

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 631 978**

51 Int. Cl.:

<b>H01M 4/62</b>	(2006.01)
<b>H01M 4/14</b>	(2006.01)
<b>H01G 11/24</b>	(2013.01)
<b>H01G 11/34</b>	(2013.01)
<b>H01G 11/38</b>	(2013.01)
<b>H01G 11/42</b>	(2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.08.2010 PCT/JP2010/064984**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2011 WO11025057**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2010 E 10812100 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017 EP 2472650**

54 Título: **Placa negativa híbrida para batería de almacenamiento de ácido-plomo y batería de almacenamiento de ácido-plomo**

30 Prioridad:

**27.08.2009 JP 2009196201**

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

**07.09.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FURUKAWA, JUN;  
MONMA, DAISUKE;  
MASUDA, YOSUKE;  
DOBASHI, AKIRA;  
LAM, LAN TRIEU;  
LOUEY, ROSALIE y  
HAIGH, NIGEL PETER**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 631 978 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**

Placa negativa híbrida para batería de almacenamiento de ácido-plomo y batería de almacenamiento de ácido-plomo

5

**[Campo técnico]**

La presente invención se refiere a una placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo adecuada para aplicaciones automovilísticas híbridas de repetición rápida de carga y descarga en PSOC y aplicaciones industriales tales como generadores eólicos y FV (fotovoltaicos), y una batería de almacenamiento de ácido-plomo.

10

**[Antecedentes de la invención]**

WO 2008/113133 describe una placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo, en la que una capa de recubrimiento de una mezcla de carbono incluye carbono activado modificado con un grupo funcional.

15

JP-T-2007-506230 (el término "JP-T" en el sentido en que se usa aquí significa traducción japonesa publicada de una solicitud de patente PCT) propone una invención en la que, usando una placa negativa híbrida que incluye una placa negativa que incluye una placa porosa de recogida y un material de plomo activo introducido en ella, y en cuya superficie se ha formado una capa de recubrimiento de una mezcla de carbono incluyendo dos tipos de materiales de carbono incluyendo un primer material de carbono tal como negro de carbono conductor, y un segundo material de carbono tal como carbono activado o grafito, que tiene capacidad de condensador y/o capacidad de pseudocondensador, y un ligante, como un electrodo negativo de una batería de almacenamiento de ácido-plomo, en el caso de repetir la carga y descarga rápidas en PSOC de una batería de almacenamiento de ácido-plomo, la duración puede prolongarse en gran medida por la función del condensador en comparación con una batería de almacenamiento de ácido-plomo equipada con la placa negativa convencional.

20

25

[Referencias de la técnica anterior]

30

[Referencia de Patente]

[Referencia de Patente 1] JP-T-2007-506230

35

**[Resumen de la Invención]****[Problemas que la Invención ha de resolver]**

Sin embargo, resultó claro en la batería de almacenamiento de ácido-plomo que, dado que una cantidad de gas hidrógeno desprendido de un electrodo negativo durante la carga se determina por sobrevoltaje de hidrógeno del electrodo negativo, la formación de una capa de recubrimiento de la mezcla de carbono antes descrita que tiene gran área superficial y bajo sobrevoltaje de hidrógeno en la superficie de una placa llena de material activo de electrodo negativo, como se describe en el Documento de Patente 1 anterior, promueve el desprendimiento de gas hidrógeno, dando lugar a una disminución de un electrolito debido a electrólisis de agua durante la carga. Para inhibir este fenómeno, el Documento de Patente 1 describe incrementar el sobrevoltaje de hidrógeno mezclando aditivos tales como plomo, zinc, bismuto, plata y sus compuestos en la mezcla de carbono. El sobrevoltaje de hidrógeno de un electrodo negativo puede incrementarse por la adición de dichos aditivos, pero el voltaje de hidrógeno incrementado todavía no es suficiente. Como resultado de investigaciones, se halló que, en particular cuando se usa carbono activado como un segundo material de carbono, el sobrevoltaje de hidrógeno no se puede incrementar, y las propiedades del carbono activado propiamente dicho afectan en gran medida a la presencia o ausencia de aspecto del efecto de incrementar el sobrevoltaje de hidrógeno.

45

50

La presente invención se ha realizado en base a esta conclusión. La presente invención tiene por objeto superar los problemas en la invención convencional antes descrita, y proporcionar una placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo, que inhibe la disminución del sobrevoltaje de hidrógeno y que inhibe además la reducción de agua incrementando el sobrevoltaje de hidrógeno, en base a la mejora de carbono activado, dando lugar a una mejora de las características de ciclo de una batería de almacenamiento de ácido-plomo, y una batería de almacenamiento de ácido-plomo que usa la placa negativa híbrida.

55

60

**[Medios para resolver el problema]**

La presente invención proporciona una placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo, incluyendo una placa llena de material activo de electrodo negativo en cuya superficie se ha formado una capa de recubrimiento de una mezcla de carbono incluyendo un material de carbono para asegurar la conductividad, carbono activado para asegurar la capacidad de condensador y/o la capacidad de pseudocondensador, y al menos un

65

ligante, donde el carbono activado es carbono activado modificado con un grupo funcional, y donde el carbono activado modificado con un grupo funcional contiene un componente volátil en una cantidad de 3 a 30% en peso, como se describe en la reivindicación 1.

5 La presente invención proporciona la placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo descrita en la reivindicación 1, donde la mezcla de carbono incluye de 5 a 70 partes en peso del material de carbono, de 20 a 80 partes en peso del carbono activado, de 1 a 20 partes en peso del ligante, de 0 a 10 partes en peso de un espesante, y de 0 a 10 partes en peso de un refuerzo a modo de fibras cortas, como se describe en la reivindicación 2.

10 La presente invención proporciona la placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo descrita en la reivindicación 1, donde una cantidad de la mezcla de carbono aplicada a la superficie de la placa llena de material activo de electrodo negativo es 15 partes en peso o menos con relación a 100 partes en peso del material activo de electrodo negativo, como se describe en la reivindicación 3.

15 La presente invención proporciona la placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo descrita en la reivindicación 1, donde la capa de recubrimiento de mezcla de carbono tiene una porosidad de 40 a 90%, como se describe en la reivindicación 4.

20 La presente invención proporciona la placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo descrita en la reivindicación 1, donde la capa de recubrimiento de mezcla de carbono tiene un grosor de 0,1 mm o menos, como se describe en la reivindicación 5.

25 La presente invención proporciona la placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo descrita en la reivindicación 1, donde el carbono activado modificado contiene un componente volátil en una cantidad de 4 a 25% en peso medido usando la medición de la Norma Industrial de Japón, como se describe en la reivindicación 6.

30 La presente invención proporciona la placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo descrita en la reivindicación 1 o 2, donde el carbono activado modificado con un grupo funcional es un grupo funcional de superficie ácido, como se describe en la reivindicación 7.

35 La presente invención proporciona la placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo descrita en la reivindicación 7, donde la cantidad del grupo funcional de superficie ácido es de 0,16 a 3,11  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  por 1 g del carbono activado que es el valor obtenido dividiendo la cantidad del grupo funcional por un área superficial específica de 1 g del carbono activado, como se describe en la reivindicación 8.

40 La presente invención proporciona la placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo descrita en la reivindicación 1, donde el grupo funcional incluye al menos un grupo seleccionado de un grupo carboxilo, un grupo lactona, y un grupo hidroxilo fenólico, como se describe en la reivindicación 9.

45 La presente invención proporciona la placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo descrita en la reivindicación 9, donde el grupo funcional de superficie ácido es un grupo carboxilo, y la cantidad del grupo carboxilo es 0,01  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  o más que es el valor obtenido dividiendo la cantidad del grupo funcional por un área superficial específica de 1 g del carbono activado, como se describe en la reivindicación 10.

50 La presente invención proporciona la placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo descrita en la reivindicación 9, donde el grupo funcional de superficie ácido es un grupo lactona, y la cantidad del grupo lactona es 0,04  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  o más que es el valor obtenido dividiendo la cantidad del grupo funcional por un área superficial específica de 1 g del carbono activado, como se describe en la reivindicación 11.

55 La presente invención proporciona la placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo descrita en la reivindicación 9, donde el grupo funcional de superficie ácido es un grupo hidroxilo fenólico, y la cantidad del grupo hidroxilo fenólico es 0,14  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  o más que es el valor obtenido dividiendo la cantidad del grupo funcional por un área superficial específica de 1 g del carbono activado, como se describe en la reivindicación 12.

La presente invención proporciona una batería de almacenamiento de ácido-plomo incluyendo la placa negativa híbrida descrito en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, como se describe en la reivindicación 13.

60 **[Efecto de la Invención]**

65 Según la invención descrita en la reivindicación 1, la batería de almacenamiento de ácido-plomo incluyendo la placa negativa híbrida puede inhibir la disminución del sobrevoltaje de hidrógeno, dando lugar, por ejemplo, a mejora de las características de ciclo de carga y descarga rápidas en PSOC. Así, la batería de almacenamiento de ácido-plomo es adecuada para uso en automóviles híbridos repitiendo la acción de encendido/apagado de un motor y en las industrias que utilizan varias baterías, como los generadores eólicos, y produce un efecto excelente.

5 La invención según la reivindicación 2 puede aumentar el sobrevoltaje de hidrógeno del electrodo negativo, y también puede disminuir la resistencia interna. La invención inhibe además la precipitación de plomo. Así, la invención proporciona una batería de almacenamiento de ácido-plomo que tiene excelentes características de batería.

La invención según la reivindicación 3 puede asegurar una buena conductividad y capacidad de condensador del electrodo negativo porque la cantidad del primer material de carbono es de 5 a 70 partes en peso.

10 La invención puede asegurar la capacidad de condensador porque la cantidad del carbono activado modificado con un grupo funcional es de 20 a 80 partes en peso.

15 La invención puede asegurar la conexión eléctrica entre la capa de recubrimiento de mezcla de carbono y la superficie de la placa llena de material activo de electrodo negativo, y la conductividad, y además puede mantener la capa de recubrimiento de mezcla de carbono en un buen estado poroso porque la cantidad de ligante es de 1 a 20 partes en peso.

20 En la invención según la reivindicación 3, las cantidades del espesante y el refuerzo a modo de fibras cortas son 10 partes en peso o menos, respectivamente, y la cantidad es efectiva para preparar la mezcla de carbono en un estado de pasta sin deterioro de la conductividad. Además, el refuerzo a modo de fibras cortas puede evitar fisuras de la capa de recubrimiento de mezcla de carbono durante el secado.

25 La invención según la reivindicación 4 puede formar ciertamente la capa de recubrimiento de mezcla de carbono que tiene un grosor apropiado, dando lugar al efecto anterior.

La invención según la reivindicación 5 puede asegurar el movimiento de un electrolito y por lo tanto puede asegurar un buen rendimiento de descarga, porque la capa de recubrimiento de mezcla de carbono tiene una porosidad de 60 a 90%.

30 La invención según la reivindicación 6 produce económicamente un efecto de descarga suficiente porque la capa de recubrimiento de mezcla de carbono tiene un grosor de 1,0 mm o menos.

35 Según la invención descrita en la reivindicación 7, la batería de almacenamiento de ácido-plomo puede ser usada en automóviles híbridos repitiendo las operaciones de encendido/apagado de un motor, y en varias industrias que utilizan una batería, tal como generadores eólicos, por lo que se pueden mejorar las características de ciclo de carga y descarga rápidas.

40 Las invenciones según las reivindicaciones 8 a 12 aumentan la capacidad electrostática de la placa negativa híbrida. La batería de almacenamiento de ácido-plomo incluyendo cada una de dichas placas negativas híbridas, descrita en la reivindicación 13, mejora la aceptabilidad de carga, y esto da lugar a una mejora de las características de ciclo. Además, se incrementa el sobrevoltaje de hidrógeno de la placa negativa híbrida, y se inhibe la reducción de agua, dando lugar a una mejora de las características de ciclo.

#### 45 **[Breve descripción de los dibujos]**

La figura 1 es una vista que representa la relación entre una cantidad de un grupo funcional de superficie ácido por unidad de área de carbono activado y la duración en ciclos.

50 La figura 2 es una vista que representa la relación entre una cantidad de un grupo carboxilo por unidad de área de carbono activado y la duración en ciclos.

La figura 3 es una vista que representa la relación entre una cantidad de un grupo lactona por unidad de área de carbono activado y la duración en ciclos.

55 La figura 4 es una vista que representa la relación entre una cantidad de un grupo hidroxilo fenólico por unidad de área de carbono activado y la duración en ciclos.

#### **[Modo de llevar a la práctica la invención]**

60 La realización de la presente invención se describe con detalle más adelante.

65 Cuando se usa en general carbono activado seleccionado como un segundo material de carbono a mezclar con el primer material de carbono como carbono activado para un condensador de doble capa eléctrica, el carbono activado se somete a un tratamiento para quitar su grupo funcional de superficie, por ejemplo, por tratamiento a temperatura alta con el fin de mejorar la durabilidad del carbono activado. La razón de esto es que cuando se usa un electrolito orgánico, un grupo funcional de superficie de carbono activado pone en humedad a un sistema, y la

humedad deteriora considerablemente la durabilidad. Se afirma además que, en un condensador acuoso, la humedad hace que un material metálico usado en un sustrato se corroa y eluya, y los iones de impureza resultantes deterioran la durabilidad.

5 Sin embargo, los autores de la presente invención han hallado que un grupo funcional de superficie de carbono activado, cuya presencia se ha considerado convencionalmente innecesaria, desempeña un papel crítico en el incremento del sobrevoltaje de hidrógeno.

10 Más específicamente, se aplicó una mezcla de carbono incluyendo negro de carbón para asegurar la conductividad como un primer material de carbono, el carbono activado convencional, PP como un ligante, y agua como un dispersante, a la superficie de una placa negativa de una batería de almacenamiento de ácido-plomo, es decir, una placa llena de material de plomo activo, seguido de secado. Así se preparó un electrodo negativo híbrido encima del que se formó una capa porosa de recubrimiento de mezcla de carbono. El electrodo negativo híbrido así preparado se usó como un electrodo negativo de una batería de almacenamiento de ácido-plomo, y se repitieron la carga y la  
15 descarga. En el transcurso de la repetición de la carga-descarga, se espera que los iones de plomo disueltos del electrodo negativo híbrido se precipiten gradualmente sobre la superficie de la capa porosa de recubrimiento de mezcla de carbono formando capas de plomo metálico y/o sulfato de plomo, y como resultado, el sobrevoltaje de hidrógeno del electrodo negativo se incrementa a un nivel de un electrodo negativo libre de una capa de recubrimiento de mezcla de carbono.

20 Sin embargo, el hecho es que cuando la cantidad de un grupo funcional de superficie de carbono activado es pequeña, no se precipitan suficientes iones plomo, y aunque se repitan la carga y la descarga, el sobrevoltaje de hidrógeno no se incrementa. En vista de este hecho, a modo de experimento, cada uno de los carbonos activados, en los que la cantidad de un grupo funcional de superficie se había incrementado gradualmente, se contenía en una  
25 mezcla de carbono, se prepararon muchos electrodos negativos de la misma manera que antes, se produjeron baterías de almacenamiento de ácido-plomo que tenían los respectivos electrodos negativos, y se examinó el estado de los electrodos negativos después de repetir la carga y la descarga, respectivamente. Como resultado, se confirmó que se forman suficientemente capas de plomo metálico y/o sulfato de plomo sobre la superficie de la capa de recubrimiento de mezcla de carbono, y se incrementa el sobrevoltaje de hidrógeno de los respectivos electrodos  
30 negativos.

Como resultado de experimentos e investigaciones adicionales desde el punto de vista anterior, se llegó a la conclusión de que la cantidad de un grupo funcional de superficie de carbono activado produce el efecto de  
35 incrementar el sobrevoltaje de hidrógeno en una cantidad de un rango específico indicado más adelante. En consecuencia, el carbono activado convencional se considera como carbono activado que no está modificado con un grupo funcional de superficie, y el carbono activado caracterizado en la presente invención, descrito en la reivindicación 1, se expresa como "carbono activado modificado con un grupo funcional" y se distingue del "carbono activado".

40 Se considera convencionalmente que la cantidad de un grupo funcional de superficie puede ser determinada cuantitativamente por XSP (espectroscopia fotoelectrónica de rayos X) y un método de valoración para un grupo funcional específico, pero la determinación cuantitativa requiere una técnica alta y por lo general es difícil de realizar. Como resultado de intensivas investigaciones en vista de esta circunstancia, los autores de la presente invención consideraron el uso de un valor cuantitativo de un componente volátil definido en JIS M 8812 como una  
45 característica alternativa. Sobre electrodos negativos se formaron capas porosas de recubrimiento de mezcla de carbono conteniendo varios carbonos activados que tenían una cantidad diferente de un grupo funcional, respectivamente, y el sobrevoltaje de hidrógeno de los respectivos electrodos negativos se midió por voltamograma cíclico. Como resultado, cuando el carbono activado contiene un componente volátil en una cantidad de 3% en peso o más, el sobrevoltaje de hidrógeno se incrementa, pero cuando la cantidad del componente volátil se incrementa y  
50 excede de 30% en peso, la capacidad de condensador disminuye. A partir de este hecho se ha esclarecido que la cantidad del componente volátil es preferiblemente del rango de 3 a 30% en peso, y más preferiblemente de 4 a 25% en peso, y la durabilidad no se deteriora.

55 La mezcla de carbono preferida de la presente invención tiene una composición incluyendo de 5 a 70 partes en peso del primer material de carbono, de 20 a 80 partes en peso del carbono activado, de 1 a 10 partes en peso del ligante, de 1 a 10 partes en peso del espesante, y de 0 a 10 partes en peso del refuerzo a modo de fibras cortas.

60 El primer material de carbono es necesario para asegurar la conductividad, y los ejemplos adecuados del primer material de carbono incluyen negro de carbón, tal como negro de acetileno y negro de horno, negro Ketjen y grafito. Desde el punto de vista del énfasis en la conductividad, el material de carbono contiene preferiblemente una cantidad pequeña del grupo funcional de superficie. Donde la cantidad del primer material de carbono añadido es inferior a 5 partes en peso, la conductividad no puede asegurarse, dando lugar a una disminución de la capacidad de condensador. Por otra parte, cuando la cantidad excede de 70 partes en peso, el efecto conductor se satura. La  
65 cantidad del primer material de carbono es más preferiblemente de 10 a 60 partes en peso.

El carbono activado es necesario para asegurar la capacidad como condensador y/o pseudocondensador. Desde el punto de vista de asegurar las capacidades de condensador y/o pseudocondensador, donde la cantidad del carbono activado añadido es menos de 20 partes en peso, la capacidad de condensador es insuficiente, y, por otra parte, donde su cantidad excede de 80 partes en peso, la proporción del primer material de carbono disminuye relativamente, y la capacidad más bien disminuye. La cantidad del carbono activado es más preferiblemente de 30 a 70 partes en peso.

El ligante es necesario para unir materiales de carbono uno a otro y unir los materiales de carbono a una superficie del electrodo negativo que constituye una batería de almacenamiento de ácido-plomo para asegurar por ello la conexión eléctrica, y también para mantener la mezcla en un estado poroso. Los ejemplos adecuados del ligante incluyen policloropreno, SBR, PTFE y PVDF. Donde la cantidad del ligante es menos de 1 parte por peso, la unión es insuficiente, y, por otra parte, donde su cantidad excede de 20 partes en peso, el efecto de unión está saturado, y, además, dado que el ligante es un material aislante, el ligante disminuye la conductividad. La cantidad del ligante es más preferiblemente de 5 a 15 partes en peso.

El espesante es útil para preparar una mezcla a modo de pasta. Los ejemplos adecuados de una pasta acuosa incluyen derivados de celulosa, tales como CMC y MC, poliácridato y alcohol polivinílico, y los ejemplos adecuados de una pasta orgánica incluyen NMP (N-metil-2-pirrolidona) y 1-metil-2-pirrolidona. En el caso de usar el espesante, cuando el residuo seco excede de 10 partes en peso, la conductividad de la mezcla se deteriora. Por lo tanto, la cantidad del espesante no deberá exceder de 10 partes en peso.

El refuerzo a modo de fibras cortas es efectivo para inhibir la aparición de fisuras debido a secado cuando la mezcla se prepara en una pasta y ésta se aplica a un electrodo negativo. Es necesario que un material del refuerzo sea estable en acidez de ácido sulfúrico, y sus ejemplos incluyen carbono, vidrio, PET (tereftalato de polietileno) y poliéster. El refuerzo tiene deseablemente un tamaño de 20  $\mu\text{m}$  o menos y una longitud de 0,1 mm a 4 mm. Donde la cantidad del refuerzo añadido excede de 10 partes en peso, la cantidad disminuye las relaciones relativas del material de carbono y el ligante, dando lugar a deterioro del rendimiento, y también disminuye la conductividad. Por lo tanto, la cantidad del refuerzo no deberá exceder de 10 partes en peso.

La cantidad de la mezcla de carbono añadido es preferiblemente 15 partes en peso o menos con relación a 100 partes en peso del material activo de electrodo negativo. Donde la cantidad de la mezcla de carbono excede de 15 partes en peso, el grosor de la capa de recubrimiento se incrementa y el efecto se satura. La cantidad de la mezcla de carbono es más preferiblemente de 3 a 10 partes en peso.

La capa porosa de recubrimiento de mezcla de carbono que cubre la placa llena de material activo de electrodo negativo tiene una porosidad de 40 a 90% preferiblemente. Donde la porosidad es menos de 40%, se inhibe el movimiento de un electrolito, dando lugar a una disminución del rendimiento de descarga. Por otra parte, donde la porosidad excede de 90%, el efecto está saturado, y además se incrementa el grosor de la capa de recubrimiento, dando lugar a problemas de diseño. La porosidad es más preferiblemente de 60 a 80%.

La capa de recubrimiento de mezcla de carbono tiene un grosor de 1,0 mm o menos. Incluso donde el grosor excede de 1,0 mm, el efecto característico de descarga se satura, y no se logra una mejora adicional. Por esta razón, el grosor de 1,0 mm o menos produce el efecto anterior de forma económica.

#### Ejemplo de prueba comparativa 1

Los respectivos potenciales de desprendimiento de gas hidrógeno de seis tipos de carbonos activados conteniendo cada uno un componente volátil en una cantidad diferente de 2,5%, 3,0%, 3,2%, 4,1%, 4,8% y 5,3% en peso se examinaron de la siguiente manera.

Los seis tipos de carbonos activados se usaron como ingredientes de composición de la mezcla de carbono que se muestra en la Tabla 1 siguiente, y se prepararon seis tipos de las mezclas de carbono como Muestras números 1 a 6. Cada uno de los seis tipos de las muestras de mezcla de carbono se aplicó a ambas superficies de una placa de plomo puro de 2 cm cuadrados en la cantidad total de 0,5 g. La placa se intercaló entre separadores AGM (esterilla de vidrio absorbente), y se apilaron contraelectrodos incluyendo dióxido de plomo en ambos lados para preparar una pila (laminado). La pila se intercaló entre placas acrílicas, y se fijó de tal manera que se le aplicase una presión de 20 kPa. La pila se colocó en una solución acuosa de ácido sulfúrico con una gravedad específica de 1,30 y una temperatura de 25°C, la carga y la descarga por voltamograma cíclico se repitieron 10 veces a una velocidad de exploración de 10 mV/se en un rango de -1,6V a +1,0 V en función de  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , y se midió el potencial de cátodo debido a inicio de desprendimiento de hidrógeno en el ciclo 10. Los resultados se exponen en la Tabla 2 siguiente.

Por otra parte, con vistas a la comparación, una placa de plomo puro de 2 cm cuadrados, a la que no se aplicó una mezcla de carbono, se usó como una muestra comparativa. La muestra comparativa se intercaló entre un separador AGM y dióxido de plomo para preparar una pila, y la pila resultante se intercaló entre placas acrílicas, y fijó de tal manera que se le aplicó una presión de 20 kPa. La carga y descarga se repitieron 10 veces en las mismas condiciones que antes, y se midió el potencial de cátodo debido a desprendimiento de hidrógeno en el ciclo 10. Los

resultados se exponen en la Tabla 2. Por la Tabla 2 quedó claro que el potencial de desprendimiento de gas hidrógeno se incrementa con el incremento de la cantidad del componente volátil en carbono activado, y cuando la cantidad del componente volátil es 3,0% en peso o más, se obtiene un potencial de desprendimiento de gas hidrógeno sin problemas como una batería de almacenamiento de ácido-plomo.

En las Tablas 1, 2 y 3 descritas a continuación, el carbono activado modificado con un grupo funcional se indica simplemente como carbono activado.

[Tabla 1]

Composición de formulación de la mezcla de carbono	
Materiales	Cantidad mezclada (partes en peso)
Primer material de carbono: Negro de horno	45 partes en peso
Carbono activado	40 partes en peso
Ligante: Policloropreno	10 partes en peso
Espesante: CMC	4 partes en peso
Refuerzo a modo de fibras cortas: Tetron	5 partes en peso
Medio de dispersión: Agua de intercambio iónico	280 partes en peso

[Tabla 2]

Tipo de carbono activado	Electrodo de trabajo	Cantidad de componente volátil de carbono activado (% en peso)	Potencial de inicio de desprendimiento de hidrógeno (V en función de Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
Muestra número 1	Placa de plomo puro	2,5	-1,36
Muestra número 2	Placa de plomo puro	3,0	-1,43
Muestra número 3	Placa de plomo puro	3,2	-1,47
Muestra número 4	Placa de plomo puro	4,1	-1,49
Muestra número 5	Placa de plomo puro	4,8	-1,50
Muestra número 6	Placa de plomo puro	5,3	-1,51
Muestra comparativa	Placa de plomo puro	-	-1,52

#### Ejemplo de prueba comparativa 2

La placa positiva formada convencional y la placa negativa formada usadas en una batería de almacenamiento de ácido-plomo regulada por válvula se prepararon con el método convencional. Cada uno de los seis tipos de mezclas de carbono incluyendo la composición de formulación común mostrada en la Tabla 1 y cada uno de los seis tipos de carbonos activados conteniendo cada uno un componente volátil en una cantidad diferente de 2,5%, 3,0%, 3,2%, 4,1%, 4,8% y 5,3% en peso, se aplicaron a ambas superficies de cada una de las placas negativas formadas así producidas, seguido de secado a 60°C durante 1 hora al aire. Así, se produjeron seis tipos de placas negativas híbridas que tenían una capa porosa de recubrimiento de mezcla de carbono con una porosidad de 75%.

Cada uno de los seis tipos de las placas negativas híbridas producidos anteriormente se usó como un electrodo negativo. La placa negativa se laminó con el electrodo positivo y un separador AMG para montar un grupo de placas, y el grupo de placas se puso en una caja de batería de una batería de almacenamiento de ácido-plomo regulada por válvula de la misma manera que en el método de montaje convencional. Así, se montaron seis tipos de baterías de almacenamiento de ácido-plomo que tenían capacidad nominal de 10 Ah durante 5 horas en control de capacidad de electrodo positivo. El grado de compresión del grupo de placas se ajustó insertando un espaciador entre la caja de batería y el grupo de placas de manera que fuese de 50 kPa.

A efectos de comparación, se usó una placa llena de material activo de electrodo negativo incluyendo un sustrato de recogida poroso de relleno al que no se aplicó una mezcla de carbono, y un material de plomo activo introducido como un electrodo negativo, y se preparó un grupo de placas de la misma manera que antes. El grupo de placas se puso en una caja de batería de tal manera que el grado de compresión fuese de 50 kPa. Así, se montó la batería de almacenamiento de ácido-plomo de 2 V convencional que tenía capacidad nominal de 10 Ah durante 5 horas.

Se vertió una solución acuosa de ácido sulfúrico con una gravedad específica de 1,30 preparada disolviendo 30 g/litro de sulfato de aluminio octadeca hidrato en agua como un electrolito en cada uno de los seis tipos de la batería de almacenamiento de ácido-plomo números 1 a 6 montados anteriormente y la batería de almacenamiento de ácido-plomo anterior para comparación. Las baterías se cargaron a 1 A durante 20 horas, y luego se descargaron a 2 A hasta que el voltaje de batería llega a 1,75V. Las baterías se cargaron de nuevo a 1 A durante 15 horas y luego

se descargaron a 2 A hasta un voltaje de celda de 1,75V, y se midió capacidad nominal durante 5 horas de las baterías. Como resultado, la capacidad de todas las baterías era 10 Ah.

Prueba de duración

5 Cada uno de los seis tipos de la batería de almacenamiento de ácido-plomo números 1 a 6 anteriores y la batería de almacenamiento de ácido-plomo convencional anterior se sometieron a una prueba de duración repitiendo la carga y descarga rápidas en PSOC en forma de simulación de funcionamiento por HEV. Específicamente, la prueba es como sigue. Cada batería de almacenamiento de ácido-plomo se descargó a 2 A durante 1 hora para hacer 80% de PSOC. La descarga a 50 A durante 1 segundo y la carga a 20 A durante 1 segundo se repitieron 500 veces en atmósfera de 40°C, y la carga a 30 A durante 1 segundo y la pausa durante 1 segundo se repitieron 510 veces. Dichas operaciones se consideraron un ciclo. Esta prueba se repitió 400 ciclos, y se midió la resistencia interna de la batería de almacenamiento de ácido-plomo. Los resultados se exponen en la Tabla 3. La batería de almacenamiento de ácido-plomo convencional llegó al final de su vida a 180 ciclos, y su resistencia interna no pudo medirse. Como es evidente por la Tabla 3, se ha observado que la resistencia interna disminuye y el rendimiento de la batería mejora, con el aumento de la cantidad de un componente volátil del carbono activado.

[Tabla 3]

Tipo de batería	Cantidad de componente volátil de carbono activado (% en peso)	Resistencia interna en el ciclo 400 (mΩ)
Batería número 1	2,5	3,2
Batería número 2	3,0	2,5
Batería número 3	3,2	2,3
Batería número 4	4,1	2,0
Batería número 5	4,8	1,8
Batería número 6	5,3	1,7
Batería convencional	-	No mensurable

Ejemplo de prueba comparativa 3

25 Cada una de las mezclas de carbono que tenía la composición de formación mostrada en la Tabla 1 se preparó usando cada uno de los siete tipos de carbonos activados conteniendo un componente volátil en una cantidad diferente de 3,0% en peso a 36,2% en peso, como se indica en la Tabla 4 siguiente. Cada uno de los siete tipos de las mezclas de carbono se aplicó a ambas superficies de una placa de plomo puro de 2 cm cuadrados en la cantidad total de 0,5 g de la misma manera que en el Ejemplo 2. La placa se intercaló entre separadores AGM, y se dispusieron contraelectrodos incluyendo dióxido de plomo en ambos lados para preparar una pila. La pila se intercaló entre placas acrílicas, y se fijó de tal manera que se le aplicase una presión de 20 kPa. Cada uno de los siete tipos de muestra de pila (electrodo negativo) números 7 a 13 se colocó en una solución acuosa de ácido sulfúrico con una gravedad específica de 1,30 y una temperatura de 25°C, la carga y la descarga por voltamograma cíclico se repitieron 10 veces a una tasa de exploración de 10 mV/s en un rango de -1,6V a +1,0 V frente a Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y se midió el potencial de cátodo debido a inicio de desprendimiento de hidrógeno en el ciclo 10. Además, se obtuvo la cantidad de coulombs en el ciclo 10 en un rango (-0,7V a +0,65V frente a Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que no influye en la capacidad redox de la placa de plomo puro y la corriente a desprendimiento de gas.

40 Para comparación, como una muestra comparativa se usó una pila (electrodo negativo) incluyendo una placa de plomo puro a la que no se aplicó una mezcla de carbono, y un separador y un contraelectrodo incluyendo dióxido de plomo, secuencialmente se laminó en ambos lados de la placa de plomo puro. La pila se intercaló entre placas acrílicas, y se fijó de tal manera que se le aplicó una presión de 20 kPa. La carga y la descarga se repitieron 10 veces en las mismas condiciones que antes, y se obtuvo el potencial de cátodo debido a inicio de desprendimiento de hidrógeno en el ciclo 10 y la cantidad de coulomb en un rango de -0,7V a +0,65V. Los resultados se exponen en la Tabla 4.

[Tabla 4]

Tipo de carbono activado	Electrodo de trabajo	Cantidad de componente volátil de carbono activado (% en peso)	Potencial de inicio de desprendimiento de hidrógeno de electrodo negativo (V frente a Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Cantidad de coulomb (en el ciclo 10) -0,7V a +0,65V (V frente a Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
Muestra número 7	Placa de plomo puro	3,0	-1,43	271x10 <sup>3</sup>
Muestra número 8	Placa de plomo puro	5,6	-1,52	476 x10 <sup>3</sup>
Muestra	Placa de	9,4	-1,50	296 x10 <sup>3</sup>

número 9	plomo puro			
Muestra número 10	Placa de plomo puro	16,2	-1,47	328 x10 <sup>3</sup>
Muestra número 11	Placa de plomo puro	18,9	-1,49	325 x10 <sup>3</sup>
Muestra número 12	Placa de plomo puro	30,0	-1,46	312 x10 <sup>3</sup>
Muestra número 13	Placa de plomo puro	36,2	-1,42	194 x10 <sup>3</sup>
Muestra comparativa	Placa de plomo puro		-1,52	

5 Como es evidente por la Tabla 4, cuando la cantidad de un componente volátil de carbono activado es 36,2% en peso, superior a 30% en peso, el sobrevoltaje de hidrógeno pasa a un lado noble, y, además, disminuye la cantidad de coulomb.

10 Como es evidente por los Ejemplos de prueba comparativa 1 a 3, cuando se mezcla carbono activado modificado con un grupo funcional, conteniendo un componente volátil en un rango de 3 a 30% en peso, con una mezcla de carbono, la mezcla de carbono resultante se aplica a una superficie de una placa negativa incluyendo una placa llena de material de plomo activo, y se usa un electrodo negativo que tiene la capa de recubrimiento de mezcla de carbono formado encima en una batería de almacenamiento de ácido-plomo, se inhibe el aumento de desprendimiento de gas hidrógeno, se prolonga la duración de la batería, y las características de ciclo de descarga rápida en PSCO son excelentes. Además, el uso del electrodo negativo en campos industriales que utilizan una batería, tal como automóviles híbridos y generadores eólicos, produce una mejora de polaridad del electrodo negativo.

#### Ejemplo de prueba comparativa 4

20 Los autores de la presente invención han descubierto además que, en un material activo modificado con un grupo funcional, el tipo y la cantidad específicos de un grupo funcional de superficie de carbono activado desempeñan un papel importante en la mejora de la duración en ciclos de una batería de almacenamiento de ácido-plomo. Las muestras A a K expuestas en la Tabla 5 siguiente se prepararon con los métodos siguientes.

#### Preparación de varios carbonos activados:

25 1) Como Muestra A se usó carbono activado de cáscara de coco obtenido sometiendo carbono activado del tipo de cáscara de coco a activación por vapor durante 2 horas.

#### 30 2) Método de oxidación por aire

El carbono activado de la Muestra A se trató en superficie con un método de oxidación por aire. Específicamente, el carbono activado se calentó a 350°C en corriente de aire húmedo (1 litro/min), y se mantuvo a esa temperatura durante 1 hora, 3 horas o 5 horas, seguido de enfriamiento a temperatura ambiente. Los carbonos activados así preparados se usaron como Muestras B, C y D, respectivamente.

#### 35 3) Método de oxidación de solución

40 El carbono activado de la Muestra A se trató en superficie con un método de oxidación de solución. Específicamente, el carbono activado se sumergió en una solución acuosa de persulfato de amonio con una concentración de 0,3 mol/litro, 1,5 mol/litro, 1,0 mol/litro, 1,2 mol/litro o 2,0 mol/litro, y luego se dejó reposar dos días y noches, seguido de lavado con agua y secado. Los carbonos activados así obtenidos se usaron como Muestras E, F, G, H e I, respectivamente.

#### 45 4) Método de tratamiento con calor

El carbono activado de la Muestra A se trató en superficie con un método de tratamiento con calor. Específicamente, el carbono activado se calentó a 800°C en una atmósfera de nitrógeno, y luego se mantuvo a esa temperatura durante 1 hora o 2 horas, seguido de enfriamiento a temperatura ambiente. Los carbonos activados así preparados se usaron como Muestras J y K, respectivamente.

[Tabla 5]

Tipo de carbono	Tratamiento superficial				Cantidad de grupo	Área superficial	Tamaño medio de
	Método de	Cantidad de	Temperatura	Tiempo (h)			

activado	tratamiento superficial	persulfato de amonio (mol/l)	(°C)		funcional de superficie ácido (mmol/g)	específica (m <sup>2</sup> /g)	partícula (µm)
Muestra A	Sin tratamiento	-	-	-	0,195	1360	10,7
Muestra B	Oxidación por aire	-	350	1	0,432	1382	10,9
Muestra C	Oxidación por aire	-	350	3	0,647	1387	10,8
Muestra D	Oxidación por aire	-	350	5	0,810	1401	10,8
Muestra E	Oxidación de solución	0,3	-	-	1,535	1307	9,9
Muestra F	Oxidación de solución	0,5	-	-	2,528	1312	9,9
Muestra G	Oxidación de solución	1,0	-	-	3,713	1305	10,2
Muestra H	Oxidación de solución	1,2	-	-	4,321	1311	10,0
Muestra I	Oxidación de solución	2,0	-	-	6,246	1301	9,8
Muestra J	Tratamiento por calor	-	800	1	0,112	1400	10,5
Muestra K	Tratamiento por calor	-	800	2	0,077	1434	10,5

Medición de cantidad de grupo funcional de superficie ácido de carbono activado:

5 La cantidad del grupo funcional de superficie ácido en los carbonos de activación de las Muestras A a K se midió en los procedimientos a), b) y c) siguientes. La cantidad del grupo funcional se midió utilizando el principio de que una reacción de neutralización tiene lugar entre cada uno de tres tipos de grupos funcionales ácidos, un grupo carboxilo, un grupo lactona y un grupo hidroxilo fenólico, e hidróxido sódico, y la cantidad del grupo funcional de superficie se calculó a partir de la cantidad de hidróxido sódico consumido en la reacción de neutralización.

10 a) Pretratamiento

Cada uno de los carbonos activados de las Muestras A a K a medir se colocó en un crisol, y se secó en un horno eléctrico a 300°C durante 3 horas. Cada una de las muestras se enfrió a temperatura ambiente en un desecador. Cada muestra así tratada se usó como una muestra de medición.

15 b) Reacción de grupo carboxilo, grupo lactona y grupo hidroxilo

20 Se pusieron 0,1 g de cada muestra de medición y 50 ml de solución acuosa NaOH 0,1M en un matraz, y el matraz se aplicó en una agitadora durante 2 días. La mezcla resultante se filtró a continuación, y el filtrado así obtenido se usó como una solución de medición.

c) Determinación cuantitativa del grupo funcional de superficie ácido

25 Se tomó una muestra 20 ml de la solución de medición, y se sometió a retrovaloración con solución acuosa de HCl 0,1M. La cantidad (mmol/g) de un grupo funcional de superficie se calculó a partir de la diferencia de volumen a una prueba en blanco. Los resultados se exponen en la Tabla 5 anterior.

Medición de propiedades de carbono activado:

30 El área superficial específica y el tamaño medio de partícula de carbonos activados de las Muestras A a K se midieron de la siguiente manera.

a) Medición de área superficial específica

35 El área superficial específica de los carbonos activados de las Muestras A a K se midió usando un método de absorción de nitrógeno. Específicamente, 2,0 g de cada muestra de medición de las Muestras A a K sometidas al pretratamiento se midió con un medidor automático de área superficial específica (JEMINI 2360, fabricado por Shimadzu Corporation), y se calculó el área superficial específica (m<sup>2</sup>/g) a partir de la ecuación BET. Los resultados se exponen en la Tabla 5.

b) Medición del tamaño de partícula medio

5 El tamaño de partícula medio de los carbonos activados de las Muestras A a K se midió usando un método de difracción por láser. Específicamente, el tamaño de partícula medio de 1,0 g de cada muestra de medición de las Muestras A a K sometida al pretratamiento anterior se midió con un medidor de distribución de tamaño de partícula por dispersión de difracción láser (SK Láser Micra Sizer LMS-2000e, fabricado por Seishin Enterprise Co., Ltd). Los resultados se exponen en la Tabla 5 anterior.

10 Cálculo de la cantidad de grupo funcional de superficie ácido por unidad de área de carbono activado:

15 La cantidad de un grupo funcional superficial por unidad de área de carbono activado se calculó a partir de los resultados de la medición de la cantidad de un grupo funcional de superficie ácido por 1 g de carbono activado obtenida anteriormente y el área superficial específica por 1 g de cada uno de los carbonos activados A a K obtenida por el método de medición anterior de un área superficial específica. Los resultados se exponen en la Tabla 5 anterior.

Preparación de placa negativa híbrida:

20 Usando cada carbono activado de once Muestras A a K, se preparó una placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo de la siguiente manera.

25 Se añadieron 0,5 parte en peso de un polvo negro de acetileno como un material de carbono conductor y 0,75 parte en peso (1,5 veces la cantidad del polvo negro de acetileno) de un polvo de sulfato de bario a 100 partes en peso de un material activo de electrodo negativo incluyendo un polvo de plomo incluyendo monóxido de plomo producido por un método de molino de bolas como un componente principal, seguido de mezcla. A la mezcla obtenida anteriormente se le añadieron lignina en una cantidad de 0,2% en peso en base al peso del material activo de electrodo negativo, 3 g de agua, y agua de intercambio de iones en una cantidad de 10% en peso en base al peso del material activo de electrodo negativo, seguido de amasado. Ácido sulfúrico diluido con una gravedad específica de 1,36 en una cantidad de 9,5 partes en peso con relación a 100 partes en peso del material activo de electrodo negativo se añadió también a la mezcla resultante, seguido de amasado. Así, se preparó una pasta de material activo de electrodo negativo con una densidad de cap de aproximadamente 135 g/2 in<sup>3</sup>. La pasta de material activo de electrodo negativo así preparada se introdujo en un sustrato de rejilla colectora incluyendo aleación de Pb-Ca, seguido de envejecimiento en atmósfera de 40°C y 95% de humedad durante 24 horas, y luego se secó. Así, se produjo una pluralidad de placas negativas no formadas.

40 Se añadieron 40 partes en peso de cada uno de once tipos de carbonos activados diferentes de las Muestras A a K a la composición de formulación de una pasta de mezcla de carbono mostrada en la Tabla 6 siguiente para preparar once tipos de pastas de mezcla de carbono. Cada pasta de mezcla de carbono se aplicó a ambas superficies completas de la placa negativa excluyendo la lengüeta en una cantidad de 8% en peso en base al peso del material activo contenido en la placa negativa en términos de peso seco cuando se secó la pasta de mezcla de carbono, en un grosor de 0,2 mm. La película de recubrimiento resultante se secó en aire a 60°C durante 1 hora, y al mismo tiempo se oxidó un material de plomo activo. Así, se prepararon once tipos de placas negativas híbridas que tenían, formada en la superficie de cada placa negativa, una capa porosa de recubrimiento de mezcla de carbono con una porosidad de 75%.

[Tabla 6]

Materiales	Cantidad mezclada (partes en peso)
Material de carbono conductor: Negro de horno	45
Varios carbonos activados	40
Ligante: Policloropreno	10
Espesante: CMC	4
Refuerzo a modo de fibras cortas: Tetron	5
Medio de dispersión: Agua de intercambio iónico	280

50 Preparación de placa positiva:

55 Se añadieron 10 partes en peso de agua de intercambio de iones y 10 partes en peso de ácido sulfúrico diluido con una gravedad específica de 1,27 a 100 partes en peso de óxido de plomo, seguido de amasado, para preparar una pasta para un electrodo positivo. La pasta para un electrodo positivo se introdujo en un sustrato de rejilla colectora incluyendo aleación de Pb-Ca, y se envejeció en atmósfera de 40°C y 95% de humedad durante 24 horas, seguido de secado. Así, se preparó una pluralidad de placas positivas no formadas.

Producción de batería de almacenamiento de ácido-plomo:

Cinco placas negativas híbridas y cuatro placas positivas preparadas anteriormente se laminaron de forma alternativa en cada uno de once tipos de las placas negativas híbridas preparadas anteriormente mediante separadores de esterilla de vidrio fina. Las lengüetas de las placas de la misma polaridad se soldaron con el sistema COS. Así, se montó un grupo de placas. El grupo de placas se colocó en una caja de batería hecha de polipropileno de la misma manera que en el método de montaje convencional de una batería de almacenamiento de ácido-plomo regulada por válvula. La caja de batería se selló por calor para sellar una abertura. Así, se montaron once tipos de baterías de almacenamiento de ácido-plomo reguladas por válvula 2V A a K con una capacidad nominal de 10 Ah durante 5 horas en control de capacidad de electrodo positivo. A la introducción del grupo, se ajustó el grado de compresión del grupo de placas insertando un espaciador entre la caja de batería y el grupo de placas de manera que fuese de 50 kPa. Se vertió solución acuosa de ácido sulfúrico con una gravedad específica de 1,30 preparada disolviendo 30 g/litro de sulfato de aluminio octadecahidrato en agua, como un electrolito en cada una de las baterías de almacenamiento de ácido-plomo montadas anteriormente. Dichas baterías se cargaron a 1 A durante 20 horas, y luego se descargaron a 2 A hasta que el voltaje de celda era 1,75V. Las baterías se cargaron de nuevo a 1 A durante 15 horas y luego se descargaron a 2 A hasta un voltaje de celda de 1,75V. Así, se produjeron once tipos de baterías de almacenamiento de ácido-plomo (celdas) A a K con una capacidad nominal de 10 Ah durante 5 horas.

Prueba de duración en ciclos:

Cada una de las baterías de almacenamiento de ácido-plomo (celdas) A a K incluyendo cada uno de los once tipos de las placas negativas híbridas se sometió a la siguiente prueba de duración en ciclos repitiendo la carga y descarga rápidas en PSOC en forma de la simulación de corriente por HEV. Específicamente, la prueba es la siguiente. Cada celda se descargó a 2 A durante 1 hora para hacer PSOC de 80%. La descarga a 50 A durante 1 segundo y la carga a 20 A durante 1 segundo se repitieron 500 veces en atmósfera de 40°C, y la carga a 30 A durante 1 segundo y pausa durante 1 segundo se repitieron después 510 veces. Dichas operaciones se consideraron un ciclo. Se repitió esta prueba de ciclos, y cuando el voltaje de descarga de celda 2V llegó a 0 V, se consideró el final de su vida. Los resultados de la prueba de duración en ciclos de carga y descarga de cada una de las baterías de almacenamiento de ácido-plomo se indican en la Tabla 3.

[Tabla 7]

Tipo de carbono activado	Tipo de batería	Duración en ciclos (número)	Cantidad de grupo funcional ácido por unidad de área ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )
Muestra A	Batería A	350	0,143
Muestra B	Batería B	810	0,313
Muestra C	Batería C	1380	0,466
Muestra D	Batería D	1810	0,578
Muestra E	Batería E	2200	1,174
Muestra F	Batería F	2010	1,927
Muestra G	Batería G	1010	2,845
Muestra H	Batería H	150	3,296
Muestra I	Batería I	50	4,801
Muestra J	Batería J	160	0,080
Muestra K	Batería K	140	0,054

Como es evidente por la Tabla 5 y la Tabla 7 anteriores, no se observa un cambio grande en el área superficial específica por un tratamiento de oxidación superficial, y no se observa sustancialmente un cambio en el tamaño de partícula medio. Por lo tanto, se observa a partir de este hecho que la cantidad de un grupo funcional de superficie ácido de un carbono activado afecta en gran medida a la duración en ciclos de una batería de almacenamiento de ácido-plomo incluyendo la placa negativa híbrida. Para comparar la cantidad de un grupo funcional de superficie ácido de cada muestra en "por unidad de área", se calculó un valor ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) obtenido dividiendo la cantidad (mmol/g) de un grupo funcional ácido por un área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), y en la figura 1 se muestra la relación entre el valor y la duración en ciclos de las baterías de almacenamiento de ácido-plomo A a K incluyendo cada una la placa negativa híbrida. Cada gráfica de la figura 1 indica la duración en ciclos de cada una de las baterías de almacenamiento de ácido-plomo A a K incluyendo cada una de las Muestras A a K. La batería de almacenamiento de ácido-plomo incluyendo la Muestra E, que se ha sometido a oxidación de solución, podría obtener un rendimiento de duración de aproximadamente 6 veces el rendimiento de duración de la batería de almacenamiento de ácido-plomo A incluyendo la Muestra A que no ha sido sometida a tratamiento superficial.

Como resultado de obtener aproximación polinomial de gráficas excluyendo datos de la Muestra I que tiene valores en gran medida desviados de las gráficas de las Muestras A a K mostradas en la figura 1, se obtuvieron las fórmulas matemáticas siguientes.

$$y = -843,06x^2 + 2754,6x + 91,458$$

$$R^2=0,9415$$

5 donde  $x$  es una cantidad de un grupo funcional de superficie ácido,  $y$  es la duración en ciclos y  $R^2$  es el coeficiente de determinación.

10 La duración de la batería de almacenamiento de ácido-plomo A son 350 ciclos. Cuando se usa 500 ciclos, que son aproximadamente 1,5 veces los 350 ciclos, como un estándar de superioridad de duración en ciclos e y se sustituye por 500 en las fórmulas matemáticas anteriores, la solución obtenida es  $x=0,16$  y  $3,11$ . Es decir, cuando la cantidad de un grupo funcional de superficie ácido es  $0,16$  a  $3,11 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ , las baterías de almacenamiento de ácido-plomo B a G incluyendo placas negativas híbridas usando los carbonos activados A a G mejoran la duración a 500 ciclos o más.

15 En la batería de almacenamiento de ácido-plomo A, las baterías de ácido-plomo B a G, y las baterías de almacenamiento de ácido-plomo J y K, en las que la cantidad de un grupo funcional de superficie ácido por unidad de área es  $0,08$  a  $1,17 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ , se establece una relación lineal positiva. Se considera que la razón de esto es que la capacidad de condensador se incrementa en proporción al aumento de la cantidad de un grupo funcional. La aceptabilidad de carga de una batería de almacenamiento de ácido-plomo se mejora con el incremento de la capacidad de condensador, y esto da lugar al resultado de una duración larga.

20 Por otra parte, mientras se incrementa la capacidad de condensador cuando se incrementa la cantidad de un grupo funcional de superficie ácido por unidad de área, se incrementa la cantidad de reducción de un electrolito. En general, en la prueba de duración en ciclos repitiendo la carga y descarga rápidas en PSOC, una batería llega al final de su vida por deterioro (sulfatación) de una placa negativa, pero cuando la cantidad de un grupo funcional es  $1,93 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  o más, la batería llega al final de su vida por escape de electrolito. Por lo tanto, desde el punto de vista de la capacidad de condensador, cuanto mayor es la cantidad de un grupo funcional de superficie de carbono activado, mejor. Sin embargo, desde el punto de vista de la duración de la batería, se halló que una cantidad demasiado grande de un grupo funcional de superficie tiene un efecto adverso en la duración de la batería.

30 Ejemplo de prueba comparativa 5

35 Para examinar específicamente qué tipo de grupo funcional de superficie ácido afecta a la duración, se prepararon carbonos activados de las Muestras L a Q mostradas en la Tabla 8 siguiente. Usando dichas Muestras, se determinó cuantitativamente la cantidad de un grupo funcional de superficie, y se midieron las propiedades (área superficial específica y tamaño de partícula medio).

Determinación cuantitativa de la cantidad de cada grupo funcional de superficie ácido de carbono activado:

40 Se usó carbono activado a base de resina fenólica, que había sido sometido a activación por álcali durante 1 hora, como la Muestra L; se usaron carbonos activados de cáscara de coco, que habían sido sometidos a activación por vapor durante 2 horas, como la Muestras M a P; y se usó carbono activado de madera, que había sido sometido a activación por ácido fosfórico durante 2 horas, como la Muestra Q. La cantidad de cada grupo funcional de superficie ácido de cada carbono activado de las Muestras L a Q se determinó cuantitativamente por el método convencional descrito en el párrafo 0014 de JP-A 2004-47613. Específicamente, se colocaron 2 g de cada muestra de carbono activado en un matraz Erlenmeyer de 100 ml, se añadieron 50 ml de cada uno de reactivos alcalinos NJ10 ((a) hidrogenocarbonato de sodio, (b) carbonato sódico, (c) hidróxido sódico, y (d) etóxido de sodio) al matraz, seguido de agitación durante 24 horas y posterior filtración. El reactivo álcali sin reaccionar se valoró con N/10 ácido clorhídrico. El grupo carboxilo reacciona con todos de los reactivos álcali (a) a (d), grupo lactona reacciona con los reactivos álcali (b) a (d), y el grupo hidroxilo fenólico reacciona con los reactivos álcali (c) y (d). Por lo tanto, la cantidad de cada grupo funcional de superficie ácido se determinó cuantitativamente por deducción de cada cantidad de valoración. Los resultados se exponen en la Tabla 8.

Medición de propiedades de carbono activado:

55 El área superficial específica y el tamaño de partícula medio de los carbonos activados de las Muestras L a Q se midieron de la misma manera que en el Ejemplo de prueba comparativa 3. Los resultados se exponen en la Tabla 8.

Medición de cantidad de cada grupo funcional de superficie ácido por unidad de área de carbono activado:

60 A partir de los resultados de la medición de la cantidad de un grupo funcional por 1 g de carbono activado obtenidos anteriormente y el área superficial específica por 1 g de carbono activado obtenidas anteriormente, se calcularon la cantidad de grupo carboxilo, la cantidad de grupo lactona y la cantidad de grupo hidroxilo fenólico, por unidad de área de carbono activado. El total del grupo carboxilo, el grupo lactona y el grupo hidroxilo fenólico se consideró el grupo ácido total. Los resultados se exponen en la Tabla 8.

65 [Tabla 8]

Tipo de carbono activado	Tipo de batería	Cantidad de grupo funcional de superficie (µmol/g)				Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño medio de partícula (µm)
		Grupo carboxilo	Grupo lactona	Grupo hidroxilo fenólico	Total del grupo ácido		
Muestra L	Batería L	0,067	0,171	0,386	0,624	2214	11,1
Muestra M	Batería M	0,045	0,113	0,228	0,386	1662	13,1
Muestra N	Batería N	0,158	0,225	0,372	0,756	1606	3,7
Muestra O	Batería O	0,020	0,084	0,217	0,321	1527	6,0
Muestra P	Batería P	0,039	0,067	0,280	0,385	1357	9,1
Muestra Q	Batería Q	0,104	0,152	0,509	0,765	1564	10,7

Preparación de batería de almacenamiento de ácido-plomo:

5 Baterías de almacenamiento de ácido-plomo reguladas por válvula, es decir, las baterías de almacenamiento L a Q mostradas en la Tabla 9 siguientes, incluyendo celdas de 2V que tienen una capacidad nominal de 10 Ah durante 5 horas, se montaron de la misma manera que en el Ejemplo de prueba comparativa 4, a excepción de que el carbono activado como muestra difiere, seguido de la preparación de un electrolito, la formación y la medición de capacidad. Así, se obtuvieron baterías acabadas.

10

[Tabla 9]

Tipo de carbono activado	Tipo de batería	Cantidad de grupo funcional por unidad de área (µmol/m <sup>2</sup> )				Duración en ciclos (número)
		Grupo carboxilo	Grupo lactona	Grupo hidroxilo fenólico	Total del grupo ácido	
Muestra L	Batería L	0,030	0,077	0,174	0,282	1200
Muestra M	Batería M	0,027	0,068	0,137	0,232	870
Muestra N	Batería N	0,099	0,140	0,232	0,470	1650
Muestra O	Batería O	0,013	0,055	0,142	0,210	750
Muestra P	Batería P	0,028	0,049	0,206	0,284	850
Muestra Q	Batería Q	0,066	0,097	0,326	0,489	1440

Prueba de duración en ciclos:

15

La prueba de duración en ciclos se realizó en las mismas condiciones que en el Ejemplo de prueba comparativa 4, a excepción de que el carbono activado como muestra difiere. Los resultados se exponen en la Tabla 9 anterior.

20

Para comparar la cantidad de un grupo funcional de superficie de cada muestra en "por unidad de área", se calculó un valor (µmol/m<sup>2</sup>) obtenido dividiendo la cantidad (µmol/g) de cada grupo funcional por un área superficial específica (m<sup>2</sup>/g), y se examinó la relación entre el valor y la duración en ciclos de las baterías de almacenamiento de ácido-plomo, incluyendo cada una la placa negativa híbrida. En la relación entre la cantidad de grupo carboxilo y la duración en ciclos, como resultado de obtener aproximación lineal de cada gráfica representada en la figura 2, se obtuvieron las fórmulas matemáticas siguientes.

25

$$y=11469x+606,11$$

$$R^2=0,9068$$

30

donde x es una cantidad de grupo carboxilo, y es la duración en ciclos, y R<sup>2</sup> es el coeficiente de determinación.

35

La duración de la batería de almacenamiento A de la Tabla 7 es 350 ciclos. Cuando se usan 700 ciclos, que son 2 veces los 350 ciclos, como estándar de superioridad de ciclo de vida y se sustituye y por 700 en las fórmulas matemáticas anteriores, la solución obtenida es x=0,01. Es decir, cuando la cantidad de grupo carboxilo es 0,01 µmol/m<sup>2</sup> o más, la batería de almacenamiento de ácido-plomo incluyendo la placa negativa híbrida puede mejorar la duración en ciclos.

40

En la relación entre la cantidad de grupo lactona y la duración en ciclos, como resultado de obtener aproximación lineal de cada gráfica representada en la figura 3, se obtuvieron las fórmulas matemáticas siguientes.

$$y=10684x+251$$

$$R^2=0,9245$$

45

donde x es una cantidad del grupo lactona, y es la duración en ciclos, y R<sup>2</sup> es el coeficiente de determinación.

5 De forma similar a la anterior, cuando se usan 700 ciclos como estándar de superioridad de ciclo de vida y se sustituye y por 700 en las fórmulas matemáticas anteriores, la solución obtenida es  $x=0,04$ . Es decir, cuando la cantidad de grupo lactona es  $0,04 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  o más, la batería de almacenamiento de ácido-plomo incluyendo la placa negativa híbrida puede mejorar la duración en ciclos.

En la relación entre la cantidad de grupo hidroxilo fenólico y la duración en ciclos, como resultado de obtener aproximación lineal de cada gráfica representada en la figura 4, se obtuvieron las fórmulas matemáticas siguientes.

10  $y=4395,3x+194,87$

$R^2=0,5791$

15 donde  $x$  es una cantidad del grupo hidroxilo fenólico,  $y$  es la duración en ciclos, y  $R^2$  es el coeficiente de determinación.

20 De forma similar a la anterior, cuando se usan 700 ciclos como estándar de superioridad de ciclo de vida y se sustituye y por 700 en las fórmulas matemáticas anteriores, la solución obtenida es  $x=0,11$ . Es decir, cuando la cantidad de grupo hidroxilo fenólico es  $0,14 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  o más, la batería de almacenamiento de ácido-plomo incluyendo la placa negativa híbrida puede mejorar la duración en ciclos.

25 Cuando se examina la relación entre una cantidad de cada grupo funcional y la duración en ciclos, es evidente por las figuras 2 a 4 que la duración en ciclos de una batería de almacenamiento de ácido-plomo se mejora cuando la cantidad de grupo carboxilo es  $0,01 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  o más, la cantidad de grupo lactona es  $0,04 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  o más y la cantidad de grupo hidroxilo fenólico es  $0,14 \mu\text{mol}/\text{m}^2$  o más, respectivamente. También se observó que la cantidad del grupo quinona básica no tiene sustancialmente el efecto. Se observó a partir de los hechos que el carbono activado que tiene un grupo funcional ácido tal como grupo carboxilo, grupo lactona o grupo hidroxilo fenólico como un grupo funcional de superficie puede esperar una mejora de las características de ciclo, y los respectivos grupos funcionales tienen un efecto grande en el orden descendente del grupo carboxilo, el grupo lactona y el grupo hidroxilo fenólico.

35 Como es evidente por los Ejemplos de pruebas comparativas 4 y 5, una batería de almacenamiento de ácido-plomo incluyendo una placa negativa híbrida incluyendo una placa negativa incluyendo una placa llena de material de plomo activo y una capa de recubrimiento de mezcla de carbono incluyendo carbono activado modificado con un grupo funcional de superficie ácido específico, formado en la superficie de la placa negativa tiene larga duración en ciclos y excelentes características de ciclo de descarga rápida en PSOC, y, por lo tanto, es sumamente útil para uso en campos industriales que utilizan una batería, tal como automóviles híbridos que repiten las operaciones encendido-apagado de un motor, y generadores eólicos.

40 [Descripción de números y signos de referencia]

A, B, C, D, E, F, G, H, I, J y K: Gráfica de cada muestra

L, M, N, O, P y Q: Gráfica de cada muestra

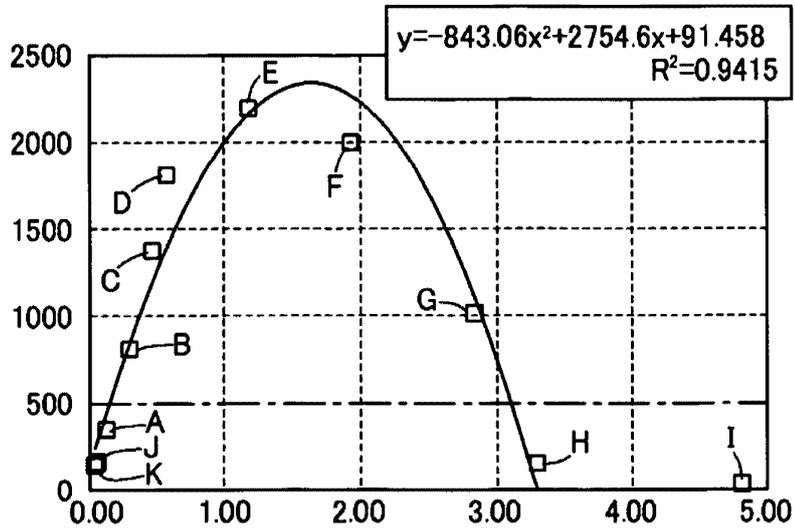
45

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo, incluyendo una placa llena de material activo de electrodo negativo en cuya superficie se ha formado una capa de recubrimiento de una mezcla de carbono incluyendo un material de carbono para asegurar la conductividad, un carbono activado para asegurar la capacidad de condensador y/o la capacidad de pseudocondensador, y al menos un ligante, donde el carbono activado es carbono activado modificado con un grupo funcional,
- 10 **caracterizada porque** el carbono activado modificado con un grupo funcional contiene un componente volátil en una cantidad de 3 a 30% en peso.
- 15 2. La placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo según la reivindicación 1, donde la mezcla de carbono incluye de 5 a 70 partes en peso del material de carbono, de 20 a 80 partes en peso del carbono activado modificado con un grupo funcional, de 1 a 20 partes en peso del ligante, de 0 a 10 partes en peso de un espesante, y de 0 a 10 partes en peso de un refuerzo a modo de fibras cortas.
- 20 3. La placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo según la reivindicación 1, donde una cantidad de la mezcla de carbono aplicada a la superficie de la placa llena de material activo de electrodo negativo es 15 partes en peso o menos con relación a 100 partes en peso del material activo de electrodo negativo.
- 25 4. La placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo según la reivindicación 1, donde la capa de recubrimiento de mezcla de carbono tiene una porosidad de 40 a 90%.
- 30 5. La placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo según la reivindicación 1, donde la capa de recubrimiento de mezcla de carbono tiene un grosor de 0,1 mm o menos.
- 35 6. La placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo según la reivindicación 1, donde el carbono activado modificado contiene un componente volátil en una cantidad de 4 a 25% en peso medida usando la medición de la Norma Industrial de Japón JIS M 8812.
- 40 7. La placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo según la reivindicación 1 o 2, donde el carbono activado está modificado por un grupo funcional que es un grupo funcional de superficie ácido.
- 45 8. La placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo según la reivindicación 7, donde la cantidad del grupo funcional de superficie ácido es de 0,16 a 3,11  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  por 1 g del carbono activado que es el valor obtenido dividiendo la cantidad del grupo funcional por un área superficial específica de 1 g del carbono activado.
- 50 9. La placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo según la reivindicación 1, siendo el grupo funcional un grupo funcional de superficie ácido que es un grupo carboxilo, y la cantidad del grupo carboxilo es 0,01  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  o más que es el valor obtenido dividiendo la cantidad del grupo funcional por un área superficial específica de 1 g del carbono activado.
- 55 10. La placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo según la reivindicación 1, siendo el grupo funcional un grupo funcional de superficie ácido que es un grupo lactona, y la cantidad del grupo lactona es 0,04  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  o más que es el valor obtenido dividiendo la cantidad del grupo funcional por un área superficial específica de 1 g del carbono activado.
11. La placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo según la reivindicación 1, siendo el grupo funcional un grupo funcional de superficie ácido que es un grupo hidroxilo fenólico, y la cantidad del grupo hidroxilo fenólico es 0,14  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  o más que es el valor obtenido dividiendo la cantidad del grupo funcional por un área superficial específica de 1 g del carbono activado.
12. Una batería de almacenamiento de ácido-plomo incluyendo la placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de ácido-plomo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

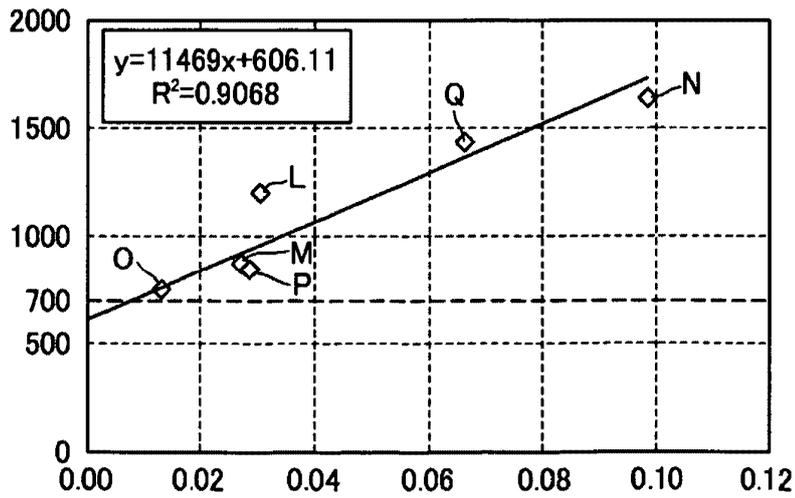
[FIG. 1]

EJE X: DURACIÓN EN CICLOS (NÚMERO)  
 EJE Y: CANTIDAD DE GRUPO FUNCIONAL DE SUPERFICIE ÁCIDO ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )



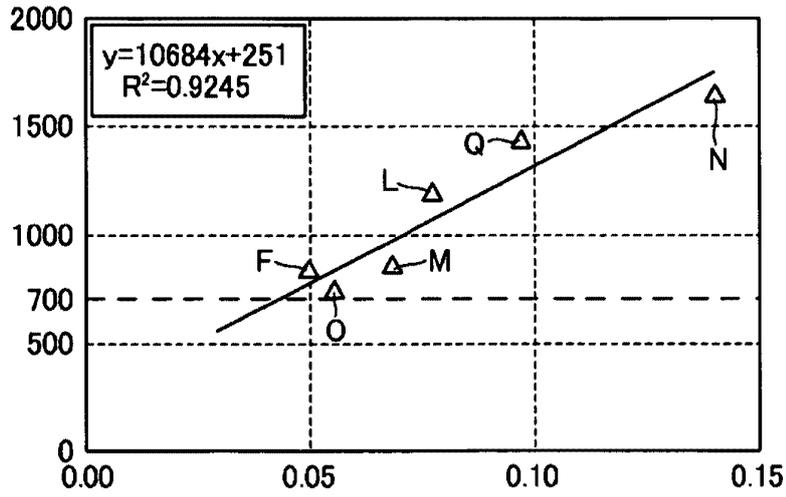
[FIG. 2]

EJE X: DURACIÓN EN CICLOS (NÚMERO)  
 EJE Y: CANTIDAD DE CARBOXILO ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )



[FIG. 3]

EJE X: DURACIÓN EN CICLOS (NÚMERO)  
 EJE Y: CANTIDAD DE LACTONA ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )



[FIG. 4]

EJE X: DURACIÓN EN CICLOS (NÚMERO)  
 EJE Y: CANTIDAD DE HIDROXILO FENÓLICO ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )

