(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 632 340**

(51) Int. CI.:

H01M 4/20 (2006.01)
H01M 4/68 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2010 PCT/NZ2010/000264**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2011 WO11078707**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2010 E 10839858 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017 EP 2517287**

(54) Título: **Mejoras en la construcción de batería de plomo-ácido**

(30) Prioridad:

24.12.2009 NZ 58239709

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.09.2017

(73) Titular/es:

ARCACTIVE LIMITED (100.0%)
Level 2, Geography Building Arts Road University of Canterbury
Christchurch, NZ

(72) Inventor/es:

ABRAHAMSON, JOHN

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Mejoras en la construcción de batería de plomo-ácido

Campo de la invención

La invención se refiere a una construcción mejorada de batería para baterías de plomo-ácido.

Antecedentes

Una batería almacena y libera energía mediante una reacción o reacciones químicas en las superficies de sus electrodos. Cada celda de una batería de plomo-ácido en estado completamente cargado contiene electrodos de plomo elemental (Pb) y dióxido de plomo (IV) (PbO_2) en un electrólito de ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluido. En estado descargado ambos electrodos se convierten en sulfato de plomo (II) ($PbSO_4$) y el electrólito pierde el ácido sulfúrico disuelto y se convierte principalmente en agua. En la construcción de placa empastada cada placa consiste en una rejilla de plomo llena inicialmente con una pasta que comprende una mezcla de mezcla de plomo y monóxido de plomo (*leady oxide*; Pb y PbO) y ácido sulfúrico diluido. Esta construcción permite que el ácido de la pasta reaccione la mezcla de plomo y monóxido de plomo en el interior de la placa durante la formación de la celda (primer ciclo de carga y descarga durante el que se forman las uniones entre partículas colindantes), aumentando la conductividad eléctrica y el área superficial activa y de ese modo la capacidad de la batería. La pasta también puede contener negro de humo, fijación blanca (sulfato de bario fino), y lignosulfonato. La fijación blanca actúa como un cristal de semilla para el plomo para la creación de sulfato de plomo. El lignosulfonato evita que la placa negativa forme una masa sólida de sulfato de plomo durante la descarga. El negro de humo contrarresta el efecto de inhibición de formación causada por los lignosulfonatos.

Sumario de la invención

En términos generales en un aspecto la invención comprende una batería o celda de plomo-ácido que incluye al menos un electrodo que comprende como colector de corriente un material fibroso conductor que comprende:

filamentos que comprenden fibras con un espaciado interfibra medio entre fibras de menos de 50 micrómetros, y/o

filamentos que son monofibras y en los que el espaciado interfibra medio entre monofibras es menos de 50 micrómetros.

En términos generales en otro aspecto la invención comprende un método para fabricar una batería o celda de plomo-ácido que incluye formar al menos un electrodo que comprende como colector de corriente un material fibroso conductor que comprende:

filamentos que comprenden fibras con un espaciado interfibra medio entre fibras de menos de 50 micrómetros, y/o

filamentos que son monofibras y en los que el espaciado interfibra medio entre monofibras es menos de 50 micrómetros.

En términos generales el otro aspecto de la invención comprende una batería o celda de plomo-ácido que comprende como colector de corriente un material fibroso conductor que tiene dimensiones de longitud y ancho en un plano principal del material y profundidad perpendicular a dicho plano principal del material y que comprende:

filamentos que comprenden fibras con un espaciado interfibra medio entre fibras de menos de 50 micrómetros, y/o

filamentos que son monofibras y en los que el espaciado interfibra medio entre monofibras es menos de 50 micrómetros.

En algunas realizaciones el espaciado interfibra medio es menos de 20 micrómetros.

Preferiblemente dicho espaciado interfibra medio está sobre al menos una fracción principal del material y más preferiblemente sobre básicamente la totalidad del material.

El material fibroso colector de corriente puede tener una profundidad media del material de al menos 0,2 mm o al menos 1 mm.

El colector de corriente puede comprender múltiples capas del material fibroso conductor.

Preferiblemente el material colector de corriente tiene una resistividad en volumen de menos de 10 Ω mm y preferiblemente menos de 1 Ω mm o 0,1 Ω mm.

El material de electrodo puede ser un material tejido (que comprende fibras de urdimbre y trama que se entrecruzan), un material tricotado, o un material no tejido, tal como un tejido tejido o tricotado o no tejido.

El electrodo o electrodos positivos, el electrodo o electrodos negativos, o ambos, se pueden formar de una o más

capas del material fibroso conductor.

Preferiblemente el material fibroso conductor es además más ligero que el plomo.

El material colector de corriente puede comprender un material de fibra de carbono tal como un tejido de fibra de carbono tejido o tricotado o no tejido.

El material colector de corriente de fibra de carbono se puede tratar térmicamente a la temperatura suficiente para aumentar su conductividad eléctrica.

En términos generales en otro aspecto la invención comprende una batería o celda de plomo-ácido que incluye al menos un electrodo que comprende como colector de corriente un material de fibra de carbono tratado térmicamente para reducir la resistividad del mismo. El tratamiento térmico puede ser mediante descarga de arco eléctrico.

En la construcción del electrodo a microescala de la invención la distancia interfibra media entre fibras del material colector de corriente fibroso conductor es menos de 50 micrómetros y puede ser menos de 20 micrómetros, ya sea entre fibras individuales o filamentos de múltiples fibras tales como hilo de filamento múltiple de carbono usado por ejemplo para tejer o tricotar el material, o entre monofilamentos de un material por ejemplo tejido o tricotado a partir de un monofilamento. Durante la formación y posterior ciclo de descarga y recarga de una batería o celda, cada partícula debe conectar eléctricamente directa o indirectamente con las partículas colindantes y al colector de corriente de electrodo antes de que pueda recibir carga o suministrar carga por reacción. En la construcción de electrodo a microescala de la invención deben unirse relativamente pocas partículas para conectar a las fibras de colector de corriente cercanas. Por ejemplo la mayor distancia de cualquier partícula activa en una cadena de conducción de partículas a la superficie de fibra de colector de corriente más cercana puede ser menos de 25 micrómetros o menos de 10 micrómetros. Esto puede aumentar la utilización y capacidad, y también reducir el tiempo requerido para la formación de celda inicial, y reducir el cambio de aislamiento eléctrico de partículas activas (las partículas pueden estar aisladas por partículas adyacentes que se convierten en $PbSO_4$ antes de que estas lo hagan - $PbSO_4$ es un aislante eléctrico).

Durante la construcción de la celda o batería el material colector de corriente tal como material de fibra de carbono se puede impregnar a presión con una pasta, tal como una pasta que comprende una mezcla de partículas de sulfato de plomo y ácido sulfúrico diluido.

En términos generales en otro aspecto la invención comprende un método para fabricar una batería o celda que comprende aplicar al menos a un electrodo que comprende como colector de corriente un material fibroso conductor, una pasta que comprende una mezcla de partículas de sulfato de plomo y ácido sulfúrico diluido. En realizaciones preferibles la pasta de sulfato de plomo es básicamente la única fuente de plomo en la pasta de material activo.

La expresión "que comprende" como se usa en la presente memoria descriptiva significa "que consiste al menos en parte en". Cuando se interpreta cada declaración en la presente memoria descriptiva que incluye la expresión "que comprende", también pueden estar presentes características distintas de las que preceden el término. Los términos relacionados tales como "comprender" y "comprende" se han de interpretar de la misma forma.

Breve descripción de los dibujos

La invención se describe además por referencia a los Dibujos acompañantes a modo de ejemplo en donde:

La Figura 1 ilustra esquemáticamente una forma de reactor para la activación continua o semicontinua de un material de fibra de carbono para su uso como material colector de corriente de acuerdo con la invención; y

la Figura 2 es una vista esquemática de cerca de los electrodos y la ruta de material entre los electrodos del reactor de la Figura 1,

la Figura 3 es una micrografía de una sección de un material de fibra de carbono tejido a la que se hace referencia en el Ejemplo experimental 1 posterior,

la Figura 4 es una imagen de SEM de un filamento de múltiples fibras individual del material de fibra de carbono de la Figura 3,

las Figuras 5 y 6 son representaciones de tipo "Ragone" de la capacidad específica en Ah/kg de Pb en la masa activa negativa frente a la corriente específica en A/kg de Pb en la masa activa negativa a las que se hace referencia en el Ejemplo experimental 4 posterior,

la Figura 7 es una representación de tensión de celda de final del ciclo de descarga a la que se hace referencia en los Ejemplos experimentales 6 y 7 posteriores, y

la Figura 8 es una representación de la corriente de carga frente al número de ciclos a la que se hace referencia en el Ejemplo experimental 8.

Descripción detallada de realizaciones preferibles

La invención incluye una batería de plomo-ácido que incluye al menos un electrodo que comprende como colector de corriente un material fibroso conductor a microescala en el que el espaciado interfibra medio del mismo es menos de 50 micrómetros o menos de 20 micrómetros.

El material colector de corriente puede ser un material tejido, un material tricotado, o un material no tejido, tal como un tejido tejido o tricotado o no tejido. El material puede comprender filamentos que se prolongan unidireccionalmente en un plano principal del material con cada filamento compuesto por múltiples fibras, opcionalmente con hebras conectoras que se prolongan transversalmente a través de los filamentos para conectar mecánicamente los filamentos.

El electrodo o electrodos negativos, el electrodo o electrodos positivos, o ambos, de una celda o batería pueden estar formados con una o dos o más capas del material fibroso conductor como el colector o colectores de corriente de cada electrodo.

En realizaciones preferidas las fibras de electrodo son inherentemente conductoras sin requerir revestimiento con un material más conductor tal como un metal para aumentar la conductividad, y pueden ser fibras de carbono que en algunos casos pueden estar tratadas para aumentar la conductividad, pero en otras realizaciones las fibras de electrodo pueden ser un material a microescala menos conductor cuyas fibras están revestidas con un revestimiento conductor o más conductor. En algunas realizaciones las fibras del material colector de corriente pueden estar revestidas con Pb o un material basado en Pb. Por ejemplo el electrodo o electrodos negativos pueden estar revestidos con Pb y el electrodo o electrodos positivos revestidos con Pb y a continuación PbO_2 sobre el mismo.

El material de fibra de carbono para su uso como material colector de corriente de electrodo se puede tratar térmicamente a una temperatura elevada suficiente para aumentar la conductividad eléctrica. El tratamiento térmico también puede aumentar la conductividad térmica del material, que sería suficiente para prevenir puntos calientes locales en el electrodo en uso. Las fibras de carbono se basan generalmente en hidrocarburos y durante su fabricación se calientan a aproximadamente 1100ºC o más (se "carbonizan"). Para su uso como material colector de corriente en las baterías o celdas de la invención, el material de fibra de carbono se puede calentar adicionalmente, generalmente en el intervalo de 2200 a 2800ºC, para ampliar las regiones en el carbono que ya sean aromáticas o grafíticas, aumentando la conductividad eléctrica, retirando por evaporación al menos cierta fracción o una fracción principal del carbono no grafítico de las fibras de carbono, y no más que una fracción minoritaria del carbono grafítico.

El tratamiento térmico para aumentar la conductividad eléctrica y/o térmica puede ser mediante descarga de arco eléctrico, o por ejemplo en un horno relativamente caliente.

El material colector de corriente a microescala se puede tratar para aumentar su área superficial para aumentar su capacidad eléctrica. En algunas realizaciones el material de electrodo de fibra de carbono se activa para aumentar el área superficial del material para aumentar la capacidad eléctrica interna con la batería. El material se puede calentar hasta una temperatura superficial por ejemplo superior a aproximadamente 3600 K. Además, la aplicación y a continuación el secado de una solución de $Ni(NO_3)_2$ sobre el material de fibra de carbono antes del tratamiento de arco puede aumentar el desarrollo de área superficial (aparentemente a través de oxidación). El material se puede tratar térmicamente mediante descarga de arco eléctrico. Alternativamente el material se puede activar mediante activación física tal como mediante vapor o dióxido de carbono a temperaturas de aproximadamente 1000ºC, o mediante activación química mediante por ejemplo soluciones alcalinas. Por lo general, la activación crea poros a nanoescala y lo más habitualmente de hasta 50 nm de diámetro, en el material, o sobre la superficie del material. Los materiales con numerosos poros más pequeños que aproximadamente 1 nm pueden no ser buenos conductores eléctricos. Los poros de aproximadamente 1 nm aproximadamente 10 nm pueden proporcionar el área superficial requerida para una capacidad considerable, pero también son necesarios poros bien distribuidos mayores de 10 nm para proporcionar fácil acceso por difusión a los iones para una conductividad de electrolito adecuada. Además se requiere suficiente conductividad eléctrica dentro del sólido.

En algunas realizaciones el material de fibra de carbono tiene nanotubos de carbono (CNT) unidos al mismo. El material que porta los CNT se puede producir mediante tratamiento de descarga de arco eléctrico, o alternativamente mediante deposición química de vapor a temperaturas inferiores en presencia de un catalizador.

Preferiblemente el material colector de corriente y las fibras del mismo son flexibles, lo que ayudará a acomodar los cambios de volumen del material activo unido al material colector de corriente durante el ciclo de la batería, y las fibras a microescala también pueden reforzar el material activo, ayudando ambos a reducir el desprendimiento ("descamación") del material activo del electrodo en uso.

El material colector de corriente puede estar soportado mecánicamente y el marco mecánico de soporte también puede proporcionar conexión eléctrica de cada electrodo o placa a los terminales de la batería. Por ejemplo se pueden soportar una o más capas adyacentes cuadradas o rectangulares del material colector para formar una placa de batería plana con un marco metálico periférico en todos los lados o entre los elementos del marco metálico opuestos en dos lados opuestos. Alternativamente, por ejemplo, las placas positivas y negativas cilíndricas

concéntricas de cada celda pueden comprender secciones cilíndricas del colector de corriente a microescala soportadas en cualquiera de los extremos cilíndricos por marcos metálicos circulares.

Preferiblemente, básicamente la totalidad o al menos la mayoría de los filamentos/fibras del material de electrodo se prolongan de forma continua a través del electrodo entre o hacia un marco o elementos de marco metálicos a los que está/están conectadas eléctricamente ambos extremos o al menos un extremo de las fibras. Un tejido tejido de fibras continuas puede ser óptimo. La conexión eléctrica entre las fibras de carbono y el marco conductor debería ser una unión de resistencia mínima y en una forma preferida cada extremo de fibra está rodeado con un metal fundido que fija físicamente y conecta eléctricamente el extremo de fibra al marco metálico, durante la construcción de batería o celda. El marco o los elementos de marco metálicos pueden estar formados por sí mismos por enfriamiento de tiras metálicas fundidas a lo largo de uno o más bordes del material de electrodo para rodear e incorporar los extremos de fibra. Opcionalmente las fibras o el tejido pueden continuar más allá de uno o más elementos de marco en uno o más bordes para formar otro electrodo o sección de electrodo adyacente. Preferiblemente, básicamente la totalidad o al menos la mayoría de las fibras de electrodo en una dirección o en el eje del plano del material están conectadas eléctricamente a un elemento de marco metálico no más de 100 mm a 10 mm más allá de donde la fibra comienza en el material activo o a ambos lados opuestos del material. Esta distancia o el tamaño o área de cada sección de material colector de corriente están determinados principalmente por la resistividad en volumen del material colector de corriente en la dirección más conductora. Si solo está conectado eléctricamente un borde del tejido a un elemento de marco metálico, preferiblemente esta sección más conductora del tejido se alinea de forma perpendicular al borde conectado para minimizar la resistencia global. Para permitir la mayor densidad de corriente en el electrodo sin pérdida considerable de capacidad, la longitud del tejido desde el borde conectado puede ser de hasta aproximadamente 50 a 100 mm. Un marco metálico puede comprender alternativamente una lámina metálica con aberturas, en uno o ambos lados del material, dejando las aberturas o ventanas únicamente fibras de carbono portando la corriente y recogiéndola del material activo que portan. Por ejemplo, un marco de electrodo de 200 mm de altura puede comprender tres ventanas de 60 mm de altura cada una, dejando una red conductora alrededor del borde. Para cada una de estas regiones de ventana, el tejido de carbono se puede extender y unir a las barras cruzadas metálicas y en los bordes.

Por lo general, durante la construcción de la batería o celda el material colector de corriente a microescala se impregna a presión con una pasta, que en una forma preferida comprende una mezcla de partículas de sulfato de plomo ($PbSO_4$) y ácido sulfúrico diluido. Las partículas de sulfato de plomo pueden comprender partículas molidas o formadas químicamente que pueden tener un tamaño medio de 10 micrómetros o menos, y la distribución de tamaño se puede optimizar para generación de carga o aceptación de carga en lugar de formar una red conductora. En realizaciones preferidas la pasta de sulfato de plomo es básicamente la única fuente de plomo en la pasta de material activo. Alternativamente la pasta puede incluir cierta cantidad de Pb y PbO. De nuevo alternativamente, en otras realizaciones la pasta puede comprender una mezcla de Pb y PbO y ácido sulfúrico diluido. La pasta también puede contener opcionalmente otros aditivos tales como negro de humo, sulfato de bario y sulfonato. También se puede optimizar para la difusión del electrólito.

Durante la formación de celda inicial (primer ciclo de carga y descarga durante el que se forman uniones de partículas activas) después de la construcción de la celda o batería, en una batería o celda de placa empastada convencional donde la pasta comprende una mezcla de óxidos de Pb, la formación de celda se produce en primer lugar construyendo la estructura conductora, recogiendo la mayoría del Pb en el material activo negativo, normalmente con longitudes de varios milímetros (conectando cuerdas de partículas de un tamaño de quizá mil o más micrómetros de extremo a extremo). Esta etapa también produce partículas pequeñas de $PbSO_4$. En segundo lugar, estas partículas más pequeñas se unen a esta estructura conductora para proporcionar y recibir corriente. De acuerdo con este aspecto de la invención la estructura de Pb se reemplaza con un colector de corriente fibroso a microescala y la pasta comprende partículas de $PbSO_4$, requiriendo durante la formación básicamente solo la unión de estas partículas de $PbSO_4$ a las fibras más cercanas en el material colector de corriente conductor a microescala. Puede ser ventajoso que durante la formación se pulse periódicamente la corriente de carga. Las superficies de las fibras del material colector de corriente se pueden tratar superficialmente para mejorar la unión de las partículas de $PbSO_4$ (al menos la primera partícula en una cadena) mediante procesamiento para unir partículas de óxido o grupos químicos que portan oxígeno a las fibras. La oxidación anódica de tejido de fibra de carbono tratado con arco eléctrico puede convertirlo en un material hidrófilo. Esto puede ayudar a una distribución regular de las partículas activas a través del material y a la atracción inicial del Pb (cubierto con grupos oxido) al carbono, mediante atracciones dipolo-dipolo.

Un electrodo a microescala de acuerdo con la invención con un área superficial interna puede proporcionar una capacidad eléctrica suficiente para añadir aceptación de carga sobre y por encima de la contribución electroquímica. Un área de electrodo que está bien humedecida mediante y es accesible al electrólito de ácido puede contribuir a una capacidad eléctrica mayor de un orden de magnitud que la dada por el área superficial total de un material activo convencional en el electrodo negativo de una batería de plomo-ácido. Puede tener suficiente capacidad electrolítica de doble capa para absorber o suministrar varios segundos de alta corriente. Alternativamente una batería de la invención puede comprender un electrodo de alta área superficial separado, que puede comprender material de fibra de carbono tratado con arco como se describe en la presente memoria, en paralelo al o a cada electrodo de celda negativo o positivo, para añadir o aumentar la capacidad eléctrica.

En ciertas realizaciones el material de fibra de carbono se puede tratar mediante descarga de arco moviendo el material de fibra de carbono al interior de una cámara de reacción a través de un arco eléctrico en una separación entre dos electrodos o haciendo que vaya pasando un electrodo de un modo tal que se produzca un arco eléctrico entre el electrodo y el material a una temperatura eficaz para activar el material. En la Figura 1, el numeral 1 de referencia indica una cámara de reactor en la que se crea el arco de descarga. Los electrodos 2 y 3 se proyectan en la Cámara 1 de reactor y por lo general se montan mediante los mecanismos 4 de alimentación de electrodo como se conoce en la técnica, de un modo tal que la posición del electrodo 3, que puede ser el ánodo, y el electrodo 2, que puede ser el cátodo (las posiciones del ánodo y el cátodo se pueden intercambiar), se puede ajustar para crear el arco, y en operación mantener o si se requiere ajustar el arco. También se puede disponer un sistema 5 de refrigeración que consiste en espirales de tubo de cobre enrolladas alrededor de cada electrodo a través de las que se hace circular agua para refrigerar el electrodo o electrodos. El material 8 de fibra de carbono pasa a través de los electrodos 2 y 3 y a través del arco durante la operación del reactor, como se muestra. Esto se muestra con mayor detalle en la Figura 2. La corriente debería ser suficiente para vaporizar el carbono no grafítico pero se recomienda no desencadenar el modo de Operación de unión de arco localizado destructor entre 10 A y 20 A. El material puede entrar en la cámara de reacción a través de una hendidura 12 en la cámara del reactor y abandonarla a través de una hendidura 13 de salida similar en la cámara del reactor al otro lado de los electrodos. Se proporciona un mecanismo para alimentar el material a través de la cámara del reactor. Por ejemplo, durante la operación del reactor el sustrato se puede desenrollar desde una bobina 9 accionada por un engranaje que está acoplado a un motor eléctrico con un sistema de control apropiado. Durante la operación el interior del reactor está preferiblemente a o ligeramente por encima de la presión atmosférica, y el flujo de gas que sale del reactor a través de la hendidura 13 se extrae a través de una campana de humos o similar. Se hace pasar abundantemente un gas inerte tal como por ejemplo nitrógeno, argón o helio a través de la cámara de reacción, por ejemplo por introducción de un flujo de gas controlado al interior de la cámara 1 de reacción a través de una de las aberturas 11 en la base del reactor. Además, o alternativamente, también se puede dirigir un flujo de gas a través del tubo 7 de tungsteno a través del ánodo 3 de carbono poroso para retirar mediante lavado abundante vapor de carbono y/o refrigerar el sustrato durante el tratamiento de arco. El flujo de refrigeración a través del carbono 3 poroso ayuda a evitar la combustión total del material y la retirada de excesivo vapor de carbono durante la descarga de arco, mientras que la operación de otra entrada 11 sirve para controlar la oxidación. El ánodo así como la bobina que conduce la cinta están preferiblemente conectados a tierra. Cualquier mecanismo de recogida para la recolección del sustrato después de que se haga pasar a través de la cámara del reactor también está preferiblemente conectado a tierra, como también lo está la corteza del reactor. Por referencia a la Figura 2, puede ser preferible que se sitúe un electrodo, que en la figura es el ánodo 3, para que incida sobre el sustrato 8 de un modo tal que el sustrato se tense contra ese electrodo a medida que el sustrato va pasando como se muestra esquemáticamente. Se puede dirigir un flujo 10 de gas para refrigerar el sustrato a través del conector 3 de ánodo de carbono al interior de un soporte 6 de ánodo de carbono cilíndrico fijado al tubo 7 de tungsteno.

El método se puede llevar a cabo en presencia de un aditivo metálico introducido. Los aditivos metálicos adecuados pueden ser Ni-Co, Co-Y, Ni-Y o alternativamente aditivos de menor coste tales como por ejemplo aditivo de Fe o B o un aditivo de Pb.

Parte experimental

La invención se ilustra adicionalmente mediante la siguiente descripción de trabajo experimental que se da a modo de ejemplo y sin pretender que sea limitante.

Ejemplo 1 - Producción de material de electrodo de fibra de carbono tratado con arco

Una cinta de fibra de carbono tejida basada en poliacrilonitrilo (PAN) CW1001 fabricada por TaiCarbon, Taiwán comercializada con el nombre comercial KoTHmex con un peso específico de 220 g/m^2, el espesor fue de 0,7 mm, y un contenido de carbono de un 99,98% se cortó en tiras de 25 mm de ancho. La Figura 3 es una micrografía de una sección del material. El material se tejió a partir de filamentos, comprendiendo cada uno numerosas fibras de carbono de un diámetro medio de 6-7 µm. La Figura 4 es una imagen de SEM a través de una parte de un filamento individual de múltiples fibras del material.

Las tiras de material se alimentaron a un reactor a través de una hendidura 12 desde una bobina 9 similar a la que se describe por referencia a las Figuras 1 y 2, a la cámara 1 de reacción. La cinta salió del reactor a través de la hendidura 13 de salida. El diámetro del cátodo de grafito fue de 3 mm. La distancia entre las puntas de electrodo se ajustó a aproximadamente 5-6 mm. Durante la operación el reactor se lavó abundantemente con nitrógeno con una tasa ajustada a 10 l/min, y se hizo circular agua de refrigeración a través de bobinas de refrigeración alrededor de los soportes del electrodo. Para disparar el arco, el cátodo se movió hacia adelante hasta que tuvo lugar la descarga, y a continuación el cátodo se retiró ligeramente para establecer el arco. La corriente se ajustó a aproximadamente 16 A. El material se alimentó a través a una velocidad de 3 mm/s. Se introdujo un gas refrigerante adicional a través de un ánodo 3 de carbono poroso para refrigerar el material cerca de la zona de unión del arco (como se muestra en la Figura 2). Después de que se hubiera procesado la longitud deseada del material de carbono a través del reactor se detuvo la descarga por desconexión de la fuente de alimentación. Se hizo pasar abundantemente gas a través del reactor durante un periodo adicional de cinco minutos para retirar los gases de salida.

Ejemplo 2 - Efecto del tratamiento de arco en la resistividad del material de electrodo de fibra de carbono

El material de fibra de carbono tejido que se ha descrito en el Ejemplo 1 se trató en un reactor de arco eléctrico como también se ha descrito en el Ejemplo 1 durante 3 segundos. La temperatura de tratamiento medida en el arco estuvo en el intervalo de 3700-3800 K. La resistividad del tejido se midió por aumento de la resistencia de dos longitudes diferentes de una tira de 10 mm de ancho del material usando dos pinzas de carga de muelle con contactos planos de 10 mm de largo, unidas a las sondas de un medidor múltiple ajustado a resistencia. Se pudo calcular la resistencia por unidad de longitud por eliminación de las resistencias de contacto por diferencia. Se obtuvo la resistividad multiplicando esto por el espesor del material y por la anchura de la tira. El tejido antes del tratamiento con arco tenía resistividades de 1,18 Ω m, y 0,135 Ω m respectivamente, para el tejido y la fibra sin tratar. El tejido tratado con arco tenía una resistividad de tejido de 0,1 Ω m, dando como resultado una resistividad de fibra de 0,010 Ω m (la resistividad del tejido se basa en el volumen total del tejido, mientras que la resistividad de las fibras se basa en el volumen del carbono de la fibra).

Ejemplo 3 - Efecto del tratamiento con arco en el potencial capacitivo del material de electrodo de fibra de carbono

El material de fibra de carbono que se ha descrito en el Ejemplo 1 y que se trató con arco también como en el Ejemplo 1 se investigó para el área superficial interna y para la capacidad electrolítica eficaz.

Adsorción de vapor aromático: un análisis de adsorción de benceno con 5 ppm de vapor de benceno en nitrógeno a presión atmosférica a temperatura ambiente, dio 3,5 mmol/g de tejido de carbono consistente con lo adsorbido por un carbón activado de 100 m^2/g de área superficial BET. Un análisis de adsorción de benceno comparativo para el mismo tejido de carbono sin tratamiento con arco dio 0,5 mmol de benceno/g de tejido de carbono.

Adsorción de nitrógeno (BET): el material sin tratamiento con arco mostró un área superficial BET de aproximadamente 220 m^2/g, pero con un volumen de poro casi inmedible y poros muy finos (< 1 nm). Las mediciones BET del tejido tratado con arco dieron valores en el intervalo de 50 a 100 m^2/g de carbono.

Capacidad electrolítica eficaz: la voltimetría cíclica en dos electrodos de tejido de carbono idénticos sumergidos en ácido sulfúrico de densidad relativa 1,28 dio la capacidad eléctrica eficaz por unidad de masa del tejido de carbono sumergido indicada posteriormente. Barriendo el potencial individual del electrodo negativo entre -0,7 y -1,3 V con respecto a un electrodo de referencia de $Hg/HgSO_4$, la corriente de carga y a continuación descarga se integró alrededor del ciclo, y se dividió por 2 x intervalo de barrido de tensión total de la celda para obtener la capacidad eléctrica del electrodo. Esto se realizó para tasas de tensión de barrido entre 0,5 mV/s y 1000 mV/s. Para tasas de tensión de barrido mayores e iguales a 10 mV/s, la proporción de carga con respecto a descarga fue de 1,13. A continuación, para obtener la capacidad eléctrica de electrodo especifica, la capacidad eléctrica del electrodo se dividió por la masa media del carbono por electrodo. Los valores de capacidad eléctrica de electrodo resultantes se enumeran a continuación:

Muestra	10 mV/s	100 mV/s	1000 mV/s
Sin tratamiento con arco	25,2	3,9	0,5
Tratada con arco	37	7,3	1,2
Tiempo por ciclo en segundos	60	6	0,6

El tejido tratado con arco tuvo una mayor capacidad eléctrica. Además la proporción tratado con arco con respecto a sin tratar aumenta a medida que aumenta la tasa de barrido, reflejando el mayor tamaño de poro encontrado en las mediciones BET.

Ejemplo 4 - Batería con colectores de corriente de electrodo negativo de material de fibra tratada con arco de carbono tratado con arco

Se desmontó una batería de motocicleta de plomo-ácido de 6 V de 3 celdas pequeña de una capacidad de 2 Ah (Bike Master 6N2 2A1) al comienzo de su vida retirando por corte en primer lugar la tapa de polipropileno. Cada celda estaba compuesta por un electrodo positivo entre dos electrodos negativos. El electrodo positivo tenía cargado el material activo en su rejilla con acceso a electrolito a cada lado. Cada electrodo negativo estaba construido del mismo modo y estaba separado del positivo mediante un separador fibroso. El tamaño de cada electrodo original era de 56 mm de ancho y 44 mm de alto dando un área de 26,4 cm^2. Con las dos superficies activas actuando en paralelo, el área total negativa-positiva para cada celda era de (2)(26,4) = 52,8 cm^2. El espesor de cada capa activa original era de aproximadamente 2 mm.

Uno de los electrodos negativos de una celda se retiró y se reemplazó por un electrodo negativo más pequeño compuesto como se ha descrito anteriormente. El otro electrodo negativo se desconectó del circuito de carga.

El electrodo negativo más pequeño estaba compuesto por cuatro capas de 10 mm x 45 mm x 0,5 mm de espesor cada una de un tejido de carbono tejido como se ha descrito en el Ejemplo 1 tratado con arco como también se ha descrito en el Ejemplo 1 (dando como resultado unas propiedades de 150 g/m^2, 0,5 mm de espesor, 0,23 Ω / cuad. a lo largo del rollo, 0,37 Ω / cuad. a través de rollo). Las capas se cortaron desde un rollo del tejido de carbono con el lado largo en la dirección de la anchura del rollo desarrollado. De estas capas, se usó una longitud de 35 mm como área activa y se usaron 10 mm como área de contacto eléctrica. Antes del tratamiento con arco el material se humedeció completamente con solución acuosa de $Pb(NO_3)_2$, y se secó durante una noche de un modo tal que se depositó un 2% en masa de Pb. El tratamiento con arco convirtió en grafito el material y el plomo distribuyó en una superficie lisa sobre todas las fibras. Las micrografías de SEM mostraron una capa uniforme de aproximadamente 100 nm de espesor sobre las fibras, que mediante análisis elemental de microscopio mostraron ser PbO_2.

A continuación se montaron cuatro de tales capas una debajo de la otra de un modo tal que estuvieran todas unidas a la cuña de plomo para formar una lengüeta conectora en uno de sus extremos. Un alambre de soldador de plomo de 0,8 mm de diámetro (60% de Sn, 40% de Pb) que incorporaba un núcleo fluido de resina se puso en forma de zigzag en las tres separaciones entre las cuatro capas. Una cinta de 20 mm de ancho de plomo metálico (0,6 mm espesor) se envolvió a continuación alrededor del exterior de los extremos de las cuatro capas, cubriendo la sección de 10 mm de la parte superior de cada capa. Las cubiertas de plomo se apretaron entre los dos electrodos de un soldador de punto mientras se hacía pasar corriente para fundir el conjunto, proporcionando un buen contacto entre las fibras de carbón y la soldadura y el plomo. De este modo, se formó una cuña en el extremo superior del electrodo, conectando y manteniendo las capas de tejido de carbono que se podían mover de forma flexible alrededor para tratamiento posterior.

Para preparar el material activo, se mezcló polvo de $PbSO_4$ (tamaño medio de 4-5 µm después de molienda) con ácido sulfúrico de baja concentración (densidad relativa < 1,05) para preparar una pasta de $PbSO_4$ al 78% en masa (fracción de volumen de 0,37). Esta pasta se apretó con una espátula en la parte expuesta libre (35 mm de longitud) de cada capa de tejido de carbono, mientras que la capa se presionó frente al fondo plano de un vaso de vidrio sumergido en un baño de limpieza por ultrasonidos (180 W, 4 l, 53 kHz). Cada capa empastada se raspó a continuación para limpiar la pasta superflua. Estas capas empastadas también se apretaron ligeramente juntas en este punto para hacer buen contacto entre sí mientras aún estaban húmedas.

El electrodo completo tenía un área activa superficial de 3,5 cm^2 (donde se había cargado el $PbSO_4$) y tenía 2 mm de espesor. Este electrodo se secó para permitir que se midiera la masa seca de $PbSO_4$, y a continuación se sumergió en el lugar de un negativo más grande de la batería original, y a continuación la celda se vio limitada solo por el nuevo electrodo de 3,5 cm^2, en comparación con el positivo convencional individual de 26,4 cm^2.

Después de la inserción del electrodo negativo en la celda, se inició inmediatamente la carga usando un analizador de batería Cadex C7200-C (Cadex Electronics, British Columbia, Canadá) usando un período de corriente de 45 mA controlada seguido de un período de tensión de celda controlada a 2,4 V. Después de la formación de carga y descarga, se llevaron a cabo 4 ciclos completos adicionales con una corriente de carga inicial de 45 mA y una corriente de descarga de 17 mA para estabilizar la capacidad del electrodo. Los ciclos adicionales se cargaron a 45 mA (alrededor de 39 A/kg de Pb en la masa activa negativa) y se descargaron a corrientes sucesivamente mayores de 40, 195, 256, 655, 800 mA y a continuación de forma escalonada hacia abajo con los mismos valores. La corriente durante la descarga se integró con respecto al tiempo para estimar la capacidad para cada ciclo en mAh. Estas capacidades y corrientes se dividieron por la masa de plomo en el electrodo (estimada a partir de la masa seca de $PbSO_4$). La Figura 5 es una representación de tipo "Ragone" de los puntos de la secuencia de retorno de corriente específica en A/kg de Pb en la masa activa negativa (NAM) frente a la capacidad específica en AI/kg de Pb en el NAM - puntos de datos triangulares.

La Figura 6 es una representación similar a la Figura 5 para una batería compuesta como se ha descrito anteriormente pero con tres capas de fibra de carbono en el electrodo negativo de fibra de carbono en lugar de cuatro capas y con la totalidad del borde cortado de dos de tres de las capas completamente rodeado por soldadura en la cuña de conexión. La mayor capacidad se puede deber a una menor resistencia en esta conexión.

Ejemplo 5 - Batería con colector de corriente de electrodo negativo de material de fibra de carbono no tratado con arco

Se construyó una batería como se ha descrito en el Ejemplo 4 pero sin tratar en primer lugar con arco el material de fibra de carbono. Las capacidades se midieron como se ha descrito en el Ejemplo 4. Estas mediciones de capacidad-corriente se dividieron de nuevo por la masa de plomo en el material activo del negativo, y se representaron en la Figura 5 - puntos de datos cuadrados.

La batería del Ejemplo 4 con electrodos de tejido tratados con arco tuvieron un rendimiento de capacidad superior particularmente a mayores densidades de corriente.

Ejemplo 6 - Colector de corriente de electrodo negativo de material de fibra de carbono tratado con arco - vida de ciclo

Se construyó un electrodo con tejido de fibra de carbono basado en PAN tratado con arco como se ha descrito en el

Ejemplo 4 sin ningún aditivo en la pasta, y se sometió a un ensayo de tiempo de vida acelerado con una función aproximada del estado parcial de carga (PSOC) en vehículos híbridos suaves, comenzando con una batería completamente cargada, a continuación descargando a 50 A durante 1 minuto, a continuación cargando durante 1 minuto, y después continuando hasta que la tensión de la celda al final del tiempo de descarga cae por debajo de aproximadamente 1,75 V por celda. La carga comienza con 50 A constante, hasta que la tensión de la celda asciende a 2,35 V, cayendo después esta para mantener la tensión de carga constante. También se usó el medidor de batería Cadex C7200-C para este ensayo. La tensión de celda de final de descarga se representa en la Figura 6 frente al número de ciclos - graficó más oscuro, y se puede observar que se consiguieron casi 11.000 ciclos antes del fallo. La caída repentina justo después de 6000 ciclos se debió a una desconexión de energía debida a un terremoto durante 10 días. También se indican los tiempos de vida habituales para una batería de plomo-ácido convencional habitual, una batería ISS, y una "Ultrabatería".

Ejemplo 7 - Colector de corriente de electrodo negativo de material de fibra de carbono no tratado con arco - vida de ciclo

Se construyó un electrodo a partir de fibra de carbono no tratada con arco como se ha descrito en el Ejemplo 6 y se sometió al mismo ensayo de tiempo de vida acelerado que se ha descrito en el Ejemplo 6, pero con más material activo. La tensión de celda de final de descarga se representa en la Figura 7 frente al número de ciclo - graficó más claro, mostrando un tiempo de vida de poco más de 9000 ciclos.

El electrodo de tejido tratado con arco del Ejemplo 6 tuvo un mayor tiempo de vida (a pesar de tener mayor densidad de corriente).

Ejemplo 8 - Colector de corriente de electrodo negativo de material de fibra de carbono tratado con arco - aceptación de carga

Se sometió a ensayo la batería del Ejemplo 4 para aceptación de carga en un intervalo de corrientes antes de los ensayos del Ejemplo 4. Los ensayos de carga seguidos del ciclo de carga y descarga se describen en el Ejemplo 7, pero las corrientes se redujeron por debajo de y se elevaron por encima de los 167 mA seleccionados para este ensayo. La batería estaba casi completamente cargada. Los períodos de carga y descarga usados fueron de nuevo de 1 minuto. Se usó de nuevo el medidor Cadex C7200-C. La programación de la medición de corriente de carga varió de acuerdo con la corriente. La corriente de carga ajustada al principio del ensayo fue 120 mA para los primeros 450 ciclos, 180 mA para el segundo conjunto de 200 ciclos y 240 mA para el último conjunto de 1000 ciclos. La corriente tardó algunos segundos en aumentar hasta el nivel establecido, como se observa partir del medidor de corriente digital. La corriente medida se representa en la Figura 8 frente al número total de ciclos. La corriente se midió casi 60 s después del comienzo de la carga para los ciclos de 120 mA (medido a 90 mA), 19 s después del comienzo para los ciclos de 180 mA (a 180 mA) y 23 s después del comienzo para los ciclos de 240 mA (a 238 mA). De ese modo, la corriente de carga cayó de 120 a 90 mA durante el minuto completo, y cayó de forma insignificante desde 180 mA durante 19 s, y cayó solo 2 mA durante 23 desde 240 mA.

La tasa de carga específica máxima sometida a ensayo fue (240 mA)/(0,81 g) = 295 A / kg de plomo en la masa activa, y el electrodo puede aceptar esto al menos durante 20 s (suficiente para la carga regenerativa en un vehículo híbrido). Probablemente la corriente de carga continuó alta durante el minuto completo incluso para la mayor corriente. A medida que el ensayo progresó el estado de la carga disminuyó en cierta medida, permitiendo que se aceptara más carga.

Lo expuesto anteriormente describe la invención incluyendo las formas preferidas de la misma y se pretende que las alteraciones y modificaciones que serán evidentes para el experto en la técnica se incorporen al alcance de la misma que se define en las reivindicaciones acompañantes.

REIVINDICACIONES

1. Batería o celda de plomo-ácido que incluye al menos un electrodo que comprende:

como colector de corriente un material fibroso conductor que comprende:

filamentos que comprenden fibras con un espaciado interfibra medio entre fibras de menos de 50 micrómetros, y/o

filamentos que son monofibras y en los que el espaciado interfibra medio entre monofibras es menos de 50 micrómetros, y

cadenas conductoras de partículas basadas en Pb unidas a las fibras.

2. Una batería o celda de plomo-ácido según la reivindicación 1 en donde las cadenas conductoras de partículas basadas en Pb se han formado impregnando una pasta que comprende partículas basadas en Pb en el material fibroso conductor y haciendo pasar una corriente de formación a través de la batería o celda.

3. Una batería o celda de plomo-ácido según la reivindicación 1 en donde las cadenas conductoras de partículas basadas en Pb se han formado impregnando una pasta que comprende partículas de Pb y PbO en el material fibroso conductor y haciendo pasar una corriente de formación a través de la batería o celda.

4. Una batería o celda de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde la pasta también comprende ácido sulfúrico diluido.

5. Una batería o celda de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en donde un electrólito de la batería o celda comprende ácido sulfúrico diluido.

6. Una batería o celda de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en donde las partículas basadas en Pb en la pasta tienen un tamaño medio de 10 micrómetros o menos.

7. Una batería o celda de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en donde el material fibroso conductor es un material tejido, no tejido, o tricotado.

8. Una batería o celda de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en donde el material fibroso conductor comprende un material de fibra de carbono.

9. Una batería de plomo-ácido de acuerdo con la reivindicación 8 en donde el material de fibra de carbono se ha tratado térmicamente mediante descarga de arco eléctrico.

10. Una batería o celda de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en donde dicho al menos un electrodo comprende un marco o elementos de marco conductores que soportan el material fibroso conductor y a los que están conectados eléctricamente los filamentos del material fibroso conductor, y en donde los filamentos del material fibroso conductor están conectados eléctricamente al marco o elementos de marco metálicos mediante un elemento metálico en el que están incorporados los extremos u otra porción de los filamentos y que se funde sobre aplicación a los filamentos en la fabricación.

11. Una batería o celda de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en donde el electrodo o electrodos tienen un área superficial interna que proporciona capacidad eléctrica suficiente para añadir aceptación de carga y capacidad de descarga sobre la contribución electroquímica.

12. Una batería o celda de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en donde el material fibroso conductor comprende un material a microescala relativamente menos conductor cuyas fibras están revestidas con un revestimiento relativamente más conductor.

13. Una batería o celda de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en donde el material fibroso conductor comprende un material de fibra de carbono que tiene nanotubos de carbono unidos al mismo.

14. Una batería o celda de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en donde dicho al menos un electrodo es un electrodo negativo.

15. Método para fabricar una batería o celda de plomo-ácido que incluye:

formar al menos un electrodo que comprende como colector de corriente un material fibroso conductor que comprende:

filamentos que comprenden fibras con un espaciado interfibra medio entre fibras de menos de 50 micrómetros, y/o

filamentos que son monofibras y en los que el espaciado interfibra medio entre monofibras es menos de 50 micrómetros,

impregnar una pasta que comprende partículas basadas en Pb en el material fibroso conductor y hacer pasar una corriente a través de la batería o celda para formar cadenas conductoras de partículas basadas en Pb unidas a las fibras.

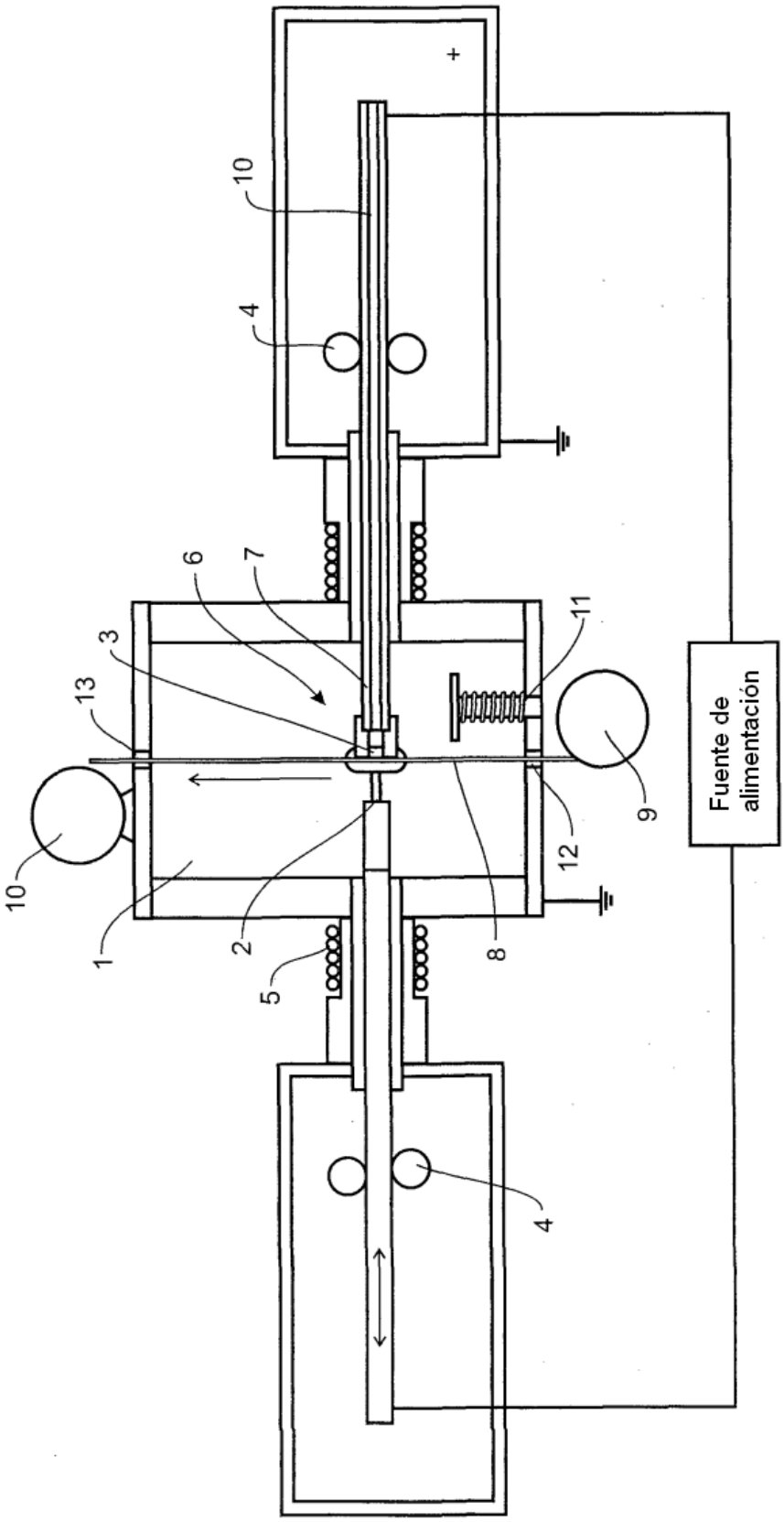

FIGURA 1

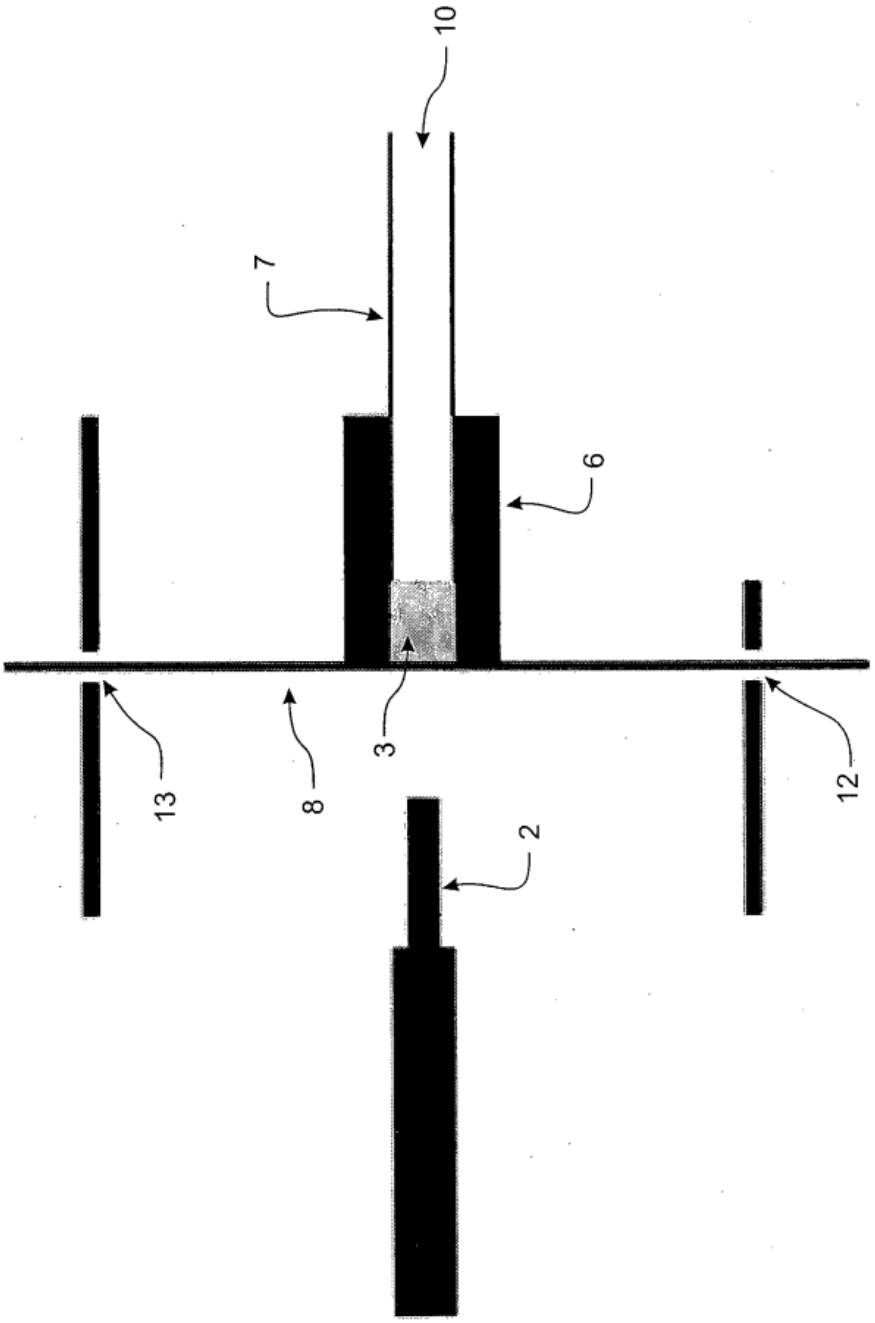

FIGURA 2

FIGURA 3

FIGURA 4

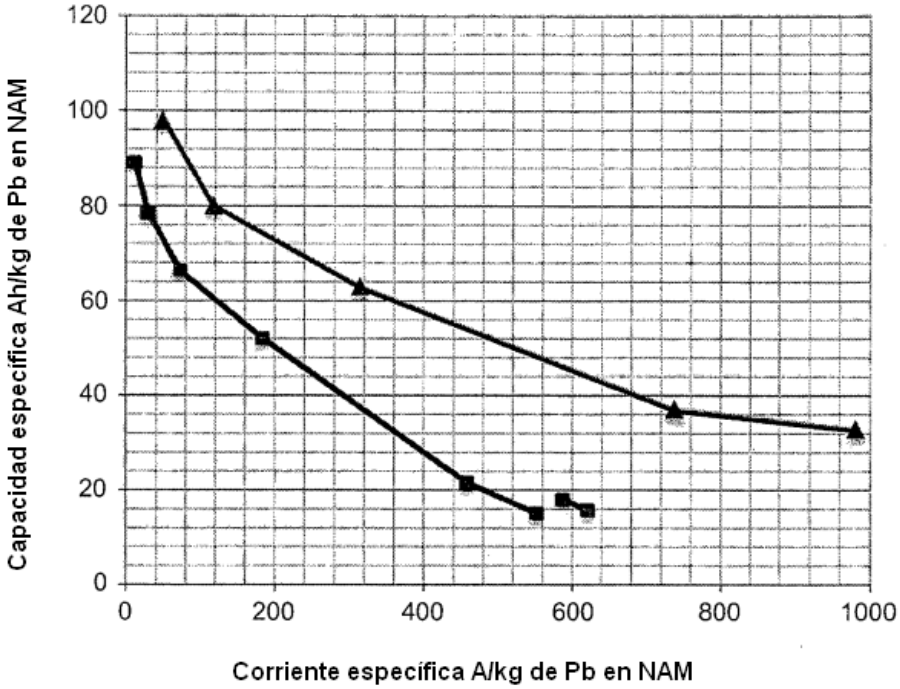

FIGURA 5

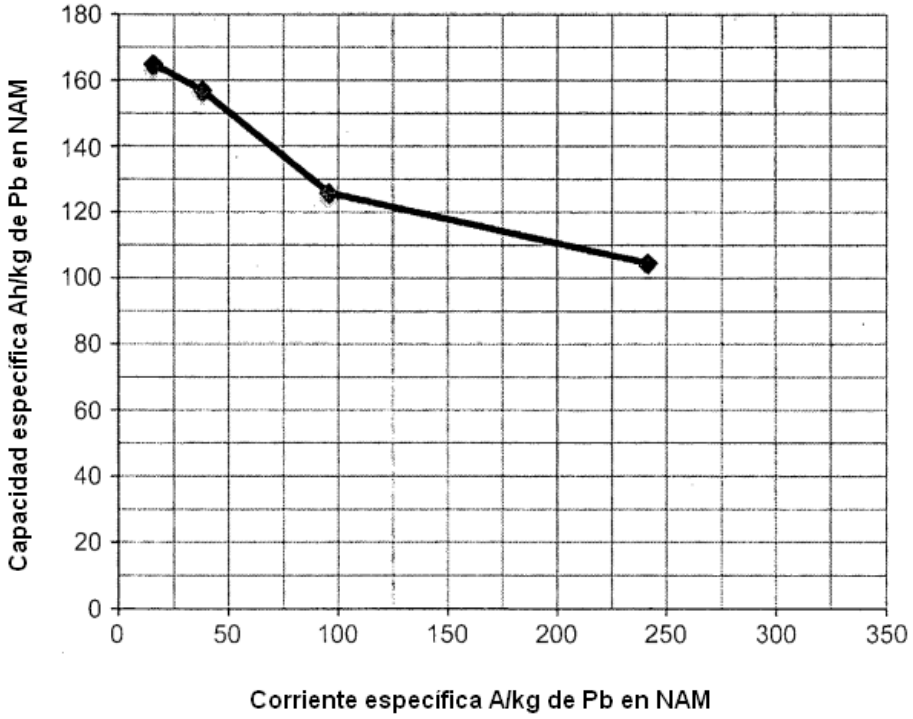

FIGURA 6

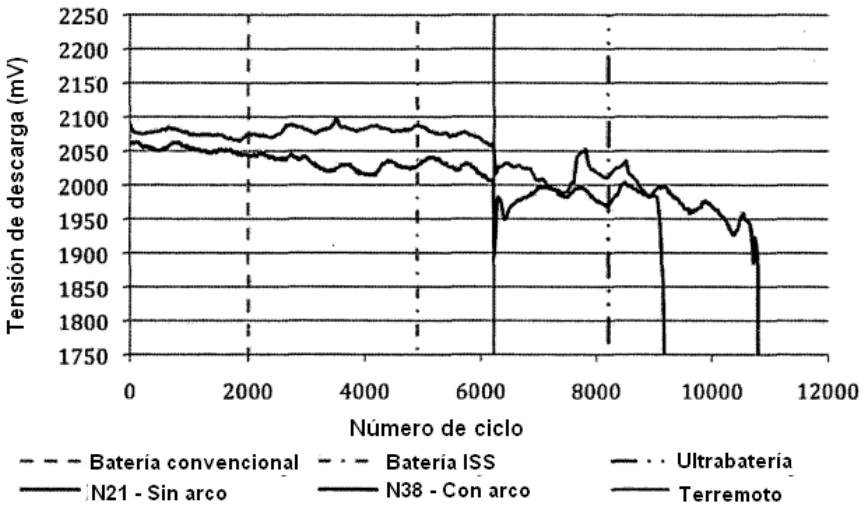

FIGURA 7

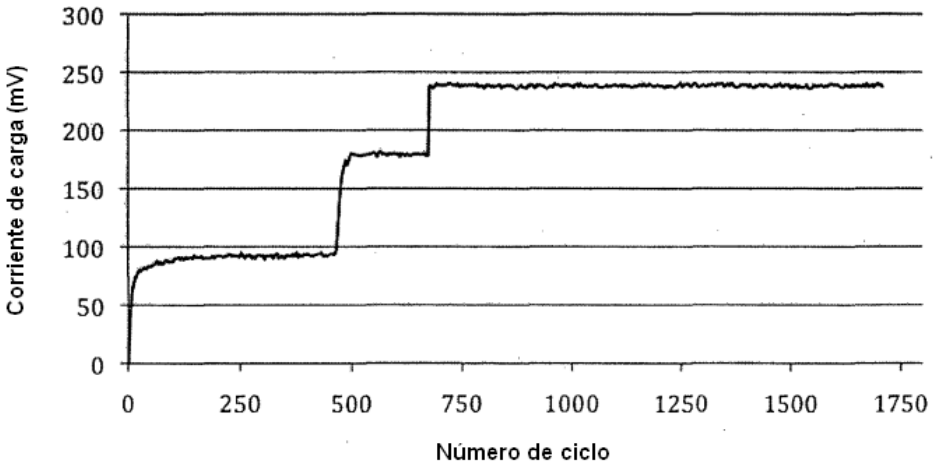

FIGURA 8