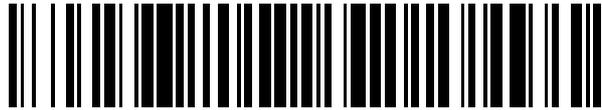


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 548 549**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/68**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2012 E 12731265 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2015 EP 2724406**

54 Título: **Formulaciones de baterías de plomo y ácido que contienen nanotubos de carbono discretos**

30 Prioridad:

**23.06.2011 US 201161500561 P**  
**25.04.2012 US 201261638454 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.10.2015**

73 Titular/es:

**MOLECULAR REBAR DESIGN, LLC (100.0%)**  
**13477 Fitzhugh Road**  
**Austin, TX 78736, US**

72 Inventor/es:

**BOSNYAK, CLIVE P. y**  
**SWIGGER, KURT W.**

74 Agente/Representante:

**LAZCANO GAINZA, Jesús**

**Observaciones :**

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

**ES 2 548 549 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

Formulaciones de baterías de plomo y ácido que contienen nanotubos de carbono discretos

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones y métodos novedosos para la producción de una batería de plomo y ácido con nanotubos de carbono discretos o mezclas de nanotubos de carbono discretos y placas de grafeno o grafeno oxidado.

10

## Antecedentes

Los nanotubos de carbono pueden clasificarse por el número de paredes en el tubo como, de pared única, doble pared y paredes múltiples. Cada pared de un nanotubo de carbono puede clasificarse además en de formas quirales o no quirales. Los nanotubos de carbono se fabrican actualmente como bolas o manojos de nanotubos aglomerados. El uso de nanotubos de carbono y grafeno como aditivos para rendimiento mejorado en baterías se pronostica que tiene significativa utilidad para los vehículos eléctricos, y el almacenamiento eléctrico en general. Sin embargo, la utilización de nanotubos de carbono en estas aplicaciones se dificulta debido a la incapacidad general para producir los nanotubos de carbono individualizados de forma fiable.

20

Las metas de rendimiento de una batería de plomo y ácido son maximizar la potencia específica (energía por unidad de peso, medida en vatios por kilogramo) sobre escenarios designados para alta tasa de descarga, y maximizar la duración de la batería, no sólo en la durabilidad ambiental, sino también más importante en la vida útil (número de posibles cargas y descargas).

25

Tanto la corrosión (en la placa positiva) y la sulfación (en la placa negativa) definen dos modos de fallo claves de las baterías de plomo y ácido de hoy. Respecto a los fallos de corrosión, este modo de fallo comienza a acelerarse ya sea con un aumento de las temperaturas sobre 21 °C (70 °F), y/o si se deja la batería descargada. Para mitigar los efectos del proceso de corrosión, la mayoría de las compañías de batería enfocan sus investigaciones en el desarrollo de aleaciones de plomo más resistentes a la corrosión y procesos de fabricación de rejilla que reducen los esfuerzos mecánicos en las rejillas fabricadas. Independientemente de la aleación o del proceso de fabricación de la rejilla, esencialmente todos los fabricantes de baterías diseñan la vida útil de la batería basada en aleación de plomo y el área de la sección transversal del alambre de rejilla. Normalmente esta ingeniería se traduce como un cambio en el grosor de la rejilla y espesor de la placa correspondiente. Las rejillas más gruesas proporcionan una vida más larga, pero usualmente sacrifican densidad de potencia, costo, peso y volumen.

35

Respecto a los fallos de sulfación, cuando una batería de plomo y ácido se deja en posición de circuito abierto, o se mantiene en un estado parcial o totalmente descargada por un período de tiempo, el sulfato de plomo formado en la reacción de descarga recristaliza para formar áreas de superficie inferiores de cristales de sulfato de plomo más grandes, que a menudo se refieren como sulfato de plomo duro. Esta área de superficie inferior, de sulfato de plomo no conductor, bloquea la trayectoria conductora necesaria para la recarga. Estos cristales, especialmente aquellos más alejados de la rejilla de electrodos, son difíciles de convertir de nuevo en materiales activos cargados, plomo y dióxido de plomo. Incluso una batería en buen estado perderá un poco de capacidad con el tiempo debido al crecimiento continuo de grandes cristales de sulfato de plomo que no se recargan por completo durante cada recarga. Estos cristales de sulfato, de densidad de 6,287 g/cc, también son más grandes en volumen en alrededor del 37% de la pasta original, por lo que deforman mecánicamente la placa y empujan aparte el material. La resultante expansión y deformación de las placas también causa que el material activo se separe de los electrodos con una pérdida de rendimiento proporcional. La sulfación es el principal problema en las aplicaciones recreativas durante el almacenamiento de la batería cuando la temporada termina. Los botes, motocicletas, motos de nieve permanecen inactivos en sus meses fuera de uso y, quedan sin carga, descargados hacia un cero % del estado de carga, llevando a la sulfación progresiva de la batería. Por lo tanto, la batería no puede recargarse más, se daña irreversiblemente y debe reemplazarse.

40

45

50

55

Como los usuarios han llegado a conocer los productos de baterías portátiles en teléfonos móviles y computadoras portátiles, correspondientemente se han convertido en confortables con el proceso de dejar una batería casi sin carga y luego devolverle la carga completa y las capacidades de energía plenas en horas. Las baterías de plomo y ácido tradicionales, debido a su diseño inherente y limitaciones de utilización del material activo, sólo proporcionan relativamente buena vida útil cuando se retira menos de aproximadamente el 80% de la capacidad nominal durante cada evento de descarga de una aplicación. Una batería de este tipo sufre una disminución significativa en el número de veces que puede descargarse y recargarse, es decir, la vida útil, cuando se consume el 100% de la capacidad nominal durante una sola descarga en una aplicación. Muchos productos nuevos que históricamente utilizan baterías de plomo y ácido requieren un salto significativo en la vida útil. Los ejemplos más notables son los Vehículos Eléctricos Híbridos, que funcionan en una condición de estado de carga parcial de alta tasa. Esta es una aplicación agotadora que acorta dramáticamente la vida útil de una batería de plomo típico, y por lo tanto ha dejado a las empresas de automóviles sin

60

opción, excepto ir a baterías mucho más costosas de níquel-hidruro metálico, y experimentar con baterías de iones de litio.

5 Típicamente, una batería de plomo y ácido requerirá un tiempo de recarga significativamente más largo que las baterías de la competencia que contienen los materiales avanzados vistos en productos portátiles. Una carga completa de una batería de plomo y ácido, tal como se encuentra en los vehículos eléctricos, puede tomar de 8 a 16 horas. En el caso de Fuentes de Alimentación Ininterrumpida (UPS), una tasa de carga rápida es esencial para asegurar un rendimiento de calidad, así como reducir el gasto de capital relacionado para respaldar el equipo mientras la carga tiene lugar en las baterías iniciales puestas en servicio.

10 Las condiciones ambientales tales como la vibración también pueden dar lugar a la degradación de una batería de plomo y ácido debido al material activo que separa el cátodo o ánodo. Las baterías más resistentes a las vibraciones, tales como las usadas para botes de recreo, frecuentemente contienen electrodos más gruesos o estructuras especiales de amortiguación de vibración dentro de la batería. Esto aumenta el peso y el costo de la batería. Por lo tanto, un aumento de la resistencia mecánica de la pasta del material activo sería una característica altamente deseable.

15 Los métodos tradicionales para producir placas de batería para las baterías de plomo y ácido generalmente implican operaciones de mezcla, curado y secado en que los materiales activos en la pasta para batería sufren cambios físicos y químicos que se usan para establecer la estructura química y física y la resistencia mecánica subsecuente necesaria para formar la placa de batería. Para producir las placas típicas de la batería, se añaden los materiales a las máquinas comerciales de empastado de mezclas comunes en la industria en el orden de óxido de plomo, flúculo, agua y ácido sulfúrico, que luego se mezclan hasta obtener una consistencia de pasta. El componente flúculo es un material fibroso, por lo general compuesto de poliéster, nylon o fibras acrílicas, que se añade opcionalmente a la pasta para aumentar la resistencia mecánica de la placa empastada. Un componente "expansor" convencionalmente se añade a la pasta negativa, que consiste en una mezcla de sulfato de bario, negro de carbón y lignosulfonato que se añade a la pasta negativa para mejorar el rendimiento y el tiempo de vida útil de la batería. Durante la mezcla, tienen lugar reacciones químicas en la pasta produciendo sulfatos de plomo básicos, el más común de los cuales es el sulfato tribásico de plomo. La composición de la pasta final es una mezcla de sulfatos de plomo básicos, monóxido de plomo sin reaccionar y partículas de plomo libres residuales. Empastar es el proceso de hacer una placa de batería. Esta pasta se dispersa dentro de una máquina comercial automática de empastar de tipo común en la industria, que aplica la pasta a una estructura de rejilla compuesta de una aleación de plomo a alta velocidad. Las placas de pasta son generalmente superficies secadas en un secador de túnel de tipo común en la industria y luego se apilan en columnas o se coloca en estantes. Las placas apiladas o colocadas en estantes se colocan entonces en cámaras de curación. Es muy importante durante toda la operación de empastado y curado que la pasta tenga una resistencia mecánica suficiente para evitar la formación de microgrietas y por lo tanto aumente la resistencia eléctrica interna de la mezcla de pasta. Una alta resistencia eléctrica interna puede limitar las tasas de carga y descarga, así como también resultar en un calentamiento localizado durante la carga/descarga y el aumento de la degradación química de las especies activas.

20 En los esfuerzos para reducir la alta impedancia de la batería para acelerar la etapa de formación (primera carga), se añade a la pasta negro de carbón. Sin embargo, para dispersar adecuadamente el negro de carbón se emplean surfactantes, pero estos surfactantes crean mayor impedancia que es difícil reducir por las partículas de negro de carbón. Además, porque frecuentemente es una región de alta impedancia debido a la resistencia de contacto no homogénea de los polvos se aplica frecuentemente un sobrevoltaje que resulta en la electrólisis del agua, generando oxígeno en el cátodo que a su vez degrada rápidamente el negro de carbón. Es altamente deseable tener un medio para reducir la impedancia en las baterías de plomo y ácido que pueda evitar requisitos de sobrevoltaje para la carga, así como también un aditivo conductor de más larga duración para el cátodo.

#### Resumen

25 La presente invención se relaciona con una composición para la construcción de baterías de plomo y ácido que comprende una pluralidad de fibras de nanotubos de carbono discretos, los nanotubos tienen una relación de aspecto de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 y un nivel de oxidación desde aproximadamente 1 por ciento en peso a aproximadamente 15 por ciento en peso; en donde los nanotubos de carbono discretos están abiertos. La mezcla de la pluralidad de nanotubos de carbono discretos puede comprender al menos un surfactante o dispersante auxiliar, que contiene una porción de sulfato. La composición de nanotubos de carbono discretos y oxidados puede dispersarse en agua para hacer el material expansor y/o la pasta para batería.

30 En un aspecto adicional, la composición de esta invención es un material para pasta para batería para una batería de plomo y ácido que comprende una pluralidad de nanotubos de carbono discretos que tienen una relación de aspecto de aproximadamente 10 a aproximadamente 500, preferentemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 250, un material orgánico, y opcionalmente al menos una sal inorgánica, tal como sulfato de bario, sulfato tetrabásico de plomo, sulfato de calcio u óxido de estaño, y opcionalmente al menos una porción de carbono sin fibras, tal como el grafito, el grafeno, placas de grafeno, grafeno funcionalizado, grafeno oxidado u oxigenado, o negro de carbón. El material orgánico puede comprender un polímero sulfonado, preferentemente uno seleccionado del grupo que consiste en

polímeros sulfonados, que incluye pero sin limitarse a, lignosulfonato, poliestireno sulfonado o combinaciones de los mismos polímeros sulfonados.

5 Otro aspecto de esta invención es un proceso para producir un material de batería de plomo y ácido que comprende las etapas de a) selección fibras de nanotubos de carbono discreto que tienen una relación de aspecto de aproximadamente 10 a 500, b) selección fibras de nanotubos de carbono discretas que tienen un nivel de oxidación de 1 a 15% en peso, c) selección los nanotubos de carbono discretos que tienen al menos una porción de los tubos abiertos, d) mezclado de las fibras con un líquido para formar una mezcla de líquido/fibra, e) combinación de la mezcla de líquido/fibra con un polímero sulfonado, f) ajuste del pH al nivel deseado, g) combinación de la mezcla de líquido/fibra con al menos un surfactante, h) agitación de la mezcla de líquido/fibra en un grado suficiente para dispersar las fibras para formar una mezcla líquido/fibra dispersa, i) combinación de la mezcla de líquido/fibra dispersa con al menos una sal inorgánica para formar una mezcla de líquido/fibra dispersa; j) combinación de al menos una porción de carbono sin fibras con la mezcla de fibra/sal para formar una mezcla de carbono con fibra/sin fibra; k) secado de la mezcla de carbono con fibra/sin fibra dispersa, y l) combinación de la mezcla de carbono con fibra/sin fibra con el plomo que contiene componentes para formar una mezcla de pasta para batería. La etapa de agitación h) preferentemente es con sonicación.

20 Un aspecto adicional de esta invención es que las fibras de nanotubos de carbono pueden combinarse o recubrirse con al menos un polímero conductor, preferentemente uno seleccionado del grupo que consiste en polianilina, vinileno polyphylene, polivinilpirrolidona, poliacetileno, politiofeno, sulfuro de polifenileno, sus mezclas, copolímeros, y derivados de los mismos.

25 Una modalidad de esta invención es una batería que tiene al menos una capa que comprende fibras de nanotubos de carbono discretos.

Otra modalidad de esta invención es una pasta para batería que comprende nanotubos de carbono discretos que exhibe al menos un 10% de aumento de la adhesión a los electrodos, tales como carbono/plomo y otros tipos de electrodos de plomo o carbono que aquellos que se empastan sin nanotubos de carbono.

30 Aún otra modalidad de esta invención es una batería que comprende nanotubos de carbono discretos que exhibe al menos un 10% de incremento en el transporte de iones a cualquier temperatura para una concentración dada de electrolito en comparación con las baterías sin nanotubos de carbono a la misma concentración de electrolito y temperatura.

35 Una modalidad adicional de esta invención es un electrodo negativo para un dispositivo de almacenamiento de energía, que comprende: un colector de corriente; un recubrimiento conductor resistente a la corrosión fijado a al menos una cara del colector de corriente; una lámina que comprende partículas de carbono y fibras de nanotubos de carbono que comprenden de 1 a 15 por ciento en peso de especies oxidadas y de relación de aspecto de aproximadamente 10 a aproximadamente 500, en donde al menos una parte de los nanotubos de carbono discretos son abiertos, dicha lámina se adhiere al recubrimiento conductor resistente a la corrosión; una porción de lengüeta que se extiende desde un lado de dicho electrodo negativo; una orejeta que comprende plomo o aleación de plomo que encapsula la porción de lengüeta; y un fundido en puente común que comprende plomo o una aleación de plomo por encima de la orejeta y que encapsula al menos parte de la orejeta.

45 Otro aspecto de esta invención es una batería de plomo y ácido en donde al menos una de las pastas para batería del electrodo tiene un gradiente de concentración de nanotubos de carbono discretos a través del espesor de la pasta, que opcionalmente tiene la mayor concentración del material en la superficie del colector de corriente o en la superficie del separador.

50 Otro aspecto adicional de esta invención es el uso de la batería de plomo y ácido de la invención que comprende nanotubos de carbono discretos en vehículos equipados con sistemas de frenado de regeneración de energía o la tecnología de arranque y paro para mejorar la eficiencia del combustible. También pueden ser útiles para fuentes de energía ininterrumpida y energía suavizada.

55 Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra un perfil de carga a amperaje constante para una batería de plomo y ácido con nanotubos de carbono de acuerdo con la presente invención (Ejemplo 3), y sin nanotubos de carbono de acuerdo con la presente invención (Control 3);

60 La Figura 2 muestra un perfil de carga a voltaje constante para una batería de plomo y ácido con nanotubos de carbono según la presente invención (Ejemplo 3), y sin nanotubos de carbono de acuerdo con la presente invención (Control 3).

65 La Figura 3 muestra una micrografía electrónica del material del ánodo desecado del ejemplo 3 después de 14 ciclos de carga y descarga.

La Figura 4 muestra una micrografía electrónica del material del cátodo desecado del ejemplo 3 después de 14 ciclos de carga y descarga.

#### Descripción detallada

5 En la siguiente descripción, se exponen ciertos detalles tales como cantidades específicas, tamaños, etc., a fin de proporcionar un conocimiento profundo de las presentes modalidades descritas en el presente documento. Sin embargo, será evidente para los expertos en la técnica que la presente descripción puede ponerse en práctica sin tales detalles específicos. En muchos casos, los detalles concernientes a tales consideraciones y similares se han omitido en vista que tales detalles no son necesarios para obtener una comprensión completa de la presente descripción y están dentro de las habilidades de los expertos en la técnica relevante.

10 Mientras que la mayoría de los términos utilizados en el presente documento serán reconocibles por los expertos en la técnica, se debe entender, sin embargo, que cuando no se define explícitamente, los términos deben interpretarse como la adopción de un significado actualmente aceptado por los expertos en la materia. En los casos en que la construcción de un término pudiera restarle sentido o esencialmente quedar sin sentido, la definición debe tomarse del Diccionario Webster, tercera edición, 2009. Las definiciones y/o interpretaciones no deben incorporarse de otras solicitudes de patentes, patentes o publicaciones, relacionados o no, a menos que se declare en esta especificación o si la incorporación es necesaria para mantener la validez. La relación de aspecto es la relación de la longitud dividida por el diámetro (L/D), donde las unidades seleccionadas para la longitud y el diámetro son iguales, cancelando así las unidades cuando se calcula, haciendo la relación de aspecto un número sin unidades

15 Para una mezcla de pasta de placa positiva automotriz, el peso específico del ácido sulfúrico en los ejemplos de la mezcla es preferentemente de aproximadamente 1.400 y la densidad de la pasta está típicamente en el intervalo de aproximadamente 4.15 a 4.27 g/cm<sup>3</sup> (g/cc). Para la mezcla de pasta de placa negativa automotriz el peso específico del ácido sulfúrico es preferentemente de aproximadamente 1.400 y la densidad de la pasta está típicamente en el intervalo de aproximadamente 4.27 a 4.39 g/cm<sup>3</sup> (g/cc). Para la mezcla de pasta de placa positiva industrial el peso específico del ácido sulfúrico es preferentemente de aproximadamente 1.400 y la densidad de la pasta está típicamente en el intervalo de aproximadamente 4.33 a 4.45 g/cm<sup>3</sup> (g/cc). Para la mezcla de pasta de placa negativa industrial el peso específico del ácido sulfúrico es preferentemente de aproximadamente 1.400 y la densidad de la pasta está típicamente en el intervalo de aproximadamente 4.45 a 4.57 g/cm<sup>3</sup> (g/cc). La densidad de la pasta es una medida de la composición de la pasta y también de su idoneidad para empastarse por máquinas comerciales de empastado de mezclas. El componente "flóculo" es un material fibroso, usualmente compuesto de poliéster, nylon o fibras acrílicas, que se añade opcionalmente a la pasta para aumentar la resistencia mecánica de la placa empastada. El componente "expansor" es convencionalmente una mezcla de sulfato de bario, negro de carbón y lignosulfonato que se añade a la pasta negativa para mejorar el rendimiento y la vida de la placa negativa.

20 En varias modalidades, se describe una pluralidad de nanotubos de carbono que comprenden fibras de nanotubos de carbono de pared única, doble pared o paredes múltiples que tienen una relación de aspecto de aproximadamente 10 a aproximadamente 500, preferentemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 200, y un nivel de oxidación de aproximadamente 1 por ciento en peso a aproximadamente 15 por ciento en peso, preferentemente de aproximadamente 2 por ciento en peso a aproximadamente 10 por ciento en peso. El nivel de oxidación se define como la cantidad en peso de especies oxigenadas unidos covalentemente al nanotubo de carbono. El método termogravimétrico para la determinación del por ciento en peso de especie oxigenada en el nanotubo de carbono consiste en tomar unos 5 mg del nanotubo de carbono oxidado secado y calentarlo a 5 °C/minuto desde temperatura ambiente hasta 1000 grados centígrados en una atmósfera de nitrógeno seco. El porcentaje de pérdida de peso de 200 a 600 grados centígrados se toma como el por ciento de pérdida de peso de especies oxigenadas. Las especies oxigenadas también pueden cuantificarse utilizando la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, FTIR, particularmente en el intervalo de longitud de onda de 1730 a 1680 cm<sup>-1</sup>, o mediante el uso de mediciones de rayos x de energía dispersiva.

25 Las fibras de nanotubos de carbono pueden tener especies de oxidación que comprenden el ácido carboxílico o especies que contienen derivados de carbonilo y son esencialmente fibras individuales discretas, no enredadas como una masa. Las especies derivadas del carbonilo pueden incluir cetonas, aminas cuaternarias, amidas, ésteres, halógenos de acilo, sales metálicas monovalentes y similares.

30 Sigue un proceso ilustrativo para producir nanotubos de carbono oxidados discretos: 3 litros de ácido sulfúrico, ácido sulfúrico al 97 por ciento y 3 por ciento de agua, y 1 litro de ácido nítrico concentrado que contiene 70 por ciento de ácido nítrico y 3 por ciento de agua, se añaden en un recipiente de reacción de 10 litros a temperatura controlada equipado con un aparato de ultrasonidos y un agitador. En el recipiente de reacción se cargan 40 gramos de nanotubos de carbono no discretos, nivel 9000 Flowtube por la corporación CNano, mientras se agita la mezcla de ácido y la temperatura se mantiene a 30 °C. La energía de ultrasonidos se ajusta a 130-150 vatios y la reacción se continua durante tres horas. Después de 3 horas la solución viscosa se transfiere a un filtro con una malla de filtro de 5 µm (micras) y gran parte de la mezcla de ácido se elimina por filtrado usando una presión de 6.9 \* 10<sup>5</sup> Pa (100 psi). La torta de filtración se lava una vez con alrededor de cuatro litros de agua desionizada seguido por un lavado con cuatro litros

de una solución de hidróxido de amonio a pH mayor que 9 y luego alrededor de dos o más lavados con cuatro litros de agua desionizada. El pH resultante del lavado final es 4.5. Una pequeña muestra de la torta de filtración se seca al vacío a 100 °C por cuatro horas y se toma un análisis termogravimétrico como se describió anteriormente. La cantidad de especies oxidadas sobre la fibra es un 8 por ciento en peso y la relación de aspecto promedio tal como se determina por microscopía electrónica de barrido es de 60.

Los nanotubos de carbono oxidados discretos (CNT) en forma húmeda se añaden al agua para formar una concentración en peso de 1 por ciento y el pH se ajusta a 9 usando hidróxido de amonio. Se añade dodecibenceno de sodio de ácido sulfónico a una concentración 1.5 veces la masa de nanotubos de carbono oxidados. La solución se somete a ultrasonidos mientras que se agita hasta que los CNT se dispersan completamente en la solución. Se define una dispersión suficiente de tubos individuales cuando la absorción UV a 500 nm está por encima de 1.2 unidades de absorción para una concentración de  $2.5 \times 10^{-5}$  g CNT /ml.

Sigue un proceso ilustrativo para producir composiciones de nanotubos de carbono discretos/grafeno: 3 litros de ácido sulfúrico, 97% de ácido sulfúrico y 3% de agua, y 1 litro de ácido nítrico concentrado que contiene 70% de ácido nítrico y 30% de agua, se añaden en un recipiente de reacción de 10 litros a temperatura controlada equipado con un aparato de ultrasonidos y un agitador. En el recipiente de reacción se cargan 20 gramos de nanotubos de carbono no discretos, nivel 9000 Flowtube por la corporación CNano, y 20 gramos de grafito expandido obtenido de la Universidad Rice, Houston, Texas, EE.UU. mientras se agita la mezcla de ácido y la temperatura se mantiene a 25 °C. La potencia de ultrasonido se ajusta a 130-150 vatios y la reacción se continúa por 3 horas. Después de 3 horas la solución viscosa se transfiere a un filtro con una malla de filtro de 5 micrones y gran parte de la mezcla de ácido se elimina filtrando, utilizando aproximadamente una presión de 100 psi. La torta de filtración se lava 1 vez con 4 litros de agua desionizada seguido por 1 lavado de 4 litros de una solución de hidróxido de amonio a pH > 9 y después dos o más lavados con 4 litros de agua desionizada. El pH resultante del lavado final es > 4.5. Una micrografía electrónica mostrará placas de grafeno y nanotubos de carbono intercalados.

Pasta del cátodo, o material activo negativo

Control 1. Se mezclan 79.3 gramos de Masicote (Oxido de Plomo(II)), con 0.634 gramos de sulfato de sodio y 0.793 gramos de material expansor (nivel 631 Hammond). Se combinan 9.28 gramos de agua con 0.397 gramos de emulsión de Teflón (nivel K20 Du Pont) y se añaden a la mezcla que contiene el Masicote. A continuación se añaden lentamente 17.08 gramos de ácido sulfúrico, de peso específico de 1.4, mientras se mezcla, y se mantiene la temperatura entre 49 y 54 grados centígrados. Se mezcla completamente. La densidad de la pasta es  $3855 \text{ kg/m}^3$  (63.2 g/pulgadas cúbicas).

Ejemplo 1

El material de la pasta activa negativa se elabora como control 1, excepto que el material expansor contiene nanotubos de carbono discretos el cual se elabora de la siguiente manera. Se añaden 10 gramos de expansor Hammond 631 que contiene lignosulfonato, sulfato de bario y negro de carbón, a  $200 \text{ cm}^3$  (cc) de agua desionizada. Se añaden 0.25 gramos de nanotubos de carbono oxidados a aproximadamente el 6% en peso, seguido por sonicación en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos. La mezcla que contiene los nanotubos de carbono a continuación se seca para dar un polvo de libre flujo.

Pasta del ánodo, o material activo positivo

Control 2. Se mezclan 75.7 gramos de plomo rojo (Tetróxido de plomo(III)), con 0.6056 gramos de sulfato de sodio. Se combinan 14.83 gramos de agua con 0.389 gramos de emulsión de Teflón (nivel K20 Du Pont) y se adicionan a la mezcla que contiene el Masicote. A continuación se añaden lentamente 15 gramos de ácido sulfúrico, de peso específico de 1.4, mientras se mezcla, y se mantiene la temperatura entre 49 y 54 grados centígrados. Se mezcla completamente. La densidad de la pasta es de  $37076 \text{ kg/m}^3$  (60.78 g/pulgadas cúbicas).

Ejemplo 2

Una celda de batería única se construye recubriendo de manera uniforme el cátodo de plomo y la capa del ánodo con pasta negativa y positiva, respectivamente, intercalando una esterilla de fibra de vidrio, llenando después con ácido sulfúrico de peso específico 1.12. La pasta negativa tiene 0.05% en peso de nanotubos de carbono con relación al óxido de plomo inicial.

Control 3. Una celda de batería única se construye recubriendo de manera uniforme el cátodo de plomo y la capa del ánodo con pasta negativa y positiva, respectivamente, intercalando una esterilla de fibra de vidrio, llenando después con ácido sulfúrico de peso específico 1.12. La pasta negativa no contiene nanotubos de carbono.

La celda de control 3 se determina a tener una resistencia interna de 100 ohmios. La celda del ejemplo 2 que contiene nanotubos de carbono discretos se determina a tener una resistencia interna de 50 ohmios.

Ejemplo 3

5 Una celda de batería única se construye recubriendo de manera uniforme el cátodo de plomo y la capa del ánodo con pasta negativa y positiva, respectivamente, intercalando una esterilla de fibra de vidrio, llenando después con ácido sulfúrico de peso específico 1.12. La pasta positiva y negativa tiene 0.16% de peso de nanotubos de carbono en relación con el óxido de plomo inicial. Se observan las pastas del Ejemplo 3 para manipularse y transferirse más fácilmente a las placas colectoras de corriente de plomo sin rotura del Control 3 .

10 En la Figura 1 se muestra una típica corriente limitante del primer ciclo de carga para el Control 3 y el Ejemplo 3. Aunque en cada caso el perfil de corriente es el mismo, el voltaje para el Ejemplo 3 es inferior, ejemplificando que el Ejemplo 3 con nanotubos de carbono de esta invención tiene una impedancia inferior a la de Control 3. Además, se evita el sobrevoltaje que produce la electrólisis del agua en el Ejemplo 3 comparado con el Control 3. Además, en la Figura 1 se observa en la descarga, a una velocidad que la batería puede descargarse totalmente en 3 horas, que el Ejemplo 3 exhibe los beneficios de un voltaje inferior en comparación con el control pero una corriente más alta.

15 En la Figura 2 se muestra el resultado de la carga en el Ejemplo 3 y el Control 3 a un voltaje constante en dos etapas. Después de 2 horas el voltaje se elevó a 2.3 voltios. El Ejemplo 3 es capaz de absorber una corriente mucho más alta que el Control 3 y podrá cargarse completamente. En descarga, el Ejemplo 3 da un perfil de descarga esperado mientras que el Control 3 se considera que ha fallado. Los resultados del Ejemplo 3 se consideran consistentes con la pasta que tiene una conductividad mucho mayor y más uniforme.

20 En la Figura 3 se muestra una micrografía electrónica del material del ánodo secado del Ejemplo 3 después de 14 cargas y descargas. En la descarga 14<sup>a</sup> se descargó hasta 1.75 voltios, es decir, no descargado completamente, por lo tanto están presentes dos tipos de cristales, plomo y sulfato de plomo, como se ilustra en la Figura 3. Los nanotubos de carbono de esta invención se observan muy bien intercalados entre las partículas de plomo. Los cristales de sulfato de plomo se observan para incorporar los nanotubos de carbono de esta invención.

25 En la Figura 4 se muestra una micrografía electrónica del material de cátodo secado del Ejemplo 3 después de 14 cargas y descargas. En la descarga 14<sup>a</sup> se descargó hasta 1.75 voltios, es decir, no descargado completamente, por lo tanto están presentes dos tipos de cristales, dióxido de plomo y sulfato de plomo, como se ilustra en la Figura 4. Los nanotubos de carbono de esta invención se observan para incorporarse dentro del dióxido de plomo y los cristales de sulfato de plomo. Esto ilustra que las superficies de carbono se protegen por el dióxido de plomo o sulfato de plomo y por lo tanto se espera que sean menos propensos al ataque oxidativo si la electrólisis se produce por sobrevoltaje

Reivindicaciones

1. Una composición para la construcción de baterías de plomo y ácido, que comprende:
- 5 una pluralidad de fibras de nanotubos de carbono discretos, los nanotubos tienen una relación de aspecto de aproximadamente 10 a aproximadamente 500, y un nivel de oxidación desde aproximadamente 1 por ciento en peso a aproximadamente 15 por ciento en peso; en donde los nanotubos de carbono discretos están abiertos.
- 10 2. La composición de la reivindicación 1, comprende además al menos un surfactante o dispersante auxiliar, en donde el surfactante o dispersante auxiliar contiene una porción de sulfato.
- 15 3. La composición de la reivindicación 1, comprende además agua, en donde las fibras de nanotubos se dispersan en el agua para formar un material expansor o pasta para batería.
- 20 4. La composición de la reivindicación 2, en donde el surfactante o dispersante auxiliar es un polímero sulfonado seleccionado del grupo que consiste en: lignosulfonato, poliestireno sulfonado, y combinaciones de los mismos.
- 25 5. La composición de la reivindicación 1, siendo un material para pasta para batería para una batería de plomo y ácido, que comprende además:  
un material orgánico;  
una sal inorgánica; y  
una porción de carbono sin fibra.
- 30 6. La composición de la reivindicación 5, en donde la sal inorgánica se selecciona del grupo que consiste en: sulfato de bario, sulfato de plomo, sulfato de calcio y óxido de estaño.
- 35 7. La composición de la reivindicación 5, en donde la porción de carbono sin fibra se selecciona entre el grupo constituido por: negro de carbón, grafito y grafeno.
- 40 8. Un proceso para producir un material de batería de plomo y ácido, que comprende las etapas de:  
(a) selección de fibras de nanotubos de carbono discretos que tienen una relación de aspecto de 10 a 500;  
(b) selección de las fibras de nanotubos de carbono discretos que tienen un nivel de oxidación de 1 hasta 15% en peso;  
(c) selección de los nanotubos de carbono discretos que tienen al menos una porción de los tubos abiertos;  
(d) mezclado de las fibras con un líquido para formar una mezcla líquido/fibra;  
(e) combinación de la mezcla de líquido/fibra con un polímero sulfonado;  
(f) ajuste del pH a un nivel deseado;  
(g) combinación de la mezcla de líquido/fibra con al menos un surfactante;  
(h) agitación de la mezcla de líquido/fibra hasta un grado suficiente para dispersar las fibras para formar una mezcla de líquido/fibra dispersa;  
(i) combinación de la mezcla de líquido/fibra dispersa con al menos una sal inorgánica para formar una mezcla de fibra/sal;  
(j) combinación de una porción de carbono sin fibra con la mezcla de fibra/sal para formar una mezcla de carbono con fibra/sin fibra;  
(k) secado de la mezcla de carbono con fibra/sin fibra; y  
(l) combinación de la mezcla de carbono con fibra/sin fibra con componentes que contienen plomo para formar una mezcla de pasta para batería.
- 45 9. Una batería, que comprende:  
el material de la reivindicación 1.
- 50 10. La composición de la reivindicación 1, que comprende además polímeros conductores seleccionados del grupo que consiste en: polianilina, vinileno de polifenileno, polivinilpirrolidona, politiofeno poliactileno, sulfuro de polifenileno, y mezclas, copolímeros y derivados de los mismos.
- 55 11. Una pasta para batería, que comprende:  
el material de la reivindicación 1;  
en donde la pasta para batería presenta al menos un 10% de mejor adhesión a los electrodos de carbono/plomo, electrodos de plomo, o electrodos de carbono, que las pastas sin nanotubos de carbono.
- 60 12. Una batería, que comprende:  
el material de la reivindicación 1;

en donde la pasta para batería presenta un incremento del 10% o mayor en el transporte de iones a cualquier temperatura para una concentración dada de electrolito en comparación con una batería sin nanotubos de carbono a la misma concentración de electrolito y temperatura.

- 5
13. Un electrodo negativo para un dispositivo de almacenamiento de energía, que comprende:  
un colector de corriente;  
un recubrimiento conductor resistente a la corrosión fijado a al menos una cara del colector de corriente;  
una lámina que comprende partículas de carbono y fibras de nanotubos de carbono discretos que comprenden  
10 de 1 a 15 por ciento en peso de especies oxidadas con relación de aspecto de aproximadamente 10 a  
aproximadamente 500, en donde al menos una parte de los nanotubos de carbono discretos son abiertos,  
dicha lámina adherida al recubrimiento conductor resistente a la corrosión:  
una porción de lengüeta que se extiende desde un lado del electrodo negativo;  
una orejeta que comprende plomo o aleación de plomo que encapsula la porción de lengüeta; y  
15 un fundido en puente común que comprende plomo o aleación de plomo por encima de la orejeta y que  
encapsula al menos parte de la orejeta.
14. Una batería de plomo y ácido, que comprende:  
la composición de la reivindicación 1;  
20 en donde al menos un electrodo comprende una pasta para batería que tiene un gradiente de concentración de  
la composición de la reivindicación 1 a través del espesor de la pasta para batería.
15. La batería de plomo y ácido de la reivindicación 14, en donde la mayor concentración de la composición de la  
reivindicación 1 está en la superficie del colector de corriente o en la superficie del separador.
- 25 16. El uso de la composición de la batería de plomo y ácido de la reivindicación 1 en los vehículos equipados con  
sistemas de frenado de energía regenerativa o tecnología de arranque y paro para mejorar la eficiencia del  
combustible
- 30 17. El uso de la composición de la batería de plomo y ácido de la reivindicación 1 en fuentes de energía  
ininterrumpida y energía suavizada.

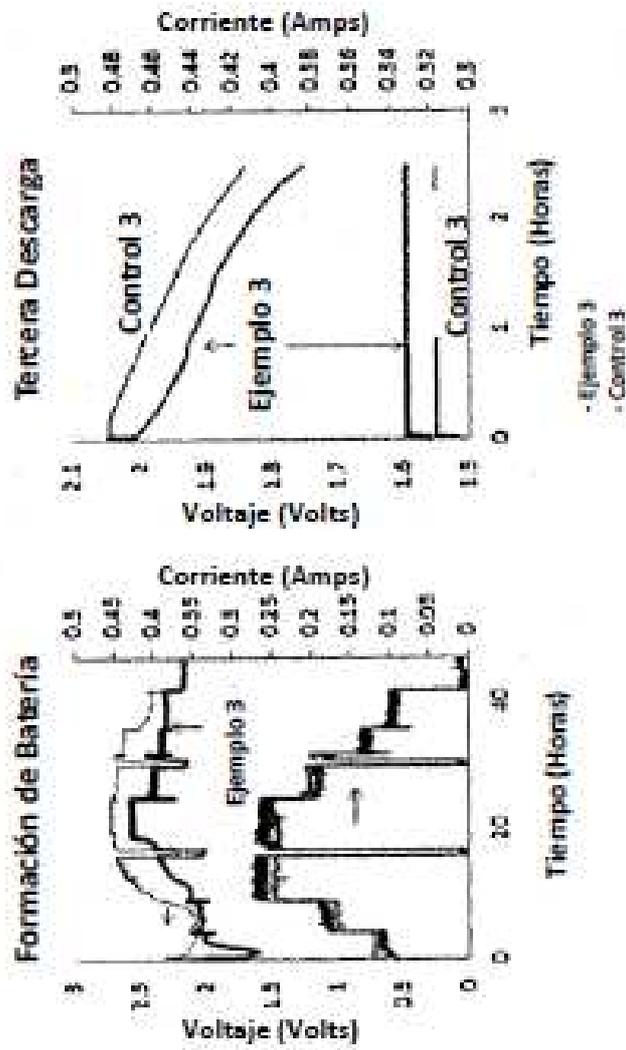


Figura 1

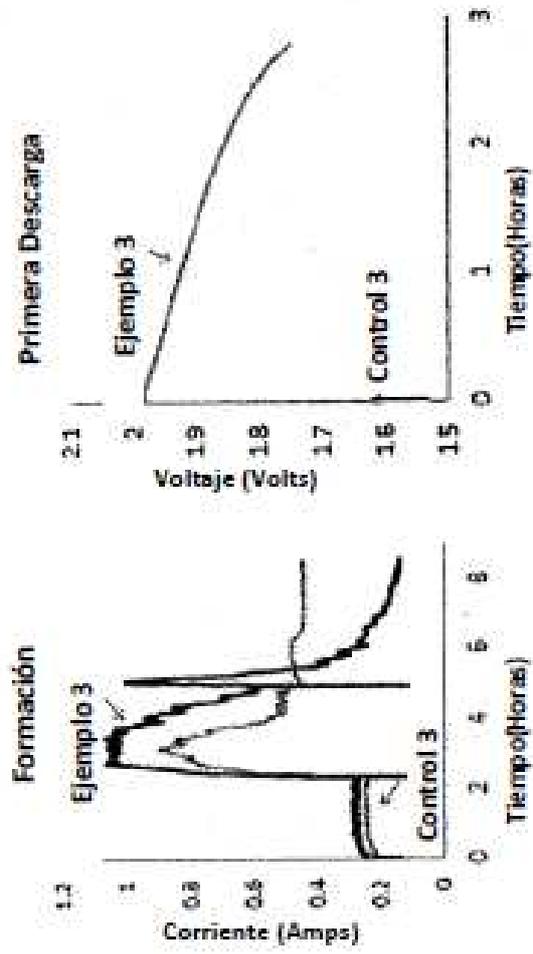


Figura 2

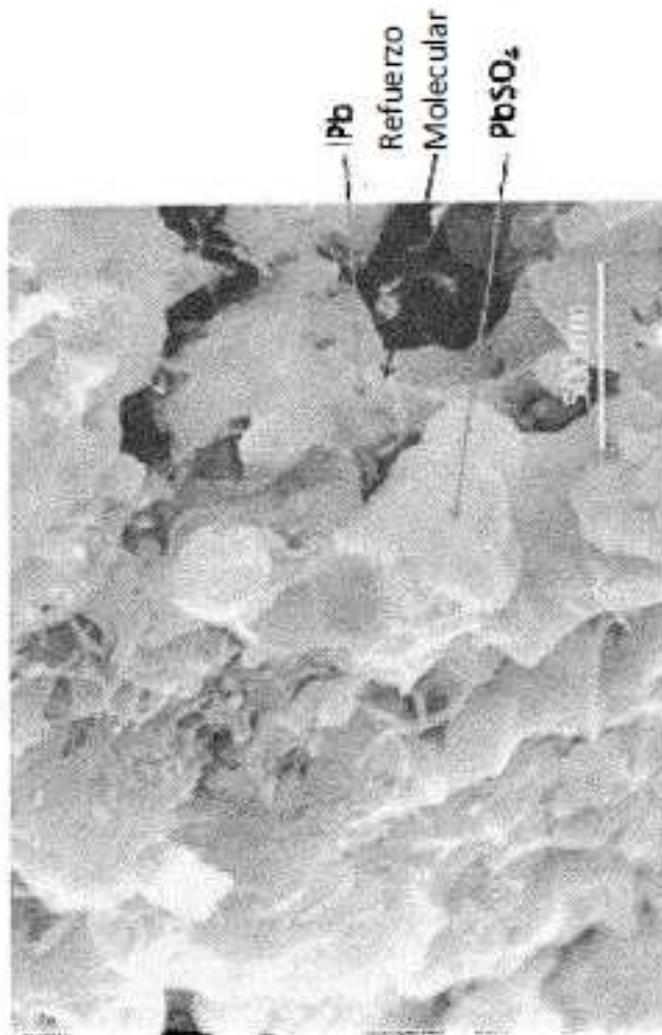


Figura 3

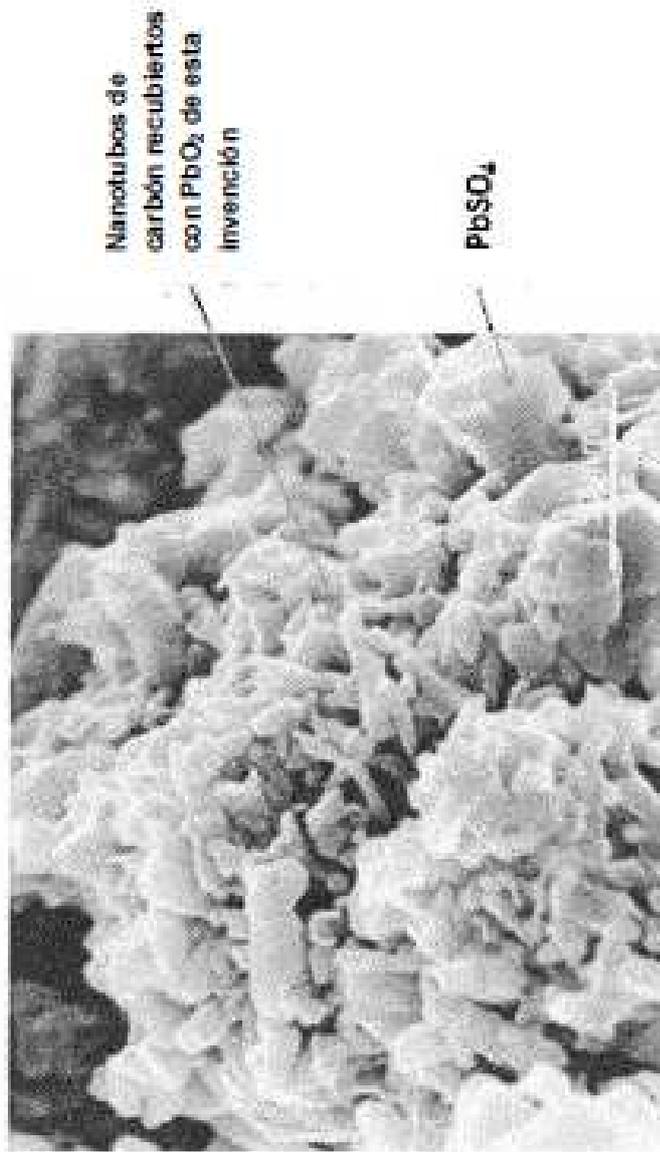


Figura 4