

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 657**

51 Int. Cl.:

<b>H01G 11/26</b>	(2013.01) <b>H01M 4/66</b>	(2006.01)
<b>H01G 11/28</b>	(2013.01) <b>H01M 4/73</b>	(2006.01)
<b>H01G 11/30</b>	(2013.01) <b>H01M 4/74</b>	(2006.01)
<b>H01G 11/46</b>	(2013.01) <b>H01M 10/06</b>	(2006.01)
<b>H01G 11/86</b>	(2013.01) <b>H01M 4/36</b>	(2006.01)
<b>H01M 12/00</b>	(2006.01)	
<b>H01M 4/14</b>	(2006.01)	
<b>H01M 4/62</b>	(2006.01)	
<b>H01M 4/20</b>	(2006.01)	
<b>H01M 4/48</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.08.2010 PCT/AU2010/001113**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2011 WO2011029130**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2010 E 10814794 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2471129**

54 Título: **Dispositivo de almacenamiento eléctrico y su electrodo**

30 Prioridad:

**19.01.2010 AU 2010900189**  
**26.03.2010 AU 2010901283**  
**07.05.2010 US 344020 P**  
**04.06.2010 US 344179 P**  
**27.08.2009 JP 2009196200**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.04.2017**

73 Titular/es:

**COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL  
RESEARCH ORGANISATION (100.0%)**  
**Limestone Avenue**  
**Campbell, Australian Capital Territory 2612, AU**

72 Inventor/es:

**LAM, LAN TRIEU;**  
**LOUEY, ROSALIE y**  
**VELLA, DAVID**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 609 657 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

Dispositivo de almacenamiento eléctrico y su electrodo

5 **Campo**

La presente invención se refiere en general a electrodos, dispositivos de almacenamiento eléctrico incluyendo los electrodos, y métodos para producir los electrodos y los dispositivos de almacenamiento eléctrico.

10 **Antecedentes**

Aunque ha habido muchos avances significativos en el desarrollo de nuevas baterías y redes de potencia para dispositivos de transporte y comunicación, los diferentes tipos de baterías pueden presentar problemas cuando se usan en entornos concretos. Por ejemplo, las baterías actualmente usadas para vehículos eléctricos tienen varios problemas. Se imponen altas demandas a dichas baterías en términos de la corriente exigida a, y recargada en, la batería en varias etapas durante la operación del vehículo. Por ejemplo, en vehículos eléctricos, a la batería se le exige una alta velocidad de descarga para hacer posible la aceleración, y una alta velocidad de recarga de la batería está asociada con el frenado regenerativo. En las situaciones en las que se utilizan baterías de plomo-ácido, en particular en vehículos eléctricos híbridos, la alta velocidad de descarga y recarga de la batería puede dar lugar a la formación de una capa de sulfato de plomo en la superficie de la placa negativa, y la generación de gases hidrógeno y oxígeno en las placas negativa y positiva. Esto surge en gran parte como resultado de las altas demandas de corriente que se le imponen a la batería. Las condiciones de estado de carga parcial (PSoC) en las que operan por lo general estas baterías es 20-100% en vehículos eléctricos, 40-60% en vehículos eléctricos híbridos, y 70-90% en vehículos eléctricos híbridos suaves. Éste es un estado de carga parcial de alta velocidad (HRPSoC). En trabajo HRPSoC simulado, tal como operaciones de vehículos híbridos y eléctricos híbridos suaves, las baterías de plomo-ácido pueden fallar prematuramente debido principalmente a la progresiva acumulación de sulfato de plomo en las superficies de las placas negativas. Esto tiene lugar porque el sulfato de plomo no puede ser convertido eficientemente de nuevo a plomo esponjoso durante la carga originada por el frenado regenerativo o por el motor. Eventualmente, esta capa de sulfato de plomo se desarrolla en una extensión tal que el área superficial efectiva de la placa se reduce considerablemente, y la placa ya no puede suministrar la corriente más alta que demanda el automóvil. Esto reduce de forma significativa la duración potencial de la batería.

Los dispositivos de almacenamiento de energía portátiles y recargables, tal como las baterías y los condensadores electroquímicos recargables, cada vez son más esenciales para alimentar un rango de modernos dispositivos de transporte y comunicación. Como se ha mencionado anteriormente, en muchos dispositivos se requiere la combinación de alta potencia instantánea o alta velocidad junto con alta energía. Se han desarrollado electrodos y baterías híbridos que combinan un condensador electroactivo con una batería electroquímica para cumplir los requisitos de potencia máximos de aplicaciones de potencia pulsada. Aunque este tipo de construcción combinada puede mejorar significativamente el rendimiento de la batería, tal como proporcionar una duración de ciclos más larga, tales dispositivos híbridos tienen varios problemas que todavía limitan su rendimiento general y ciclos de duración.

WO2008/051885 describe un electrodo negativo para un dispositivo híbrido de almacenamiento de energía que incluye un colector de corriente; un recubrimiento conductor resistente a la corrosión fijado a al menos una cara del colector de corriente; una hoja incluyendo carbono activado adherido al recubrimiento conductor resistente a la corrosión; una porción de lengüeta que se extiende desde un lado del electrodo negativo; y una orejeta incluyendo plomo o aleación de plomo que encapsula al menos parte de la porción de lengüeta.

US5744258 describe un electrodo híbrido para un dispositivo de almacenamiento eléctrico de alta potencia y alta energía, que contiene tanto un material de electrodo de alta energía como un material de electrodo de alta velocidad. Los dos materiales están depositados sobre un colector de corriente, y el electrodo se usa para hacer un dispositivo de almacenamiento de energía que exhibe tanto la capacidad de alta velocidad de un condensador como la capacidad de alta energía de una batería. Los dos materiales pueden depositarse conjuntamente sobre el colector de corriente de varias formas, o en capas superpuestas, capas adyacentes, entremezclados uno con otro o un material que recubre el otro formando una mezcla que luego se deposita sobre el colector de corriente.

En consecuencia, hay que proporcionar electrodos y dispositivos de almacenamiento eléctrico alternativos incluyendo baterías de plomo-ácido mejoradas, que tengan una duración mejorada y/o un rendimiento mejorado en comparación con las baterías actuales.

60 **Resumen**

La presente invención proporciona en general un electrodo para un dispositivo de almacenamiento eléctrico. La invención también proporciona un dispositivo de almacenamiento eléctrico incluyendo el electrodo, tal como una batería de plomo-ácido incluyendo el electrodo.

En un primer aspecto, se facilita un electrodo para un dispositivo de almacenamiento eléctrico incluyendo:

un colector de corriente;

5 un primer material electroactivo; y

un segundo material electroactivo;

donde:

10 el primer material electroactivo tiene una densidad de energía más alta que el segundo material electroactivo y es un material a base de plomo, y el segundo material electroactivo tiene una capacidad de velocidad más alta que el primer material electroactivo y se selecciona de uno o varios del grupo que consta de carbono activado, negro de carbono, carbono amorfo, nanopartículas de carbono, nanotubos de carbono, fibras de carbono, óxido de rutenio,  
15 óxido de plata, óxido de cobalto y polímeros conductores;

caracterizado porque:

20 el electrodo incluye una almohadilla conductora eléctrica que proporciona soporte estructural y conductor para al menos uno del primer material electroactivo y el segundo material electroactivo; y el primer material electroactivo forma una primera capa depositada sobre el colector de corriente, la almohadilla conductora eléctrica forma una segunda capa sobre el colector de corriente que está en contacto con la primera capa, y el segundo material electroactivo forma una tercera capa depositada sobre la segunda capa.

25 En una realización, la almohadilla conductora eléctrica es capaz de proporcionar soporte estructural para al menos uno del primer material electroactivo y el segundo material electroactivo para reducir su desprendimiento del electrodo. En otra realización, la almohadilla conductora eléctrica es una hoja de fibra de carbono, por ejemplo una hoja de fibra de carbono no tejida. La almohadilla conductora eléctrica puede ser porosa y/o puede incluir una red de  
30 fibras conductoras eléctricas interconectadas.

Cada uno del primer material electroactivo, el segundo material electroactivo y la almohadilla conductora eléctrica, se puede disponer sobre el colector de corriente, o uno sobre otro, como un recubrimiento, capa o región, en cualquier orden o disposición, y se puede disponer con otros recubrimientos, capas (incluyendo capas intervinientes) o materiales. Alguna o varias regiones, capas o recubrimientos pueden incluir los materiales electroactivos primero y  
35 segundo, o alguna o varias regiones, capas o recubrimientos pueden incluir el primer material electroactivo y/o el segundo material electroactivo, opcionalmente con uno o varios aditivos, que pueden incluir ligantes o agentes de unión, espesantes, fibras, materiales conductores y agentes de formación de poros. El primer material electroactivo se puede entremezclar en varias cantidades con el segundo material electroactivo en alguna o varias regiones, recubrimientos o capas, o el primer material electroactivo se puede disponer en una o varias regiones,  
40 recubrimientos o capas separados de los del segundo material electroactivo.

En una realización, la almohadilla conductora eléctrica incluye uno o varios recubrimientos, capas o regiones incluyendo al menos uno del primer material electroactivo y el segundo material electroactivo. En otra realización, la almohadilla conductora eléctrica incluye uno o varios recubrimientos, capas o regiones que constan del primer  
45 material electroactivo o el segundo material electroactivo, opcionalmente con uno o varios aditivos. En otra realización, la almohadilla conductora eléctrica se facilita como una capa interviniente que separa el primer material electroactivo del segundo material electroactivo. En otra realización, al menos uno del primer material electroactivo y el segundo material electroactivo se deposita sobre y/o incorpora dentro de la almohadilla conductora eléctrica.

50 En otra realización, uno de los materiales electroactivos primero y segundo se facilita como una primera capa discreta depositada sobre el colector de corriente, y el otro de los materiales electroactivos primero y segundo se facilita como una segunda capa discreta depositada sobre la primera capa discreta, y donde la almohadilla conductora eléctrica se facilita como una tercera capa discreta en contacto con la segunda capa discreta.

55 En otra realización, el primer material electroactivo se facilita como una primera capa discreta depositada sobre el colector de corriente, y la almohadilla conductora eléctrica se facilita como una segunda capa discreta en contacto con la primera capa discreta, y el segundo material electroactivo se facilita como una tercera capa discreta depositada sobre la segunda capa discreta.

60 El primer material electroactivo se puede seleccionar del grupo que consta de aleaciones de Pb, óxidos, hidróxidos, hidruros, carburos, nitruros o sulfitos, polímeros dopados n o p, polímeros redox, y sus mezclas. En una realización, el primer material electroactivo es plomo esponjoso, que se usa típicamente en un electrodo negativo para una batería de plomo-ácido, o dióxido de plomo, que se usa típicamente en un electrodo positivo para una batería de plomo-ácido, o un material capaz de formar material de electrodo de plomo esponjoso o dióxido de plomo a su  
65 activación.

En una realización, el segundo material electroactivo es carbono activado.

En un segundo aspecto, se facilita un dispositivo de almacenamiento eléctrico incluyendo al menos un par de electrodos negativo y positivo, donde al menos un electrodo es un electrodo según el primer aspecto aquí descrito.

5 El electrodo según el primer aspecto puede incluir un electrodo negativo del dispositivo de almacenamiento eléctrico donde el primer material electroactivo se selecciona a partir de uno o varios del grupo que consta de cadmio, hidruros de metal, plomo y zinc. En una realización, el primer material electroactivo es plomo.

10 El electrodo según el primer aspecto puede incluir un electrodo positivo del dispositivo de almacenamiento eléctrico donde el primer material electroactivo se selecciona de uno o varios del grupo que consta de óxido de níquel, óxido de plomo y plata. En una realización, el primer material electroactivo es óxido de plomo.

15 En una realización, el dispositivo de almacenamiento eléctrico está configurado para operación bajo una fuerza de compresión de menos de aproximadamente 80 kPa.

20 En una realización, el dispositivo de almacenamiento eléctrico incluye al menos un electrodo positivo a base de dióxido de plomo y al menos un electrodo negativo a base de plomo esponjoso en una solución de electrolito de ácido sulfúrico, donde el al menos único electrodo negativo a base de plomo esponjoso incluye:

un colector de corriente;

una primera capa depositada sobre el colector de corriente, incluyendo la primera capa plomo esponjoso;

25 una segunda capa en contacto con la primera capa, incluyendo la segunda capa una almohadilla conductora eléctrica incluyendo

una red de fibras de carbono conductoras eléctricas interconectadas;

30 una tercera capa depositada sobre la segunda capa, incluyendo la tercera capa un segundo material electroactivo;

donde el plomo esponjoso tiene una densidad de energía más alta que el segundo material electroactivo, y el segundo material electroactivo tiene una capacidad de velocidad más alta que el plomo esponjoso.

35 En un tercer aspecto, se facilita un proceso para fabricar un electrodo según el primer aspecto aquí descrito, incluyendo el proceso:

40 formar una capa compuesta incluyendo al menos uno del primer material electroactivo y el segundo material electroactivo depositado sobre y/o incorporado dentro de la almohadilla conductora eléctrica; y

acoplar la capa compuesta al colector de corriente.

45 En una realización, el proceso incluye además formar un recubrimiento del primer material electroactivo sobre el colector de corriente, y acoplar la capa compuesta al recubrimiento del primer material electroactivo sobre el colector de corriente.

### Breve descripción de los dibujos

50 Ahora se describirán mejor realizaciones preferidas de la presente invención y se ilustrarán, a modo de ejemplo solamente, con referencia a los dibujos acompañantes en los que:

Las figuras 1a y 1b muestran un proceso gradual para lograr dos tipos de disposiciones de un electrodo según realizaciones de la presente invención.

55 Las figuras 2a y 2b muestran un proceso gradual para lograr dos tipos de disposiciones como se representa en las figuras 1a y 1b, respectivamente, que implican un colector de corriente formado a partir de una rejilla de aleación de plomo.

60 La figura 3 representa equipo de prueba y un dispositivo usado para determinar el rendimiento en ciclos de electrodos en un rango de compresiones cuando se incorporan a una celda de trabajo.

La figura 4 representa el perfil de prueba que implica la secuencia de carga y descarga usada con el equipo y dispositivo de prueba según la figura 3.

65 La figura 5 es un gráfico que representa el rendimiento en ciclos bajo diferentes fuerzas de compresión de un rango de cuatro celdas hechas de diferentes electrodos negativos según varias realizaciones de la presente invención.

La figura 6 es un gráfico que representa la relación general entre número de ciclos y fuerza de compresión de celda para los electrodos comprobados.

5 La figura 7 es un gráfico que representa el perfil de carga y descarga implicado en la prueba de hojas no tejidas de fibra de carbono, incluyendo cambios en el voltaje de celda, potencial de electrodo positivo y potencial de electrodo negativo durante la carga y descarga a 20 mA en un ciclo.

10 La figura 8 es un gráfico que representa los cambios en el voltaje de celda y el potencial de electrodo negativo con el tiempo para un conjunto de 10 ciclos implicados en la prueba de las hojas no tejidas de fibra de carbono.

15 La figura 9 es un gráfico que representa los cambios en el voltaje de celda, el potencial de electrodo positivo y el potencial de electrodo negativo durante la carga y descarga a 50 mA en un ciclo implicado en la prueba de las hojas no tejidas de fibra de carbono.

La figura 10 es un gráfico que representa los cambios en el voltaje de celda y el potencial de electrodo negativo con el tiempo para un conjunto de 4 ciclos implicados en la prueba de la hoja de fibra de carbono no tejida.

20 La figura 11 representa una configuración de celda usada para probar variaciones en cuatro composiciones diferentes de material electroactivo de alta velocidad según varias realizaciones de la presente invención.

La figura 12 representa una configuración de celda usada para probar variaciones en diferentes almohadillas conductoras eléctricas según varias realizaciones de la presente invención.

25 La figura 13 es un gráfico que representa los cambios en el voltaje de celda y la capacidad para un protocolo de carga/descarga de corriente alta para una celda incluyendo composición de condensador pegada directamente sobre la hoja de plomo de la celda donde la composición de condensador incluye 20% en peso de óxido de plomo, 20% en peso de negro de carbono y 35% en peso de carbono activado.

30 La figura 14 es un gráfico que representa los cambios en el voltaje de celda y la capacidad para un protocolo de carga/descarga de corriente alta para una celda incluyendo composición de condensador pegada directamente sobre la hoja de plomo de la celda donde la composición de condensador incluye 20% en peso de óxido de plomo, 20% en peso de negro de carbono y 45% en peso de carbono activado.

35 La figura 15 es un gráfico que representa los cambios en el voltaje de celda y la capacidad para un protocolo de carga/descarga de corriente alta para una celda incluyendo una hoja de fibra de carbono no tejida 8000040 con una composición de condensador pegada encima incluyendo 20% en peso de óxido de plomo, 30% en peso de negro de carbono y 35% en peso de carbono activado.

40 La figura 16 es un gráfico que representa los cambios en el voltaje de celda y la capacidad para un protocolo de carga/descarga de corriente alta para una celda incluyendo una hoja de fibra de carbono no tejida 8000030 (1") con una composición de condensador pegada encima incluyendo 20% en peso de óxido de plomo, 30% en peso de negro de carbono y 35% en peso de carbono activado.

45 La figura 17 representa una configuración de celda usada para probar el rendimiento de una celda de plomo ácido regulada por válvula (vRLA) 2 V conteniendo hojas no tejidas de fibra de carbono incluyendo material de condensador.

50 La figura 18 es un gráfico que representa un perfil de ciclo de carga y descarga de 42 V para probar el rendimiento de la celda de la figura 17.

La figura 19 es un gráfico que representa los cambios en el voltaje de celda y la capacidad para la prueba de la celda según la figura 17.

55 La figura 20 representa un aparato y proceso según una realización de la invención para fabricar una capa compuesta incluyendo una almohadilla conductora eléctrica recubierta con un material electroactivo de alta velocidad.

60 Y la figura 21 representa un aparato y proceso según una realización de la invención para fabricar un electrodo de dos lados con una capa compuesta aplicada a cada lado del mismo.

### Descripción detallada de las abreviaturas

En los ejemplos se hará referencia a las abreviaturas siguientes en las que:

65 APP: Aplicaciones

C: Celsius

Cl: Clase

[ ]: Concentración

F: Fahrenheit

H: Hora

HRPSoC: estado de carga parcial de alta velocidad

Mn: número de peso molecular medio

Mw: peso molecular medio

MW: peso molecular

PSoC: condiciones de estado de carga parcial

RH: humedad relativa

SG: gravedad específica o densidad relativa con respecto a agua

SEM: microscopía electrónica de exploración

Wt%: porcentaje en peso de componente específico en composición

XPS: espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

### Descripción detallada

En un intento por identificar materiales y disposiciones alternativos en electrodos para baterías de rendimiento mejorado, ahora se ha hallado que una almohadilla conductora eléctrica usada con electrodos incluyendo una combinación de dos materiales electroactivos diferentes, donde uno de los materiales electroactivos tiene una densidad de energía más alta y capacidad de velocidad más baja que el otro material electroactivo, puede proporcionar ventajas especiales incluyendo una mayor duración. A continuación se describen realizaciones particulares no limitativas de la presente invención.

El electrodo de la presente invención incluye un primer material electroactivo y un segundo material electroactivo donde el primer material electroactivo tiene una densidad de energía más alta que el segundo material electroactivo, y el segundo material electroactivo tiene una capacidad de velocidad más alta que el primer material electroactivo. Por razones de conveniencia, el material electroactivo que tiene la densidad de energía más alta (el primer material electroactivo) se denomina a continuación el "material electroactivo de alta energía", y el material electroactivo que tiene la capacidad de velocidad más alta (el segundo material electroactivo) se denomina a continuación el "material electroactivo de alta velocidad".

La presente invención se refiere en general a un electrodo para un dispositivo de almacenamiento eléctrico de alta velocidad y alta energía incluyendo un colector de corriente, un material electroactivo de alta energía, un material electroactivo de alta velocidad, y una almohadilla conductora eléctrica para proporcionar un soporte estructural y conductor para al menos uno de los materiales electroactivos de alta velocidad y alta energía. Los electrodos del primer aspecto aquí descrito se pueden usar en dispositivos de almacenamiento eléctrico de alta velocidad y alta energía.

### Términos generales

El término "alta velocidad" se refiere en general a la capacidad de un dispositivo o material de proporcionar una alta velocidad o alta corriente de descarga o recarga eléctrica, que facilita el dispositivo o material que tiene una baja resistencia interna y un área superficial alta. Es sabido que los materiales de electrodo de condensador convencionales capaces de almacenar energía de forma capacitiva, tal como carbono de área superficial alta, proporcionarán una alta velocidad de descarga.

El término "alta energía" se refiere en general a la capacidad de un dispositivo o material de proporcionar una alta cantidad de descarga o recarga eléctrica, proporcionada típicamente por una duración sostenida de descarga o recarga eléctrica pero a baja velocidad. Se considera que un material de electrodo de batería convencional capaz de

almacenar energía electroquímicamente, tal como pasta de plomo usada en baterías de plomo-ácido, puede proporcionar un material de alta energía.

5 El término "electroactivo", "material de electrodo activo" u otro término análogo, se refiere a la capacidad de un material de recibir, almacenar o proporcionar una fuente de carga eléctrica e incluye materiales de electrodo de condensador capaces de almacenar energía de forma capacitiva, y materiales de electrodo de batería capaces de almacenar energía electroquímicamente.

10 Otros términos concretos se describen a continuación donde se describen más apropiadamente con referencia a realizaciones particulares.

### **Estructura de electrodo**

15 Los electrodos incluyen por lo general un colector de corriente (típicamente una rejilla o placa) a la que se aplica un material de electrodo activo. El material de electrodo activo se aplica muy comúnmente en forma de pasta a una región del colector de corriente. La pasta puede contener aditivos o materiales distintos del material de electrodo activo.

20 El electrodo puede ser de cualquier forma adecuada, aunque tiene típicamente forma de una placa plana (rejilla), o una placa enrollada en espiral para celdas prismáticas o enrolladas en espiral. Por razones de simplicidad del diseño, se prefieren en general las placas planas o rejillas. Los colectores de corriente proporcionan por lo general la estructura base de un electrodo, y se forman típicamente a partir de metales conductores eléctricos, por ejemplo, se usa típicamente una aleación de plomo como un colector de corriente en baterías de plomo-ácido. Además, los materiales usados para el colector de corriente deberán ser estables en el entorno de electrolito.

25 Como se ha descrito anteriormente, la presente invención proporciona en general un electrodo para un dispositivo de almacenamiento eléctrico de alta velocidad y alta energía incluyendo: un colector de corriente, un material electroactivo de alta energía, un material electroactivo de alta velocidad, y una almohadilla conductora eléctrica que proporciona un soporte estructural y mecánico conductor eléctrico para el material electroactivo de alta velocidad y/o alta energía.

30 Cada uno del material electroactivo de alta energía, el material electroactivo de alta velocidad y la almohadilla conductora eléctrica, se puede disponer sobre el colector de corriente, o uno sobre otro, como un recubrimiento, capa o región, y en cualquier orden o disposición, y se puede disponer con otros materiales o capas. A continuación se describen varias disposiciones y realizaciones del electrodo.

35 Los materiales electroactivos primero y segundo se pueden entremezclar en uno o varios recubrimientos, capas o regiones, opcionalmente con uno u otros varios aditivos. El primer material electroactivo también puede estar separado del segundo material electroactivo en uno o varios recubrimientos, capas o regiones.

40 En una realización, el electrodo tiene regiones discretas primera y segunda, donde el material electroactivo de alta energía está dispuesto en una o varias primeras regiones y el material electroactivo de alta velocidad está dispuesto en una o varias segundas regiones. Las regiones primera y segunda pueden estar adyacentes, espaciadas, solapadas, o en capas una sobre otra. Las regiones se pueden disponer sobre el colector de corriente y/o la almohadilla conductora eléctrica, con la almohadilla dispuesta para soportar alguna de las regiones. La almohadilla conductora eléctrica protege contra el desprendimiento de materiales electroactivos del electrodo durante el uso. En otro ejemplo, la almohadilla conductora eléctrica se puede disponer como una capa sobre el colector de corriente con las regiones primera y segunda situadas en una superficie de la almohadilla conductora eléctrica.

45 El material electroactivo de alta velocidad y/o alta energía se puede depositar sobre la almohadilla conductora eléctrica formando una capa compuesta. En una realización, el electrodo incluye una capa compuesta incluyendo la almohadilla conductora eléctrica recubierta con al menos uno de los materiales electroactivos de alta velocidad y alta energía, y preferiblemente con al menos el material electroactivo de alta velocidad. Con respecto a la fabricación de un electrodo o dispositivo conteniendo el electrodo, las capas compuestas se pueden prefabricar y almacenar, y posteriormente montar en el electrodo o dispositivo en el momento apropiado, lo que proporciona algunas eficiencias en la fabricación de tales electrodos y dispositivos. Por ejemplo, se puede aplicar una capa compuesta, simultáneamente, a cada lado de un electrodo de dos lados para lograr una fabricación eficiente del electrodo.

50 En otra realización, la almohadilla conductora eléctrica se facilita como una capa interviniente que separa el material electroactivo de alta energía del material electroactivo de alta velocidad. La capa interviniente se puede facilitar como una capa discreta. La porosidad de la almohadilla conductora eléctrica también se puede seleccionar para evitar que el material electroactivo de alta velocidad se filtre a través de la almohadilla conductora eléctrica. La porosidad seleccionada dependerá de la naturaleza del dispositivo y el entorno en el que se prevé que opere el dispositivo. Por ejemplo, el material de alta velocidad se puede depositar sobre un lado de la almohadilla conductora eléctrica y el material electroactivo de alta energía se puede depositar sobre el lado opuesto de la almohadilla conductora eléctrica, seleccionándose la porosidad de la almohadilla conductora eléctrica para mantener la

separación de los materiales electroactivos de alta velocidad y alta energía.

Las disposiciones de electrodo anteriores se aplican a la formación de electrodos de batería tanto negativos como positivos.

5

### **Materiales electroactivos**

El "material electroactivo de alta energía" tiene una densidad de energía más alta que el "material electroactivo de alta velocidad", y el "material electroactivo de alta velocidad" tiene una capacidad de velocidad más alta que el "material electroactivo de alta energía". Se apreciará que los valores absolutos de velocidad o energía para estos materiales dependen de varios factores incluyendo las cantidades y el tipo de material, y los entornos y configuraciones en los que se empleen estos materiales.

El "material electroactivo de alta energía" puede ser cualquier material usado convencionalmente en electrodos de batería para proporcionar alta densidad de energía. Estos materiales proporcionan típicamente una salida de energía sostenida, pero de velocidad o potencia más baja en comparación con un material de alta velocidad. Los ejemplos de algunos materiales comunes de alta energía que se han usado para ánodos en baterías acuosas recargables incluyen cadmio, hidruros de metal, plomo y zinc, mientras que tales materiales para cátodos se han fabricado a partir de óxido de níquel, óxido de plomo, plata, y oxígeno o aire (con catalizador). Los ejemplos de materiales de ánodo de alta energía para baterías recargables de iones Li incluyen carbono (intercalación de Li),  $\text{WO}_3$ , y  $\text{TiS}_2$ , y  $\text{SnO}_x$ , incluyendo los materiales de cátodo correspondientes  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}_z$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ , y  $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ , y donde x, y y z varían entre 0,1 y 10. Otros materiales de alta energía incluyen La, Li, Na, Al, Fe, Zn, Cd, Pb, Sn, Bi, C, V, Mn, Co, Ni, Ag y sus óxidos, hidróxidos, hidruros, carburos, nitruro o sulfitos, y polianilina, politiofeno, polifluorofeniltiofeno, polipirrol, polímeros dopados n o p, polímeros redox, y sus mezclas. Por ejemplo, los dispositivos de almacenamiento eléctrico pueden incluir sistemas a base de ion litio, metal litio, hidruro de metal litio, hidruro de metal níquel, níquel y zinc, y dispositivos o sistemas de electrodos a base de níquel y plata.

En una realización, el material electroactivo de alta energía es un material a base de plomo, por ejemplo, para una batería del tipo de plomo-ácido, plomo esponjoso para uso como un material de electrodo negativo y dióxido de plomo para uso como un material de electrodo positivo.

El "material electroactivo de alta velocidad" puede ser cualquier material de alta velocidad (o de alta potencia) que exhiba en general las características de los condensadores. Tales materiales son conocidos en la técnica. Estos materiales proporcionan típicamente una salida inicial de alta velocidad o de alta potencia de corta duración, pero tienen una densidad de energía más baja en comparación con un material de alta energía. Los ejemplos de algunos materiales de alta velocidad que se han usado en condensadores incluyen carbono de área superficial alta, óxido de rutenio, óxido de plata, óxido de cobalto, y polímeros conductores (tales como polianilina, politiofeno, polifluorofeniltiofeno, polímeros dopados n o p, polímeros redox, o polipirrol). Los ejemplos de materiales de carbono de área superficial alta son carbono activado, negro de carbono, carbono amorfo, nanopartículas de carbono, nanotubos de carbono, fibras de carbono y sus mezclas. Otros materiales de alta velocidad incluyen C, Nb, Hf, Ti, Ta, Li, Fe, Zn, Sn, Ru, Ag, Pt, Ir, Pb, Mo, W, Ni, Co y sus óxidos, hidróxidos, hidruros, carburos, nitruro o sulfitos, y sus mezclas.

El material electroactivo de alta energía y el material electroactivo de alta velocidad se facilitan típicamente como regiones, capas o recubrimientos sobre el electrodo. El material electroactivo se puede aplicar o recubrir sobre un colector de corriente, almohadilla conductora eléctrica o uno u otros varios componentes de los electrodos, por ejemplo como una pasta con un ligante o agentes de unión como carboximetil celulosa, neopreno, caucho de estireno butadieno, politetrafluoroetileno (PTFE) o polifluoruro de vinilideno (PVDF)/kynar y sus combinaciones, y opcionalmente con uno u otros varios aditivos incluyendo materiales conductores como negro de carbono, fibras de plástico o carbono, espesantes o agentes de formación de poros. El material electroactivo de alta energía se puede recubrir sobre un colector de corriente, almohadilla conductora eléctrica o uno u otros varios componentes del electrodo, sin necesidad de un ligante o agente(s) de unión.

La pasta para aplicar el material electroactivo de alta velocidad sobre uno o varios componentes de los electrodos a menudo incluye otros materiales para obtener un equilibrio apropiado entre área superficial (y por ello capacitancia) y conductividad. Actualmente, por razones de costo, el carbono activado es la fuente más apropiada del material electroactivo de alta velocidad. Un material de carbono activado adecuado puede tener un área superficial de al menos  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ , por ejemplo, en el rango de aproximadamente  $1000$  y  $3500 \text{ m}^2/\text{g}$ . Un material de negro de carbono adecuado puede incluir un área superficial de entre  $20$ - $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Los materiales electroactivos pueden ser usados en combinación con uno o varios aditivos. Un aditivo puede incluir un ligante o agentes de unión, espesantes, fibras, materiales conductores y agentes de formación de poros. Los aditivos se pueden disponer en una mezcla o pasta incluyendo el material electroactivo que formará parte de una región, recubrimiento o capa, y mejorará el rendimiento del electrodo.

Un agente de formación de poros se puede seleccionar a partir de uno o varios del grupo de polvo de zinc, polvo de

alcanfor, polvo de naftaleno y polvo de aluminio. El agente de formación de poros incrementa la porosidad de una región, recubrimiento o capa incluyendo el material electroactivo, y facilita el suministro de electrolito a la superficie de un electrodo mejorando la descarga a alta velocidad.

5 El material conductor proporciona una cantidad suficiente de conductividad eléctrica a la región, recubrimiento o capa, y puede incluir negro de carbono u otros materiales conductores. El material conductor se puede disponer en al menos 5% en peso de la región, recubrimiento, capa, mezcla o pasta, por ejemplo en un rango de 10 a 60% en peso.

10 El ligante o agente de unión es útil para mejorar la unión de los materiales y sobre la superficie de un colector de corriente, electrodo o almohadilla conductora eléctrica. El ligante también puede proporcionar una interconexión eléctrica entre materiales, regiones, capas, recubrimientos, o componentes de electrodo, y facilitar el mantenimiento de un grado suficiente de porosidad cuando los materiales se secan. Un ligante o agente de unión puede incluir policloropreno, caucho de estireno-butadieno (SBR), politetrafluoroetileno (PTFE), fluoruro de polivinilideno (PVDF).  
15 Se puede disponer un ligante en un rango de 1 a 20% en peso en la región, recubrimiento o capa, por ejemplo en un rango de 5 a 15% en peso.

Un espesante, que también se puede denominar un ligante o agente de unión, es útil para preparar una mezcla de materiales en forma de pasta. Para la pasta acuosa, son adecuados los derivados de celulosa tal como carboximetil  
20 celulosa (CMC) y metil celulosa (MC), sales de ácido poliacrílico, alcohol polivinílico y análogos, y para la pasta orgánica son adecuados NMP (N-metil-2-pirrolidona, 1-metil-2-pirrolidona), sulfóxido de dimetilo (DMSO) y análogos. Los espesantes se pueden facilitar de tal manera que el residuo seco no exceda de 10% en peso para mantener una cantidad suficiente de conductividad eléctrica, por ejemplo en un rango de 1 a 6% en peso en la región, recubrimiento o capa.

25 Las fibras pueden incluir fibras de plástico, vidrio o carbono. Las fibras pueden proporcionar un material de refuerzo y mejorar la permeabilidad del gas producido en el electrodo durante la operación. Las fibras de plástico pueden incluir resina de poliéster tal como tereftalato de polietileno (PET) o análogos. Las fibras son típicamente cortas, por ejemplo en un rango de 1 a 30  $\mu\text{m}$  de grosor y de 0,05 a 4,0 mm de longitud. Las fibras se pueden disponer en una  
30 cantidad de menos de aproximadamente 15%, por ejemplo en el rango de 4 a 12% en peso.

Una mezcla adecuada de estos materiales puede incluir entre 0-80% de negro de carbono, 15-95% de carbono activado, 0-10% de plástico y/o fibras de carbono, y el ligante de equilibrio a un nivel de entre 5-25%. Todas las  
35 mediciones son en peso a no ser que se especifique lo contrario. Se apreciará por las realizaciones anteriores y siguientes que el negro de carbono puede sustituir a otros materiales conductores o mezclas de materiales conductores, y el carbono activado puede sustituir a otros materiales de alta velocidad o mezclas de materiales de alta velocidad. A no ser que se indique lo contrario, estas mezclas pueden ser usadas para electrodos negativos o positivos, aunque puede haber ventajas adicionales cuando se usan para electrodos y configuraciones específicos en tipos concretos de sistemas de batería.

40 Otra mezcla adecuada puede incluir carbono activado 1-95% (como el material de alta velocidad), un ligante 5-20% (por ejemplo, neopreno y/o carboximetil celulosa), negro de carbono 0-80%, y fibras de plástico y/o carbono 0-5%. Se logran ventajas con realizaciones donde el material electroactivo de alta velocidad se dispersa sobre o dentro o en contacto con (por ejemplo, por tendido o recubrimiento), un material conductor o componente, tal como negro de  
45 carbono o la almohadilla conductora eléctrica. Para realizaciones particulares donde el material electroactivo de alta velocidad está en contacto con la almohadilla conductora eléctrica, la cantidad de material conductor usado (por ejemplo, negro de carbono) en la mezcla se puede reducir u omitir. Por ejemplo, una pasta incluyendo un material electroactivo de alta velocidad, un agente de unión y un material conductor, que sería adecuado para aplicación a una almohadilla conductora eléctrica, puede incluir menos de 30% en peso, menos de 20% en peso, menos de 10%  
50 en peso o menos de 5% en peso de material conductor. Los agentes de unión y espesantes se pueden disponer en el rango de 5-25%. La pasta también puede incluir más de 60% en peso, más de 70% en peso, más de 80% en peso, o más de 90% en peso de material electroactivo de alta velocidad. Los materiales conductores tal como negro de carbono incluyen típicamente impurezas que pueden producir problemas de gasificación en algunos sistemas de batería. Por lo tanto, la almohadilla conductora eléctrica en estas realizaciones puede proporcionar propiedades  
55 conductoras a una región del material electroactivo de alta velocidad además de propiedades de soporte estructural y mecánico. Se apreciará que en realizaciones donde el material electroactivo de alta velocidad está separado de la almohadilla conductora eléctrica, se puede usar un material conductor tal como negro de carbono en mezcla con un material electroactivo de alta velocidad para mejorar el rendimiento.

60 En una realización, el material electroactivo de alta velocidad es carbono activado, que tiene preferiblemente un área superficial de entre aproximadamente 1000 y 3500  $\text{m}^2/\text{g}$ . El carbono activado se puede preparar en forma de una pasta usando un ligante o espesante, por ejemplo neopreno y/o mezcla de carboximetil celulosa en una cantidad entre 5-20%. La pasta puede incluir 80-95% de carbono activado y 5-20% de ligante, por ejemplo una pasta  
65 incluyendo 85% de carbono activado y 15% de ligante. Como se ha mencionado anteriormente, estas realizaciones pueden proporcionar más ventajas para configuraciones de electrodo donde el material electroactivo de alta velocidad está en contacto con la almohadilla conductora eléctrica (por ejemplo, región, recubrimiento o capa del

material electroactivo de alta velocidad dispuesto sobre la almohadilla conductora eléctrica).

En otra realización, la pasta incluye: carbono activado en un rango de entre aproximadamente 20-50% en peso; negro de carbono en un rango de entre aproximadamente 30-60% en peso; y ligante en un rango de entre aproximadamente 5 a 25% en peso. Por ejemplo, la pasta puede incluir: carbono activado en aproximadamente 3% en peso; negro de carbono en aproximadamente 45% en peso; ligante en aproximadamente 10% en peso, e incluyendo el resto uno u otros varios aditivos. En una realización, la pasta puede incluir 35% de carbono activado, 45% de negro de carbono, 15% de ligante, y 5% de partículas de fibras de plástico/carbono. Como se ha mencionado anteriormente, estas realizaciones pueden proporcionar más ventajas para configuraciones de electrodo donde el material electroactivo de alta velocidad no está en contacto con la almohadilla conductora eléctrica.

Típicamente, la relación de material electroactivo de alta velocidad a material electroactivo de alta energía usados en un solo electrodo es del rango de aproximadamente 3:17 a 1:19 respectivamente en base en peso. Por ejemplo, se puede usar aproximadamente 10 g de material electroactivo de alta velocidad como una capa sobre un electrodo previamente recubierto con 100 g de material electroactivo de alta energía.

### Almohadilla conductora eléctrica

La almohadilla conductora eléctrica puede incluir cualquier material que tenga un alto grado de conductividad eléctrica, y en consecuencia baja resistencia interna, que sea capaz de proporcionar soporte físico o mecánico para el material electroactivo de alta velocidad y/o alta energía en el electrodo. La almohadilla conductora eléctrica proporciona soporte para los materiales electroactivos de alta velocidad y/o alta energía, protegiendo contra el desprendimiento de estos materiales del electrodo durante la carga y descarga del dispositivo de almacenamiento de energía. La almohadilla conductora eléctrica es típicamente estable en el entorno de electrolito deseado. La almohadilla conductora eléctrica puede ser porosa y puede incluir una red de fibras conductoras eléctricas interconectadas, por ejemplo una hoja de fibra de carbono no tejida. La almohadilla conductora eléctrica puede ser tejida o no tejida.

La almohadilla conductora eléctrica puede proporcionar soporte para el primer material electroactivo, el segundo material electroactivo o ambos materiales electroactivos.

La almohadilla conductora eléctrica proporciona una capa de soporte que puede estar asociada con el material electroactivo de alta velocidad y/o alta energía por cualquier adhesión, unión, unión extraíble, o sin unión. Otras capas intervinientes también pueden estar asociadas con la almohadilla conductora eléctrica, el material electroactivo alta velocidad y/o de alta energía por medio de adhesión, unión, unión extraíble, o sin unión. La almohadilla conductora eléctrica es típicamente semirrígida o rígida y puede tener forma de película, membrana, matriz u hoja. La almohadilla conductora eléctrica puede incluir una hoja o capa incluyendo una red de fibras conductoras eléctricas interconectadas dispuestas encima, por ejemplo fibras de carbono mantenidas en una hoja de soporte. Dependiendo del uso previsto, la almohadilla conductora eléctrica se puede seleccionar de materiales que limitan la formación de gas durante la carga y descarga a alta velocidad de un dispositivo de almacenamiento de energía.

Un ejemplo de una almohadilla conductora eléctrica incluye una capa formada a partir de un material de fibra de carbono tal como una hoja de fibra de carbono no tejida. Otros ejemplos de una almohadilla conductora eléctrica pueden incluir redes interconectadas formadas de materiales incluyendo cerámica conductora, fibras de vidrio conductoras y plástico conductor. Se apreciará que la almohadilla conductora eléctrica incluye un grado de porosidad para permitir la permeabilidad para un electrolito líquido. Por ejemplo, una porosidad adecuada puede estar en el rango de 40-80%.

Un ejemplo específico de una almohadilla conductora eléctrica adecuada sería una hoja de fibra de carbono no tejida que tuviese las propiedades siguientes:

\*Peso básico: 10-70 g/m<sup>2</sup>

\*Grosor: 0,06-0,55 mm

\*Tracción MD: 0,91- 4,3 kN/m

\*Tracción CD: 0,52-4,3 kN/m

\*Resistividad superficial: 3-10 DC Ω/m<sup>2</sup>

En una realización, la almohadilla conductora eléctrica es una hoja de fibra de carbono, que es preferiblemente una hoja no tejida fina que proporciona una estructura parcialmente ordenada asegurando buena conductancia de electrones a lo largo de las fibras, y una fijación espacial casi estacionaria de las fibras asegurando buen contacto

entre ellas. Como con otros materiales de carbono, la hoja tiene baja resistencia interna, que es una característica ideal requerida para uso en combinación con materiales de condensador de alta velocidad y electroquímicos de alta energía. El autor de la invención ha hallado que en electrodos incluyendo un material de alta energía y un material de alta velocidad, el material de alta velocidad se puede desprender parcialmente durante el ciclo. El autor de la invención también ha hallado que este desprendimiento se puede reducir o evitar usando una almohadilla conductora eléctrica para proporcionar soporte estructural para el material de alta velocidad.

Según la invención, el material de alta velocidad y/o alta energía se deposita sobre, e incorpora dentro de, la almohadilla conductora eléctrica. En esta disposición, la almohadilla conductora eléctrica protege contra el desprendimiento de materiales de alta velocidad y/o alta energía del electrodo durante la carga y descarga a alta velocidad del dispositivo de almacenamiento de energía, por ejemplo en la formación de gasificación en baterías de plomo-ácido.

En otra realización, la almohadilla conductora eléctrica puede proporcionar soporte para una capa discreta o región de los materiales electroactivos de alta velocidad y/o alta energía, y preferiblemente al menos una capa discreta o región del material electroactivo de alta velocidad.

En otra realización, al menos una región en el interior y/o una superficie de la almohadilla conductora eléctrica incluye el material electroactivo de alta velocidad y/o alta energía. La almohadilla conductora eléctrica se puede seleccionar de manera que incluya un grado de porosidad tal que cualquier material aplicado a un lado de la almohadilla no pueda penetrar o pasar al lado contrario de la almohadilla.

El material electroactivo de alta velocidad y/o alta energía se puede depositar sobre y/o incorporar dentro de la almohadilla conductora eléctrica formando una capa compuesta. En tales realizaciones la almohadilla conductora eléctrica, a través de la fabricación de capas compuestas, permite un proceso eficiente al fabricar dispositivos de almacenamiento de energía. Por ejemplo, las capas compuestas se pueden prefabricar y almacenar, y luego montar en a un electrodo o dispositivo en el momento apropiado.

Se ha demostrado que el uso de una almohadilla conductora eléctrica en forma de una hoja no tejida de fibra de carbono en un dispositivo de almacenamiento eléctrico permite alcanzar un número máximo de ciclos (típicamente de entre aproximadamente 6000 y 8000 ciclos) a fuerzas de compresión más bajas en comparación con los electrodos convencionales o los electrodos híbridos/compuestos que no tienen una almohadilla conductora eléctrica, por ejemplo menos de 70 kPa en contraposición a más de 80 kPa. En una realización, la almohadilla conductora eléctrica se usa en un electrodo híbrido o compuesto (es decir, electrodos que incluyen tanto material de condensador de alta velocidad como material de batería de alta energía) donde los dispositivos de almacenamiento eléctrico operan bajo una fuerza de compresión de menos de aproximadamente 70 kPa, menos de aproximadamente 60 kPa, y preferiblemente de entre aproximadamente 30 y 60 kPa. Se apreciará que todavía se puede emplear fuerzas de compresión fuera de estos rangos.

#### **Dispositivos de almacenamiento eléctrico**

El dispositivo de almacenamiento eléctrico incluye al menos un par de electrodos positivo y negativo, donde al menos un electrodo es un electrodo según el primer aspecto aquí descrito.

El dispositivo de almacenamiento eléctrico, por ejemplo una batería de plomo-ácido, se monta típicamente con un ánodo y cátodo (o electrodo negativo y positivo). En relación a baterías de plomo-ácido, el dispositivo incluiría típicamente al menos un electrodo positivo a base de dióxido de plomo, un separador no conductor poroso y al menos un electrodo negativo a base de plomo esponjoso acoplados juntamente en una solución de electrolito incluyendo ácido sulfúrico. El dispositivo de almacenamiento eléctrico puede ser un dispositivo regulado por válvula.

Los materiales de alta velocidad y alta energía pueden depositarse sobre el colector de corriente de varias formas, por ejemplo, en capas superpuestas (que pueden incluir o no una capa interviniente por ejemplo, almohadilla conductora eléctrica), capas adyacentes, o entremezcladas una con otra, o como un material que recubre partículas del otro material formando una mezcla depositada sobre el colector de corriente. La almohadilla conductora eléctrica se ha previsto para proporcionar un soporte físico o mecánico para los materiales de alta velocidad y/o alta energía. Ventajosamente, la almohadilla conductora eléctrica puede permitir que una capa sustancialmente uniforme de material electroactivo de alta velocidad y/o alta energía se deposite encima y/o incorpore a él, y puede facilitar la eficiente fabricación de tales electrodos.

El dispositivo de almacenamiento eléctrico puede incluir uno o más de un electrodo negativo, electrodo positivo, o par de electrodos positivo y negativo como se describe aquí. El rango potencial electroquímico activo de los materiales electroactivos de alta energía y de alta velocidad en un electrodo dado deberá solapar todo el rango operativo deseado de dicho electrodo. Los materiales electroactivos de alta energía y de alta velocidad también deben tener acceso a un electrolito que puede suministrar contraiones y completar el circuito eléctrico en la celda de almacenamiento de energía. También debe considerarse la compatibilidad química, por ejemplo, si los dos materiales comparten un electrolito común, ambos deben ser estables en dicho electrolito.

- 5 Los materiales electroactivos de alta velocidad y alta energía se disponen típicamente sobre el mismo colector de corriente de tal manera que estén en contacto eléctrico. Los ejemplos de esta disposición incluyen: de dos lados, dispersada, en capas, una al lado de otra, y polvos recubiertos. Proporcionar fases distintas de los materiales diferentes permite una mejor predecibilidad del rendimiento del electrodo. Otros ejemplos incluyen regiones que están una al lado de otra en un solo plano tal como regiones entrelazadas de los dos materiales en un formato de tablero de ajedrez de formas equivalentes o franjas alternas de cada material.
- 10 El electrodo negativo del dispositivo de almacenamiento eléctrico puede incluir un material electroactivo de alta energía seleccionado a partir de uno o varios del grupo que consta de cadmio, hidruros de metal, plomo y zinc. En una realización, el material electroactivo de alta energía es plomo.
- 15 El electrodo positivo del dispositivo de almacenamiento eléctrico puede incluir un material electroactivo de alta energía seleccionado a partir de uno o varios del grupo que consta de óxido de níquel, óxido de plomo y plata. En una realización, el material electroactivo de alta energía es dióxido de plomo.
- 20 En una realización, el electrodo positivo es un electrodo positivo de dióxido de plomo y el electrodo negativo es un electrodo negativo de plomo esponjoso. El electrolito es preferiblemente una solución de electrolito de ácido sulfúrico.
- 25 En una realización, el dispositivo de almacenamiento eléctrico incluye al menos un electrodo positivo a base de dióxido de plomo y al menos un electrodo negativo a base de plomo esponjoso en una solución de electrolito de ácido sulfúrico, donde el electrodo negativo incluye:
- 30 un colector de corriente;
- una primera capa depositada sobre el colector de corriente, incluyendo la primera capa plomo esponjoso;
- una segunda capa en contacto con la primera capa, incluyendo la segunda capa una almohadilla conductora eléctrica incluyendo una red de fibras conductoras eléctricas interconectadas de carbono;
- 35 una tercera capa depositada en la segunda capa, incluyendo la tercera capa un segundo material electroactivo, donde el plomo esponjoso tiene una densidad de energía más alta que el segundo material electroactivo, y el segundo material electroactivo tiene una capacidad de velocidad más alta que el plomo esponjoso. El dispositivo de almacenamiento eléctrico también incluye típicamente un separador no conductor poroso que separa el al menos único electrodo positivo a base de dióxido de plomo y los menos único electrodo negativo a base de plomo esponjoso. En algunas realizaciones, la segunda capa separa las capas primera y tercera.
- 40 Los dispositivos de almacenamiento eléctrico pueden estar en forma de sistemas no acuosos o acuosos. Los sistemas no acuosos son típicamente a base de ion litio. Los sistemas acuosos pueden ser ácidos, neutros o básicos. Ambos sistemas pueden usar electrolitos sólidos, líquidos o geles, y ambos sistemas pueden usar separadores convencionales impregnados con un electrolito líquido apropiado. Los sistemas de electrolito acuoso utilizan por lo general electrolitos ácidos, neutros o básicos, y pueden incluir electrolitos de iones mezclados.
- 45 Los materiales electroactivos de alta velocidad y alta energía se pueden fabricar sobre el mismo electrodo usando una de las disposiciones descritas anteriormente. Es importante observar que las cantidades relativas o cargas de materiales electroactivos de alta velocidad y alta energía proporcionarán el rendimiento último del dispositivo de almacenamiento eléctrico. Si la aplicación requiere potencia máxima durante tiempos relativamente largos, entonces la carga del material electroactivo de alta velocidad se deberá incrementar. Si la duración de pulso es relativamente corta o requiere menos corriente, la carga de material electroactivo de alta velocidad se puede reducir.
- 50 También se apreciará que, en una realización, la batería puede incluir una serie alterna de electrodos positivo y negativo, con un electrolito en contacto con los electrodos, y un primer conductor para conectar directamente los electrodos positivos y un segundo conductor para conectar directamente los electrodos negativos, donde al menos un par de las regiones adyacentes de electrodo positivo y negativo forman un condensador (almacenando energía capacitiva), y al menos un par de regiones adyacentes de electrodo positivo y negativo forman una batería (almacenando energía como potencial electroquímico entre los dos pares de electrodos).
- 55 Las realizaciones anteriores de los dispositivos de almacenamiento eléctrico pueden reducir o evitar problemas de sulfatación en dispositivos que tienen tales problemas, por ejemplo baterías de plomo-ácido de alto rendimiento que opera en un estado de carga parcial a alta velocidad. En una realización, se facilita un uso de los dispositivos de almacenamiento eléctrico según las realizaciones descritas anteriormente en condiciones de estado de carga parcial (PSoC) en el rango de aproximadamente 20-100% (por ejemplo, típico en vehículos eléctricos), en el rango de aproximadamente 40-60% (por ejemplo, típico en vehículos eléctricos híbridos), o en el rango de aproximadamente 70-90% (por ejemplo, típico en vehículos eléctricos híbridos suaves).
- 60
- 65

**Electrolito**

5 Se apreciará que normalmente se requerirán diferentes sistemas de electrolito para diferentes tipos de baterías y dispositivos de almacenamiento de energía. En el caso de baterías de plomo-ácido, se puede usar cualquier electrolito ácido adecuado. El electrolito puede tener forma de un líquido o un gel. Para baterías de plomo-ácido, el electrolito es típicamente un electrolito de ácido sulfúrico. En el caso de otros tipos de baterías, el electrolito puede ser un electrolito acuoso u orgánico, incluyendo álcalis como potasio y otros hidróxidos, disolventes orgánicos conteniendo iones litio, electrolitos de polímeros, electrolitos iónicos líquidos en estado líquido o sólido, etc. Los expertos en la técnica pueden seleccionar rutinariamente los electrolitos adecuados para los materiales de electrodo positivo y negativo de batería elegidos.

**Barras bus o conductores**

15 La barra bus de una batería de plomo-ácido puede ser de cualquier construcción adecuada, y se puede hacer de cualquier material conductor adecuado conocido en la técnica. El término “conectado a” usado en el contexto de barras bus se refiere a conexión eléctrica, aunque se prefiere el contacto físico directo. En el caso donde la batería no es de una configuración típica de batería de plomo-ácido con barras bus, se puede usar cualquier conductor y configuración y se conocen materiales en la técnica.

**Otras características de la batería**

25 En general, los componentes de la batería estarán dentro de una caja de batería con otras características apropiadas para el tipo de batería empleado. Por ejemplo, en el caso de baterías de plomo-ácido, la batería de plomo-ácido puede ser de un diseño de electrolito inundado o de un diseño regulado por válvula. Donde la batería de plomo-ácido es una batería de plomo-ácido regulada por válvula, la batería puede ser de cualquier diseño adecuado, y puede contener por ejemplo electrolito de gel. Las características específicas de la unidad de batería apropiadas para tales diseños son conocidas en la técnica de la invención.

30 La presión que se puede aplicar a la batería de plomo-ácido puede estar en el rango de 5-20 kPa para un diseño de electrolito inundado, y de 20-80 kPa para un diseño de batería de plomo-ácido regulada por válvula.

**Separadores**

35 En general, cada uno de los electrodos positivo y negativo está separado de electrodos adyacentes por separadores porosos. Los separadores mantienen una distancia de separación apropiada entre electrodos adyacentes. Los separadores situados entre electrodos negativos a base de plomo y electrodos positivos a base de dióxido de plomo inmediatamente adyacentes se pueden hacer de cualquier material poroso adecuado de uso común en la técnica, tal como materiales poliméricos porosos o microfibras de vidrio de absorción (“AGM”). La distancia de separación (correspondiente al grosor del separador) es generalmente de 1-2,5 milímetros para estos separadores. Los materiales poliméricos adecuados útiles para formar los separadores entre los electrodos positivo y negativo que forman la parte de batería son polietileno y AGM. Los separadores de polietileno tienen adecuadamente un grosor de entre 1 y 1,5 milímetros, mientras que los separadores de AGM tienen apropiadamente un grosor de entre 1,2 y 2,5 milímetros.

45 En el caso de separadores situados entre el electrodo positivo y el electrodo negativo de condensador, estos son adecuadamente mucho más finos que los separadores de la parte de batería de la batería de plomo-ácido. Ventajosamente, los separadores tienen un grosor de entre 0,01 y 0,1 milímetros, y más preferiblemente un grosor de entre 0,03 y 0,07 milímetros. Estos separadores se hacen adecuadamente de material polimérico microporoso tal como polipropileno microporoso. Otros separadores son AGM y el grosor de este tipo de separadores es de entre 0,1 y 1 milímetros, y preferiblemente de entre 0,1 y 0,5 milímetros.

**Formación de baterías de plomo-ácido**

55 Después de montar juntos los componentes apropiados en una caja de batería, por lo general hay que formar la batería de plomo-ácido. La operación de formación es bien conocida en el campo. Se ha de entender que las referencias a materiales “a base de plomo” y “a base de dióxido de plomo” se usan para hacer referencia a plomo o dióxido de plomo propiamente dicho, materiales que contienen el metal/dióxido de metal o a materiales que son convertidos a plomo o dióxido de plomo, según sea el caso, en el electrodo dado.

60 Como indica la terminología usada anteriormente, la batería de plomo-ácido contiene al menos uno de cada tipo de electrodo. El número de celdas individuales (formadas por una placa negativa y positiva) en la batería depende del voltaje deseado de cada batería. Para una batería de 36 voltios apropiada para uso como una batería eléctrica de vehículo híbrido suave (que se puede cargar hasta 42 voltios), esto implicaría el uso de 18 celdas.

**Disposición de electrodos**

En general, los electrodos positivo y negativo están intercalados, de modo que cada electrodo positivo tenga un electrodo negativo a su lado. Sin embargo, se apreciará que se puede utilizar otras disposiciones de electrodo dependiendo de la aplicación contemplada.

5

### Operación

Un electrodo incluyendo material de condensador de alta velocidad tendrá una resistencia interna más baja que un electrodo incluyendo material de batería de alta energía solamente, y por lo tanto el electrodo con material de condensador de alta velocidad absorberá y liberará carga durante la carga a alta velocidad (durante el frenado generativo) o durante la descarga a alta velocidad (aceleración del vehículo y funcionamiento del motor por batería) antes que un electrodo incluyendo material de batería de alta energía solamente. Un electrodo incluyendo material de batería de alta energía permite propiedades de alto rendimiento y proporcionará una batería de plomo-ácido con una duración significativamente mayor. Los electrodos que incluyen tanto material de batería de alta energía como material de condensador de alta velocidad proporcionan un diseño simple y efectivo que permite el rendimiento a alta velocidad junto con las propiedades de alta energía asociadas de ordinario con las baterías de plomo-ácido.

10

15

20

En relación a las baterías de plomo-ácido, puede tener lugar formación de sulfato de plomo en una superficie de electrodo durante la carga y descarga de alta corriente de la batería, la cual, según una realización de la presente invención, se puede minimizar usando un material electroactivo de alta velocidad en combinación con una almohadilla conductora eléctrica.

25

Cada celda de batería o par de electrodos puede proporcionar un voltaje de 2 voltios. Una batería de plomo-ácido de una realización adecuada para uso en el amplio rango de aplicaciones de baterías de vehículos eléctricos puede contener 8 electrodos negativos y 9 electrodos positivos, siendo 4 de los electrodos negativos electrodos negativos a base de plomo. También son adecuadas las variaciones de esta disposición y los números relativos de electrodos, a condición de que haya un mínimo de uno de cada electrodo.

30

### Aditivos particulares para electrodos

35

40

Si hay una discordancia en la ventana de potencial o rango operativo de potencial de uno de los electrodos, puede producirse gasificación de hidrógeno y/u oxígeno. Para evitar la gasificación de hidrógeno, los electrodos pueden incluir un aditivo o mezcla de aditivos incluyendo un óxido, hidróxido o sulfato de plomo, zinc, cadmio, plata y bismuto, o su mezcla. En general, se prefiere que el aditivo incluya al menos un óxido, hidróxido o sulfato de plomo o zinc. Por razones de conveniencia, el aditivo es adecuadamente uno o varios óxidos seleccionados de óxido de plomo, óxido de zinc, óxido de cadmio, óxido de plata y óxido de bismuto. Un electrodo puede incluir el aditivo además del material de condensador de alta velocidad y/o material de batería de alta energía. Debido a razones de toxicidad, no se prefieren los compuestos de cadmio, y por lo tanto la composición incluye preferiblemente un compuesto de plomo y/o compuesto de zinc, y opcionalmente un compuesto de plata. Por razones de costo, en general se evitarían el óxido de plata y el óxido de bismuto.

45

Independientemente de la forma en la que se añada el aditivo, en contacto con el electrolito (por ejemplo, ácido sulfúrico) el aditivo puede reaccionar y convertirse en otro compuesto metálico derivado del óxido metálico original, sulfato o hidróxido. Las referencias a los óxidos, sulfatos e hidróxidos de los aditivos en cuestión se han de interpretar abarcando los productos de las reacciones entre los aditivos y el electrolito. Igualmente, si durante el estado de carga o descarga del dispositivo de almacenamiento eléctrico el aditivo se convierte a otra forma mediante reacciones redox, las referencias a los óxidos, sulfatos e hidróxidos se han de interpretar abarcando los productos de las reacciones redox en dichos aditivos.

50

En una realización, el aditivo incluye:  $Pb_2O_3$  ("minio"); un óxido, hidróxido o sulfato de antimonio; y opcionalmente uno o varios aditivos seleccionados de óxidos, hidróxidos y sulfatos de hierro y plomo.

55

El compuesto de antimonio es beneficioso para suprimir la gasificación (oxígeno) en el electrodo positivo. Sin embargo, si migra al electrodo negativo, produce un efecto adverso en la gasificación de hidrógeno en dicho electrodo. En ausencia de un agente para fijar el compuesto de antimonio al electrodo positivo, cuando el compuesto de antimonio entra en contacto con el electrolito, puede disolverse en el electrolito, y depositarse sobre el electrodo negativo cuando se aplique una corriente. El minio se usa para fijar o evitar la transferencia del antimonio al electrodo negativo. Los compuestos (es decir, óxidos, sulfatos o hidróxidos) de plomo y hierro también son ventajosos, y también se pueden usar en la mezcla de aditivos.

60

65

En cada caso, el aditivo se usa en una cantidad que evite la gasificación de hidrógeno y oxígeno. Ésta es por lo general una cantidad que incrementa la ventana de potencial del electrodo de condensador negativo y positivo del típico  $\pm 0,9$  V o  $\pm 1,0$  V a al menos  $\pm 1,2$  V, y preferiblemente al menos  $\pm 1,3$  V. En términos generales, el contenido de óxido total puede ser de entre 5-40% en peso, en base a la composición de material activo total (incluyendo material de alta velocidad o alta energía, ligante, y cualquier otro componente en la composición de pasta seca).

Un aditivo de electrodo negativo puede incluir entre 1-40% en peso de compuesto Pb (más preferiblemente 1-20%), 1-20% en peso de compuesto Zn (más preferiblemente 1-10%), 0-5% en peso de compuesto Cd y 0-5% en peso de compuesto Ag. Preferiblemente, el total está dentro del rango de 5-40% en peso mencionado anteriormente. El uso de aditivo de ZnO solo proporciona buenos resultados, así como PbO solo, o una mezcla de PbO y ZnO.

Un aditivo de electrodo positivo puede incluir entre 0-30% en peso de Pb en forma de óxido, sulfato o hidróxido, 1-10% en peso de  $Pb_2O_3$ , 0-2% en peso de Fe en forma de óxido, sulfato o hidróxido y 0,05 a 1% en peso de Sb en forma de óxido, sulfato o hidróxido. Se añade preferiblemente Sb como óxido. Preferiblemente, el total está dentro del rango de 5-40% en peso mencionado anteriormente.

Se puede proporcionar aditivos para electrodos para baterías de plomo-ácido como se ha explicado anteriormente para evitar la gasificación de hidrógeno. Se puede incluir aditivos para otros tipos de baterías incluyendo baterías de níquel recargables, baterías recargables de metal litio o iones litio, etc. Los materiales adecuados de electrodo positivo de tipo de batería pueden incluir óxido de níquel, óxido de plata, óxido de manganeso, materiales poliméricos de litio, óxidos de litio mezclados incluyendo óxidos de litio níquel, óxidos de litio cobalto, óxidos de litio manganeso y óxidos de litio vanadio, y materiales de cátodo de polímero conductor de litio. Los materiales adecuados de electrodo negativo de tipo de batería pueden incluir zinc, cadmio, hidruros de metal, litio en forma de metal o aleación con otros metales tal como aluminio, y materiales de intercalación de iones litio. Los detalles y las alternativas de estos materiales de electrodo usados en varios tipos de baterías se pueden ver en varias publicaciones en la técnica de la invención.

### Proceso de fabricación

Un proceso para fabricar un electrodo como se describe aquí puede incluir formar una capa compuesta incluyendo al menos uno del primer material electroactivo y el segundo material electroactivo depositado sobre la almohadilla conductora eléctrica; y acoplar la capa compuesta al colector de corriente.

El colector de corriente acoplado puede incluir un depósito, capa o recubrimiento del primer material electroactivo, el segundo material electroactivo, otros aditivos o mezclas de aditivos, otros materiales de electrodo, o combinaciones de los mismos. El proceso puede incluir además formar un recubrimiento del primer material electroactivo sobre el colector de corriente, y acoplar la capa compuesta al recubrimiento del primer material electroactivo sobre el colector de corriente.

El primer material electroactivo, el segundo material electroactivo y la almohadilla conductora eléctrica son según las varias realizaciones de estas características como se describe aquí. Una capa compuesta, tal como una almohadilla conductora eléctrica recubierta con un material electroactivo de material de alta velocidad de electrodo, se puede formar en una hoja en capas que se puede cortar a un tamaño predeterminado durante el procesado (figura 13).

Con respecto al procesado y a la fabricación de un electrodo o dispositivo, la almohadilla conductora eléctrica proporciona varias ventajas. Por ejemplo, las capas compuestas incluyendo la almohadilla conductora eléctrica se pueden prefabricar y almacenar, y luego montar en el electrodo o dispositivo en el momento apropiado, lo que proporciona ciertas eficiencias en la fabricación de tales electrodos y dispositivos. Por ejemplo, se puede aplicar una capa compuesta, simultáneamente, a cada lado de un electrodo de dos lados para obtener un proceso de fabricación eficiente de dicho electrodo (figura 14).

Los expertos en la técnica apreciarán que se puede hacer numerosas variaciones y/o modificaciones en la invención mostrada en las realizaciones específicas sin apartarse del espíritu o alcance de la invención ampliamente descrito. Por lo tanto, las presentes realizaciones se han de considerar en todos aspectos como ilustrativa y no restrictivas.

Se ha de entender que, si se hace referencia aquí a alguna publicación de la técnica anterior, tal referencia no constituye una admisión de que la publicación forma una parte de los conocimientos ordinarios generales en la técnica, en Australia ni en ningún otro país.

En las reivindicaciones que siguen y en la descripción anterior de la invención, excepto donde el contexto requiera lo contrario debido a la terminología expresa o lo que implique necesariamente, el término "incluir" o variaciones tal como "incluye" o "incluyendo" se usa en un sentido inclusivo, es decir, para especificar la presencia de las características indicadas, pero no para excluir la presencia o la adición de otras características en varias realizaciones de la invención.

### Experimentos

#### 1. Preparación de electrodos negativo y positivo

Se hizo una pasta de material electroactivo de alta energía para el electrodo negativo mezclando óxido de plomo, negro de carbono, fibras de plástico, expansor y solución de ácido sulfúrico. Ésta se pegó después sobre una rejilla de aleación de plomo que tenía las dimensiones siguientes: grosor: 1,7 mm, altura: 75 mm y anchura: 75 mm.

Se hizo una pasta de material electroactivo de alta energía para el electrodo positivo mezclando óxido de plomo, fibras de plástico y solución de ácido sulfúrico, pero sin el expansor. Ésta se pegó después sobre el mismo tipo de rejillas que el usado para los electrodos negativos.

5 Los electrodos se curaron y secaron y después se montaron en una celda. El electrodo negativo se intercaló entre dos electrodos positivos y separó con separadores de polímero. A la celda se añadió posteriormente ácido sulfúrico a 1,07 sg. Los electrodos experimentaron formación para convertir el material electroactivo de alta energía del electrodo positivo a dióxido de plomo (PbO<sub>2</sub>) y el material electroactivo de alta energía del electrodo negativo a plomo esponjoso. Después de la formación, los electrodos se lavaron con agua y secaron.

15 Las figuras 1a y 1b muestran un proceso gradual para lograr dos tipos de disposiciones en un electrodo (112 y 114) que implica la aplicación de una almohadilla conductora eléctrica y material electroactivo de alta velocidad a un colector de corriente ya recubierto con material electroactivo de alta energía. Como se representa en la figura 1a, se recubre un colector de corriente (102) con un material de plomo electroactivo de alta energía (104) para obtener un electrodo negativo formado (106) (es decir, un colector de corriente incluyendo material electroactivo de alta energía). Se puede cubrir cada uno de los dos lados del electrodo negativo formado (106) con una almohadilla conductora eléctrica en forma de una hoja de fibra de carbono no tejida (108). A continuación, el material electroactivo de alta velocidad (110) se puede pegar sobre las hojas de fibra de carbono para formar un electrodo incluyendo tanto material electroactivo de alta energía como de alta velocidad (112) que proporciona capacidad de alta energía y alta velocidad, que también se puede denominar en general un electrodo "híbrido" o "compuesto". El material electroactivo de alta velocidad usado era carbono activado, que tiene preferiblemente un área superficial de aproximadamente 2000 m<sup>2</sup>/g y se prepara en forma de una pasta usando una mezcla de unión de neopreno y carboximetilcelulosa. Por ejemplo, un material de pasta de condensador puede incluir 85% de carbono activado y 15% de mezcla de unión. Una disposición alternativa de este electrodo híbrido se representa en la figura 1b, donde el material de condensador de alta velocidad (110) se puede recubrir inicialmente sobre el electrodo negativo formado (106) (es decir, un electrodo que ya incluye un recubrimiento de material electroactivo de alta energía) y luego se cubre con una hoja de fibra de carbono (108). En la presente disposición, los colectores de corriente para los electrodos se formaron a partir de rejillas de plomo planas y por lo tanto el proceso anterior se aplicó a cada lado de las rejillas planas. Los electrodos compuestos se secaron después a 80°C durante 1 h.

35 La composición de pasta para el material electroactivo de alta energía para el electrodo negativo de plomo incluía óxido de plomo (1 kg), fibra 0,8 g, BaSO<sub>4</sub> 15,0 g, negro de carbono 12 g, Vanisperse 3 g, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,36 densidad relativa) 86,6 ml, agua 140 ml, relación de ácido a óxido 5,5% y densidad de pasta 4,1 g/cm<sup>3</sup>. La composición de pasta para el electrodo positivo de dióxido de plomo incluía óxido de plomo 1 kg, fibra 0,8 g, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,360 densidad relativa) 120 ml, agua 90 ml, relación de ácido a óxido 5,4% y densidad de pasta 4,2 g/ml. El óxido de plomo se convirtió a dióxido de plomo y plomo con las técnicas de formación para formar el electrodo negativo. Se apreciará que vanisperse y BaSO<sub>4</sub> (conocido como un expansor) facilitan la porosidad y la dispersión de Pb y PbSO<sub>4</sub> evitando el crecimiento de partículas grandes durante la operación.

40 El material electroactivo de alta velocidad se hizo a partir de 45% en peso de negro de carbono con área superficial específica de 60 m<sup>2</sup>/g, 4% en peso de carboximetil celulosa, 11% en peso de neopreno, y 35% en peso de carbono activado con área superficial específica de 1500 m<sup>2</sup>/g-1 y 5% en peso de fibra de plástico.

45 Se prepararon cuatro tipos de celdas donde cada celda tenía una disposición de electrodo negativo diferente según lo que se indica en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1: Celdas de prueba incluyendo diferentes electrodos negativos

Celda número	Electrodo/placa positivo	Electrodo/placa negativo
--------------	--------------------------	--------------------------

1 (control)	Composición de placa positiva convencional incluyendo un colector de corriente de plomo recubierto con material de plomo electroactivo de alta energía.	Composición de placa negativa convencional incluyendo un colector de corriente de plomo recubierto con material de plomo electroactivo de alta energía (es decir, sin recubrimiento de condensador electroactivo de alta velocidad).
2	Como la celda 1.	Ambos lados de la placa negativa para la celda 1 recubiertos con material de condensador electroactivo de alta velocidad.
3	Como la celda 1.	Ambos lados de la placa negativa para la celda 2 cubiertos con hojas no tejidas de fibra de carbono.
4	Como la celda 1.	Ambos lados de la placa negativa para la celda 1 cubiertos con hojas no tejidas de fibra de carbono y luego recubiertos con material de condensador electroactivo de alta velocidad.

Por lo tanto, la celda 3 en la tabla 1 anterior incluye un electrodo negativo formado según la disposición del electrodo (112) de la figura 1a, y la celda 4 en la tabla 1 anterior incluye un electrodo negativo formado según la disposición del electrodo (114) de la figura 1b.

5 Las figuras 2a y 2b reiteran un proceso gradual para lograr dos tipos de disposiciones como se representa en las figuras 1a y 1b, respectivamente, aunque el proceso gradual empieza con un colector de corriente formado a partir de una rejilla de aleación de plomo (102). Las características descritas anteriormente con respecto a las figuras 1a y 1b se aplican respectivamente a la de las otras características dispuestas en las figuras 2a y 2b.

10 A continuación, los electrodos híbridos o compuestos se curan y secan. Los electrodos compuestos negativos secados y las contrapartidas positivas, conjuntamente con el separador, se montaron en un recipiente de celda y el recipiente se llenó con solución de ácido sulfúrico. Se aplicó una corriente dada durante un tiempo dado para convertir el óxido de plomo, sulfato de plomo básico y sulfato de plomo a dióxido de plomo en los electrodos positivos y plomo esponjoso en los electrodos negativos.

15 La almohadilla conductora eléctrica usada era una hoja de fibra de carbono (no tejida), que era un producto comercial suministrado por Hollingsworth and Vose, Estados Unidos de América, que tiene las propiedades siguientes:

20 \*Peso básico: 10 g/m<sup>2</sup>

\*Grosor: 0,063 mm

25 \*Tracción MD: 0,91 kN/m

\*Tracción CD: 0,52 kN/m

30 \*Resistividad superficial: 6,5 DC Ω/m<sup>2</sup>

35 La hoja de fibra de carbono usada es preferiblemente fina, con las dos ventajas especiales de proporcionar una estructura parcialmente ordenada que asegura una buena conductancia de electrones a lo largo de las fibras, y una fijación espacial casi estacionaria de las fibras asegurando un buen contacto entre ellas. Como sucede con otros materiales de carbono, la hoja tiene baja resistencia interna, que es una característica ideal requerida para uso en un condensador electroquímico. La hoja ayuda a mantener la estructura del material electroactivo de alta velocidad que se ha identificado como parcialmente desprendido durante el ciclo, y esto se puede reducir o evitar cuando el material electroactivo de alta velocidad se deposita y/o incorpora sobre/a la hoja de fibra de carbono.

## 40 2. Resultados de rendimiento de las configuraciones de electrodo de las celdas 1-4

45 La figura 3 representa el aparato experimental usado para probar el rendimiento de las celdas 1-4 (tabla 1). Los electrodos negativos (302) se recubrieron con una almohadilla separadora de polímero/vidrio (304) y colocaron entre dos electrodos positivos (306). Los dos electrodos positivos se conectaron por una lengüeta de plomo puro (308). Los electrodos, conjuntamente con los separadores, se colocaron después en una bolsa de plástico (no representada) y todo el conjunto se colocó en el recipiente de celda (310). A continuación se vertió una solución de ácido sulfúrico de 1,30 sg (312) a la bolsa de plástico. Se insertó un electrodo de referencia de plata/sulfato de plata (313) en la bolsa de plástico para medir el potencial de los electrodos positivo y negativo durante la prueba. Después de impregnar los electrodos durante 30 min, la celda se cargó completamente y se determinó la capacidad a 1 hora. Después de determinar la capacidad, la celda se sometió a pruebas de ciclo a diferentes compresiones de celda. La

fuerza de compresión requerida se logró girando el tornillo (314) hacia la derecha, que empujó la celda de carga (316) y el pistón (318) contra el grupo de celdas para proporcionar un valor de compresión deseado. El rendimiento en ciclos de las celdas 1-4 (tabla 1) se evaluó a rangos amplios de fuerzas de compresión, por ejemplo, de 10 a 90 kPa.

5 La figura 4 representa el perfil de prueba que implica la secuencia de carga y descarga usada con el equipo y la disposición de prueba según la figura 3 como se ha descrito anteriormente bajo el apartado Aparato experimental. El perfil de prueba se representa en la figura 4. El procedimiento de prueba era:

10 (i) Descarga a una corriente de C A a 50% SoC (C = capacidad 1-h de la celda);

(ii) Dejar que la celda permanezca en circuito abierto durante 1 hora (tiempo de reposo);

15 (iii) Cargar la celda a un voltaje constante de 2,45 V con una corriente máxima de 4C A durante 30 a 33 s (nota: la variación en el tiempo de carga se debe a mantener igual cantidad de entrada de entrada durante este paso de carga y la salida de carga durante el paso de descarga v);

(iv) Dejar que la celda permanezca en circuito abierto durante 10 s;

20 (V) Descargar la celda a una corriente de 4C A durante 30 s;

(vi) Dejar que la celda permanezca en circuito abierto durante 10 s;

25 (vii) Repetir los pasos (iii) a (vi) hasta que el voltaje de celda llegue al valor de corte de 1,83 V durante el paso de descarga.

La figura 5 es un gráfico que representa el rendimiento en ciclos bajo diferentes fuerzas de compresión para las celdas 1-4 (tabla 1) con respecto a cuatro configuraciones de electrodo diferentes. Para un tipo de celda dado, en general, el aumento del número de ciclos con el aumento de la fuerza de compresión presenta tres regiones con diferentes tasas de aumento, a saber las regiones I, II y III. El cambio en el número de ciclos con el aumento de la fuerza de compresión se puede ilustrar esquemáticamente en la figura 6. El aumento en el número de ciclos con fuerza de compresión de celda es lento en la región I donde la fuerza de compresión de celda todavía es baja. El número de ciclos empieza a aumentar cuando la fuerza de compresión llega a un cierto valor (región II). Finalmente, el aumento en el número de ciclos se ralentiza y no cambia virtualmente cuando la fuerza de compresión supera un cierto valor.

En la región I, hay un aumento lento del número de ciclos con el aumento de la fuerza de compresión similar para todas las celdas 1-4. Con referencia a la figura 5, la celda 1 (placa negativa formada sin recubrimiento de material electroactivo de alta velocidad o almohadilla conductora eléctrica) se representa con la curva "1", la celda 2 (placa negativa formada recubierta con material electroactivo de alta velocidad pero sin hoja de fibra de carbono) se representa en la curva 2, la celda 3 (placa negativa formada recubierta con material de condensador electroactivo de alta velocidad y luego cubierta con una hoja de fibra de carbono) se representa con la curva "3", y la celda 4 (placa negativa formada cubierta con una hoja de fibra de carbono y luego recubierta con material de condensador) se representa con la curva "4". La referencia a "placa negativa formada" significa un colector de corriente recubierto con un material electroactivo de alta energía, que en la presente prueba era un material a base de plomo convertible a un material a base de dióxido de plomo. El aumento en el número de ciclos entre cada celda demostró ser del orden: celda 1 < celda 2 < celda 3 ≤ celda 4.

En la región II, el aumento en el número de ciclos con el aumento de la fuerza de compresión en cada celda es más rápido en comparación con el de la región I y el aumento en número de ciclos entre las celdas sigue el orden: celda 1 < celda 2 < celda 3 ≤ celda 4.

En la región III, el nivel final del número de ciclos es más alto para las celdas en el orden siguiente: celda 1 < celda 2 ≈ celda 3 ≈ celda 4.

En conclusión, la celda 3 y la celda 4 muestran un aumento más rápido en el número de ciclos que la celda 1 y la celda 2 y estas dos celdas llegan al nivel máximo del número de ciclos cuando la fuerza de compresión es más de 60 kPa. Por otra parte, la celda 1 y la celda 2 llegan a su número de ciclos máximo correspondiente cuando las fuerzas de compresión son más de 80 y 70 kPa, respectivamente. Esto indica que la adición de la hoja no tejida de fibra de carbono contribuye a que las celdas 3 y 4 lleguen al número máximo de ciclos más rápidamente que las celdas 1 y 2 incluso a una fuerza de compresión más baja, por ejemplo, 60 kPa.

### 3. Función de la almohadilla conductora eléctrica

65 El paso siguiente implicaba experimentos (figuras 7-10) para descubrir si la adición de una hoja de fibra de carbono no tejida facilitaba o no: (i) mantener junto el material de condensador electroactivo de alta velocidad y por lo tanto

aumentar la conductividad así como la resistencia mecánica de la capa de condensador; (ii) proporcionar energía y potencia adicionales a la capa de condensador; (iii) aumentar la conductividad y la resistencia mecánica de la capa de condensador y proporcionar energía y potencia adicionales.

5 La hoja no tejida de fibra de carbono se cortó a la forma con una altura (75 mm) y una anchura (75 mm) similar a la de las rejillas de aleación de plomo usadas para electrodos positivo de plomo-ácido, pero con grosor diferente (por ejemplo, 0,5 mm para la hoja no tejida de fibra de carbono frente a 1,7 mm para la rejilla positiva de aleación de plomo). La hoja no tejida de fibra de carbono se cubrió con una almohadilla separadora de vidrio e intercaló entre  
10 dos electrodos positivos de plomo-ácido (alta energía). Los dos electrodos positivos se conectaron con una lengüeta de plomo puro. Los electrodos, junto con los separadores, se colocaron después en una bolsa de plástico y todo el conjunto se colocó en el recipiente de celda. A continuación se vertió una solución de ácido sulfúrico de 1,30 sg a la bolsa de plástico. Después de impregnar los electrodos durante 30 min, la celda se sometió al perfil siguiente:

- 15 (i) Cargar la celda a un voltaje constante (2,45 V) con una corriente máxima de 0,02 A durante 20 s;
- (ii) Dejar que la celda permanezca en circuito abierto durante 10 s;
- (iii) Descargar la celda a una corriente de 0,02 A hasta que el voltaje de celda llegue a un valor de corte de 1 V;
- 20 (iv) Dejar que la celda permanezca en circuito abierto durante 10 s;
- (v) Recargar la celda a un voltaje constante de 2,45 V con una corriente máxima de 0,02 A durante 20 s;
- 25 (vi) Dejar que la celda permanezca en circuito abierto durante 10 s;
- (vii) Repetir los pasos (iii) a (vi) 10 veces.

La figura 7 representa los cambios en el voltaje de celda, el potencial de electrodo positivo y el potencial de electrodo negativo durante la carga y descarga a 20 mA en un ciclo. La figura 8 representa los cambios en el voltaje de celda y el potencial de electrodo negativo con el tiempo para un conjunto de 10 ciclos. Es claro que el voltaje de celda y el potencial de electrodo negativo caen rápidamente a 1 V y -0,1 V en 1,0 segundo. En consecuencia, la capacidad de descarga de la hoja de fibra de carbono no tejida es muy pequeña, a saber aproximadamente de 0,005 a 0,013 mAh. El peso de la hoja de fibra de carbono no tejida es 0,38 g y, por lo tanto, la capacidad específica es de 0,013 a 0,034 mAh por gramo.

La figura 9 representa los cambios en el voltaje de celda, el potencial de electrodo positivo y el potencial de electrodo negativo durante la descarga y la carga a 50 mA en un ciclo (nota: la cantidad de carga introducida durante el paso de carga posterior es 20% mayor que el del paso de descarga previo). La figura 10 representa los cambios en el voltaje de celda y el potencial de electrodo negativo con el tiempo para un conjunto de 4 ciclos. A diferencia de la simple hoja no tejida de fibra de carbono, la hoja no tejida de fibra de carbono recubierta con material de condensador da un tiempo de descarga mucho más largo y, por lo tanto, una capacidad mucho más alta, a saber 20-25 mAh frente a 0,005-0,01 mAh. El peso de la hoja de fibra de carbono recubierta con material de condensador es 1,92 g y, por lo tanto, la capacidad específica de la hoja de fibra de carbono recubierta con condensador en comparación con la de las hoja simple es de 10,417 a 13,021 mAh por gramo frente a 0,013 a 0,034 mAh por gramo. Esto indica que la hoja no tejida de fibra de carbono se añade para aumentar tanto la resistencia mecánica como la conductividad de la capa de condensador, no para proporcionar energía o potencia adicionales.

El experimento siguiente se realizó para descubrir si, durante la formación de la pasta, el material de condensador electroactivo de alta velocidad podría pasar o no a través de los poros de la hoja no tejida de fibra de carbono y contactar una superficie adyacente de una placa negativa de plomo-ácido. El material de condensador electroactivo de alta velocidad se preparó mezclando negro de carbono, carbono activado, ligante y agua. La pasta de condensador se aplicó después sobre la zona media de la hoja de fibra de carbono no tejida, que se colocó sobre papel blanco. Se observó que, dependiendo de la porosidad de la hoja de fibra de carbono no tejida, el material de condensador puede pasar o no a una superficie adyacente. Esto indica que se puede especificar el uso de hojas no tejidas de fibra de carbono que tengan una porosidad que evite que el material de condensador electroactivo de alta velocidad o su pasta se infiltren o pasen de la hoja de fibra de carbono a una superficie opuesta.

#### 4. Rendimiento del material electroactivo de alta velocidad

60 El paso siguiente implicó experimentos para hallar la composición óptima del material electroactivo (condensador) de alta velocidad. Se prepararon cuatro tipos de composiciones de condensador como se expone en la tabla 2 y se recubrieron sobre cuatro hojas no tejidas de fibra de carbono, que tenían la misma propiedad y se obtuvieron de Hollingworth and Vose Company. La hoja de carbono se cortó a forma con una altura de 75 mm y una anchura de 75 mm similar a la del electrodo positivo de plomo-ácido.

65 Tabla 2. Celdas de prueba incluyendo diferentes electrodos de condensador

Tipo	Hoja no tejida de fibra de carbono <sup>1</sup>	Composición de condensador <sup>2</sup>	Capacidad en el 10º ciclo <sup>3</sup> (mAh por gramo de material de condensador)
1	8000030 (1-pulgada)	Negro de carbono 45% en peso, Carbono activado 35%	49
2	8000030 (1-pulgada)	Negro de carbono 20% en peso, Carbono activado 60%	64
3	8000030 (1-pulgada)	Negro de carbono 10% en peso, Carbono activado 70%	100
4	8000030 (1-pulgada)	Negro de carbono 0% en peso, Carbono activado 85%	110

Nota: 1) La muestra se obtuvo de Hollingsworth & Vose Company, Estados Unidos de América.  
 2) Carboximetil celulosa 4% en peso, neopreno 11% en peso y fibra de plástico 5% en peso para los tipos 1 a 3 y la fibra de plástico se quitó además para el tipo 4.  
 3) Descarga a 50 mA.

5 La configuración del sistema usado para probar los tipos de celda 1-4 de la tabla 2 se representa en la figura 11. El electrodo de condensador incluía una hoja de fibra de carbono no tejida (324) y material de condensador (326) y la hoja de fibra de carbono no tejida actuó como un colector de corriente en esta realización. El electrodo de condensador se cubrió con una almohadilla separadora de vidrio (322) e intercaló entre dos electrodos positivos de plomo-ácido (alta energía) (320). Para contacto eléctrico, la lengüeta de la hoja no tejida de fibra de carbono se agarró con dos hojas de metal plomo (334). El grupo de placas se puso entonces horizontalmente en un recipiente de plástico. Se cargó un bloque de plomo de 15 kg (332) en la hoja de plástico colocada en el grupo de placas para proporcionar una fuerza de compresión de 10 kPa como se representa en la figura 11. Se vertió una solución de ácido sulfúrico de 1,30 sg (328) al recipiente de celda a un nivel ligeramente más alto que el electrodo positivo superior y se insertó un electrodo de referencia de plata/sulfato de plata (330). Después de impregnar los electrodos durante 30 minutos, la celda se sometió al perfil siguiente:

- 15 (i) Cargar la celda a un voltaje constante (2,45 V) con una corriente máxima de 0,02 A durante 1 h;  
 (ii) Dejar que la celda permanezca en circuito abierto durante 10 s;  
 (iii) Descargar la celda a una corriente de 0,05 A hasta que el voltaje de celda llega a un valor de corte de 1 V;  
 20 (iv) Dejar que la celda permanezca en circuito abierto durante 10 s;  
 (v) Recargar la celda a un voltaje constante de 2,45 V con una corriente máxima de 0,05 A hasta que se alcance una sobrecarga de 20%;  
 25 (vi) Dejar que la celda permanezca en circuito abierto durante 10 s;  
 (vii) Repetir los pasos (iii) a (vi) 10 veces.

30 La capacidad en el ciclo décimo también se expone en la tabla 2. Muestra que la capacidad aumenta con el aumento del carbono activado y la reducción, o incluso la extracción, de negro de carbono. Esto indica que la hoja no tejida de fibra de carbono tiene suficiente conductividad de modo que el material electroactivo de alta velocidad no requiere la adición de negro de carbono.

### 35 5. Rendimiento de la almohadilla conductora eléctrica

También se realizaron experimentos para hallar las hojas no tejidas de fibra de carbono óptimas. En este experimento se usaron el aparato (véase la figura 11) y el procedimiento de prueba anteriores. Se utilizó la misma composición electroactiva (condensador) de alta velocidad, es decir, negro de carbono 10% en peso, carbono activado 70% en peso, carboximetil celulosa 4% en peso, neopreno 11% en peso y fibra de plástico 5% en peso, y se recubrió sobre diferentes tipos de hojas no tejidas de fibra de carbono, a saber 8000018, 8000030 (1-pulgada), 8000030 (0,5-pulgada), 8000040, 8000154. Estas hojas no tejidas de fibra de carbono tienen propiedades y grosores diferentes. Los resultados indican que las hojas no tejidas de fibra de carbono 8000030 (1-pulgada), 8000030 (0,5-pulgada) y 8000040 dan un rendimiento similar.

45 El experimento siguiente se realizó con el fin de evaluar las tres hojas de fibra de carbono anteriores bajo corriente de descarga más alta (figura 12). El aparato experimental se modificó de modo que la celda fuese capaz de descarga y carga a velocidades más altas. Las hojas no tejidas de fibra de carbono y las hojas de metal plomo puro (grosor = aproximadamente 1 mm) se cortaron a la forma con una altura de 75 mm y una anchura de 75 mm, que es similar a la del electrodo positivo de plomo-ácido. Las tres hojas de fibra de carbono se recubrieron con la misma composición de material de condensador de alta velocidad de: carbono activado 85% en peso, carboxil metil

celulosa 4% en peso y neopreno 11% en peso (tabla 3). Cada hoja de fibra de carbono recubierta, que incluía la hoja de fibra de carbono no tejida (334) y material de condensador (336), se montó con una hoja metálica de plomo (338), una almohadilla separadora de vidrio (340) y un electrodo positivo de plomo-ácido (342) en un recipiente de plástico como se representa en la figura 12. A diferencia de la disposición en la figura 11, la hoja metálica de plomo actuó como el colector de corriente, que permitió el flujo de corriente a y de la capa de condensador. Se vertió una solución de ácido sulfúrico de 1,30 sg al recipiente de celda a un nivel ligeramente más alto que el electrodo positivo superior. Después de impregnar los electrodos durante 30 minutos, la celda se sometió al perfil siguiente:

- (i) Cargar la celda a un voltaje constante (2,45 V) con una corriente máxima de 0,02 A durante 1 h;
- (ii) Dejar que la celda permanezca en circuito abierto durante 10 s;
- (iii) Descargar la celda a una corriente de 0,15 A hasta que el voltaje de celda llega a un valor de corte de 1 V;
- (iv) Dejar que la celda permanezca en circuito abierto durante 10 s;
- (v) Recargar la celda a un voltaje constante de 2,45 V con una corriente máxima de 0,15 A hasta que se alcance una sobrecarga de 20%;
- (vi) Dejar que la celda permanezca en circuito abierto durante 10 s;
- (vii) Repetir los pasos (iii) a (vi) 10 veces.

Los resultados indican que con la modificación del electrodo de condensador representado en la figura 12, las celdas podían descargarse y cargarse a velocidades más altas en comparación con la dispuesta en la figura 11. Las tres celdas no presentan diferencias de capacidad principales, a saber, en el rango de 175 a 180 mAh por gramo (tabla 3). Esto indica que las hojas no tejidas de fibra de carbono, es decir, 8000030 (1-pulgada), 8000030 (0,5-pulgada) y 8000040 pueden ser usadas como el soporte mecánico y conductor eléctrico para el material de condensador.

Tabla 3. Celdas de prueba incluyendo diferentes electrodos de condensador y su rendimiento.

Tipo	Hoja no tejida de fibra de carbono <sup>1</sup>	Composición de condensador <sup>2</sup>	Capacidad (mAh/gramo de material de condensador)
1	8000030 (1-pulgada)	Negro de carbono 0% en peso, Carbono activado 85%	180
2	8000030 (0,5-pulgada)	Negro de carbono 0% en peso, Carbono activado 85%	175
3	8000040	Negro de carbono 0% en peso, Carbono activado 85%	175

### 6. Rendimiento del material electroactivo de alta velocidad con óxido de plomo

También se realizaron experimentos para probar el efecto de añadir óxido de plomo al material electroactivo de alta velocidad. Esto tiene la finalidad de determinar si el material de condensador puede proporcionar energía añadida, es decir, poder compartir energía con el material electroactivo de alta energía. En este experimento se usó el aparato según la figura 12. Se cambió la composición electroactiva (condensador) de alta velocidad para variar el óxido de plomo, negro de carbono y carbono activado. Se recubrió directamente sobre la hoja de plomo, u hoja no tejida de fibra de carbono (8000030 o 8000040). La composición y la configuración de celda se exponen en la tabla 4. El experimento se llevó a cabo para evaluar las diferentes composiciones y configuraciones bajo corriente de descarga más alta.

Tabla 4. Celdas de prueba incluyendo diferentes electrodos de condensador y su rendimiento.

Celdas	Configuración	Composición de condensador, % en peso <sup>1</sup>	Capacidad (mAh por gramo de material de condensador) <sup>2</sup>	
			Descarga a 1,0v	Descarga a 1,75v

1	Material de condensador pegado directamente sobre la hoja de plomo	Óxido de plomo 20 Negro de carbono 20 Carbono activado 45	38	9,7
2	Material de condensador pegado directamente sobre la hoja de plomo	Óxido de plomo 20 Negro de carbono 30 Carbono activado 35	66	15
3	Material de condensador pegado sobre 8000040 (de Hollingsworth and Vose)	Óxido de plomo 20 Negro de carbono 30 Carbono activado 35	50	22
4	Material de condensador pegado sobre 8000030 (1 pulgada) (de Hollingsworth and Vose)	Óxido de plomo 20 Negro de carbono 30 Carbono activado 35	53	11

Nota: 1) Carboximetil celulosa 5% en peso, neopreno 10% en peso, 0% en peso de fibra de plástico  
2) Descarga a 0,5A, capacidad tomada en el 50º ciclo

5 Las hojas no tejidas de fibra de carbono y las hojas de metal plomo puro (grosor = aproximadamente 1 mm) se cortaron a la forma con una altura de 75 mm y una anchura de 75 mm, que es similar a la del electrodo positivo de plomo-ácido. Los 4 tipos de celdas se recubrieron con las composiciones de óxido de plomo, negro de carbono y carbono activado enumeradas anteriormente (tabla 4) con lo siguiente: carboxil metil celulosa 5% en peso y neopreno 10% en peso. Las celdas 1 y 2 constaban del material de condensador de carbono de alta velocidad pegado directamente sobre hojas de plomo (338) y luego se envolvieron con una almohadilla separadora de vidrio (340) y montaron con un electrodo positivo de plomo-ácido (342) en un recipiente de plástico como se representa en la figura 12. A diferencia de la disposición de las celdas 1 y 2, las celdas 3 y 4 tenían el material de condensador de carbono de alta velocidad pegado sobre las hojas no tejidas de fibra de carbono 8000040 y 8000030 (1 pulgada) (334) respectivamente. Éstas se colocaron después encima de la hoja de plomo (338) y luego se envolvieron con una almohadilla separadora de vidrio (340) y montaron con un electrodo positivo de plomo-ácido (342) en un recipiente de plástico como se representa en la figura 12.

15 Se vertió una solución de ácido sulfúrico de 1,30 sg al recipiente de celda al nivel ligeramente más alto que el electrodo positivo superior. Después de impregnar los electrodos durante 30 minutos, la celda se sometió al perfil siguiente:

- (i) Cargar la celda a un voltaje constante (2,45 V) con una corriente máxima de 0,02 A durante 1,5 h;
- 20 (ii) Dejar que la celda permanezca en circuito abierto durante 10 s;
- (iii) Descargar la celda a una corriente de 0,5 A hasta que el voltaje de celda llega a un valor de corte de 1 V;
- (iv) Dejar que la celda permanezca en circuito abierto durante 10 s;
- 25 (v) Recargar la celda a un voltaje constante de 2,45 V con una corriente máxima de 0,5 A hasta que se alcance una sobrecarga de 10%;
- (vi) Dejar que la celda permanezca en circuito abierto durante 10 s;
- 30 (vii) Repetir los pasos (iii) a (vi) 50 veces.
- (viii) Repetir los pasos (ii) a (vii) con el voltaje de corte de 1,75 V en el paso (iii)

35 Los resultados indican que con la adición de óxido de plomo al electrodo de condensador, las celdas podían descargarse a velocidades más altas en comparación con las celdas que no contenían óxido de plomo. Sin embargo, las capacidades indicadas en la tabla 4 con las celdas descargadas a 1,0 V son muy inferiores en comparación con las capacidades de un condensador de alto contenido de carbono activado (véase la tabla 3). La capacidad registrada a una descarga de 1,75 V se atribuye al óxido de plomo presente en el condensador.

40 Las celdas anteriores se sometieron posteriormente a otro experimento para probar su capacidad de recibir corrientes más altas. Las celdas se sometieron al perfil siguiente:

- 45 (i) Cargar la celda a un voltaje constante (2,65 V) con una corriente máxima de 0,02 A durante 1,5 h;
- (ii) Dejar que la celda permanezca en circuito abierto durante 10 s;
- (iii) Descargar la celda a una corriente de 0,5 A durante 20 s;

(iv) Dejar que la celda permanezca en circuito abierto durante 10 s;

(v) Recargar la celda a un voltaje constante de 2,45 V con una corriente máxima de 70% de 0,5 A hasta que se alcance una carga de 100 % ajustando el tiempo;

5

(vi) Dejar que la celda permanezca en circuito abierto durante 10 s;

(ix) Repetir los pasos (iii) a (vi) hasta que el voltaje de celda llegue a un valor de corte de 1,75 V.

10 (x) Repetir los pasos (ii) a (vii) incrementando la corriente de descarga a 1 A. Aumentar la corriente de carga a 1 A en el paso (V). Equilibrar la carga que va a la celda ajustando el tiempo durante la carga (es decir, paso (v)) de modo que la carga sea igual o mayor que la descarga. Si la corriente de descarga hace que la celda llegue al voltaje de corte, entonces ésta es la corriente de descarga máxima.

15 (xi) Repetir los pasos (ii) a (vii) incrementando la corriente de descarga y las corrientes de carga hasta 2 A. Equilibrar la carga que va a la celda ajustando el tiempo durante la carga (es decir, paso (v)) de modo que la carga sea igual o mayor que la descarga. Si la corriente de descarga se puede aumentar más de 2 A, entonces mantener la corriente de carga a 2 A y variar el tiempo para dejar que la carga se adapte a la descarga.

20 Los resultados relativos a la celda 1 se exponen en la figura 13, la celda 2 en la figura 14, la celda 3 en la figura 15 y la celda 4 en la figura 16. Los resultados para la celda 1 indicaron que era capaz de mantener una corriente de descarga de hasta 0,5 A. Los resultados relativos a las celdas 2, 3 y 4 mostraron que la corriente de descarga se puede incrementar hasta 5 A ( $89 \text{ mA cm}^{-2}$ ) con una capacidad de hasta  $4 \text{ mAh g}^{-1}$ .

## 25 7. Rendimiento de una celda regulada por válvula

También se realizaron experimentos para determinar el rendimiento de una celda de plomo ácido regulada por válvula (vRLA) 2 V conteniendo una almohadilla conductora eléctrica en forma de una hoja no tejida de fibra de carbono incluyendo material de condensador de alta velocidad. En este experimento se usó el aparato según la figura 17.

30

La composición electroactiva (condensador) de alta velocidad, que constaba de carbono activado 86% en peso, carboximetil celulosa 4% en peso, y neopreno 10% en peso (350), se recubrió sobre 8 piezas de hojas no tejidas de fibra de carbono 8000040 (352). Estas hojas se cortaron a la forma con una altura de 75 mm y una anchura de 75 mm, que es similar a la de los electrodos positivos de plomo-ácido (354) y los electrodos negativos de plomo-ácido (356). La celda tiene 4 electrodos positivos y 5 electrodos negativos. Las hojas no tejidas de fibra de carbono se colocaron después sobre los electrodos negativos de modo que la hoja no tejida de fibra de carbono mirase al electrodo negativo. Las hojas no tejidas de fibra de carbono se insertaron solamente junto a los electrodos negativos si los electrodos negativos miraban a un electrodo positivo. Los electrodos positivos se soldaron por puntos sobre el colector de corriente positivo (358). Los electrodos negativos se soldaron por puntos sobre el colector de corriente negativo (360). Se insertaron almohadillas separadas de vidrio (362) entre el condensador de carbono/hoja no tejida de fibra de carbono y el electrodo positivo. Los electrodos negativos intercalados, el condensador de carbono/hojas no tejidas de fibra de carbono, los electrodos positivos y las almohadillas separadoras de vidrio se colocaron en un recipiente acrílico (364) y comprimieron a 70 kPa. El recipiente se selló con una tapa acrílica (366) provista de una válvula de presión (368). Se insertó un electrodo de referencia de plata/sulfato de plata (370) en la almohadilla separadora de vidrio para registrar el potencial positivo.

40

45

Se vertió una solución de ácido sulfúrico de 1,30 sg al recipiente de celda al nivel ligeramente más alto que la parte superior de las almohadillas separadas de vidrio. Después de impregnar la celda durante 8 horas, la celda se cargó durante 24 horas con un voltaje superior de carga de 2,55 V y 6 A. Después de la carga, el ácido se ajustó a 1,30 sg y el ácido excedente se quitó de la celda. La celda se sometió a los experimentos siguientes:

50

1) determinación de la capacidad a 1 h (C1)

55

2) determinación del rendimiento en ciclos de la celda usando el perfil de 42 V para simular la operación en condiciones de conducción de híbrido suave.

La capacidad de la celda a 1 h se determinó usando el perfil siguiente y se determinó en cada 10000 ciclos completados durante la prueba del ciclo del perfil de 42 V:

60

(i) Cargar la celda a un voltaje constante (2,45 V) con una corriente máxima de 2,5 A durante 1,5 h;

(ii) Descargar la celda a una corriente de 9,95 A hasta que el voltaje de celda llega a un valor de corte de 1,67 V;

65

(iv) Recargar la celda a un voltaje constante de 2,45 V con una corriente máxima de 9,95 A hasta que se alcanza una carga de 115% o 30 h;

(V) Repetir el paso (ii) 18 veces

(vi) Utilizar la ecuación de Peukert para determinar la capacidad a 1 h.

5 Se determinó que la capacidad inicial de la celda era 9,22 Ah. Por lo tanto, la tasa C1 era 9,22 A y este valor se usó en la prueba de ciclos de 42 V.

10 Con el experimento siguiente se estudió el rendimiento de la celda bajo un perfil de ciclos de 42 V, expuesto en la figura 18. Este perfil incluía los pasos siguientes con  $C_1 = 9,4$  A:

(i) Medición de la resistencia interna (iR)

- pulso de corriente de -12 A durante 100ms;

15 (ii) Operación de parada en vacío

- descarga con  $1,4C_1$  durante 60 s, si el voltaje de celda llega al voltaje de corte (CoV) 1,2 V, entonces finalizar el ciclo;

20 (iii) Operación de funcionamiento por batería

- descarga con  $12C_1$  durante 0,5 s,  $CoV < 1,2$  V, luego fin del ciclo

25 (iv) Operación de asistencia de potencia

- descarga con  $6C_1$  durante 0,5 s,  $CoV < 1,2$  V, luego fin del ciclo

(v) Operación de carga del motor

30 - cargar con  $1,4C_1$  durante 70 s, o  $ToCv$  (voltaje de carga superior) 2,45 V

- 0 corriente durante 5 s

35 - carga con  $3,2C_1$  durante 5 s, o  $ToCv = 2,45$  V

(vi) repetir el paso (i) hasta alcanzar 10.000 ciclos

(vii) Prueba de capacidad residual

40 - descarga con  $C_1$ ,  $CoV < 1,67$  V

(viii) carga plena durante 24 h y prueba de capacidad a 1h

45 - carga con  $0,5C_1$  durante 24 h con  $ToCv = 2,45$  V

- descarga con  $C_1$  hasta que  $CoV < 1,67$  V

(ix) carga plena durante 24 h – fin del perfil

50 - carga con  $0,5C_1$  durante 24 h o capacidad de carga/descarga = 115%

(x) iniciar después la prueba de 10.000 ciclos hasta que  $CoV < 1,2$  V.

55 Los resultados del ciclo de 42 V se indican en la figura 19. La capacidad se determinó en cada 10000 ciclos completados durante la prueba de ciclos del perfil de 42 V. El gráfico mostró que la celda todavía no había alcanzado el voltaje de corte de 1,2 V, es decir, que todavía no había fallado después de 27389 ciclos. La capacidad de la celda se midió cada 10000 ciclos. La capacidad aumentó ligeramente durante los primeros 7389 ciclos (la celda paró el ciclo en este punto debido a un fallo de potencia) y disminuía gradualmente cuanto más se había ciclado la celda.

60

## 8. Fabricación de realizaciones de capa compuesta y electrodo

65 En las figuras 20 y 21 se representan ejemplos de dos procesos de fabricación que implican una capa de condensador compuesta, es decir, una capa compuesta incluyendo el material electroactivo (condensador) de alta velocidad recubierto sobre la almohadilla conductora eléctrica, que tiene forma de una hoja de fibra de carbono no

tejida.

5 La figura 20 representa un proceso de producción de una capa de condensador compuesta u hoja, que se puede almacenar y usar más tarde con placas negativa y positiva de plomo-ácido, conjuntamente con un separador durante el montaje de la batería. Se puede montar una placa negativa de plomo-ácido con dos hojas compuestas de condensador colocadas sobre ambos lados de la placa negativa de plomo-ácido (figura 21).

10 En la figura 20, se alimenta una tira de material de fibra de carbono no tejido (350) con la correa transportadora (352) a la empastadora o tolva (354), donde la pasta de condensador (356) incluyendo material electroactivo de alta velocidad se aplica sobre la tira. Luego se coloca una tira de papel (358) sobre la superficie de la tira compuesta de condensador para facilitar el manejo y la capa compuesta se corta en placas con una cortadora rotativa (360) a forma de placa de una longitud dada. Las placas de condensador compuestas son alimentadas después a través de una secadora flash (362), donde se quita la humedad superficial de la placa compuesta de condensador. Las placas compuestas de condensador se apilan y posteriormente se transportan al horno de secado.

15 La figura 21 representa la aplicación simultánea de dos capas compuestas de condensador (alta velocidad) sobre una capa de electrodo incluyendo un colector de corriente recubierto con un material electroactivo de alta energía. La empastadora (370) aplica la pasta negativa de plomo-ácido de alta energía (batería) (372) sobre el colector de corriente formando una capa de electrodo, que tiene forma de una rejilla de aleación de plomo fundida continua (366) y se alimenta a la empastadora con la correa transportadora (368). Las dos capas compuestas de condensador (376), previamente formadas, son presionadas sobre ambos lados de la capa de electrodo (374) con empastado continuo por pares de rodillos (378) para formar un componente de electrodo compuesto. El empastado de las dos capas compuestas de condensador se puede realizar al mismo tiempo con la mezcladora de pasta y las empastadoras añadidas. Todo el componente de electrodo compuesto (380) se corta entonces con la cortadora rotativa (382) a forma de placa con una longitud dada (384). Las placas compuestas (384) son transportadas después a través de la secadora flash (386) donde se quita la humedad superficial de las placas compuestas. Las placas compuestas se apilan (388) y posteriormente transportan a las etapas de curado y secado del proceso.

**REIVINDICACIONES**

1. Un electrodo (106, 112, 114, 302, 306) para un dispositivo de almacenamiento eléctrico incluyendo:

- 5 un colector de corriente (102);
- un primer material electroactivo (104); y
- 10 un segundo material electroactivo (110);

15 donde el primer material electroactivo tiene una densidad de energía más alta que el segundo material electroactivo y es un material a base de plomo, y el segundo material electroactivo tiene una capacidad de velocidad más alta que el primer material electroactivo y se selecciona de uno o varios del grupo que consta de carbono activado, negro de carbono, carbono amorfo, nanopartículas de carbono, nanotubos de carbono, fibras de carbono, óxido de rutenio, óxido de plata, óxido de cobalto y polímeros conductores;

**caracterizado porque:**

20 el electrodo incluye una almohadilla conductora eléctrica (108) que proporciona soporte estructural y conductor para al menos uno del primer material electroactivo y el segundo material electroactivo; y el primer material electroactivo forma una primera capa depositada sobre el colector de corriente, la almohadilla conductora eléctrica forma sobre el colector de corriente una segunda capa que está en contacto con la primera capa, y el segundo material electroactivo forma una tercera capa depositada sobre la segunda capa.

25 2. El electrodo según la reivindicación 1, donde la almohadilla conductora eléctrica incluye una red porosa de fibras conductoras eléctricas interconectadas.

3. El electrodo según la reivindicación 2, donde la almohadilla conductora eléctrica es una hoja de fibra de carbono.

30 4. El electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la almohadilla conductora eléctrica incluye uno o varios recubrimientos, capas o regiones incluyendo al menos uno del primer material electroactivo y el segundo material electroactivo.

35 5. El electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la almohadilla conductora eléctrica incluye uno o varios recubrimientos, capas o regiones que constan del primer material electroactivo o el segundo material electroactivo, opcionalmente con uno o varios aditivos.

40 6. El electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la almohadilla conductora eléctrica se facilita como una capa interviniente que separa el primer material electroactivo del segundo material electroactivo.

7. El electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el segundo material electroactivo es carbono activado.

45 8. Un dispositivo de almacenamiento eléctrico incluyendo al menos un par de electrodos negativo (302) y positivo (306), donde al menos un electrodo es un electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. El dispositivo de almacenamiento eléctrico según la reivindicación 8, donde el primer material electroactivo es plomo.

50 10. El dispositivo de almacenamiento eléctrico de la reivindicación 8, donde:

-los electrodos positivos son electrodos positivos a base de óxido de plomo,

55 -los electrodos negativo y positivo están en una solución de electrolito de ácido sulfúrico,

-los electrodos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el dispositivo de almacenamiento eléctrico son electrodos negativos incluyendo plomo esponjoso como el primer material electroactivo;

60 -el material electroactivo de plomo esponjoso forma una primera capa depositada sobre el colector de corriente,

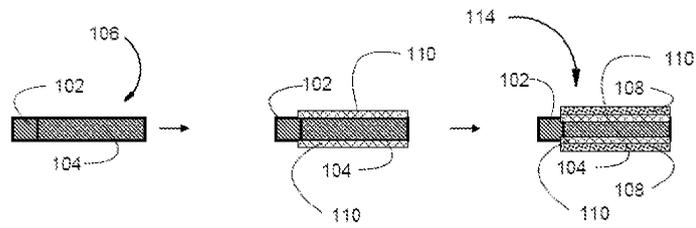
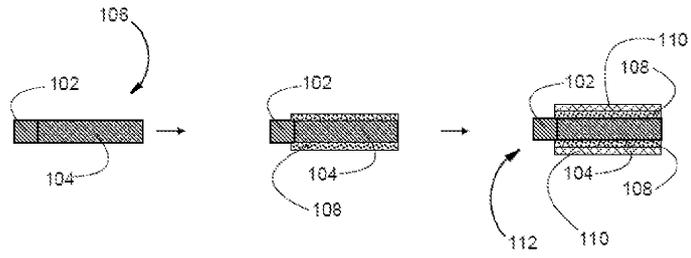
-la almohadilla conductora eléctrica incluye una red de fibras conductoras eléctricas interconectadas de carbono y forma una segunda capa sobre el colector de corriente que está en contacto con la primera capa; y

65 -el segundo material electroactivo forma una tercera capa depositada sobre la segunda capa.

11. Un proceso para fabricar un electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, incluyendo el proceso:

formar una capa compuesta incluyendo al menos uno del primer material electroactivo y el segundo material electroactivo depositado sobre y/o incorporado dentro de la almohadilla conductora eléctrica; y

- 5 acoplar la capa compuesta al colector de corriente.



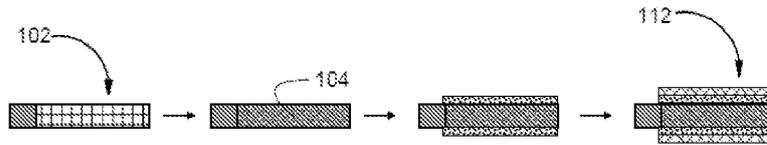


FIGURA 2a

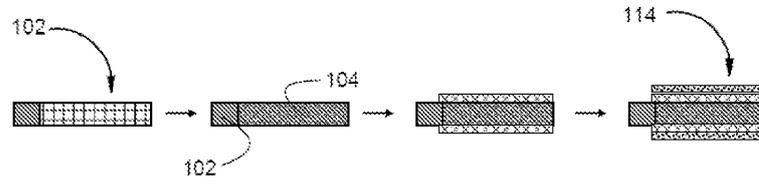


FIGURA 2b

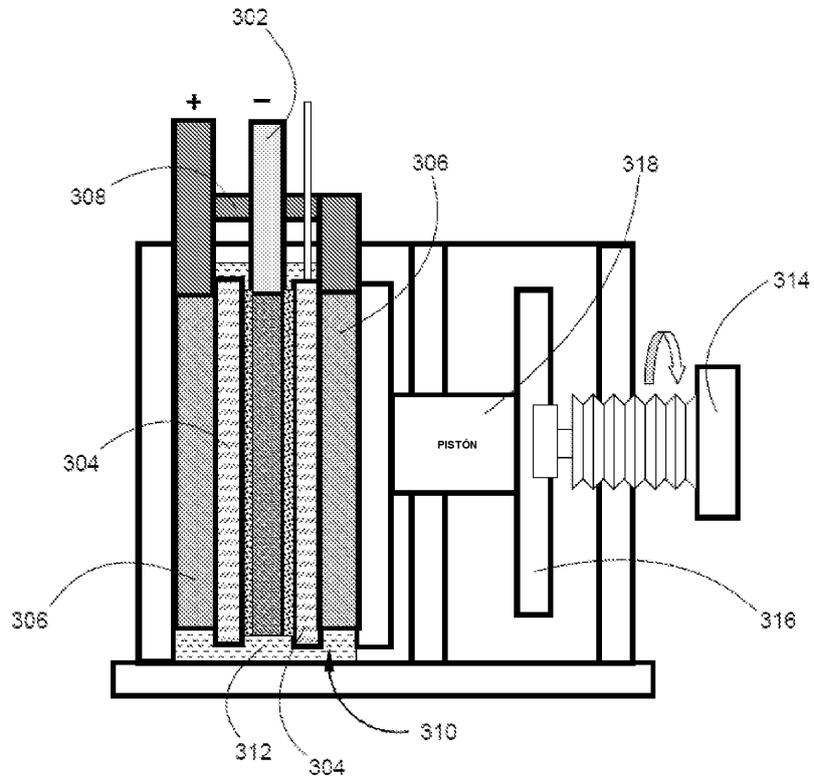


FIGURA 3

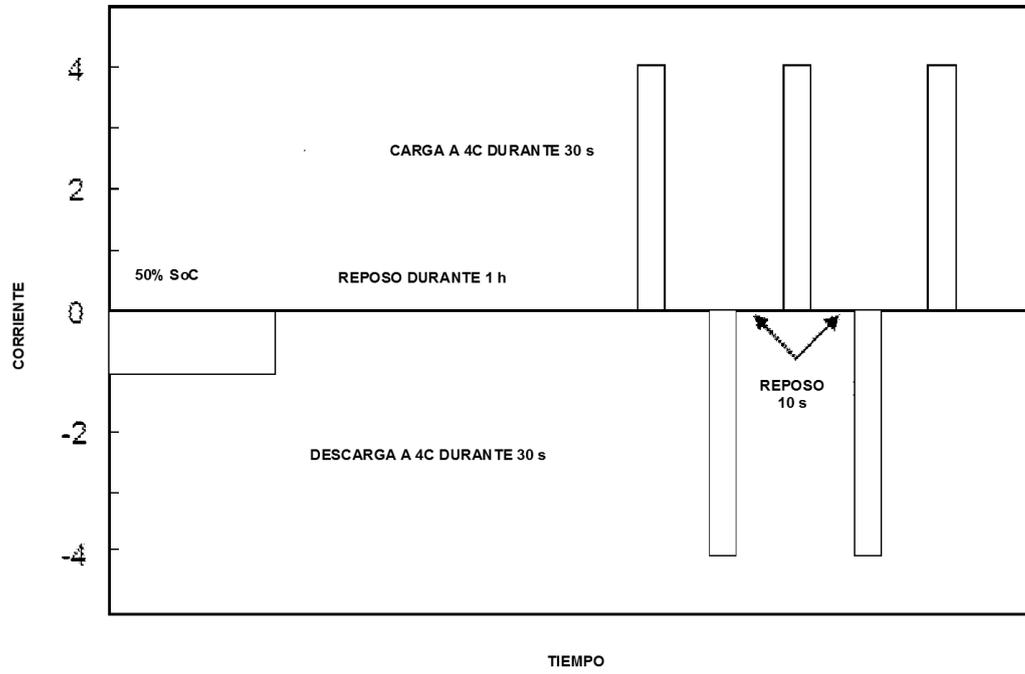


FIGURA 4

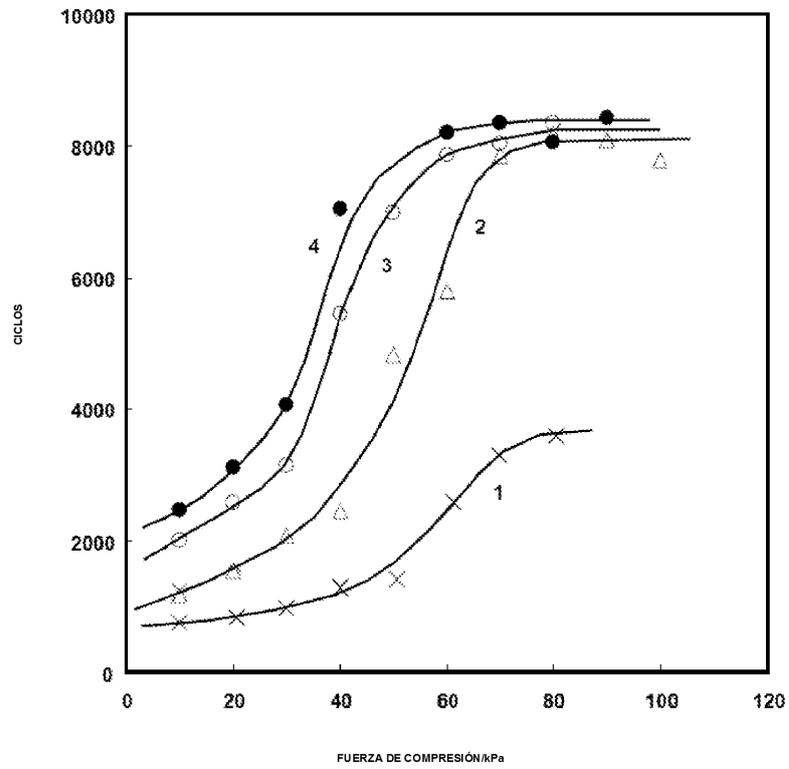


FIGURA 5

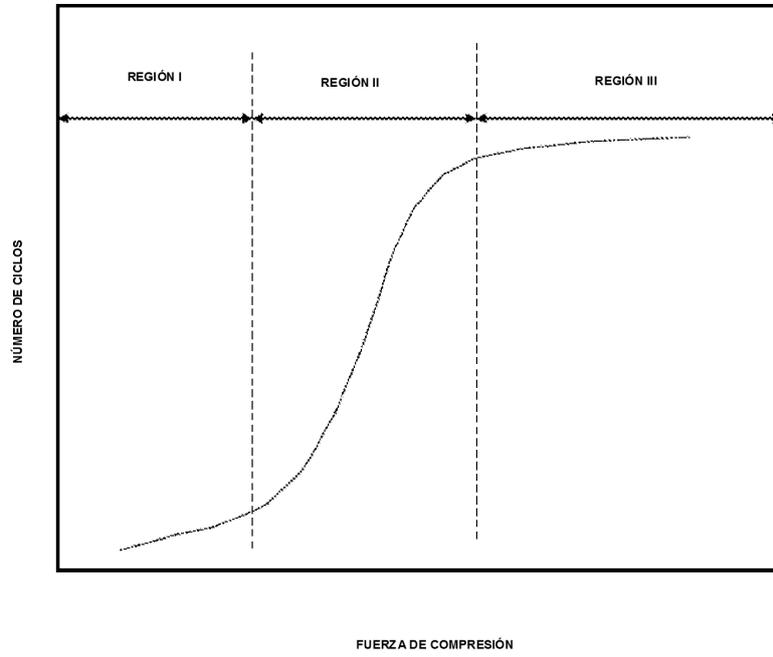


FIGURA 6

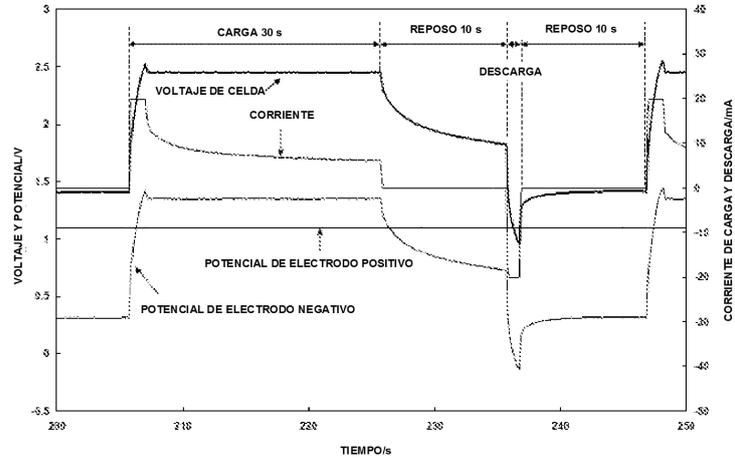


FIGURA 7

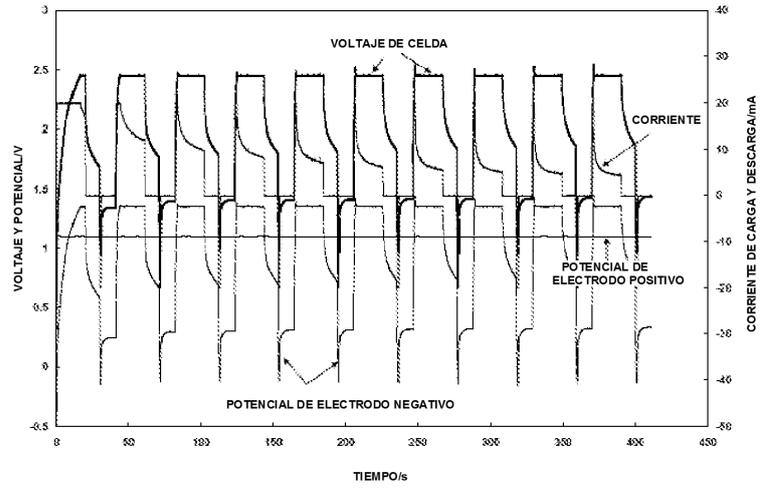


FIGURA 8

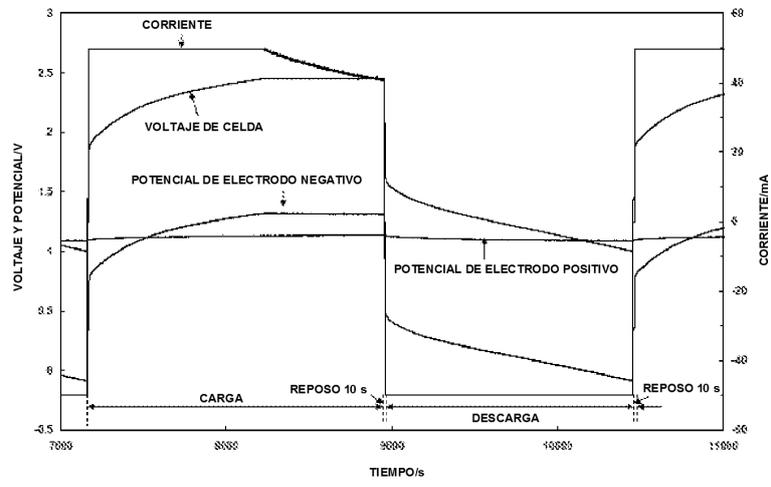


FIGURA 9

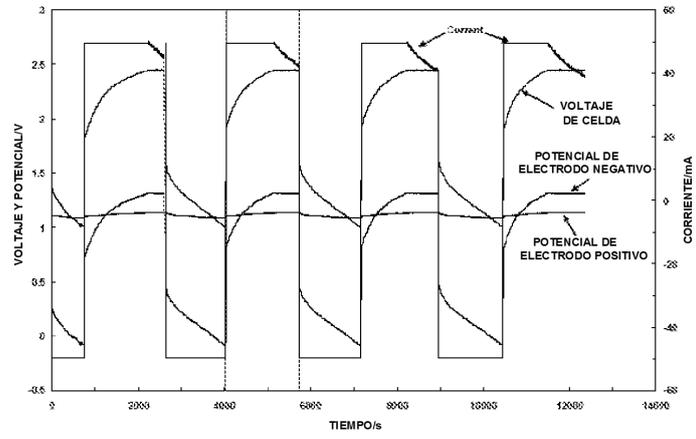


FIGURA 10

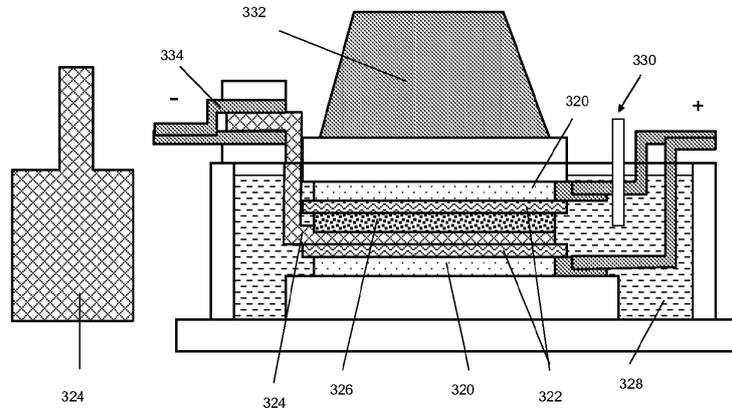


FIGURA 11

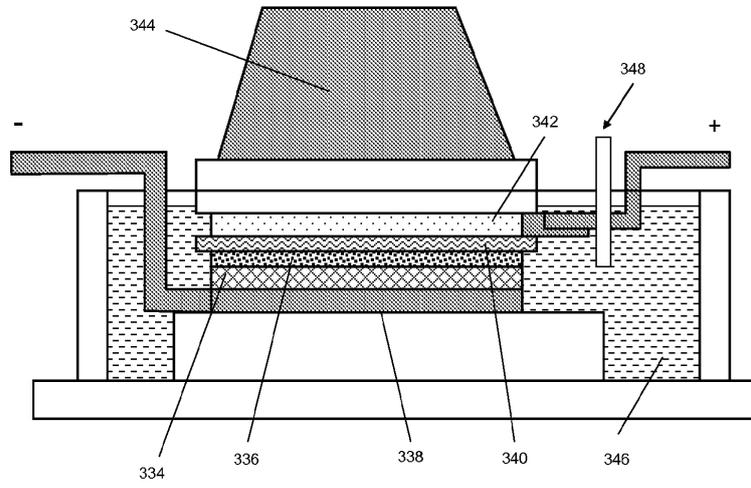


FIGURA 12

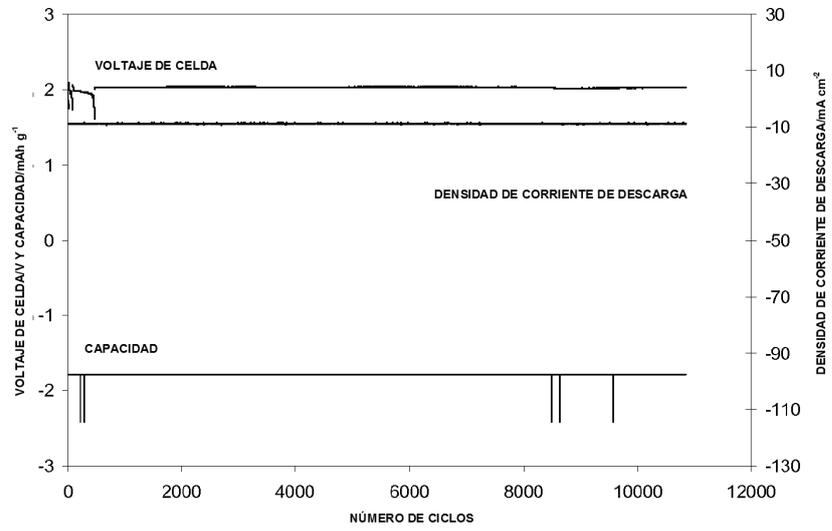


FIGURA 13

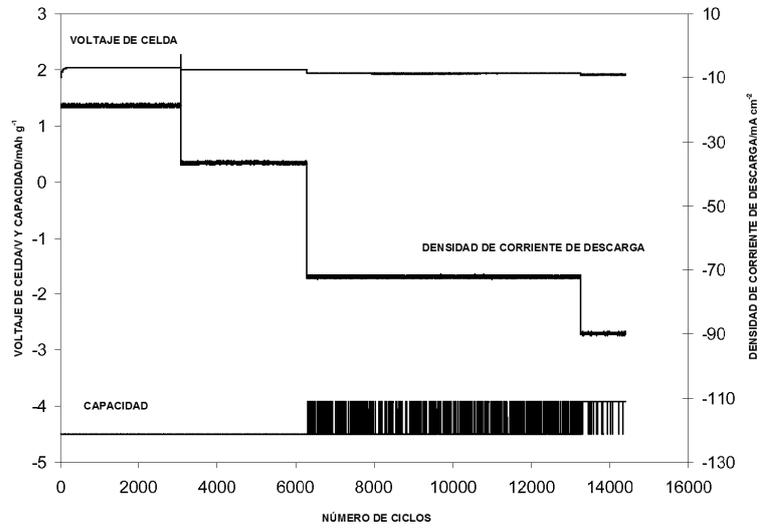


FIGURA 14

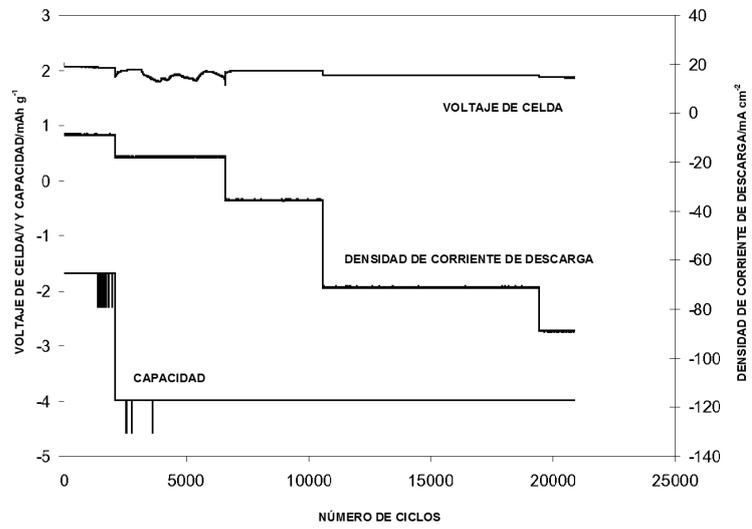


FIGURA 15

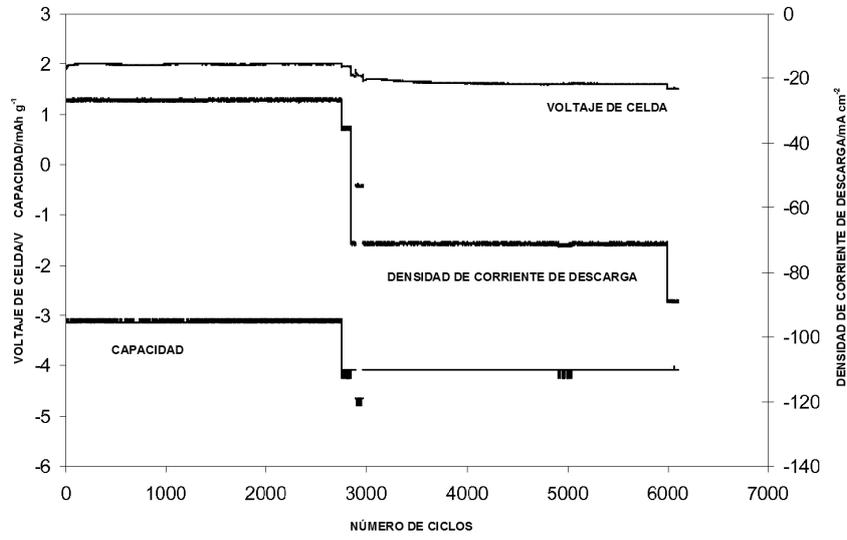


FIGURA 16

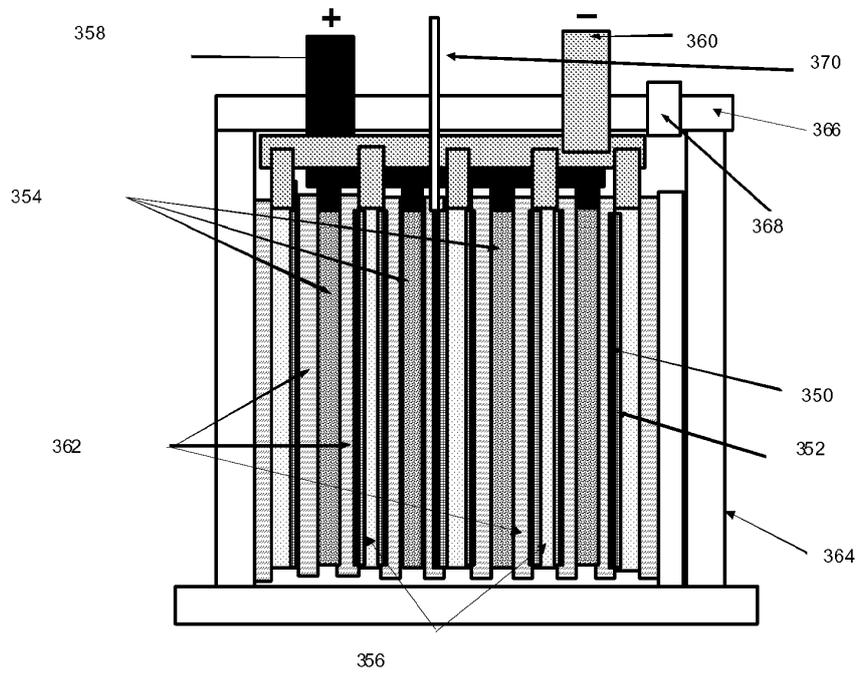


FIGURA 17

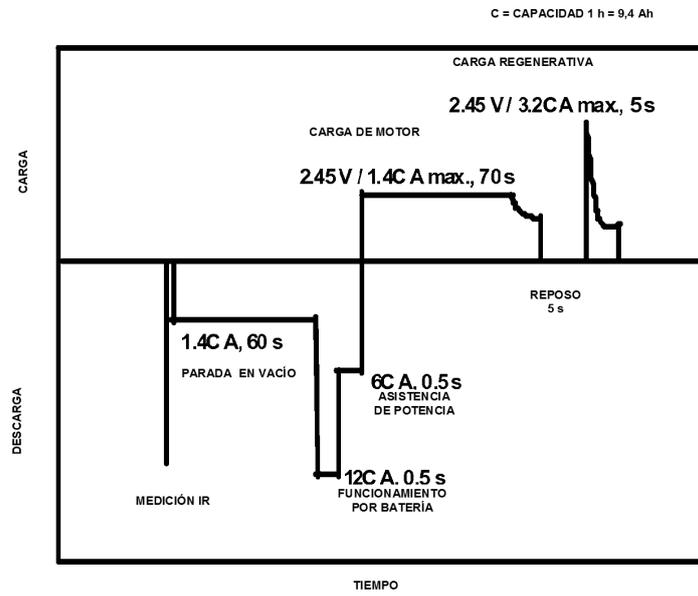


FIGURA 18

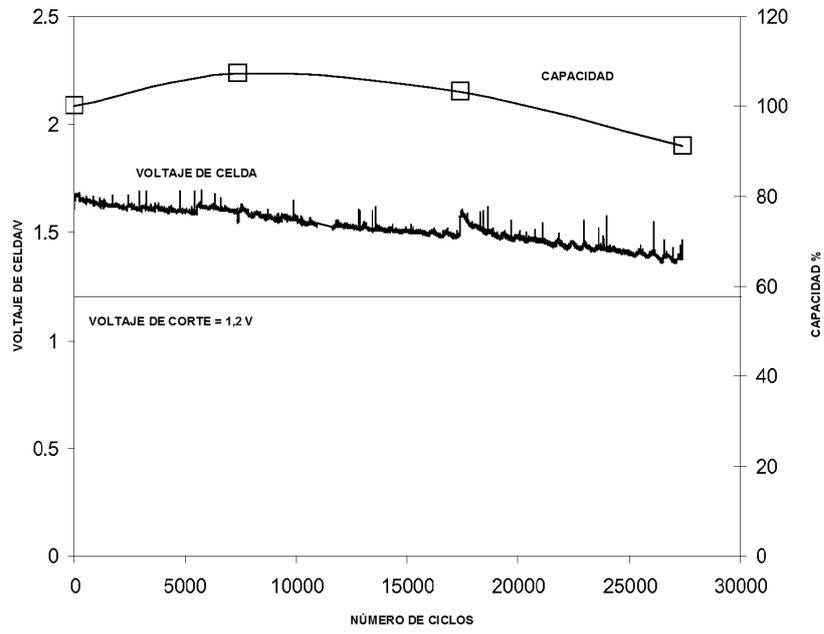


FIGURA 19

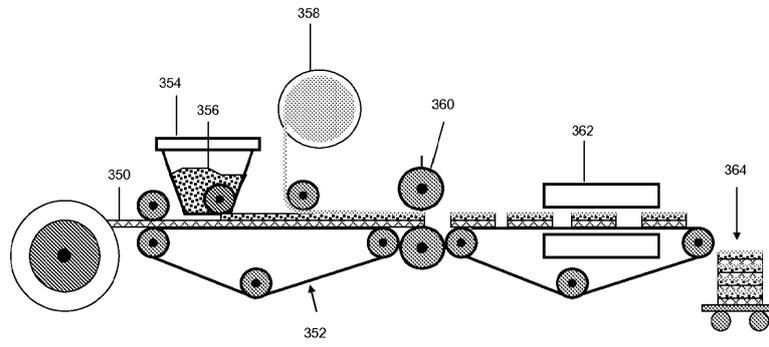


FIGURA 20

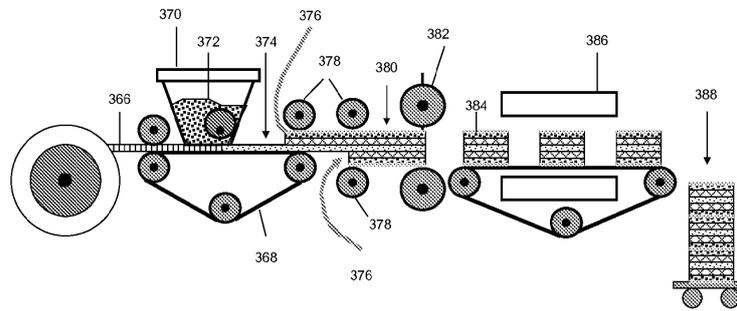


FIGURA 21