

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 346**

51 Int. Cl.:

**H01M 2/16** (2006.01)  
**H01M 2/28** (2006.01)  
**H01M 4/56** (2006.01)  
**H01M 4/57** (2006.01)  
**H01M 4/62** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2013 E 13003720 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 2693528**

54 Título: **Batería de plomo-ácido de alta eficiencia para el ciclo de parada e inicio**

30 Prioridad:

**31.07.2012 IT MI20121345**

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

**21.06.2017**

73 Titular/es:

**FIAMM ENERGY TECHNOLOGY S.P.A. (100.0%)  
Viale Europa 75  
36075 Montecchio Maggiore (VI), IT**

72 Inventor/es:

**ALIBERTI, ROBERTO;  
KAPKOV, NIKOLA y  
SALVUCCI, GIANCARLO**

74 Agente/Representante:

**RIERA BLANCO, Juan Carlos**

**ES 2 618 346 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

"Batería de plomo-ácido de alta eficiencia para el ciclo de parada e inicio"

5 La presente invención se refiere a una batería de plomo-ácido de alta eficiencia con electrolito líquido para el ciclo de parada e inicio. Más específicamente, la presente invención se refiere a una batería como se ha definido anteriormente, especialmente adecuada para el equipamiento de los llamados vehículos híbridos. Es ampliamente conocido que el sector del automóvil está experimentando un período de cambio significativo relativo a los requisitos cada vez más estrictos de la legislación europea destinada a proteger el medio ambiente, reduciendo el consumo de combustible así como las emisiones de dióxido de carbono; los niveles de emisión de los vehículos se limitarán a 120 gramos/km en 2015 y 95 g/km en 2020.

10 Estos requisitos han llevado a los fabricantes a aumentar sus actividades de I+D y, de ese modo, a identificar configuraciones de vehículos capaces de cumplir con los límites impuestos. Hasta ahora, el resultado de esta investigación ha sido el desarrollo de una nueva clase de los llamados vehículos híbridos; la llamada clase híbrida está dividida a su vez en categorías diferentes tales como "micro", "leve", "media", "completa" y "enchufable" y comprende también una clase completamente eléctrica, en la cual la tracción del el vehículo se garantiza por un sistema de baterías específico. La clase híbrida de vehículos, en sus diversas subcategorías, se caracteriza por sistemas y tecnologías adecuados para reducir el consumo de combustible y las emisiones de CO<sub>2</sub>, entre los cuales figura el sistema S&S (sistema de parada e inicio), que prevé parar el motor cuando el vehículo está parado, por ejemplo, en un atasco o en el semáforo, recuperando la energía de frenado, haciendo que la batería intervenga en fase de aceleración para apoyar el motor y para alimentar el aire acondicionado o la calefacción del sistema cuando el motor se apaga en condiciones de parada. Estos requisitos hacen que el funcionamiento de la batería sea fundamental y en este sector, también, la investigación tiene como objetivo la obtención de una configuración de batería adecuada para soportar las tensiones específicas de una arquitectura híbrida eléctrica; en particular, dicha solución requiere una alta eficiencia de recarga en la recuperación de la energía de frenado y en el número muy elevado de ciclos de carga/descarga caracterizados por tasas elevadas, en la fase de parada, es decir, cuando el vehículo está parado en el semáforo o en un atasco, seguido del mismo número de fases de "inicio", concretamente, del reinicio del motor, todo en los estados de carga parcial de la batería. Las baterías de plomo-ácido en su configuración tradicional son incapaces de soportar estas funciones nuevas; la capacidad de funcionar de forma eficiente en estados parcialmente cargados es de hecho una de las limitaciones principales de la batería de plomo tradicional a causa de los fenómenos de sulfatación de las placas negativas que reducen drásticamente la capacidad de las baterías de recargar, provocando una pérdida de operatividad de las mismas. Otro factor limitativo de la batería de plomo en una configuración tradicional es su eficiencia de recarga a tasas elevadas; en estas condiciones, de hecho, las reacciones secundarias de gasificación se vuelven predominantes sobre la recarga a causa de los límites de la difusión iónica de los elementos eléctricos que intervienen, lo que produce una acumulación progresiva de sulfato de plomo no conductor en la superficie de la placa negativa, un alto consumo de agua y la consiguiente incapacidad progresiva de la batería que vaya a recargarse por sí misma de manera eficiente. Para reducir dicha pérdida de la eficiencia de las baterías, debido en particular a la acumulación de sulfato en el electrodo negativo, es necesario, por lo tanto, limitar las reacciones secundarias del desarrollo de gases y mejorar las reacciones de recarga.

40 El documento US2007259260 divulga una batería de plomo-ácido recargable con separadores de polietileno poroso y con una capa de fibra en cada superficie del separador. Las capas microporosas del separador y de la fibra tienen un grosor de al menos 100 µm; la longitud media de la fibra que forma las capas de fibras es de más de 1 mm y el diámetro es de más de 1 µm. Las capas de fibras están firmemente unidas a las capas de los separadores a lo largo de los bordes. En al menos una de las superficies opuestas, cada separador tiene una pluralidad de nervaduras.

45 El documento EP2466678 divulga una batería de litio secundaria con una solución electrolítica no acuosa y un disolvente estable altamente viscoso, en el cual está colocado el separador entre el ánodo y el cátodo y comprende un sustrato poroso no tejido fabricado de un polímero seleccionado, por ejemplo, a partir del grupo que comprende poliéster, poliamida, policarbonato. Dicho sustrato poroso tiene un grosor de 1 a 100 µm.

50 El propósito de la presente invención es superar los inconvenientes mencionados anteriormente de las baterías de plomo-ácido conocidas. Más específicamente, el propósito de la presente invención es proporcionar una batería de plomo-ácido o un acumulador adecuado para garantizar una alta eficiencia global en su uso en vehículos de clase híbrida/eléctrica.

Otro propósito de la invención es proporcionar una batería de plomo-ácido adecuada para garantizar la recarga altamente eficiente en la recuperación de la energía de frenado y en los ciclos de inicio y parada.

55 Otro propósito de la invención es proporcionar una batería de plomo-ácido adecuada para funcionar de forma eficiente incluso en estados parcialmente recargados y para soportar tasas fuertes.

Otro propósito de la invención es poner a disposición de los usuarios una batería de plomo-ácido para vehículos de clase híbrida/eléctrica adecuada para garantizar un alto nivel de resistencia y de fiabilidad en el tiempo y además de manera que se produzca de forma económica.

Estos y otros objetivos se logran mediante la batería de plomo-ácido de alta eficiencia con electrolito líquido para el ciclo de parada e inicio de la presente invención, especialmente adaptada para equipar vehículos de clase híbrida/eléctrica, de acuerdo con la reivindicación principal.

5 Las características de construcción y funcionales de la batería de plomo-ácido de alta eficiencia para el ciclo de parada e inicio de la presente invención serán comprensibles más claramente a partir de la descripción detallada siguiente en la cual se hace referencia a los dibujos adjuntos que muestran un modo de realización preferido y no limitativo y en la que:

la figura 1 muestra de forma esquemática una sección transversal longitudinal de la batería de plomo-ácido de alta eficiencia de la presente invención;

10 la figura 2 muestra de forma esquemática, en sección transversal longitudinal, un electrodo positivo de dicha batería;

la figura 3 muestra de forma esquemática una sección transversal longitudinal de un electrodo negativo de dicha batería;

15 la figura 4 muestra de forma esquemática una vista frontal de dicho electrodo negativo. Con referencia a las figuras mencionadas anteriormente, la batería de plomo-ácido de alta eficiencia 25 para el ciclo de parada e inicio de la presente invención, globalmente indicada con el número de referencia 10 en la figura 1, comprende un cuerpo de contenedor o monobloque 12 fabricado de plástico, dividido internamente en una pluralidad de células dos de las cuales se indican con el número de referencia 14 en la figura 1. Una o más placas o electrodos negativos y una o más placas o 5 electrodos positivos están dispuestos en dichas células, inmersas en un electrolito y delimitadas por separadores porosos; los electrodos están conectados eléctricamente, entre las diversas células que constituyen el monobloque 12 por medio de los elementos de conexión electrodo/electrodo y célula/célula. Dicha batería comprende además una cubierta 16 que se cierra sobre el cuerpo de contenedor 12 a fin de sellarlo herméticamente y que está equipada con tapones 20 que cierran los accesos a las células 14 e incorporan los terminales 18 de cono truncado. De acuerdo con la invención, cada electrodo positivo de la batería 10, indicado con el número de referencia 22 en la figura 2, está encerrado dentro de un separador poroso, formado por dos capas superpuestas. 20 En particular, cada uno de los separadores colocados entre los electrodos diferentes, alternativamente positivos y negativos, está formado por dos capas 24 superpuestas, la primera de las cuales más externa en relación con el electrodo positivo 22 está fabricada de polietileno, mientras que la segunda capa más interna en relación con dicho electrodo positivo está fabricada de poliéster no tejido con un grosor de 0,1 a 1,0 mm a 5 kPa.

30 El material de dicha segunda capa 26 tiene preferentemente un gramaje de 30 a 60  $\text{gm}^{-2}$  y una resistencia eléctrica de menos de 0,05  $\text{ohm cm}^{-2}$ . Dicho separador en dos capas 24 y 26, indicado con el número de referencia 30 en la figura 1, garantiza un nivel elevado de constricción de la masa activa positiva en la red que forma el electrodo 22 y limita los fenómenos de desprendimiento y las variaciones consistentes de volumen a los que los electrodos se enfrentan en las condiciones de descarga y recarga progresivas que caracterizan el funcionamiento de la batería en los vehículos híbridos.

35 Las características físicas y químicas descritas anteriormente del material a base de polímero que compone el separador son de manera que permiten una compresión elevada entre los electrodos positivos y negativos dentro de cada célula individual; esto garantiza un contacto eficiente de la capa a base de poliéster del separador con el electrodo positivo, lo que se traduce en una constricción eficiente de la masa activa positiva en la red, limitando los fenómenos de desprendimiento y las variaciones del volumen mencionados anteriormente.

40 Cada placa negativa o electrodo negativo, indicado globalmente con el número de referencia 28 en la figura 3, está delimitado por una capa de contención 32 que consiste en un no tejido estratificado a base de poliéster. En particular, dicha capa de contención 32 está compuesta de una base de poliéster de no menos del 60 % de peso, un poliéster de unión por calor, si está presente, del 0 al 30 % de peso, una viscosa si está presente, 0-30 % de peso y una resina de unión, si está presente, del 0 al 30 % de peso. En general, la formación de la capa de contención 32 45 no tejida tiene preferentemente un gramaje de 10 a 16  $\text{gm}^{-2}$  y un grosor de 0,06 a 0,12 mm. Dicha capa de contención garantiza una contención eficiente de la masa activa, indicada con el número de referencia 34 en la figura 3, en la rejilla de soporte de metal colocada en la misma e indicada con el número de referencia 36 en la misma figura.

50 La masa activa negativa de la batería de plomo de alta eficiencia está diseñada para reducir los fenómenos de acumulación de sulfato de plomo provocados por el funcionamiento en estados parcialmente cargados y a tasas elevadas de descarga y recarga. De hecho, el sulfato de plomo formado en la descarga ya no puede convertirse en plomo esponjoso durante la recuperación de la energía de frenado a causa de las tasas elevadas lo que hace que las reacciones de gasificación secundarias sean predominantes. Para reducir dicho fenómeno, la masa activa negativa necesitaría mantenerse en un área de superficie alta y esto sucede, en la presente invención, introduciendo 55 materiales a base de carbono en forma de negro de carbono, grafito, carbono activado o, alternativamente, una mezcla de los mismos, en una concentración del 0,3 % al 1,0 % y de al menos dos expansores orgánicos diferentes. Esto determina un grado elevado de optimización de la masa activa negativa en comparación con una batería de plomo configurada de forma tradicional que contiene generalmente 10 carbono, en forma de negro de carbono, en

concentraciones variables generalmente desde aproximadamente el 0,1 % al 0,4 % y un solo y único tipo de expansor orgánico. Los materiales a base de carbono en el interior de la masa activa negativa mantienen de hecho una red conductora a través del material de la placa negativa especialmente en estados bajos de carga donde la concentración de sulfato de plomo no conductor 15 es elevada y aumentan el área de superficie de la masa activa negativa.

De acuerdo con otra característica ventajosa de la invención, los indicadores o elementos que sobresalen de la parte superior de los electrodos positivos 22 y negativos 28 se someten a un tratamiento adecuado para reducir, respectivamente, los fenómenos de corrosión y de sulfatación. Como se muestra de forma esquemática en la figura 4, en la que una vista frontal del electrodo negativo 28 se ilustra a modo de ejemplo, el indicador 38 que sobresale del mismo se reviste de una aleación de plomo y estaño al menos en la parte superior del mismo; dicho revestimiento se extiende preferentemente una altura de al menos tres milímetros partiendo del extremo superior de cada uno de los indicadores 38. La composición de dicha aleación de revestimiento es tal manera que el porcentaje mínimo de estaño es del 40 %. De acuerdo con otra característica ventajosa de la invención, los elementos de conexión eléctrica electrodo/electrodo y célula/célula, uno de los cuales está indicado con el número de referencia 40 en la figura 1, están fabricados de aleaciones a base de plomo con un contenido de estaño del 0,5 al 5 % y sin antimonio. El uso de aleaciones no antimoniales reduce el fenómeno de corrosión y el consumo de agua. En cambio, las aleaciones usadas para hacer las rejillas de soporte para los electrodos negativos a base de plomo contienen de forma ventajosa estaño en una cantidad del 0,8 al 1,3 % y calcio en una cantidad del 0,03 al 0,07.

Esto provoca un aumento significativo de la resistencia de las redes a las tensiones específicas a las que la batería 10 se somete en el funcionamiento típico de los vehículos de clase híbrida/eléctrica.

Además, en la batería 10 de acuerdo con la presente invención, el cuerpo de contenedor 12 está dimensionado a fin de permitir la presencia de una reserva de electrolito líquido de al menos 35 mm partiendo del extremo superior de los electrodos 22 y 28; dicha altura se muestra de forma esquemática por la flecha "A" en la figura 1. La tecnología mencionada anteriormente característica de vehículos híbridos diseñada para reducir el consumo de combustible y las emisiones de dióxido de carbono implica la capacidad de la batería para funcionar en los estados de carga parcial y aceptar las tasas elevadas de carga. En estas condiciones, se "facilitan" considerablemente, como se ha descrito anteriormente, las reacciones secundarias de electrolisis del agua y el consiguiente desarrollo de gas. Esto provoca una pérdida progresiva de electrolitos que se traduce en una pérdida progresiva de la capacidad de la propia batería de cargarse/descargarse; por esta razón, otra característica ventajosa de la invención es la garantía de una gran reserva de electrolitos, sobre el 40 % más que la de una batería de plomo tradicional, lo que permite que la batería soporte un número mayor de ciclos de carga y descarga a tasas elevadas. Se garantiza dicha gran reserva de 5 electrolito por medio de un dimensionado específico de los electrodos cuya altura (sin la contribución derivada del dimensionado del indicador) es de forma ventajosa igual a  $105 \pm 5$  mm o en cualquier caso de manera que garantiza una relación de la altura de los electrodos (sin indicador) y la altura de la célula, ocupada por el volumen de electrolito, de no más de 0,75.

Las pruebas experimentales dirigidas por el solicitante confirman que la batería 10 configurada de acuerdo con las características descritas anteriormente es capaz de satisfacer los requisitos de la clase híbrida-eléctrica de los vehículos, con referencia particular a la recarga eficiente en la recuperación de la energía de frenado y en los ciclos de "parada e inicio". La batería, de acuerdo con la configuración de la presente invención, es de hecho capaz de realizar de forma eficiente los ciclos de "parada e inicio" mencionados anteriormente, caracterizados por una profundidad de descarga del 1,5 %, manteniendo su funcionamiento operativo aunque se exceda un régimen total de Ah descargado de 750 veces su capacidad nominal. La batería de acuerdo con la presente invención demostró también ser eficiente en las pruebas dirigidas en condiciones de recarga parcial, soportando tasas elevadas sin dificultad.

A pesar de que la invención se ha descrito anteriormente con referencia particular a uno de sus modos de realización, dado únicamente a modo de ejemplo no limitativo, numerosas modificaciones y variantes resultarán evidentes para una persona experta en la técnica a la luz de la descripción anterior.

Por lo tanto, la presente invención se propone abarcar todas las modificaciones y variantes que caigan dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.



## REIVINDICACIONES

- 5 1) Una batería de plomo-ácido de alta eficiencia con electrolito líquido para el ciclo de parada e inicio (10), especialmente, adecuada para equipar vehículos de clase híbrida-eléctrica, que comprende un cuerpo de  
 10 contenedor (12) de material plástico subdividido internamente en una pluralidad de células (14) en las cuales una o más placas o electrodos negativos (28) y una o más placas o electrodos positivos (22) están situados inmersos en un electrolito y delimitados por separadores porosos, en la que los elementos de conexión (40) están situados entre los electrodos (22-28) y las células (14), que comprende además una cubierta (16) que se cierra a fin de sellar herméticamente el cuerpo del contenedor (12), equipado con tapones (20) que cierran los accesos a las células (14) y que incorporan los terminales (18) de cono truncado, estando formados dichos separadores por dos capas superpuestas (24), (26), la primera de las cuales más externa en relación con el electrodo positivo (22) y fabricada de polietileno, mientras que la segunda capa más interna (26) está fabricada de poliéster no tejido teniendo un grosor de 0,1 a 1,0 mm a una presión aplicada de 5 kPa., caracterizada porque la capa de contención de cada placa o electrodo negativo (28) está compuesta de un no tejido estratificado a base de poliéster, presente en una cantidad  
 15 de no menos del 60 %.
- 2) La batería de plomo-ácido de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el material que compone dicha capa (26) del separador de cada electrodo positivo tiene un gramaje de 30 a 60 gm<sup>-2</sup> y una resistencia eléctrica de menos de 0,05 ohmios cm<sup>-2</sup>.
- 20 3) La batería de plomo-ácido de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque la capa de contención no tejida de los electrodos negativos (28) comprende una proporción de poliéster de unión por calor de no más del 30 % de peso.
- 4) La batería de plomo-ácido de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada porque la capa de contención no tejida de los electrodos negativos (28) comprende una proporción de viscosa y de resina de unión de no más del 30 % de peso para cada uno de dichos componentes.
- 25 5) La batería de plomo-ácido de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada porque la capa de contención no tejida de los electrodos negativos (28) tiene un gramaje de 10-16 gm<sup>-2</sup> y un grosor de 0,06 a 0,12 mm.
- 6) La batería de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque lleva a cabo de forma eficiente los ciclos de "parada e inicio" que tienen una profundidad de descarga del 1,5 %, alcanzando un régimen total de Ah descargado no menos de 750 veces su capacidad nominal.
- 30 7) La batería de plomo-ácido de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque los electrodos positivos (22) y negativos (28) se someten a un tratamiento de revestimiento en su parte de indicador sobresaliente superior, es decir, de plomo (38).
- 8) La batería de plomo-ácido de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizada porque dichos indicadores (38) de los electrodos (22) y/o (28) están revestidos de una aleación de plomo y estaño que se extiende una altura de al menos  
 35 3 mm a partir del extremo superior de dichos indicadores, siendo la cantidad mínima de estaño el 40 % en dicha aleación de revestimiento.
- 9) La batería de plomo-ácido de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque los elementos de conexión (40) están fabricados de aleaciones a base de plomo con un contenido de estaño del 0,5 al 5 %.
- 40 10) La batería de plomo-ácido de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque las placas negativas (28) están fabricadas de aleación de plomo que comprende estaño en una cantidad del 0,8 al 1,3 % y calcio en una cantidad del 0,03 al 0,07 %.
- 11) La batería de plomo-ácido de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizada porque las placas negativas (28) constan de una masa negativa que contiene al menos dos expansores orgánicos y materiales a base de carbono, en forma de negro de carbono, carbono activado, grafito o, alternativamente, una mezcla de los mismos, en el intervalo  
 45 del 0,3 % al 1,0 %.
- 12) La batería de plomo-ácido de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el nivel del electrolito en el cuerpo de contenedor (12) excede el extremo superior de los electrodos (22) y (28) por al menos 35 mm.

