aspectos, la invención reside en una placa de batería ácida de plomo negativa y una batería ácida de plomo que comprenden la pasta descrita en la presente.

## Breve descripción de los dibujos

60

Las Figuras 1(a) y (b) son un gráfico de distribución de tamaños y una micrografía electrónica de barrido (SEM, con una magnificación de 3000x) de la muestra de negro de carbono del Ejemplo 1 ( $D_{50}=7,1$  micrones).

El Ejemplo 1 es meramente un ejemplo comparativo, por lo que no forma parte de la invención reivindicada.

Las Figuras 2(a) y (b) son un gráfico de distribución de tamaños y SEM (con una magnificación de 500x) de la muestra de negro de carbono del Ejemplo 1 ( $D_{50}=17,6$  micrones).

65

Las Figuras 3(a) y (b) son un gráfico de distribución de tamaños y SEM (con una magnificación de 100x) de la muestra de negro de carbono del Ejemplo 1 ( $D_{50}=144$  micrones).

La Figura 4 muestra una vista esquemática de las partículas de material compuesto carbono/óxido de plomo del Ejemplo 4.

5

Descripción detallada de las modalidades

10

La fabricación de placas de baterías para baterías ácidas de plomo generalmente involucra operaciones de mezclado de la pasta, curado y secado en las que dichos materiales activos de la pasta de batería sufren cambios químicos y físicos que se usan para establecer la estructura química y física y la resistencia mecánica subsecuente necesaria para formar la placa de batería. Para producir placas de batería típicas, se adiciona óxido de plomo, agua y ácido sulfúrico a una máquina mezcladora de pasta comercial y entonces se mezclan hasta la consistencia deseada. Dependiendo de que se produzcan placas negativas o positivas para las baterías que están siendo producidas, se pueden usar aditivos convencionales, tales como un relleno o expansor, para modificar las propiedades de la pasta y el desempeño de las placas producidas. Se pueden usar otros aditivos conocidos para mejorar la estructura química y física y el desempeño de las placas de batería.

15

20

Las placas negativas de las baterías ácidas de plomo comúnmente se producen mediante la preparación de una pasta con una mezcla de expansores y entonces se aplica esta pasta de batería a estructuras de aleaciones de plomo eléctricamente conductoras, conocidas como rejillas, para producir placas. Típicamente, estas placas con la pasta se curan después en cámaras calientes que contienen aire con un alto grado de humedad relativa. Este proceso de curado produce la estructura química y física necesaria, requerida para la manipulación subsiguiente y el desempeño en la batería. A continuación del curado, las placas se secan usando medios adecuados. Después de cargadas, estas placas, que comprenden un material activo negativo, están entonces apropiadas para el uso en una batería ácida de plomo.

25

30

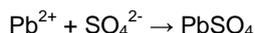
El expansor, que generalmente es una mezcla de sulfato de bario, carbono, y un lignosulfonato u otro material orgánico, normalmente se adiciona al material activo de la placa negativa durante la preparación de la pasta. El expansor también puede incorporar otros ingredientes conocidos para mejorar el desempeño de la batería. Los materiales del expansor se pueden adicionar por separado a la pasta durante el proceso de mezclado de la pasta, pero un procedimiento mejorado consiste en mezclar los materiales constituyentes del expansor antes de adicionarlos a la mezcla de la pasta.

35

La mezcla de expansores realiza un número de funciones en la placa negativa. Por ejemplo, el sulfato de bario actúa como un agente nucleante para el sulfato de plomo producido cuando la placa se descarga como sigue:



40



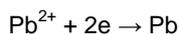
45

El producto de descarga de sulfato de plomo se deposita sobre las partículas de sulfato de bario, lo que asegura una distribución homogénea a través de todo el material activo y previene el revestimiento de las partículas de plomo. El término sulfato de bario representa ambas formas, blanco fijo y barita, de este compuesto y las mezclas de ellos, en tamaños de partícula de 0,5 a 5 micrómetros. Es deseable que los cristales de sulfato de bario tengan un tamaño de partícula muy pequeño, del orden de 1 micrón o menos, para que un número muy grande de cristales-semillas pequeñas se implanten en el material activo negativo. Esto asegura que los cristales de sulfato de plomo, que crecen sobre los núcleos de sulfato de bario, sean pequeños y de tamaño uniforme para que sean fácilmente convertibles en material activo de plomo cuando la placa se cargue como sigue:

50



55



60

La función del lignosulfonato es más compleja. Se absorbe químicamente sobre el material activo de plomo resultando en un incremento significativo en su área superficial. Sin el lignosulfonato, el área superficial es del orden de aproximadamente 0,2 metros cuadrados por gramo, mientras que con 0,50% de lignosulfonato, se incrementa a aproximadamente a 2 metros cuadrados por gramo. La elevada área superficial incrementa la eficiencia del proceso electroquímico, lo que mejora el desempeño de la placa negativa. El lignosulfonato también estabiliza la estructura física del material activo negativo, lo que retarda la degradación durante la operación de la batería. Esta propiedad incrementa la vida de la batería en servicio. El material orgánico puede ser cualquier compuesto de lignosulfonato u otro material orgánico adecuado que pueda ser adsorbido sobre la superficie del material activo negativo y así afectar su área superficial y comportamiento electroquímico.

65

- 5 El carbono en la mezcla de expansores incrementa la conductividad eléctrica del material activo en el estado de descarga, lo que mejora su admisión de carga total. Adicionalmente, el carbono puede facilitar la conversión del sulfato de plomo en plomo durante el proceso de carga. Comúnmente, el carbono está en forma de grafito, negro de carbono y/o carbón activado. La cantidad de carbono en las formulaciones de expansores convencionales es sólo una pequeña fracción de uno por ciento.
- 10 En la pasta de placa negativa descrita en la presente, al menos parte de al menos dos de los componentes definidos por (a) el material activo basado en plomo y (b) el carbono, (c) sulfato de bario y (d) lignosulfonato de la mezcla de expansores está presente en la pasta como partículas de material compuesto. Estas partículas de material compuesto pueden ser partículas individuales o aglomerados, donde cada una contiene dos o más componentes de la pasta de batería, por ejemplo, partículas de carbono revestidas con material activo basado en plomo. Más generalmente, sin embargo, las partículas de material compuesto estarán en forma de partículas o aglomerados de uno de los componentes de la pasta adheridos a las partículas o aglomerados de otro componente de la pasta. Al respecto, se puede apreciar que el término "aglomerados" se usa en la presente en su sentido comúnmente aceptado para referirse a grupos de partículas primarias o agregados de estas partículas primarias adheridas entre sí para producir grandes cúmulos o "aglomerados".
- 15 Las partículas de material compuesto comprenden aglomerados de partículas de carbono que tienen, al menos, uno de dichos (a) material activo basado en plomo, (c) sulfato de bario y (d) lignosulfonato asociados a ellas. Generalmente, los aglomerados de partículas de carbono tienen un tamaño promedio,  $D_{50}$ , menor que 200 micrones, tal como menor que 100 micrones, por ejemplo menor que 30 micrones, hasta menos que 10 micrones, y están compuestos de partículas primarias que tienen un tamaño promedio de aproximadamente de 10 a aproximadamente 100 nm. Convenientemente, los aglomerados de partículas de carbono tienen una distribución de tamaño de partícula bimodal. Las mediciones de tamaño de partícula se refieren en la presente a las determinadas de acuerdo con el procedimiento siguiente.
- 20 El análisis de tamaño de partícula referido en la presente se realiza por el método de dispersión de ángulo pequeño usando el Microtrac X-100.
- 25 Esta técnica utiliza la difracción de Fraunhofer para analizar las partículas en el intervalo de 0,2 a 700  $\mu\text{m}$ . Las muestras se preparan por la adición de aproximadamente 10 mg de polvo a un vial de vidrio de 1,5 dram. Se adicionan tres gotas del dispersante Darvan C y el vial se llena con agua. La muestra se somete a vórtice hasta que se mezcle totalmente y se deja asentar por al menos 10 minutos, y entonces se vuelve a mezclar. La muestra entonces se adiciona a un baño de agua recirculante de 250 ml y se hace la corrida usando el software de auto-secuencia. La auto-secuencia incluye una comprobación de origen de 10 segundos, una circulación de pre-corrida de 30 segundos y dos corridas de análisis de 60 segundos. Los resultados reportados son el promedio de dos corridas de 60 segundos.
- 30 En una de las modalidades, las partículas de material compuesto comprenden aglomerados de partículas de carbono que tienen material activo basado en plomo, especialmente óxido de plomo, sulfato de plomo o una mezcla de ellos, dispuestos entre y sobre la superficie de los aglomerados de partículas de carbono. Convenientemente, la relación en peso de carbono respecto al material activo basado en plomo en las partículas de material compuesto es de aproximadamente 99:1 a aproximadamente 80:20, tal como de aproximadamente 95:5 a aproximadamente 90:10.
- 35 En una modalidad adicional, las partículas de material compuesto comprenden aglomerados de partículas de carbono que tienen sulfato de bario dispuesto entre y sobre la superficie de los aglomerados de partículas de carbono. Convenientemente, la relación en peso de carbono respecto al sulfato de bario en las partículas de material compuesto es de aproximadamente 90:10 a aproximadamente 50:50, tal como de aproximadamente 80:20 a aproximadamente 70:30.
- 40 Aún en otra modalidad adicional, las partículas de material compuesto comprenden aglomerados de partículas de carbono que tienen lignosulfonato dispuesto entre y sobre la superficie de aglomerados de partículas de carbono. Convenientemente, la relación en peso de carbono respecto al lignosulfonato en las partículas de material compuesto es de aproximadamente 90:10 a aproximadamente 50:50, tal como de aproximadamente 80:20 a aproximadamente 60:40.
- 45 En otra modalidad, los aglomerados de partículas de material compuesto comprenden aglomerados de partículas de carbono que tienen al menos dos de dichos (a) material activo basado en plomo, (c) sulfato de bario y (d) lignosulfonato asociados a ellas.
- 50 En la práctica, algunas, pero generalmente no todas, las mezclas de expansores, y especialmente la fase activa basada en plomo, están presentes en la pasta de batería negativa como partículas de material compuesto. Sin embargo, independientemente de que se adicionen como partículas de material compuesto o partículas individuales, la pasta de batería generalmente comprende de aproximadamente 0,2% en peso a aproximadamente 10% en peso de carbono, de aproximadamente 0,2% en peso a 1% en peso de sulfato de bario y de 0,8% en peso a aproximadamente 2% en peso de lignosulfonato relativo al óxido de plomo en la pasta.
- 55
- 60

- 5 El carbono empleado en las partículas de material compuesto descritas en la presente puede estar en cualquiera de las formas conocidas de partículas de carbono, tales como grafito, carbón activado y negro de carbono. Cuando se emplee el negro de carbono como fuente de carbono puede ser deseable pre-mezclar inicialmente el carbono con agua y someter el negro de carbono - agua a un proceso de pre-dispersión que incluya, pero no se limite a, un mezclado con cuchillas, mezclado con alta cizalla, sonicación, etc., para desbaratar los aglomerados grandes (mayores que 30 micrones) y así reducir el tamaño de partícula promedio del material hasta 5 -10 micrones o, aún más, hasta un tamaño de sub-micrones.
- 10 Adicionalmente, antes de ser usado para producir las presentes partículas de material compuesto, el material de partida de carbono puede modificarse para comprender grupos orgánicos superficiales que comprendan a) al menos un grupo aromático o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, y b) al menos un grupo iónico y/o al menos un grupo ionizable. Los grupos iónicos y/o ionizables adecuados incluyen grupos sulfato, sulfito, sulfonato y ácido carboxílico. La producción de tales productos de carbono con superficie modificada se describe en, por ejemplo, la patente de Estados Unidos núm. 5.885.335.
- 15 Se encontró ahora que el uso de las presentes partículas de material compuesto y, en particular, las partículas de material compuesto que comprenden material activo basado en plomo cristalino adherido a los aglomerados de partículas de carbono, resulta en mejoras significativas en el desempeño de una placa de batería ácida de plomo negativa. Por ejemplo, las partículas de material compuesto que comprenden cristalitas de PbO<sub>2</sub> muy pequeños (tamaños en nm) soportados sobre partículas de carbono de elevada área superficial pueden reducir el tamaño de las partículas de Pb producidas con la carga de la placa y, por tanto, de los cristalitas de PbSO<sub>4</sub> producidos con la descarga de la placa. Una vez que se forman estos cristalitas de PbSO<sub>4</sub> pequeños, estos deben requerir de tiempos más cortos para convertirse totalmente en Pb durante los ciclos de carga. Adicionalmente, dado que los cristalitas se distribuyen sobre la superficie del soporte de carbono, se reducirá su tendencia a sufrir sinterización y agregación. La partícula integrada soporte de carbono/fase activa también permitirá que el electrodo esté provisto de una porosidad pre-diseñada y estable que pueda preservarse por un gran número de ciclos. Como resultado, las partículas de material compuesto de carbono/material activo deben proporcionar una utilización mejorada de la fase de Pb, lo que conduce a un incremento en la energía y densidad de potencia de la batería ácida de plomo, junto con una ciclabilidad mejorada.
- 20
- 25
- 30 Es deseable que las partículas de material compuesto empleadas en la presente se produzcan por conversión por atomización. En esta modalidad, las partículas de grafito, negro de carbono o carbón activado están convenientemente dispersadas en un primer líquido portador, tal como el agua, y la dispersión resultante se mezcla con una dispersión de partículas o precursores químicos de óxido de bario y/o sulfato de bario, óxido de plomo y/o sulfato de plomo, y/o un lignosulfonato en un segundo líquido portador, tal como el agua, miscible con el primer líquido portador.
- 35
- 40 La mezcla resultante se atomiza entonces para producir un aerosol que comprende gotitas de la mezcla dispersada y suspendido en un gas portador. Las gotitas se pueden generar usando un aparato apropiado, que incluye atomizadores líquidos, generadores de neblina, nebulizadores y generadores de aerosol. Un aparato adecuado es un generador de aerosol ultrasónico, en el que la energía ultrasónica se usa para formar o asistir la formación de las gotitas. Un ejemplo de un generador de aerosol ultrasónico es un aparato del tipo boquilla, con la boquilla energizada ultrasónicamente para auxiliar la formación de gotitas de tamaños finos y con una distribución de tamaño estrecha. Otro ejemplo es un generador de aerosol que energiza ultrasónicamente un reservorio de la mezcla del precursor, causando el desarrollo de conos de atomización, desde donde se forman las gotitas de la mezcla de precursor, que son barridas por el flujo del gas portador. Los generadores de aerosol ultrasónicos del tipo reservorio pueden producir gotitas muy pequeñas con una distribución de tamaño relativamente estrecha y se prefiere usarlos en aplicaciones en que se desee que las partículas de material compuesto final se encuentren en un intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5 micrones (tamaño de partícula promedio), y, especialmente, cuando se desee una distribución de tamaño estrecha de las partículas. Un ejemplo de generador de aerosol ultrasónico del tipo reservorio se describe, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos nm. 6.338.809.
- 45
- 50 Aunque el generador de aerosol ultrasónico del tipo boquilla y el generador de aerosol ultrasónico del tipo reservorio producen pequeñas gotitas, generalmente el del tipo reservorio produce gotitas más finas con un tamaño más uniforme.
- 55 Otro ejemplo de un aparato para la generación de gotitas es una boquilla de atomización (no energizada ultrasónicamente). Algunos ejemplos de boquillas de atomización incluyen boquillas de dos fluidos, boquillas de gases y boquillas de líquidos. Los generadores de boquillas de atomización tienen la ventaja de dar una productividad muy alta comparada con los generadores ultrasónicos. Las gotitas producidas usando boquillas de atomización, sin embargo, tienden a ser mucho más grandes y a presentar una distribución de tamaño más amplia que las gotitas producidas por los generadores ultrasónicos. Por lo tanto, se prefieren las boquillas de atomización para producir partículas de material compuesto relativamente grandes. Otros tipos de generadores de gotitas que se pueden usar incluyen atomizadores rotatorios, y generadores de gotitas que usan la expansión de un fluido supercrítico o gas disuelto a alta presión para proporcionar la energía para la formación de las gotitas. Aún otro proceso para la generación de gotitas se describe en la patente de los Estados Unidos núm. 6.601.776.
- 60
- 65 El gas portador usado como medio de transporte para el aerosol puede ser cualquier composición de gas conveniente y

puede, por ejemplo, ser una composición de gas de un solo componente (tal como, por ejemplo, nitrógeno puro) o una mezcla de componentes de gases múltiples (tal como, por ejemplo, aire, o una mezcla de nitrógeno e hidrógeno). Adicionalmente, el gas portador puede seleccionarse de manera que sea sustancialmente no-reactivo durante la conversión por atomización o, alternativamente, puede ser seleccionado para participar en, por ejemplo, la conversión del compuesto precursor de sílice en sílice durante el proceso de conversión por atomización.

Después que se genera el aerosol, el aerosol se calienta para retirar, al menos, una porción del vehículo líquido en las gotitas y producir las partículas de material compuesto deseadas. Típicamente, estos procesos se realizan en una sola etapa mediante el calentamiento del aerosol hasta una temperatura de reacción no mayor que 600 °C, tal que no sea mayor que 500 °C (por ejemplo, de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 450 °C o de aproximadamente 350 °C a aproximadamente 200 °C) por un período de tiempo de, al menos, 1 segundo, por ejemplo, al menos 3 segundos, al menos aproximadamente 20 segundos o, al menos aproximadamente 100 segundos. Convenientemente, el calentamiento se conduce en un secador de pulverización, dado que los secadores por atomización tienen la ventaja de ser de alta productividad, lo que permite se produzca una gran cantidad de partículas con varias distribuciones de tamaños.

En algunos casos, puede ser deseable incluir, en las partículas de material compuesto de carbono/fase activa descritas en la presente, uno o más componentes de la mezcla de expansores del electrodo negativo de la batería ácida de plomo, tal como uno, o ambos, sulfato de bario y lignosulfonato. Esto se puede lograr simultáneamente con, o separadamente de, la producción de las partículas de material compuesto carbono/fase activa. Por ejemplo, usando la técnica de conversión por atomización descrita anteriormente, pueden adicionarse cristales de sulfato de bario a una dispersión acuosa de negro de carbono y cristales de sulfato de plomo. El secado por atomización entonces da como resultado aglomerados de partículas de material compuesto esféricos de tamaño micrométrico de carbono, sulfato de plomo y sulfato de bario, que poseen una porosidad fijada. Alternativamente, las partículas de material compuesto carbono/fase activa pueden producirse en una operación de secado por atomización inicial y las partículas resultantes co-dispersadas en agua con cristales de sulfato de bario y/o polímero de lignosulfonato. El secado por atomización de la co-dispersión nuevamente da como resultado aglomerados de partículas de material compuesto esféricos de tamaño micrométrico de carbono, fase activa basada en plomo, sulfato de bario y/o lignosulfonato, con una porosidad fijada.

En otra modalidad, los aglomerados de carbono y de cristales de sulfato de plomo pueden dispersarse en un solvente y puede adicionarse un precursor soluble al sulfato de bario u óxido de bario a la solución del precursor y la mezcla resultante atomizarse para formar aglomerados de partículas de material compuesto, donde las pequeñas nanopartículas de sulfato u óxido de bario se depositan preferentemente sobre la superficie de las partículas de material compuesto carbono/sulfato de plomo.

En aún otra modalidad, un polímero de lignosulfonato puede disolverse en agua y co-atomizarse junto con una dispersión de otros componentes (carbono y fase activa basada en plomo) para formar partículas de material compuesto modificado de carbono y sílice.

Adicionalmente, cualquiera de los polvos anteriores, pero en particular las partículas (polvos) de material compuesto carbono/fase activa, pueden pre-mezclarse con sulfato de bario y/o lignosulfonato para formar perlas por procesos secos y húmedos de formación de perlas para formar perlas de tamaños de 50 a 300 micrones, que se dispersan fácil y uniformemente cuando las perlas se adicionan a la formulación de la pasta de batería negativa. En particular, algunas de las partículas de material compuesto usadas en la presente pueden fabricarse por las técnicas comúnmente conocidas de formación húmeda de perlas, donde las dispersiones acuosas de carbono, lignosulfonato y sulfato de bario se procesan por un formador de perlas con pasador con alta cizalla, y son secadas usando los secadores de negro de carbono convencionales, tales como los secadores rotatorios o secadores por lecho fluidizado.

La invención se describirá ahora más particularmente con referencia a los Ejemplos y a los dibujos acompañantes.

**Ejemplo 1** (ejemplo comparativo que no forma parte de la invención reivindicada):

Negro de carbono secado por atomización.

2000 g de una suspensión de negro de carbono (10% en peso de sólido cargado en agua) se mezclan con 3000 g adicionales de agua para producir una mezcla a un pH de aproximadamente 8,9. La mezcla combinada se cizalla por 15-20 minutos hasta que los componentes se mezclen íntimamente. La alimentación entonces se bombea a una unidad de atomización para formar gotitas y las gotitas se arrastran en una corriente de gas y se rocían en un equipo de conversión por atomización, tal como un secador de pulverización. El secador de pulverización es operado con una temperatura de entrada de 550 °C y una temperatura de salida de 300 °C.

Las distribuciones de tamaños de partículas y las imágenes SEM de aglomerados de negro de carbono producidos de acuerdo con el Ejemplo 1 se muestran en la Figura 1 ( $D_{50}=7,1$  micrones), Figura 2 ( $D_{50}=17,5$  micrones) y Figura 3 ( $D_{50}=144$  micrones).

5 La variación en el tamaño de las partículas de los aglomerados de carbono puede lograrse mediante la selección de secador de pulverización (tamaño, diseño y parámetros de operación) equipado con el tipo de unidad de atomización apropiada, tal como el atomizador rotatorio, las boquillas de multi-fluidos o la atomización a presión, que genere tamaños de gotitas en correspondencia con el tamaño y distribución del aglomerado de carbono seleccionado.

**Ejemplo 2:** Material compuesto de negro de carbono/lignosulfonato secado por atomización (90:10 en peso)

10 10 g de lignosulfonato se adicionan a 90 g de negro de carbono y 500 g de agua en un mezclador de alta cizalla. La mezcla resultante se procesa para dispersar el negro de carbono usando lignosulfonato como agente dispersante y se adicionan 1660 g adicionales de agua para obtener una dispersión con 4% en peso de negro de carbono. La mezcla entonces se bombea a una unidad de atomización para formar gotitas y las gotitas se arrastran en una corriente de gas y se rocían dentro de un equipo de conversión por atomización, tal como un secador de pulverización. El secador de pulverización se opera con una temperatura lo suficientemente elevada para evaporar el agua y lo suficientemente baja para evitar la descomposición térmica del lignosulfonato. Una temperatura de entrada representativa pudiera estar entre 200-250 °C. El secado por atomización produce partículas de material compuesto de negro de carbono/lignosulfonato (90:10 en peso).

20 **Ejemplo 3:** Material compuesto de negro de carbono/sulfato de bario (75: 25 en peso) secado por atomización

25 Las nanopartículas de sulfato de bario se preparan de acuerdo con las enseñanzas del Chemical Engineering Journal 149 (2009) 473-478. 100 g de suspensión de sulfato de bario (10% en peso de sulfato de bario) se mezclan con 300 g de suspensión de negro de carbono (10% en peso de carbono) y 600 g de agua. La mezcla combinada se cizalla por 15-20 minutos hasta que los componentes se mezclen íntimamente. La alimentación se bombea después a una unidad de atomización para formar gotitas y las gotitas se arrastran en una corriente de gas y se rocían dentro de un equipo de conversión por atomización, tal como un secador de pulverización. El secador de pulverización se opera con una temperatura de entrada de 550 °C y una temperatura de salida de 300 °C para producir partículas de material compuesto de negro de carbono/sulfato de bario (75:25 en peso).

30 **Ejemplo 4:** Negro de carbono/óxido de plomo (90:10 en peso) secado por atomización

35 14,8 g de nitrato de plomo se mezclan con 900 g de suspensión de negro de carbono (10% en peso de carbono) y 1585,2 g de agua. La mezcla combinada se cizalla por 15-20 minutos hasta que los componentes se mezclen íntimamente. La alimentación se bombea después a una unidad de atomización para formar gotitas y las gotitas se arrastran en una corriente de gas y se rocían dentro de un equipo de conversión por atomización, tal como un secador de pulverización. El secador de pulverización opera a una temperatura de entrada de 550 °C y una temperatura de salida de 300 °C para producir partículas de material compuesto de negro de carbono/óxido de plomo (90:10 en peso).

40 **Ejemplo 5:** Material compuesto de negro de carbono/ sulfato de bario/lignosulfonato (70: 20: 10 en peso) secado por atomización

45 Las nanopartículas de sulfato de bario se preparan de acuerdo con las enseñanzas de Chemical Engineering Journal 149 (2009) 473-478. 10 g de lignosulfonato se adicionan a 70 g de negro de carbono de gran superficie en un mezclador de alta cizalla que contiene un poco de agua. La mezcla resultante se procesa para dispersar el negro de carbono usando lignosulfonato como agente dispersante y se adiciona agua adicional para alcanzar un 4% en peso de sólido (negro de carbono más lignosulfonato) en la dispersión. 2000 g de una suspensión que contiene negro de carbono y lignosulfonato se mezclan después con 200 g de suspensión de sulfato de bario (10% en peso de sulfato de bario) y 300 g de agua. La mezcla combinada se cizalla por 15-20 minutos hasta que los componentes se mezclen íntimamente. La mezcla entonces se bombea a una unidad de atomización para formar gotitas y las gotitas se arrastran en una corriente de gas y se rocían dentro de un equipo de conversión por atomización, tal como un secador de pulverización. El secador de pulverización se opera con una temperatura de entrada de 200 °C para producir partículas de material compuesto de negro de carbono/ sulfato de bario/lignosulfonato (70: 20: 10 en peso).

55 Aunque la presente invención se ha descrito e ilustrado con referencia a las modalidades particulares, las personas con experiencia en la técnica podrán apreciar que la invención se presta a variaciones no necesariamente ilustradas en la presente. Por esta razón, entonces, la referencia debiera hacerse solamente para las reivindicaciones anexadas con el propósito de determinar el verdadero alcance de la presente invención.

## Reivindicaciones

- 5           1. Una pasta adecuada para una placa negativa de una batería ácida de plomo, la pasta comprende al menos (a) un material activo basado en plomo y una mezcla de expansores que comprende (b) carbono, (c) sulfato de bario y (d) un lignosulfonato,
- caracterizada porque**
- 10           al menos parte de al menos dos de dichos componentes (a) a (d) están presentes en la pasta como partículas de material compuesto, en donde las partículas de material compuesto comprenden aglomerados de partículas de carbono que tienen, al menos, una parte o más de dichos (a) material activo basado en plomo, (c) sulfato de bario, y (d) lignosulfonato asociados a ellas.
- 15           2. La pasta de la reivindicación 1, en donde dichos aglomerados de partículas de carbono comprenden negro de carbono.
3. La pasta de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2, en donde dichos aglomerados de partículas de carbono tienen un tamaño de partícula promedio,  $D_{50}$ , menor que 200 micrones.
- 20           4. La pasta de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde dichos aglomerados de partículas de carbono tienen un tamaño de partícula promedio,  $D_{50}$ , menor que 100 micrones.
5. La pasta de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde dichos aglomerados de partículas de carbono tienen un tamaño de partícula promedio,  $D_{50}$ , menor que 30 micrones.
- 25           6. La pasta de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde dichos aglomerados de partículas de carbono tienen un tamaño de partícula promedio,  $D_{50}$ , menor que 10 micrones.
7. La pasta de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas de material compuesto comprenden aglomerados de partículas de carbono que tienen al menos parte de dicho material activo basado en plomo dispuesto entre y sobre la superficie de dichos aglomerados de partículas de carbono.
- 30           8. La pasta de la reivindicación 7, en donde dicho material activo basado en plomo comprende un óxido de plomo, sulfato de plomo o una mezcla de ellos.
- 35           9. La pasta de la reivindicación 7 o de la reivindicación 8, en donde la relación en peso del carbono respecto al mencionado material activo basado en plomo es de 99:1 a 80:20.
- 40           10. La pasta de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas de material compuesto comprenden aglomerados de partículas de carbono que tienen, al menos parte de dicho sulfato de bario dispuesto entre y sobre la superficie de dichos aglomerados de partículas de carbono.
11. La pasta de la reivindicación 10, en donde la relación en peso de carbono respecto al sulfato de bario es de 90:10 a 50:50.
- 45           12. La pasta de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas de material compuesto comprenden aglomerados de partículas de carbono que tienen al menos parte de dicho lignosulfonato dispuesto entre y sobre la superficie de dichos aglomerados de partículas de carbono.
- 50           13. La pasta de la reivindicación 12, en donde la relación en peso del carbono respecto al lignosulfonato es de 90:10 a 50:50.
14. Una placa negativa para una batería ácida de plomo producida a partir de la pasta de cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
- 55           15. Una batería ácida de plomo que comprende una placa negativa producida a partir de la pasta de cualquiera de las reivindicaciones 1-13.

Número de serie: F2194		<b>MICROTRAC - X100</b>		V:9.1.17 DB: Recalc	
<b>CSMP</b>		AQ96110204D		Fecha: 01/14/11 Meas #: 390 Tiempo 11:52 Pres#: 1	
AQ96110204D 8 mn POLVO, 3 GOTAS DARVAN C PREPARADAS EN 1.5 DRAM VIAL, LLENAR A VOL CON AGUA, VÓRTICE Y ESPERAR 10 MIN ASVR: VEL. FLUJO 35% NO SONICAR		Resumen mv = 10.68 mn = 2.584 ma = 6.019 cs = 0.997 sd = 7.015		Percentiles 10% = 3.221 60% = 8.759 20% = 4.167 70% = 11.34 30% = 5.033 80% = 15.55 40% = 5.978 90% = 22.56 50% = 7.015 95% = 30.03	
		Dia		Vol% Ancho	
		7.139		100% 14.03	

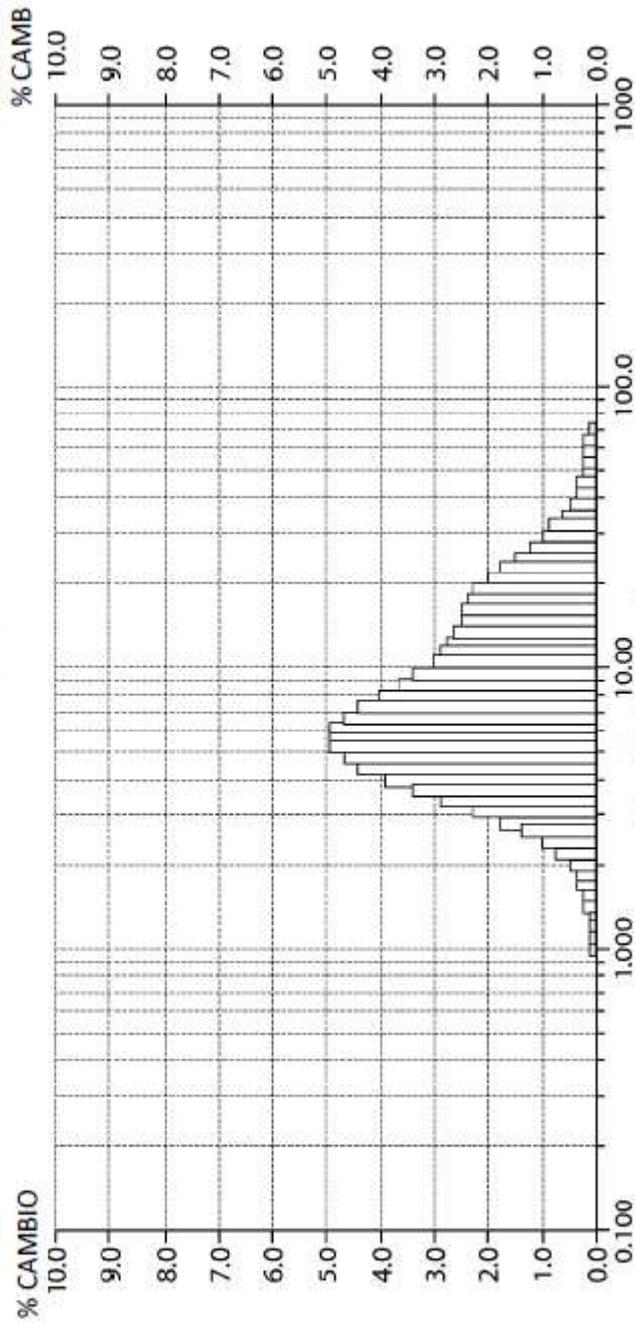


Fig. 1A

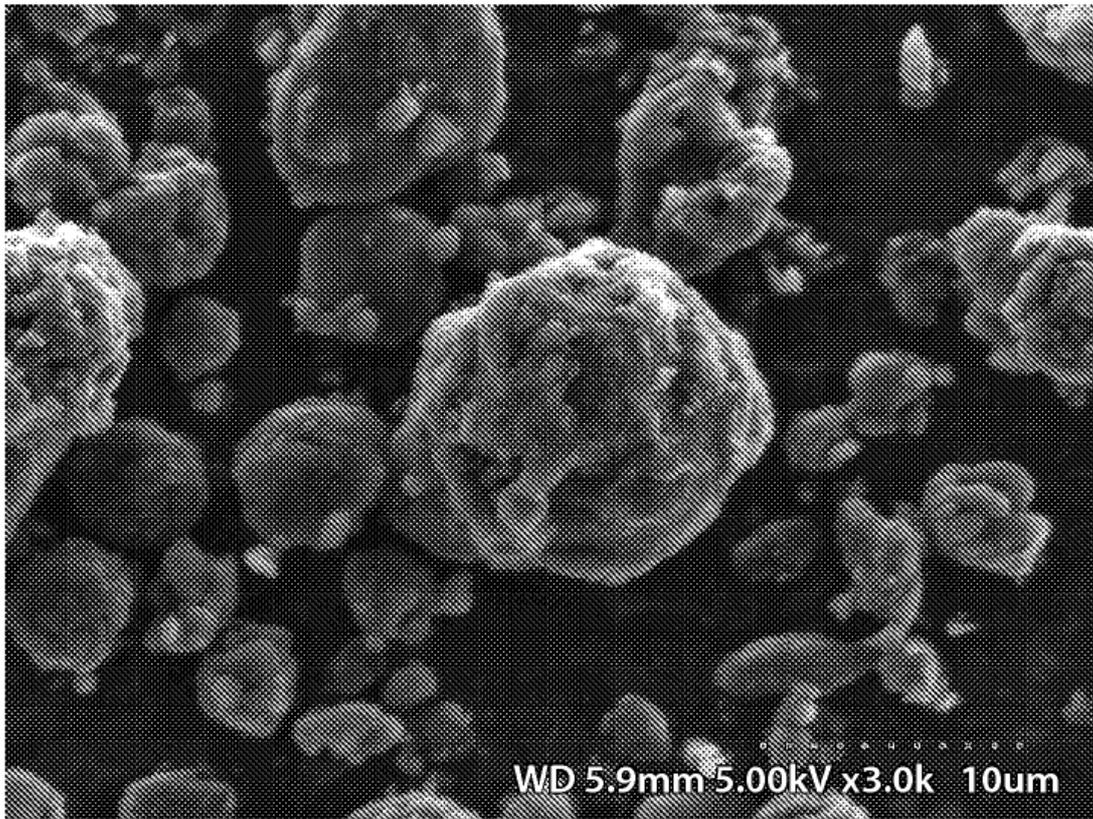
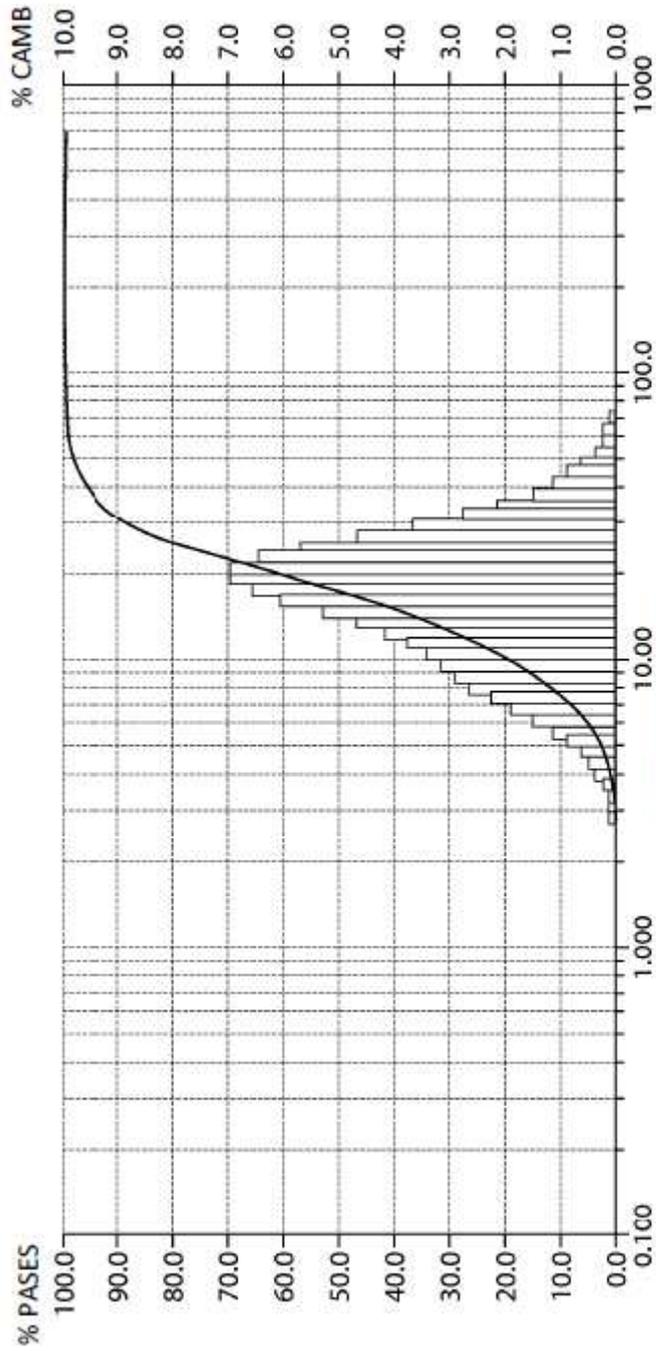


Fig. 1B

C#5214M10128 4 mg POLVO, 3 GOTAS DARVAN C PREPARADAS EN 1,5 DRAM VIAL. LLENAR A VOL CON AGUA. VORTICE Y ESPERAR 10 MIN ASVR: VEL. FLUJO 35% NO SONICAR		Resumen mv = 19.16 mn = 6.987 ma = 13.99 cs = 0.429 sd = 9.340	Percentiles 10% = 7.621 60% = 19.90 20% = 10.21 70% = 22.54 30% = 12.81 80% = 25.96 40% = 15.27 90% = 31.96 50% = 17.57 95% = 38.63	Dia 17.57 Vol% 100% Ancho 18.68
---	--	---	--	---------------------------------



Tamaño (micrones)  
Fig. 2A

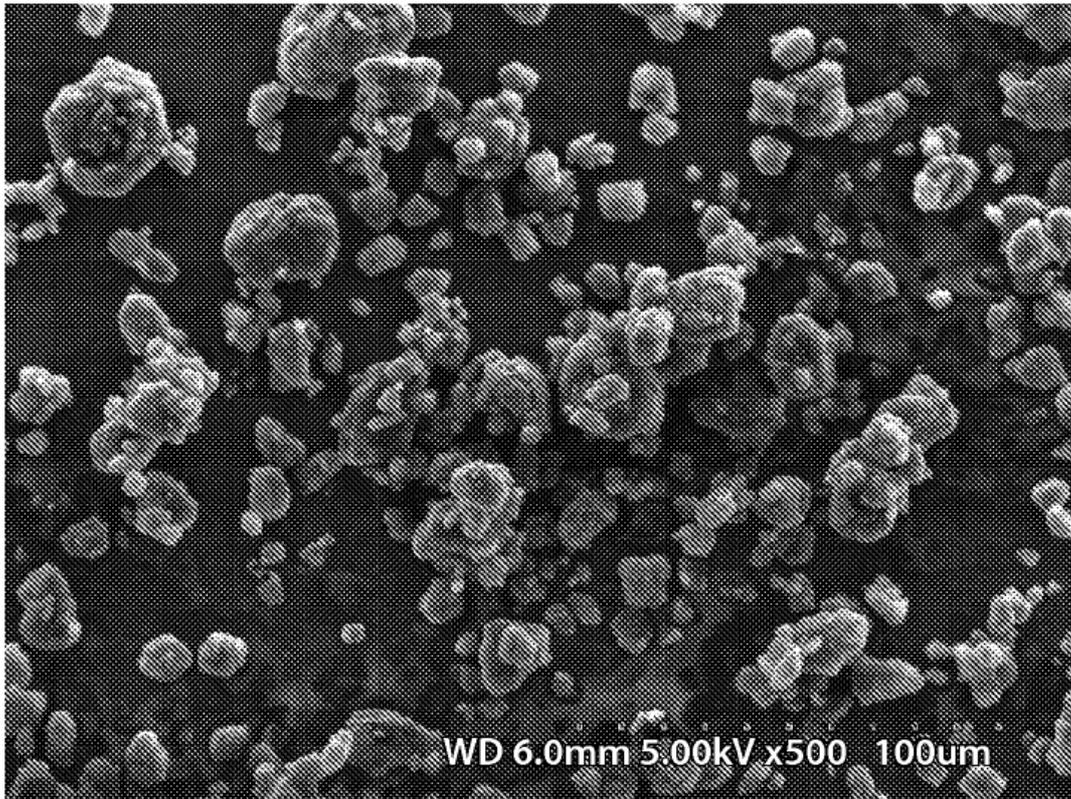


Fig. 2B

C#5207M10128 19 mg POLVO, 3 GOTAS DARVAN C PREPARADAS EN 1,5 DRAM VIAL. LLENAR A VOL CON AGUA. VORTICE Y ESPERAR 10 MIN ASVR: VEL FLUJO 35% NO SONICAR	<b>Resumen</b> mv = 162.9 mn = 58.14 ma = 117.9 cs = 0.051 sd = 86.25	<b>Percentiles</b> 10% = 66.10 60% = 168.6 20% = 85.45 70% = 197.9 30% = 103.3 80% = 233.3 40% = 122.3 90% = 283.6 50% = 143.6 95% = 329.6	Dia: 143.6    Vol%: 100%    Ancho: 172.5

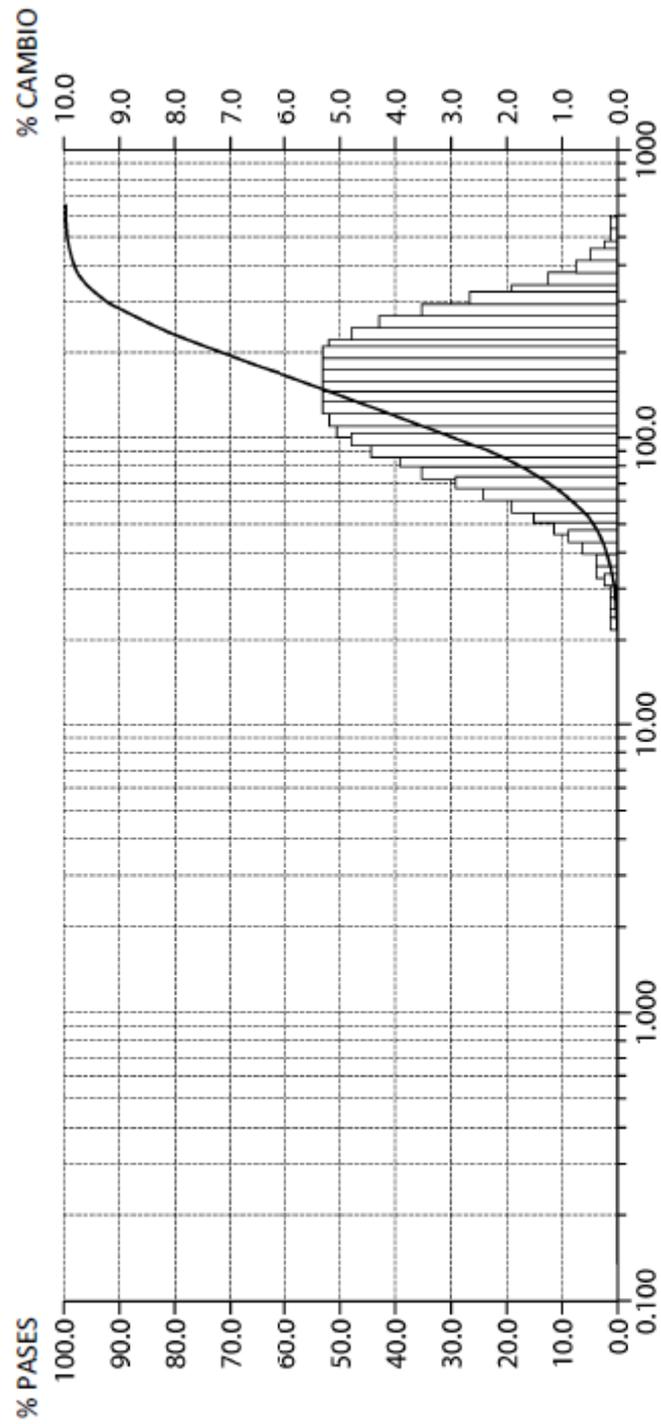


Fig. 3A

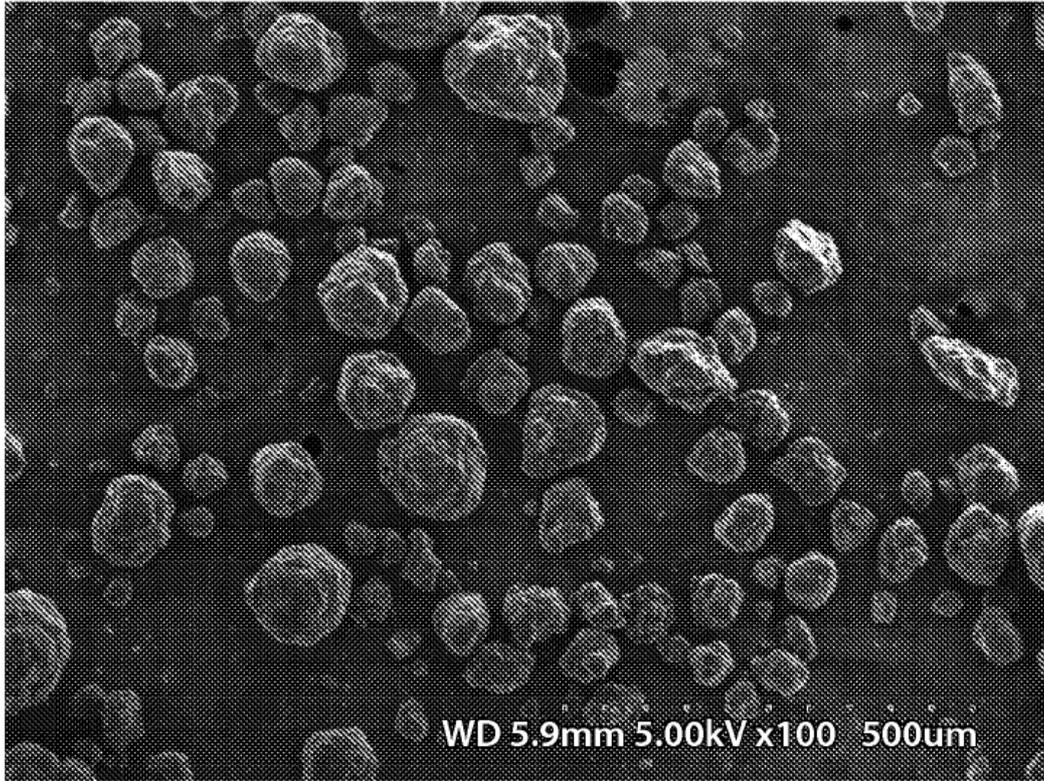


Fig. 3B

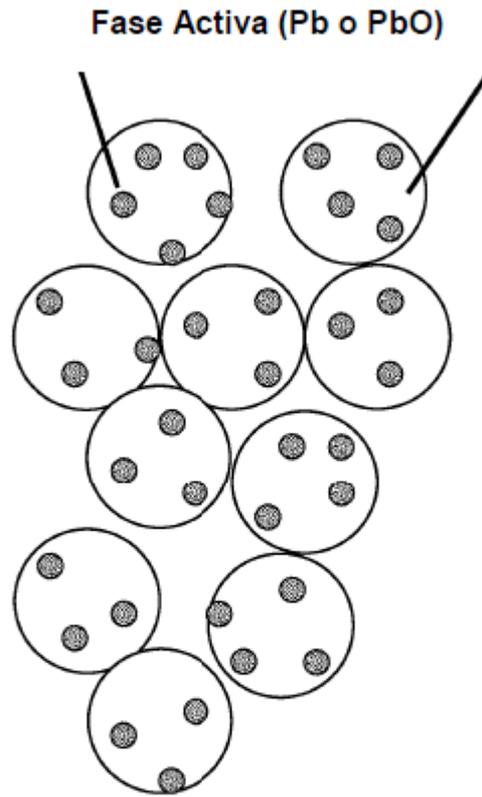


Fig. 4