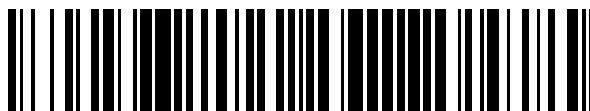


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 427**

51 Int. Cl.:

H01M 4/16 (2006.01)

H01M 2/30 (2006.01)

B29C 70/72 (2006.01)

C22C 47/08 (2006.01)

B22D 19/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.09.2013 PCT/NZ2013/000174**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2014 WO14046556**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.09.2013 E 13839665 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017 EP 2885832**

54 Título: **Procedimiento para formar una conexión eléctrica a un electrodo de fibra conductor y electrodo formado de esta manera**

30 Prioridad:

20.09.2012 US 201261703442 P

24.07.2013 US 201361857729 P

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

13.09.2017

73 Titular/es:

**ARCACTIVE LIMITED (100.0%)
128 Waterloo Road
Hornby, Christchurch 8042, NZ**

72 Inventor/es:

**ABRAHAMSON, JOHN;
FURKERT, SUZANNE;
CHRISTIE, SHANE y
WONG, YOON SAN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 632 427 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

Procedimiento para formar una conexión eléctrica a un electrodo de fibra conductor y electrodo formado de esta manera

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un procedimiento mejorado para formar una conexión eléctrica a un electrodo de fibra conductor, tal como un electrodo de fibra conductor de una batería o de una celda, y a un electrodo formado de esta manera.

Antecedentes

10 En una batería o celda de plomo-ácido que comprende un electrodo o electrodos de fibra de carbono, se requiere una conexión con una resistencia eléctrica muy baja y mecánicamente duradera entre el material del electrodo de fibra de carbono y un conector o un terminal (en adelante, denominado generalmente un terminal) al circuito exterior. Esto puede ser difícil de conseguir, particularmente cuando el material del electrodo de fibra de carbono tiene una separación entre fibras de menos de 100 micrómetros, por razones que incluyen que el carbono repele fuertemente el metal desde su superficie y/o la necesidad de superar la tensión superficial para permitir que el metal del terminal penetre entre las fibras de carbono (bien inter-fibras o bien intra-fibras, es decir, esta última se refiere a entre los filamentos de fibras individuales si las fibras de carbono son multifilamentosas).

15 La consecución de una alta penetración entre las fibras para minimizar el espacio vacío restante entre el material de terminal y las fibras de la conexión de terminal es también importante como una manera de prevenir que el electrolito de la batería entre posteriormente en la conexión terminal a fibra y deteriore la conexión.

La patente US 3926674 describe un procedimiento para fabricar elementos de conexión eléctrica en electrodos de batería de fibra de vidrio mediante inyección de plomo fundido.

Sumario de la invención

20 En términos generales, en un aspecto, la invención comprende un procedimiento para formar una conexión eléctrica a un elemento de electrodo de material de fibra eléctricamente conductor que tiene una separación media entre fibras menor de aproximadamente 100 micrómetros, que comprende impregnar a presión, en una parte de la zona de terminal del material de fibra, un material de terminal eléctricamente conductor para rodear y/o penetrar las fibras del material de fibra y formar una conexión eléctrica al material de fibra en dicha zona de terminal y proporcionar un terminal para la conexión externa del elemento de electrodo.

30 En términos generales, en otro aspecto, la invención comprende un elemento de electrodo de material de fibra eléctricamente conductor que tiene una separación media entre fibras menor de aproximadamente 100 micrómetros, que comprende una material de terminal eléctricamente conductor impregnado a presión en una parte de la zona de terminal del material de fibra y que rodea y/o penetra en las fibras y forma una conexión eléctrica al material de fibra en dicha zona de terminal y proporciona un terminal para la conexión externa del elemento de electrodo.

35 En términos generales, en otro aspecto, la invención comprende un electrodo de una batería o celda de plomo-ácido, o una batería o celda de plomo-ácido que comprende al menos un electrodo, que comprende un material de fibra conductor que tiene una separación media entre fibras menor de aproximadamente 100 micrómetros, en el que el electrodo comprende una zona activa y un elemento conductor en una zona de terminal como un conector al electrodo, en el que la resistencia eléctrica de la conexión cuando la batería o la celda está aproximadamente 10% cargada/90% descargada es al menos un 10% menor que la resistencia de la zona activa (cuando está completamente cargada).

40 En términos generales, en otro aspecto, la invención comprende un electrodo de una batería o celda de plomo-ácido, o una batería o celda de plomo-ácido que comprende al menos un electrodo, que comprende un material de fibra eléctricamente conductor que tiene una separación media entre fibras menor de aproximadamente 100 micrómetros, en el que el electrodo comprende una zona activa y un elemento de terminal conductor en una zona de terminal como conector al electrodo, en el que en la parte de la zona de terminal del material de fibra, el material de terminal rodea y/o penetra en, y se conecta eléctricamente a, las fibras.

45 En términos generales, en otro aspecto, la invención comprende un electrodo de una batería o celda de plomo-ácido o una batería o celda de plomo-ácido que comprende al menos un electrodo, que comprende una matriz tridimensional de material eléctricamente conductor que se extiende entre una zona activa de dicho electrodo y una zona de terminal como un conector al electrodo, en el que en la parte de la zona de terminal del material conductor, el material de terminal rodea y/o penetra y se conecta eléctricamente al material conductor y reduce el espacio vacío en comparación con el espacio vacío en la zona activa.

50 En algunas realizaciones, la resistencia de la conexión de terminal cuando la batería está completamente descargada es al menos un 10% menor que la resistencia de la zona activa.

5 En términos generales, en otro aspecto, la invención comprende un electrodo de una batería o celda de plomo-ácido o una batería o celda de plomo-ácido que comprende al menos: un electrodo, que comprende una matriz tridimensional de material eléctricamente conductor que se extiende entre una zona activa de dicho electrodo y una zona de terminal como un conector al electrodo, en el que en la parte de la zona de terminal del material conductor, el material de terminal rodea y/o penetra y se conecta eléctricamente al material conductor y reduce el espacio vacío en comparación con el espacio vacío en la zona activa.

En algunas realizaciones, la resistencia colectiva entre el material conductor y el terminal es menor o aproximadamente igual que la resistencia a lo largo de la zona activa.

10 Típicamente, el material de fibra conductor es un material conductor no metálico, tal como un material de fibra de carbono, tal como un material no tejido tal como un material de fibra de carbono de fieltro, o un material de fibra de carbono de punto o tejido. El material tiene una separación media entre fibras menor de aproximadamente 100 micrómetros y, en algunas realizaciones, menor de aproximadamente 50 micrómetros, menor de aproximadamente 20 micrómetros o menor de aproximadamente 10 micrómetros.

15 En algunas realizaciones, el material de impregnación impregna entre al menos aproximadamente el 30%, al menos aproximadamente el 40%, al menos aproximadamente el 50%, al menos aproximadamente el 70%, al menos aproximadamente el 80% o al menos aproximadamente el 95%, o al menos aproximadamente el 98% o al menos aproximadamente el 99% de las fibras.

20 En algunas realizaciones, el espacio vacío entre las fibras en el material de fibra (estando definida la fracción del volumen total por las dimensiones exteriores del material no ocupadas por las fibras - en el material no impregnado) se reduce en al menos aproximadamente el 50%, al menos aproximadamente el 70%, al menos aproximadamente el 80% o al menos aproximadamente el 95%, o al menos aproximadamente el 98%, o al menos aproximadamente el 99%.

25 En algunas realizaciones, las fibras del material de fibra conductor son fibras multifilamento y el material de terminal de impregnación penetra también entre los filamentos, reduciendo también el espacio vacío entre las fibras. En algunas realizaciones, el espacio vacío entre las fibras se reduce también a aproximadamente el 40%, a aproximadamente el 30%, a aproximadamente el 25%, a aproximadamente el 20% o a aproximadamente el 10%, a aproximadamente el 5%, a aproximadamente el 1% del espacio vacío entre las fibras en el material de fibra no impregnado.

30 En términos generales, en otro aspecto, la invención comprende un electrodo de una batería o celda de plomo-ácido o una batería o celda de plomo-ácido que comprende al menos un electrodo, que comprende un material eléctricamente conductor que comprende una matriz de material eléctricamente conductor que se extiende entre una zona activa de dicho electrodo y una zona de terminal como un conector al electrodo, en el que en la parte de la zona de terminal del material conductor, el material de terminal rodea y/o penetra en y se conecta eléctricamente al material conductor de manera que la zona de terminal tenga espacios vacíos (estando ocupado el volumen fraccionario por los poros entre el plomo y las fibras conductoras) de menos de aproximadamente el 30% (sobre al menos una fracción principal del electrodo).

35 En términos generales, en un aspecto adicional, la invención comprende una batería o celda de plomo-ácido que incluye al menos un electrodo que comprende como un colector de corriente un material de fibra conductor, que comprende un material de terminal eléctricamente conductor en una parte de la zona de terminal del material de fibra que rodea y/o penetra las fibras y forma una conexión eléctrica al material de fibra en dicha zona de terminal y proporciona un terminal para la conexión externa del elemento de electrodo, y que comprende un material activo en al menos una parte del material de fibra conductor distinta de dicha zona de terminal, y en el que una relación superficie a volumen de las partículas de Pb en el material activo es al menos aproximadamente 3 veces mayor que una relación superficie a volumen del material de terminal en la zona de terminal.

Preferiblemente, la relación superficie a volumen de las partículas de Pb en el material activo es al menos aproximadamente 5 veces mayor, o al menos aproximadamente 10 veces mayor, al menos aproximadamente 20 veces mayor, que una relación superficie a volumen del material de terminal en la zona de terminal.

45 Preferiblemente, la relación superficie a volumen de las partículas de Pb en el material activo es mayor de aproximadamente $2 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ y la relación superficie a volumen del material de terminal en la zona de terminal es menor de aproximadamente $0,5 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, o la relación superficie a volumen de las partículas de Pb en el material activo es mayor de aproximadamente $1 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ y la relación superficie a volumen del material de terminal en la zona de terminal es menor de aproximadamente $0,5 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.

50 En al menos algunas realizaciones de una celda o batería que emplea un electrodo de la invención, puede ser deseable una relación superficie a volumen baja del material de terminal en la zona de terminal con el fin de prevenir que el material de terminal, tal como por ejemplo Pb, reaccione sustancialmente, por ejemplo, formando PbSO_4 , durante la descarga.

En términos generales, en un aspecto adicional, la invención comprende una batería o celda de plomo-ácido que incluye

5 al menos un electrodo que comprende, como un colector de corriente, un material de fibra conductor, que comprende un material de terminal eléctricamente conductor en una parte de la zona de terminal del material de fibra que rodea y/o penetra en las fibras y forma una conexión eléctrica al material de fibra en dicha zona de terminal y proporciona un terminal para la conexión externa del elemento de electrodo, y que comprende un material activo en al menos una parte del material de fibra conductor distinta de dicha zona de terminal, y en el que el material activo contacta con el terminal donde la fibra entra en el terminal y se conecta eléctricamente directamente al terminal.

10 Preferiblemente, el material activo contacta con el terminal donde la fibra entra en el terminal y se conecta eléctricamente directamente al terminal a través de un espesor del material de fibra y preferiblemente también a lo largo de una parte principal de sustancialmente toda la longitud de un límite entre el material de terminal y el material de fibra no impregnado con material de terminal en este límite.

Formación de terminales mediante impregnación a presión

15 En términos generales, en otro aspecto, la invención comprende un procedimiento para formar una conexión eléctrica a un elemento de electrodo de material de fibra eléctricamente conductor que tiene una separación media entre fibras menor de aproximadamente 250 micrómetros, que comprende impregnar a presión en una parte de la zona de terminal del material de fibra, un material de terminal eléctricamente conductor para rodear y/o penetrar en las fibras y formar una conexión eléctrica al material de fibra en dicha zona de terminal.

20 En términos generales, en otro aspecto, la invención comprende un elemento de electrodo de material de fibra eléctricamente conductor que tiene una separación media entre fibras menor de aproximadamente 100 micrómetros, que comprende un material de terminal eléctricamente conductor impregnado a presión en una parte de la zona de terminal del material de fibra y que rodea y/o penetra en las fibras y forma una conexión eléctrica al material de fibra en dicha zona de terminal.

25 Al menos algunas realizaciones comprenden calentar el material de terminal e impregnarlo a presión: cuando está fundido en el material de fibra. Al menos algunas realizaciones comprenden rodear o encerrar la parte de la zona de terminal del material de fibra en una matriz, impregnar a presión el material de terminal fundido en el material de fibra en la zona de terminal en la matriz y permitir que el material de terminal se enfríe y la se solidifique alrededor de las fibras. En al menos algunas realizaciones, la impregnación a presión del material de terminal fundido en el material de fibra incluye la impregnación a presión del material de terminal fundido en la matriz. En otras realizaciones, el material de terminal puede ser un polímero conductor termoplástico o termoestable o curable mediante reacción que, a continuación, es impregnado a presión en el material de fibra. La matriz puede comprender partes de matriz que se juntan con el material de fibra entre las mismas, y una presión o fuerza de cierre de las partes de la matriz contra el material de fibra es menor que una presión que impregna el material de terminal fundido en la matriz. En otras realizaciones, la impregnación a presión del material de terminal fundido en el material de fibra incluye cerrar una matriz sobre el material de terminal y el material de fibra en la matriz de manera que la presión de la fuerza de cierre de la matriz impregne el material de terminal fundido en el material de fibra. En otra realización, al cerrar las partes de matriz, esta mantiene el material de fibra en su sitio para ayudar y/o permitir que el material de terminal fundido impregne a presión el material de fibra.

30 En al menos algunas realizaciones, la matriz comprende una parte limítrofe o periférica con una mayor conductividad térmica (denominada, de manera alternativa, térmicamente disipativa) que una parte no limítrofe o no periférica de la matriz. En otras realizaciones, la matriz comprende una parte limítrofe o periférica que es más fría que una parte no limítrofe o no periférica de la matriz. El material de impregnación fluye hacia la parte limítrofe térmicamente más conductora o más fría de la matriz. En esta parte limítrofe, el material de impregnación, incluyendo el material de impregnación que ha fluido/se ha impregnado en las fibras, se enfría y se solidifica ("se congela") para reducir o prevenir el flujo de material de impregnación fundido adicional más allá de esta parte limítrofe (congelada). Debido a que la parte limítrofe de terminal solidificada ayuda a reducir el flujo adicional de material de terminal fundido, puede requerirse menos presión de sujeción para contener el material fundido en la zona de terminal del material de fibra. La parte limítrofe o periférica puede ser la totalidad o parte de todo el límite o la periferia de la zona de terminal. La matriz puede comprender dos partes de matriz que se juntan con el material de fibra entre las mismas y, de esta manera, la presión o la fuerza de cierre aplicadas a la zona entre las partes de matriz y, de esta manera, contra: el material de fibra, puede ser menor que una presión de inyección del material de impregnación al interior de la cavidad de la matriz o el material de fibra ya que, en esta realización, el material impregnado está contenido por una combinación de presión de cierre de las partes de matriz y dicha solidificación limítrofe. De esta manera, la presión de cierre sobre el material de fibra entre las partes de matriz puede estar a un nivel que no dañe o dañe significativamente, por ejemplo, dañe estructuralmente el material de fibra, por aplastamiento. En algunas realizaciones, la fuerza de cierre de la matriz contra el material de fibra puede resultar en una presión contra el material de fibra de menos de aproximadamente 24.000 kPa (240 Bar) o aproximadamente 12.000 kPa (120 Bar) por ejemplo para materiales tejidos o de punto, tales como materiales tejidos de carbono, o menos de aproximadamente 4.000 kPa (40 Bar) o aproximadamente 2.000 kPa (20 Bar) cuando el material de fibra es un material no tejido tal como para un fieltro o material de fieltro de carbono, por ejemplo. En otras realizaciones, es posible que las partes de matriz no contacten realmente con el material de fibra, de manera que no haya una presión (desde la

matriz) sobre el material de fibra durante la impregnación del terminal.

5 En algunas realizaciones, una parte de la matriz en al menos un lado comprende una zona, tal como una zona central, que tiene una conductividad térmica más baja que la parte limítrofe o periférica con una conductividad térmica más baja (o disipadora) o más fría. En algunas realizaciones, una parte de matriz en al menos un lado comprende una zona, tal como una zona central, que tiene una temperatura más alta, por ejemplo, está calentada, que la parte limítrofe con una conductividad térmica más alta o más fría. En algunas realizaciones, dicha zona central de la parte de matriz está montada sobre un pistón o similar, que está dispuesto para moverse para aplicar fuerza al material de terminal fundido después de la inyección y durante el enfriamiento, para aumentar la penetración del material de terminal en el material de fibra. La disposición de pistón puede expulsar también el electrodo desde la matriz después de la solidificación del terminal.

15 En algunas realizaciones, se dispone un sistema de matriz para causar que el material de terminal fundido entre en el material de fibra a lo largo de un borde del material de fibra. La matriz (al menos cuando está cerrada) puede definir un hueco de inyección transversal a través del cual el material de terminal fundido entra en el material de fibra a través de dicho borde del material de fibra de carbono. El hueco de inyección transversal puede estar definido entre dos partes de matriz opuestas cuando están cerradas entre sí. En algunas realizaciones, la matriz está abierta a lo largo de una abertura transversal opuesta o por encima del hueco de inyección transversal en la dirección del movimiento del material de terminal fundido y el material de fibra más allá de la zona del terminal se extiende a través de dicha abertura transversal durante la impregnación. La impregnación del material de fibra puede ser durante un tiempo predeterminado y/o un volumen de material de terminal predeterminado, y entonces la presión de inyección se detiene y el material de terminal en la matriz se deja enfriar y solidificar. En algunas realizaciones, una dimensión a través de la cavidad de matriz a través de un plano principal del material de fibra de carbono durante el uso es menor que una dimensión transversal de la matriz en el plano del material de fibra de carbono, tal como aproximadamente igual que el espesor del material de fibra para formar un terminal delgado de aproximadamente el mismo espesor que el material de fibra.

25 En algunas realizaciones, la matriz está dispuesta también para formar una extensión de terminal (de material de terminal sólido) más allá de un borde del material de fibra.

En algunas realizaciones, el espacio vacío que permanece, si existe, entre el terminal y el material de fibra, se reduce impregnando, después de formar el terminal, un relleno que es sustancialmente inerte a un electrolito o que está separado del electrolito crudo por una barrera de un material sustancialmente inerte al electrolito. En otras realizaciones, el material de terminal es sustancialmente inerte a un electrolito, por ejemplo, titanio.

30 Formación de terminal con relleno conductor

En términos generales, en otro aspecto, la invención comprende un procedimiento para formar una conexión eléctrica de un terminal conductor a una fibra conductora que comprende aplicar una pasta conductora, un material encapsulante o un adhesivo a una zona de terminal del material de fibra y formar una región conductora conectada eléctricamente al material de fibra.

35 En términos generales, en otro aspecto, la invención comprende una conexión de un terminal conductor a una fibra conductora formada aplicando una pasta conductora, un material encapsulante o un adhesivo a una zona de terminal de material de fibra y causando la conexión eléctrica a y/o dentro de dicho material de fibra, si es necesario, con calor y/o presión, para formar una conexión de fibra conductora en dicha región de terminal con menos espacios vacíos con relación al material de fibra crudo.

40 Formación electroquímica de terminales

En términos generales, en otro aspecto, la invención comprende un procedimiento para formar una conexión eléctrica de un terminal conductor a una fibra conductora, que comprende:

- aplicar al material de fibra conductor una pasta que comprende una mezcla de partículas a base de plomo,
- aplicar a al menos parte de una parte a la que se ha aplicado pasta de esta manera del material de fibra conductor un elemento metálico, y
- hacer pasar una corriente eléctrica a través del elemento metálico y a través de la pasta debajo y a través del material de fibra conductor a un potencial adecuado con respecto al electrolito ácido para formar una penetración de metal en el material de fibra conductor y una conexión entre el material de fibra conductor y el elemento metálico.

50 En términos generales, en otro aspecto, la invención comprende una conexión eléctrica de un terminal conductor a una fibra conductora formada aplicando una pasta que comprende una mezcla de partículas a base de plomo al material de fibra conductor, aplicar el elemento metálico a al menos una parte a la que se ha aplicado pasta de esta manera del material de fibra conductor y hacer pasar una corriente eléctrica a través del elemento metálico y a través de

la pasta debajo del mismo y gradualmente a al menos dicha parte del material de fibra conductor a un potencial adecuado con respecto al electrolito ácido para formar una penetración de metal en el material de fibra conductor y la conexión entre el material de fibra conductor y el elemento metálico.

5 En algunas realizaciones, la pasta comprende partículas de sulfato de Pb, partículas de PbO, partículas de Pb o una mezcla de partículas de sulfato de Pb y/o partículas de PbO y/o partículas de Pb, o una mezcla de partículas de zinc y óxido de cinc, o partículas de Cd o Cd(OH)₂. Pueden realizarse conexiones de circuito para la conversión electroquímica de la pasta al elemento metálico y una parte del material de fibra por ejemplo un borde del material de fibra, o al elemento metálico y dos o más partes del material de fibra por ejemplo dos bordes, tales como dos bordes opuestos del material de fibra. Durante la etapa de hacer pasar una corriente eléctrica a través del elemento metálico o conector y al menos dicha parte del material de fibra conductor para conectar el material de fibra conductor y el conector, las partículas basadas en Pb en la pasta se convierten en plomo primero justo debajo del conector y gradualmente íntimamente entre las fibras debajo del conector y, de esta manera, para conectar o conectar eléctricamente las fibras y el elemento metálico o el conector.

General

15 En todas las realizaciones anteriores, el material de fibra conductor puede ser un material no tejido tal como un material de fieltro, un material tejido (que comprende fibras de urdimbre y de trama cruzadas) o un material de punto. El material puede ser un material de fibra de carbono, tal como una tela de fibra de carbono no tejida, de punto o tejida, o de manera alternativa un material fibroso basado en fibra de vidrio o silicio. Las fibras, por ejemplo, fibras de carbono son típicamente multifilamentosas pero pueden ser monofilamentosas. En algunas realizaciones, el material de fibra tiene una separación media entre fibras de menos de aproximadamente 250 micrómetros, o menos de aproximadamente 100 micrómetros, menos de aproximadamente 50 micrómetros, menos de aproximadamente 20 micrómetros o menos de aproximadamente 10 micrómetros. El diámetro de la fibra puede estar comprendido en el intervalo de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 30 micrómetros, de aproximadamente 4 micrómetros a aproximadamente 20 micrómetros, de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 15 micrómetros. El espacio vacío en el material (no impregnado) puede ser al menos de aproximadamente el 80% o al menos de aproximadamente el 95% por ejemplo, a aproximadamente el 2% por ejemplo.

20 En algunas realizaciones, el material de terminal de impregnación es un metal. En una realización, el metal es Pb o una aleación de Pb (en la presente memoria, ambos se denominan, de manera inclusiva, Pb). En otra realización, el metal es Zn o una aleación de Zn (en la presente memoria, ambos se denominan, de manera inclusiva, Zn). En otra realización, el metal es Cd o una aleación Cd (en la presente memoria, ambos se denominan, de manera inclusiva, Cd). De manera alternativa, el material de terminal de impregnación puede ser un polímero conductor, por ejemplo.

35 En algunas realizaciones, el material de fibra conductor puede ser un material de fibra de carbono que ha sido tratado mediante descarga de arco eléctrico. El material de fibra de carbono puede ser tratado con arco eléctrico introduciendo el material de fibra de carbono en una cámara de reacción, bien a través de un arco eléctrico en un hueco entre electrodos que incluyen múltiples electrodos adyacentes en un lado del material o más allá de múltiples electrodos adyacentes, de manera que exista un arco eléctrico entre cada uno de los electrodos y el material. En otras realizaciones, el material de fibra de carbono para su uso como material de colector de corriente de electrodo puede ser tratado térmicamente a una temperatura elevada, por ejemplo, comprendida en el intervalo de 1.200 a 2.800°C. Dicho tratamiento puede aumentar la conductividad eléctrica del material.

40 En algunas realizaciones, el material de fibra conductor ha sido tejido, o tejido a punto, a partir de fibra de carbono multifilamentosa que ha sido:

- separada a partir de un haz de fibras de carbono ("estopa") con mayor número de filamentos, en estopas más pequeñas o
- rota mediante estiramiento para romper los filamentos continuos individuales en filamentos más cortos y para separar longitudinalmente los extremos de los filamentos en cada rotura, reduciendo el número de filamentos de la estopa de fibra de carbono, o
- dividida a partir de un haz de fibras de carbono ("estopa") con mayor número de filamentos en estopas más pequeñas y, a continuación, rotas por estiramiento para romper los filamentos continuos individuales en filamentos más cortos y para separar longitudinalmente los extremos de los filamentos en cada rotura, reduciendo adicionalmente el número de filamentos de las estopas de fibra de carbono.

50 En una celda o batería, el electrodo o los electrodos positivos, el electrodo o los electrodos negativos, o ambos, pueden estar formados por una o más capas del material de fibra conductor con un terminal, según la invención. La invención ha sido descrita aquí, a veces, con referencia a electrodos de baterías de pb-ácido, pero puede tener aplicación también en otros tipos de baterías, tales como baterías de iones de litio y en otras aplicaciones, tales como en electrodos en celdas

solares o en condensadores o supercondensadores, por ejemplo.

5 En algunas realizaciones, la invención comprende un vehículo automóvil híbrido que comprende una batería de plomo-ácido de la presente invención y/o fabricada según los procedimientos descritos en la presente memoria. En otras realizaciones, el vehículo automóvil híbrido tiene funcionalidad de "parada-arranque" ("stop-start") y/o de frenado regenerativo. En otras realizaciones, la batería puede alimentar cargas accesorias cuando el motor del vehículo está apagado.

En la presente memoria descriptiva, "terminal" significa cualquier elemento o conector eléctricamente conductor que permite la conexión externa del electrodo de fibra conductor, independientemente de su forma física o mecánica.

10 En la presente memoria descriptiva, "región de terminal" y "zona de terminal" se usan de manera intercambiable y tienen el mismo significado.

En la presente memoria descriptiva, el término "matriz", con relación al terminal, se refiere a un material de terminal que encapsula el material de fibra conductor en la zona de terminal en una estructura tridimensional que tiene longitud, anchura y profundidad.

15 En la presente memoria descriptiva, la expresión "vehículo híbrido" se refiere a un vehículo que incorpora una cualquiera de entre la eliminación del ralentí (funcionalidad parada-arranque), frenado regenerativo y cualquier combinación de un motor de combustión interna con un motor eléctrico, donde uno u otro o ambos pueden proporcionar una funcionalidad de accionamiento, un vehículo híbrido puede incluir también un vehículo que puede ser sólo un vehículo híbrido parcial.

20 La expresión "que comprende", tal como se usa en la presente memoria descriptiva, significa "que consiste al menos en parte en". Cuando se interpreta cada afirmación en la presente memoria descriptiva que incluye el término "que comprende", puede haber presentes también características distintas de la o las precedidas por la expresión. Los términos relacionados, tales como "comprenden" y "comprende" deben interpretarse de la misma manera.

Breve descripción de las figuras

Las realizaciones de la invención se describen adicionalmente con referencia a las figuras adjuntas, a modo de ejemplo, en las que:

25 La Figura 1 muestra parte de un electrodo de material de fibra de carbono con un terminal de Pb formado por una primera realización de impregnación a presión de la invención,

La Figura 2 es una sección transversal esquemática de un electrodo que comprende múltiples capas de material de fibra de carbono y un terminal,

30 Las Figuras 3-1 a 3-7 muestran esquemáticamente una serie de etapas para formar un terminal sobre un electrodo de material de fibra según la primera realización de impregnación a presión de la invención,

Las Figuras 4A y 4B son vistas esquemáticas de las caras internas de dos partes de matriz opuestas de una realización de una matriz,

Las Figuras 5A y 5B son vistas esquemáticas en sección transversal a lo largo de la línea I-I de la Figura 4A y la línea II-II de la Figura 4B respectivamente de las placas posterior y frontal de otra realización de una matriz,

35 Las Figuras 6A y 6B, 7A y 7B, y 8A y 8B son imágenes SEM de terminales formados mediante la primera realización de impregnación a presión de la invención y a las que se hace referencia adicionalmente en la descripción subsiguiente del trabajo experimental,

La Figura 9 muestra un electrodo de material de fibra de carbono con otra forma de terminal de Pb formada mediante una segunda realización de impregnación a presión de la invención,

40 La Figura 10 es una vista del electrodo de fibra de carbono de la Figura 9 en la dirección de la flecha F de la misma,

La Figura 11 es una vista esquemática en sección transversal aumentada de una matriz para formar un terminal de la forma de las Figuras 9 y 10,

Las Figuras 12A y 12B son vistas esquemáticas de las caras internas de dos partes de matriz opuestas de la matriz de la Figura 11,

45 La Figura 13 es una vista esquemática en sección transversal a lo largo de la línea III-III de la Figura 11, pero de sólo una parte de la matriz (parte izquierda: en la Figura 14)

La Figura 14 es una vista esquemática en sección transversal a lo largo de la línea IV-IV de la Figura 11 (ambas partes de matriz),

Las Figuras 15-1 a 15-6 muestran esquemáticamente una serie de etapas para formar un terminal sobre un electrodo de material de fibra según la segunda realización de impregnación a presión de la invención,

5 La Figura 16 es una vista esquemática en sección transversal de una matriz para formar un terminal sobre un electrodo de material de fibra, según una tercera realización de impregnación a presión de la invención,

La Figura 17 ilustra esquemáticamente las etapas de una realización para formar electroquímicamente un terminal sobre un electrodo de material de fibra,

La Figura 18 es una vista en perspectiva de un electrodo producido mediante el procedimiento de la Figura 17,

10 Las Figuras 19 y 20 son imágenes SEM de terminales formados mediante la segunda realización de impregnación a presión de la invención y a las que se hace referencia adicionalmente en la descripción subsiguiente del trabajo experimental, y

Las Figuras 21 muestran los resultados de un ensayo de rendimiento de CCA al que se hace referencia en la descripción subsiguiente del trabajo experimental.

15 Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Lengüetas impregnadas a presión

20 La Figura 1 muestra una sección de un electrodo de fibra conductor tal como de fibra de carbono, para una celda o batería de Pb-ácido, por ejemplo, con una forma de terminal tal como un terminal de Pb, formado sobre el material de fibra mediante una primera realización de impregnación a presión de la invención. El material de fibra se indica en 1 y el terminal en 2. El terminal puede tener un espesor similar (dimensión a través del plano del material) al espesor del material de fibra o un espesor mayor. La Figura 2 es una sección transversal esquemática de un electrodo similar que comprende múltiples capas 1 de material de fibra, y un terminal 2. En ambas realizaciones el terminal tiene una extensión 3 de terminal más allá del borde del material de fibra, que comprende sólo material de terminal, es decir, material de terminal sólido tal como Pb.

25 Las Figuras 9 y 10 muestran un electrodo de fibra conductor tal como de fibra de carbono, para una celda o batería de Pb-ácido, por ejemplo, con otra forma de terminal, tal como un terminal de Pb, formado sobre el material de fibra mediante una segunda realización de impregnación a presión de la invención. El material de fibra se indica una vez más en 1 y el terminal en 2. El terminal 2 comprende una parte 4 (la zona de terminal del electrodo) en la que el material de fibra está impregnado por el material del terminal, y una extensión 3 de terminal más allá del borde del material de fibra, que comprende sólo material de terminal. En la realización mostrada, el terminal tiene un espesor similar (dimensión a través del plano del material) al espesor del material de fibra y el terminal puede no ser más grueso que el material de fibra de carbono.

30 El terminal es formado típicamente en metal, tal como Pb o una aleación de Pb, Zn o una aleación de Zn, o Cd o una aleación de Cd, pero de manera alternativa puede ser formado en otro material de terminal, tal como un polímero conductor, por ejemplo.

35 En la realización mostrada, el terminal se extiende a lo largo de un único borde del electrodo, que es un único borde superior, pero, de manera alternativa, el terminal puede extenderse a lo largo de dos o más bordes del electrodo, el terminal puede tener una forma curva o arqueada y/o puede ser formado para extenderse a través de un área central de un electrodo.

40 En algunas realizaciones, sustancialmente todas o al menos una mayor parte de las fibras del material de electrodo se extienden continuamente a través del electrodo a o a través del terminal.

45 El material de fibra puede ser un material no tejido tal como tejido de fieltro, de punto o tejido, en particular un tejido no tejido tal como un tejido de fibra de carbono de fieltro, de punto o tejido. De manera alternativa, el material puede ser un material fibroso basado en fibra de vidrio o de silicio, que puede estar revestido con un material conductor típicamente metálico, tal como una película o un revestimiento de Pb. Las fibras, por ejemplo, fibras de carbono, son típicamente multifilamentosas, pero pueden ser monofilamentosas. En al menos algunas realizaciones, el material de fibra tiene una separación media entre fibras de menos de aproximadamente 250 micrómetros, menos de aproximadamente 100 micrómetros, menos de aproximadamente 50 micrómetros, menos de aproximadamente 20 micrómetros o menos de aproximadamente 10 micrómetros. En al menos algunas realizaciones, el diámetro de fibra está comprendido en el intervalo de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 30 micrómetros, de aproximadamente 4 micrómetros a aproximadamente 20 micrómetros, o de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 15 micrómetros. El

espacio vacío en el material (no impregnado) puede estar comprendido en el intervalo de aproximadamente el 50% a al menos aproximadamente el 1%, de aproximadamente el 40% a aproximadamente el 1%, o de aproximadamente el 30% a aproximadamente el 1%.

5 En algunas realizaciones, el material de impregnación impregna entre al menos aproximadamente el 50%, al menos aproximadamente el 70%, al menos aproximadamente el 80% o al menos aproximadamente el 95% de las fibras.

10 En algunas realizaciones, el espacio vacío entre las fibras en el material de fibra (estando definida la fracción del volumen total por las dimensiones exteriores del material no ocupadas por las fibras - en el material no impregnado) se reduce mediante impregnación del material de terminal entre el espacio vacío inter-fibras entre las fibras, al menos aproximadamente un 50%, al menos aproximadamente un 70%, al menos un 80%, al menos aproximadamente un 95%, al menos aproximadamente un 98% o al menos aproximadamente un 99%.

15 En algunas realizaciones, las fibras del material de fibra son fibras multifilamento y el material de terminal de impregnación penetra también entre los filamentos, reduciendo también el espacio vacío intra-fibras. En algunas realizaciones, el espacio vacío intra-fibras se reduce también a aproximadamente el 40%, a aproximadamente el 30%, a aproximadamente el 25%, a aproximadamente el 20%, a aproximadamente el 10%, a aproximadamente el 5%, o a aproximadamente el 1% del espacio vacío intra-fibras en el material de fibra no impregnado.

20 Una matriz del material de terminal encapsula el material de electrodo de fibra de carbono de microescala en la zona de terminal. Se forma una conexión de resistencia eléctrica muy baja entre el material de electrodo de fibra de carbono de microescala y el terminal. También se minimiza el espacio vacío entre el material de terminal y las fibras, previniendo o minimizando que el electrolito de la batería entre posteriormente en la conexión terminal a fibra y deteriore la conexión, de manera que la conexión es más duradera.

Opcionalmente, cualquier espacio vacío restante (celda abierta/porosa) entre el material de terminal y las fibras y/o los filamentos puede reducirse rellenándolo con un material que es sustancialmente inerte al electrolito, tal como por ejemplo un polímero no conductor, tal como un epoxi.

25 Opcionalmente, el material de impregnación (no inerte a un electrolito) está protegido de la mayor parte del electrolito por una barrera de material inerte.

Opcionalmente también, el material de terminal de impregnación puede ser un material que es eléctricamente conductor, pero sustancialmente inerte a un electrolito de batería, tal como un electrolito de una batería de Pb-ácido, tal como titanio.

30 El material conductor o de fibra de carbono puede tener un espesor (transversal a una longitud y anchura o en dimensiones planas del electrodo) muchas veces, tal como aproximadamente 10, 20, 50 o 100 veces, menor que la dimensión plana del electrodo o cualquier dimensión plana del electrodo. El espesor puede ser menor de aproximadamente 5 o menor de aproximadamente 3 mm o menor de aproximadamente 2 mm o aproximadamente menor de aproximadamente 1 mm o aproximadamente 0,2 mm, por ejemplo. Cada una de las dimensiones de longitud y anchura en el plano del electrodo puede ser mayor de aproximadamente 50 o aproximadamente 100 mm, por ejemplo. Dichos electrodos tienen una forma plana con bajo espesor. En formas preferidas, el electrodo es sustancialmente plano y tiene una dimensión desde un terminal metálico para conexión externa a lo largo de al menos un borde del electrodo menor de aproximadamente 100 mm o menor de aproximadamente 70 mm o menor de aproximadamente 50 mm o aproximadamente 30 mm o menos por ejemplo (con o sin un colector de corriente de macroescala). De manera alternativa, dicha forma plana puede formarse en un electrodo cilíndrico, por ejemplo.

Formación de terminales mediante impregnación a presión

40 Las Figuras 3-1 a 3-7 muestran esquemáticamente una serie de etapas para impregnar a presión un material de fibra de microescala para formar un terminal de la forma de las Figuras 1 y 2. La Figura 4A es una vista esquemática de la cara interior de la parte de matriz mostrada a la izquierda en las Figuras 3-1 a 3-7, y la Figura 4B es una vista esquemática de la cara interior de la parte de matriz mostrada a la derecha en las Figuras 3-1 a 3-7. El terminal está formado mediante impregnación a presión de un metal de terminal en una parte de la zona de terminal del material de fibra para penetrar en y formar una conexión eléctrica al material de fibra en la zona de terminal. Con referencia a las Figuras 3-1 y 4A y 4B, en la realización mostrada, la matriz comprende dos partes 10 y 11 de matriz con cavidades 12 y 13 internas. Las partes 10 y 11 de matriz se cierran y se abren recíprocamente durante el funcionamiento en la dirección de la flecha A (véase la Figura 3-1). Las partes de matriz se acercan entre sí junto con el material de fibra, indicado en 1 en la Figura 3, entre las mismas y extendiéndose a través de la cavidad de la matriz, tal como se muestra. La Figura 3-1 muestra la matriz abierta, es decir, las dos partes de la matriz separadas, y la Figura 3-2 muestra las dos partes de la matriz cerradas contra el material de fibra, pero antes de la inyección de metal de terminal. Una (o ambas) de las partes de la matriz pueden comprender una protuberancia o pared 14 periférica (parte limítrofe o periférica de la matriz) alrededor de la cavidad, que cuando las partes de la matriz se cierran, contacta con las fibras de carbono alrededor de una parte limítrofe o periférica de la zona de terminal del material de fibra. Sin embargo, la presión o la fuerza de cierre entre las partes de la matriz y, de

esta manera, contra la fibra puede ser de un nivel que no dañe o dañe significativamente, por ejemplo, dañe estructuralmente, el material de fibra, por aplastamiento. La presión de cierre puede ser menor que la presión de inyección del metal fundido dentro de la cavidad de la matriz. En algunas realizaciones, la presión contra el material de fibra puede ser (solamente) de aproximadamente 500 kPa (5 Bar), por ejemplo, para materiales de fibras de carbono tejidos, o hasta solamente 500 kPa (5 Bar) para material de fibra de carbono no tejido, tal como material de fieltro, por ejemplo. En una realización, es posible que las partes de la matriz no toquen el material de fibra, sino que, cuando la matriz está cerrada, pueden estar ligeramente separadas, por ejemplo, menos de 0,5 mm o menos de 0,25 mm de la superficie del material de fibra. Dicho hueco puede permitir que el material de terminal fluya alrededor de las superficies exteriores del material de fibra, pero debería ser suficientemente pequeño de manera que este material de terminal se enfríe rápidamente y se solidifique (congele) de manera que el material de terminal inyectado adicional sea entonces impregnado por presión en el material de fibra. De manera alternativa, las partes de matriz pueden contactar con el material de fibra cuando están cerradas, pero sin presión/compresión del material de fibra.

Con referencia a la Figura 3-3, el metal 2a de terminal es calentado e impregnado en la cavidad de la matriz a través de uno o más puertos y preferiblemente un puerto tal como el indicado en 15, que suministra metal de terminal fundido a un área central de la cavidad, tal como se muestra. La presión de impregnación causa que el metal fundido penetre entre las fibras de microescala en la zona del terminal, y se mantiene a un nivel tal que el metal fundido pase desde el lado 11 de inyección de la cavidad de la matriz y entre las fibras en la zona del terminal, para llenar la cavidad entre los dos lados de la cavidad de la matriz, de manera que se forma un terminal con metal en ambos lados del material de fibra y con el metal penetrando entre las fibras, es decir, llenando al menos parcialmente el espacio vacío entre las fibras, y preferiblemente penetrando también en las fibras si las fibras son fibras multifilamentosas, es decir, llenando al menos parcialmente el espacio vacío intra-fibras. De manera alternativa, el metal puede ser impregnado desde ambos lados o desde un borde de la cavidad de la matriz.

Cuando el metal penetrante alcanza la parte 14 limítrofe de la cavidad de matriz o la zona de terminal del material de fibra, el metal fundido penetrante en o adyacente y alrededor de la parte 14 limítrofe se enfría y se solidifica, es decir, se congela. Este metal limítrofe enfriado y solidificado del terminal en formación previene una penetración adicional del metal de terminal fundido en el material de fibra más allá de la parte 14 limítrofe y, por lo tanto, la presión de sujeción entre las dos partes de matriz puede ser menor que la presión de inyección del material o metal de impregnación. A continuación, el metal en la cavidad de la matriz, es decir, el terminal 2 formado, se deja enfriar y solidificar, tal como se muestra en las Figuras 3-5 y 3-6 para formar un terminal completo (sólido), tal como se muestra en la Figura 3-6 y, a continuación, la matriz se abre, tal como se muestra en la Figura 3-7, para liberar o expulsar el material de fibra con un terminal metálico solidificado sobre el mismo.

En algunas realizaciones, el enfriamiento y la solidificación en primer lugar de la periferia del terminal se consigue debido a que la parte limítrofe o periférica de la matriz, tal como la protuberancia o pared 14, tiene una mayor conductividad térmica (o es más disipativa térmicamente) que una zona central de la cavidad de la matriz. En otras realizaciones, la parte limítrofe se mantiene a o se enfría a una temperatura inferior a la de una zona central de la cavidad de la matriz mediante conductos en las partes de matriz a través de los cuales se hace circular, por ejemplo, un fluido refrigerante.

En la realización mostrada en las Figuras 3-1 a 3-7, la parte 10 de matriz tiene una cavidad 12 opuesta al puerto 15 de inyección que se mantiene o se enfría a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del material de terminal inyectado. La parte 10 de matriz está provista también de un inserto 17 aislante térmico. La temperatura de la otra parte 11 de matriz con el puerto 15 de inyección se mantiene más cerca del punto de fusión del metal del terminal para prevenir que el metal fundido inyectado se solidifique prematuramente. Con referencia a la Figura 3-5, cuando el metal fundido entra y comienza a llenar en primer lugar la cavidad de la matriz, en el centro de la cavidad de la matriz contacta con el inserto 17 aislante térmico, lo que previene que el metal fundido se enfríe y solidifique demasiado rápido en el centro de la cavidad de la matriz. De esta manera, el metal fundido en el centro de la cavidad de la matriz continúa fluyendo bajo la presión de inyección, hacia fuera hacia la periferia de la cavidad de la matriz, para llenar toda la cavidad de la matriz y para penetrar la fibra de carbono en la cavidad de la matriz (y se congela primero en la periferia, tal como se ha descrito anteriormente). De manera alternativa, en lugar de proporcionar el inserto 17 aislante térmico, la zona central de la cavidad de la matriz puede ser calentada durante la inyección de metal con relación a la periferia 14 de la cavidad de la matriz.

La Figura 5A es una vista esquemática en sección transversal lateral de la parte 10 de placa posterior de la matriz a lo largo de la línea I-I de la Figura 4A que muestra el material 17 aislante térmico en el centro de la cavidad de la matriz montado sobre un pistón 18. Este pistón puede moverse en la dirección de la flecha A para comprimir el material impregnado fundido en el material de fibra antes de la congelación, para reducir adicionalmente el espacio vacío, y puede ser operado también para expulsar el terminal formado una vez que se han abierto las placas de la matriz.

La Figura 5B es una vista esquemática en sección transversal lateral de la parte 11 de placa frontal a lo largo de la línea II-II de la Figura 4B. En esta realización, el material 17a aislante térmico está provisto en el centro del lado de la parte de inyección de la matriz y alrededor del puerto 15 de inyección.

Las Figuras 11 a 15 muestran esquemáticamente la impregnación a presión mediante una segunda realización para formar un terminal de la forma de las Figuras 9 y 10. Las Figuras 11 a 14 son vistas esquemáticas en sección transversal de un sistema de matriz, y las Figuras 15-1 a 15-6 muestran esquemáticamente una serie de etapas para formar un terminal.

5 Una vez más, el terminal es formado mediante impregnación a presión en una parte de la zona de terminal de material de fibra para formar una penetración conductora en, y una conexión con, el material de fibra en la zona de terminal. La matriz comprende dos partes 20 y 21 de matriz que se cierran y se abren conjunta y recíprocamente durante el funcionamiento en la dirección de la flecha B. La matriz comprende una cavidad 22 interna. La matriz (cuando está cerrada) comprende un conducto 23 de flujo transversal (véase la Figura 15-2) debajo de la cavidad 22 (debajo en la dirección del movimiento
10 C del material fundido – tal como se describirá más adelante). El conducto 23 de flujo transversal está constituido por cavidades 23a y 23b transversales en las partes de matriz opuestas. Tanto la cavidad 22 de matriz como el conducto 23 de flujo se extienden transversalmente a través de la matriz (véanse las Figuras 12 y 14) y están separados por una proyección 25 transversal en una parte 21 de matriz a lo largo de la cavidad 22 de la matriz. Cuando las partes 20 y 21 de matriz se juntan, la parte superior de la cavidad de la matriz se abre a la ranura 24 transversal.

15 Durante el funcionamiento, las partes 20 y 21 de matriz se juntan con un borde del material 1 de fibra sobre el que debe formarse un terminal en la cavidad de la matriz, tal como se muestra en la Figura 11 (aunque la Figura 11 muestra la matriz abierta con el terminal formado sobre la misma). El resto del material 1 de fibra se extiende desde la ranura 24 transversal abierta. El metal 2a de terminal es calentado e impregnado en la cavidad de la matriz a través del puerto 26 de inyección que suministra metal fundido al interior del conducto 23 de flujo que se extiende transversalmente a través de la
20 matriz, la cual llena. El metal fundido sale entonces del conducto 23 de flujo transversalmente a través de la matriz moviéndose en la dirección de la flecha C en la Figura 11, y fluye a través de un hueco de inyección transversal más allá de la protuberancia 25 transversal que se extiende también a través de la matriz y al material 1 de fibra a lo largo y a través de su borde, impregnando de esta manera el material de fibra. El metal fundido penetra el material de fibra en la zona del terminal. Hay provistos conductos 28 de refrigeración en las partes 20 y 21 de matriz a través de los cuales se hace circular el fluido refrigerante para enfriar la matriz sobre la zona de terminal del material de fibra durante el uso. La parte frontal del metal fundido que se mueve hacia arriba por la cavidad de la matriz 22 y al interior del material 1 de fibra se enfría y se solidifica, es decir, se congela, y la línea transversal resultante de metal sólido a través de la matriz previene una penetración adicional del metal en el material de fibra y define el límite del terminal de metal. Después de un período de tiempo predeterminado, la presión de inyección se termina y el metal en el conducto 23 de flujo y la cavidad 22 de la
25 matriz se deja enfriar y solidificar y, a continuación, las partes de matriz se abren para liberar o expulsar el material de fibra de carbono con un terminal metálico sobre el mismo.

La Figura 15-1 muestra la matriz abierta, es decir, las dos partes 20 y 21 de matriz separadas, y la Figura 15-2 muestra las dos partes de matriz cerradas contra el material 1 de fibra, pero antes de la inyección de metal. La Figura 15-3 muestra el metal 2a caliente entrando a la cavidad de la matriz a través del puerto 26 y llenando el conducto 23 a través
35 de la anchura de la matriz. La Figura 15-4 muestra el metal fundido entrando a la cavidad 22 de la matriz y penetrando en la fibra de carbono. La Figura 15-5 muestra el enfriamiento del metal para solidificar el terminal sobre la fibra 1 de carbono, y la Figura 15-6 muestra la abertura de la matriz para liberar el material de fibra de carbono con un terminal metálico sobre el mismo.

La dimensión a través de la cavidad 22 de matriz entre las dos partes 20 y 21 de matriz puede ser aproximadamente igual
40 que el espesor del material de fibra para formar un terminal delgado de aproximadamente el mismo espesor que el material de fibra, tal como se ha descrito anteriormente o puede ser mayor para formar un terminal más grueso. Una vez más, la presión o la fuerza de cierre entre las partes de matriz y, de esta manera, contra la fibra, puede ser a un nivel que no dañe o dañe significativamente, por ejemplo, dañe estructuralmente, el material de fibra, por aplastamiento. En algunas realizaciones, la presión contra el material de fibra puede ser (sólo) de aproximadamente 500 kPa (5 Bar), por
45 ejemplo, para materiales de fibra de carbono tejidos, o hasta 500 kPa (5 Bar) para un material de fibra de carbono no tejido tal como material de fieltro, por ejemplo. En una realización, es posible que las partes de matriz no toquen el material de fibra, sino que, cuando la matriz está cerrada, pueden estar ligeramente separadas, por ejemplo, menos de 0,5 mm o menos de 0,25 mm desde la superficie del material de fibra. Dicho hueco puede permitir que el material de terminal fluya alrededor de las superficies exteriores del material de fibra, pero debería ser suficientemente pequeño de
50 manera que este material de terminal se enfríe y se solidifique (se congele) rápidamente de manera que el material de terminal inyectado adicional se impregne por presión en el material de fibra. De manera alternativa, las partes de matriz pueden contactar con el material de fibra cuando se cierran, pero sin presión/compresión del material de fibra.

La Figura 16 es una sección transversal esquemática de una matriz para formar un terminal sobre un electrodo de material de fibra, según una tercera realización de impregnación a presión de la invención. En esta realización, la presión
55 que impregna el material de terminal fundido en el material de fibra es generada cerrando una matriz sobre el material de terminal y el material de fibra en la matriz. Con referencia a la Figura 16, las matrices 80 y 81 se mueven recíprocamente tal como se indica mediante las flechas D sobre un lecho 82 de máquina (la Figura muestra la matriz abierta). Hay provistos un conducto o unos conductos 89 que transportan fluido refrigerante a lo largo de una parte distal de cada parte

80 y 81 de matriz. De manera alternativa, las partes distales de las partes 80 y 81 de matriz pueden estar formadas en un material que disipa el calor más rápidamente, por ejemplo.

5 Durante el funcionamiento, el borde del material 1 de fibra sobre el que se va a formar un terminal es posicionado en la cavidad de la matriz entre las partes 80 y 81 de matriz, tal como se muestra. El resto del material de fibra se extiende desde la ranura 85 transversal abierta. El metal de terminal es posicionado también previamente en la cavidad de la matriz. Por ejemplo, en la Figura, dos tiras 84 de material de terminal se muestran intercaladas entre tres capas de material 1 de fibra. Las partes 80 y 81 de matriz se calientan y se juntan para cerrar la matriz, calentando el metal de terminal bajo presión, que se funde y penetra en el material 1 de fibra en la zona del terminal. El metal de terminal fundido que se mueve a través del material de fibra en la dirección de la flecha E se enfría y se solidifica, es decir, se congela en 10 las proximidades del conducto o los conductos 89 y la línea transversal resultante de metal sólido en el material de fibra a través de la abertura de ranura de la matriz previene una penetración adicional del metal al material de fibra de carbono y define el límite del terminal de metal. Después de un período de tiempo predeterminado, la presión de inyección se termina y el metal en la cavidad de la matriz se deja enfriar y solidificar y, a continuación, la matriz se abre para liberar o expulsar el material de fibra de carbono con un terminal metálico sobre el mismo.

15 En todas las realizaciones anteriores, para ayudar a la impregnación del material de fibra por el metal de terminal bajo presión, puede aplicarse vibración o energía al metal de terminal fundido a través de una o más partes de matriz durante la impregnación, por ejemplo, a una frecuencia de ultrasonidos, tal como una frecuencia comprendida en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 25 kHz.

Construcción de baterías o celdas

20 Un terminal formado sobre un electrodo de material de fibra, tal como se ha descrito anteriormente, puede comprender también, sobre uno o ambos lados del material de fibra, un alambre o una cinta de metal fijada eléctricamente al material de electrodo y al terminal, para proporcionar una vía de recogida de corriente de macroescala adicional desde la fibra de carbono al terminal de metal, además de las vías de micro-escala a través del propio material de fibra de carbono del terminal. El alambre o cinta de metal puede ser fijado al material de fibra por ejemplo cosiendo con un hilo que no se 25 disuelva en el electrolito de la batería u otro material inerte de unión de la batería de Pb-ácido que mantendrá el colector de corriente en su sitio, tal como una resina, cemento o una mezcla para macetas. El alambre o cinta de metal puede ser presionado en el material de fibra durante la fabricación. De manera alternativa, el alambre o la cinta o similar puede ser soldado o impreso sobre el material de fibra. El alambre metálico o la cinta o cintas pueden ser dispuestos en una forma sinuosa sobre uno o ambos lados del material de fibra, extendiéndose continuamente entre el terminal en un borde del electrodo, en cuyo borde el alambre o cinta está conectado de manera conductiva al terminal al estar incorporado al terminal, y en o hacia otro borde separado del electrodo. De manera alternativa, el alambre o cinta puede extenderse entre los terminales de metal a lo largo de los bordes opuestos del electrodo o un bastidor alrededor del electrodo. De manera 30 alternativa una vez más, longitudes separadas del alambre o la cinta pueden extenderse desde el terminal en un borde a o hacia otro borde del electrodo o, de manera alternativa una vez más, el macro-conductor de alambre o cinta, tal como se ha descrito, puede comprender una malla metálica unida sobre uno o ambos lados del material de fibra. Los extremos del alambre o de la cinta o malla pueden terminar y ser incorporados en el terminal. Es importante que, cuando el colector de corriente está sobre la superficie exterior del electrodo que actúa como el electrodo negativo, el colector de corriente esté protegido contra la oxidación anódica desde el electrodo positivo. Preferiblemente, el alambre o la cinta se extiende hacia arriba y hacia abajo a lo largo de la longitud del electrodo con la misma separación a través de la anchura del electrodo sin ningún punto de cruce, para prevenir que se produzcan puntos calientes locales o acumulación de calor en zonas 35 particulares y se consiga una recolección de corriente homogénea a través del electrodo. Preferiblemente, el volumen del alambre o cinta o malla o sistema similar de recolección de corriente de macroescala es menor de aproximadamente el 15% del volumen del electrodo (excluyendo el terminal o el bastidor metálico circundante o similar).

45 Típicamente durante la construcción de baterías o celdas, el material colector de corriente de microescala es impregnado bajo presión con una pasta que, en una forma preferida, comprende una mezcla de Pb y partículas de PbO y PbO y ácido sulfúrico diluido. De manera alternativa, la pasta puede comprender partículas de sulfato de plomo (PbSO₄) y ácido sulfúrico diluido. En algunas realizaciones, la pasta a ser impregnada en el electrodo comprende ácido sulfúrico diluido que comprende entre más del 0% y aproximadamente el 5%, o entre el 0,25% y aproximadamente el 3%, o entre el 0% y aproximadamente el 2%, o entre el 0,5 y el 2,5% en peso de la pasta de ácido sulfúrico. Las partículas a base de Pb 50 pueden comprender partículas molidas o formadas químicamente que pueden tener un tamaño medio de 10 micrómetros o menos, suficientemente pequeño para encajar fácilmente en los espacios entre las fibras. La pasta o material activo puede llenar el electrodo de fibra de carbono hasta el terminal de manera que el material activo contacte con o se apoye en el terminal donde la fibra entra en el terminal y se conecte eléctricamente directamente al terminal, no sólo en la superficie del material de fibra en ambos lados, sino también a través del espesor del material de fibra y a lo largo de una parte principal o sustancialmente toda la longitud del límite entre el material de terminal y el material de fibra impregnado 55 de material no de terminal en este límite, o puede detenerse sin llegar al terminal de manera que haya un pequeño hueco entre la pasta y el terminal, tal como un hueco de hasta aproximadamente 5 mm por ejemplo. En una realización preferida, el terminal está formado de manera que tenga protuberancias del terminal, tales como protuberancias de Pb, al

material activo impregnado en el material de fibra de carbono, tal como se ha descrito anteriormente.

Tal como se ha indicado preferiblemente, la relación superficie a volumen de las partículas de Pb en el material activo es al menos aproximadamente 3 veces mayor, o preferiblemente aproximadamente 5 veces mayor, o preferiblemente aproximadamente 10 veces mayor, o preferiblemente aproximadamente 20 veces mayor, que una relación superficie a volumen del material de terminal en la zona de terminal. Preferiblemente, la relación superficie a volumen de las partículas de Pb en el material activo es mayor de aproximadamente $2 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ o mayor de aproximadamente $1 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ y la relación superficie a volumen del material de terminal en la zona de terminal es menor de aproximadamente $0,05 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. La superficie asociada con el material de terminal fundido que ha sido inyectado en las capas de fibra, enfriándose a medida que entra, es probable que sea similar al área superficial de las fibras que enfriará alrededor suyo, o menor. Por ejemplo, un fieltro de carbono puede tener un área de las superficies cilíndricas de las fibras igual a aproximadamente 20 m^2 por mm de espesor para 1 m^2 de área superficial, que es equivalente a $0,02 \text{ m}^2$ por cm^3 del volumen total de fieltro. De esta manera, el flujo de plomo fundido alrededor de esta red de fibras formará (por congelación sobre las fibras frías en primer lugar) una estructura de plomo con ramificaciones de diámetro mayor que el diámetro de las fibras, es decir, el diámetro de las ramas de este fieltro cargado con plomo puede aumentar de 10 micrómetros a aproximadamente entre 15 y 20 micrómetros con área superficial quizás de $0,01 \text{ m}^2$ por cm^3 (para una impregnación con una fracción de volumen mayor, estas ramas se fusionarán y la superficie disminuirá todavía más). Estas áreas superficiales pueden compararse con las del material activo normal en el interior de un electrodo negativo en una celda de plomo-ácido. La masa activa que contiene plomo se divide en un esqueleto de plomo que transporta corriente (que no es susceptible al cambio electroquímico durante los ciclos de carga y descarga) y una masa mucho más delgada que es susceptible al cambio y, de hecho, produce las corrientes eléctricas de trabajo de la batería. El "material activo energético" mucho más delgado puede tener ramas de aproximadamente 0,3 micrómetros de diámetro. El esqueleto puede ser muy similar a las ramas formadas mediante impregnación parcial indicada anteriormente, con un ataque electroquímico insignificante. Sin embargo, el área superficial del material electroquímicamente activo, delgado, puede tener $(20)/0,3 = 70$ veces el área superficial por unidad de volumen de plomo y, por lo tanto, sufre casi todo el ataque químico. La división entre material delgado y el material de esqueleto grueso es de aproximadamente 50/50 en la mayoría de los electrodos negativos.

Formación electroquímica de terminales

Con referencia a la Figura 17, en una realización de un procedimiento de formación electroquímica de terminales de la invención tal como se aplica a un electrodo de una batería o una celda de Pb-ácido, un elemento de material de fibra de carbón o conductor, tal como un elemento de electrodo, tiene aplicada al mismo una pasta que comprende partículas a base de plomo, en la Figura 17 el elemento 61 con dicha aplicación de pasta está indicado en la etapa 17-1. La pasta puede ser impregnada en el material de fibra bajo presión y/o con vibración, tal como vibración ultrasónica, para impregnar completamente la pasta entre las fibras. De manera óptima, a continuación, puede llevarse a cabo un procedimiento de curado, en el que, por ejemplo, se controlan la humedad y/o la temperatura.

La pasta puede comprender partículas de sulfato de Pb, partículas de PbO, partículas de Pb, o una mezcla de partículas de sulfato de Pb, partículas de PbO y/o partículas de Pb. En realizaciones preferidas, esta pasta es sustancialmente la única fuente de plomo en la pasta de material activo. Las partículas pueden comprender partículas molidas o formadas químicamente y al menos una fracción principal, y preferiblemente al menos 80%, de las partículas pueden tener un tamaño o un diámetro medio de 10 micrómetros o menos. De manera opcional, la pasta puede contener también otros aditivos, tales como negro de humo, sulfato de bario y sulfonato.

Las superficies de fibra del material pueden ser tratadas superficialmente para mejorar la fijación de las partículas basadas en Pb mediante un procesamiento para fijar partículas de óxido o grupos químicos portadores de oxígeno a las fibras. La oxidación anódica de un tejido de fibra de carbono tratado con arco eléctrico puede convertirlo también en un material hidrófilo. Esto puede ayudar a una distribución uniforme de las partículas activas a través del material y una atracción inicial del Pb (cubierto con grupos óxidos) al carbono, mediante atracciones dipolo-dipolo.

Tal como se indica en la etapa 17-2 de la Figura 17, un conector o unos conectores 62 metálicos o conductores que comprenden, por ejemplo, tiras metálicas o en cualquier otra forma adecuada, son fijados mecánicamente al elemento 1 de fibra de carbono con pasta aplicada, por ejemplo, a lo largo de al menos un borde o, de manera alternativa, extendiéndose a través del elemento de fibra de carbono. De esta manera, una zona 63 del material con pasta aplicada es capturada por los conectores 62. Las tiras pueden ser, por ejemplo, engastadas al borde del material o si no pueden ser fijadas mecánicamente al material, por ejemplo, con compresión, calentamiento tal como calentamiento por inducción o resistivo, tal como se indica en la etapa 17-3. De manera alternativa o adicional, puede proporcionarse una cinta o unas cintas metálicas entre cada una de las dos o más capas de material de fibra de carbono que forman el elemento 1 de fibra de carbono. De manera alternativa una vez más, pueden incorporarse fibras metálicas en el borde del elemento 1 de fibra de carbono, por ejemplo, tejiéndolas al material de fibra de carbono en o cerca del borde.

Tal como se indica en la etapa 17-4, el elemento 1 de fibra de carbono con pasta aplicada con un conector o unos conectores 62 es sumergido en ácido sulfúrico diluido en una celda 64, para cubrir la parte superior del conector, y es

conectado como el electrodo negativo opuesto a otro electrodo polarizado positivamente. Se hace pasar una corriente eléctrica a través del conector o los conectores 62 y el material 1 para conectar eléctricamente las fibras y el conector o los conectores mediante una conversión electroquímica de la pasta en la zona 63 en una red de Pb. Esto forma Pb entre las fibras de carbono y supera los problemas de tensión superficial entre el Pb y las fibras de carbono en los procedimientos disponibles actualmente. De manera alternativa, en algunas realizaciones, la pasta comprende ácido sulfúrico diluido, o es puesta en contacto con ácido sulfúrico diluido, por ejemplo, mediante pulverización de ácido sulfúrico diluido sobre el material de elemento de fibra de carbono, en lugar de mediante inmersión. La corriente eléctrica que pasa a través del conector o los conectores y el material del elemento de fibra de carbono y la pasta humedecida con ácido sulfúrico diluido entre los mismos, causa que las partículas basadas en Pb en la pasta se conviertan en plomo primero justo debajo del conector y, de manera gradual, íntimamente entre las fibras de material de electrodo en la zona 63, para conectar o conectar eléctricamente las fibras con el conector. Típicamente, esta etapa puede ser llevada a cabo al comienzo de la formación inicial del electrodo (primer ciclo de carga y descarga durante el que se forman los enlaces de las partículas activas) antes o después de la construcción de la celda o la batería. De esta manera, el mismo proceso de conducción-formación que se produce en la zona 63 se propaga al resto del electrodo. Puede ser ventajoso que, durante la formación, la corriente de carga sea pulsada periódicamente.

En las realizaciones descritas anteriormente, el conector 62 es una tira metálica tal como una tira de Pb fijada mecánicamente al elemento de fibra de carbono. En una realización alternativa, cada uno de los conectores 62 es reemplazado por un dispositivo de sujeción mecánico, por ejemplo, una abrazadera que tiene superficies similares al plomo de la misma geometría deseada que el conector 62. Estos dispositivos de sujeción opuestos pueden entonces ser retirados después de proporcionar un contacto temporal con la zona 63 durante el proceso de formación. El electrolito ácido requerido se difunde en la zona 63 a lo largo del material de fibra desde el borde o desde la parte principal del electrodo.

Después de la conversión electroquímica, el elemento de fibra de carbono en la etapa 17-5 con el terminal resultante puede ser sometido a continuación a una etapa de procesamiento adicional para eliminar cualquier porosidad en la zona 63, para prevenir o minimizar o reducir la entrada de electrolito a los poros en la red de Pb en 63 (ya que una descarga subsiguiente de la celda causaría entonces la formación de $PbSO_4$, reduciendo o eliminando la propiedad conductora de 63). La eliminación o la reducción de la porosidad puede conseguirse, por ejemplo:

- comprimiendo y/o calentando la zona 63, por ejemplo, mediante calentamiento inductivo o resistivo,
- sumergiendo adicionalmente la región 63 en una solución selladora que: deja los poros rellenos con un polímero que no se disuelve en el electrolito, en el que dicha solución selladora incluye por ejemplo una resina, y
- llenando algunos de los poros restantes en 63 mediante deposición de Pb en el electrodo a partir de una solución fuerte de iones de Pb.

Para explicar la electrodeposición de Pb, en la Fig. 18 se ilustra una realización alternativa. Uno de los conectores 62 es reemplazado por un dispositivo de sujeción mecánico que comprende un conducto 67 longitudinal interno y suministrado también con ácido sulfúrico y que tiene también superficies 66 similares al plomo dispuestas para contactar físicamente con el elemento 1 de fibra de carbono en un lado en la zona 63 donde el material de pasta ya ha sido aplicado y se desea una conexión. El dispositivo puede ser sujetado a un borde del elemento de fibra de carbono o puede extenderse a través del elemento de fibra de carbono, siempre que la zona 63 con pasta aplicada, deseada, sea capturada por las superficies 66 similares al plomo de la abrazadera. Se instala un electrodo positivo adecuado en el flujo de electrolito (recirculante) que entra y sale 67 para completar una celda y el flujo de corriente puede generar Pb dentro del espacio entre fibras dentro de la zona 63, tal como se ha llevado a cabo anteriormente con un conector 62.

La superficie 66 similar al plomo, tal como se muestra en la Figura 18, puede consistir solamente en un perímetro similares al plomo (es decir, si no abierto) o puede ser un material similar al plomo, poroso, de manera que el electrolito que pasa a través del conducto 67 pueda permear la fibra de carbono y la pasta.

Después del procedimiento de formación descrito anteriormente, a continuación, puede pasarse una solución de sal de plomo (por ejemplo, de $PbNO_3$) a través del conducto 67 de manera que los poros de plomo que están frente al conducto se llenen con plomo. Puede inyectarse una cantidad dosificada de solución en el conducto. A continuación, el voltaje aplicado entre los electrodos positivo y negativo es ajustado para conseguir un nivel adecuado de manera que el plomo se deposite uniformemente en los poros de la zona de terminal. La inyección de la solución de sal de plomo y el procedimiento de deposición electroquímica se repiten hasta que los poros estén casi llenos de plomo. Las inyecciones sucesivas serán más pequeñas y más difíciles de conseguir hasta que no puedan conseguirse más inyecciones o deposiciones. Pueden usarse también procedimientos de colapso o de inyección de resina en este punto para eliminar cualquier pequeña porosidad accesible restante. Esto puede llevarse a cabo también como una alternativa a la inmersión indicada anteriormente, pero es más práctico como una etapa subsiguiente.

En una realización para formar un electrodo de fibra de carbono de una batería o celda de Ni-Cd, el terminal puede ser

formado con Cd y la pasta comprende Cd, tal como partículas de CdOH.

General

5 En una batería, típicamente una batería de plomo-ácido, el electrodo o los electrodos positivos, el electrodo o los electrodos negativos, o ambos, pueden formarse con un terminal según el procedimiento o los procedimientos de la invención. Preferiblemente, el material colector de corriente y sus fibras son flexibles, lo que ayudará a acomodar los cambios de volumen del material activo fijado al material colector de corriente durante el ciclo de la batería, y las fibras de microescala pueden reforzar también el material activo, ayudando a reducir la rotura ("desprendimiento") del material activo del electrodo durante el uso.

10 En realizaciones preferidas, las fibras de electrodo son inherentemente conductoras sin necesidad de un revestimiento con un material más conductor, tal como un metal, para aumentar la conductividad, y pueden ser fibras de carbono que, en algunas realizaciones, pueden ser tratadas para aumentar la conductividad. En otras realizaciones, las fibras de electrodo pueden ser un material menos conductor, cuyas fibras están revestidas con un revestimiento conductor o más conductor. En algunas realizaciones, las fibras del material colector de corriente pueden ser revestidas con Pb o un material a base de Pb. Por ejemplo, el electrodo o los electrodos negativos pueden ser revestidos con Pb y el electrodo o los electrodos positivos pueden ser revestidos con Pb y, a continuación, PbO₂ sobre el mismo.

20 El material colector de corriente puede ser un material tejido, un material de punto o un material no tejido, tal como un fieltro. El material puede comprender filamentos que se extienden en un plano principal del material, en el que cada filamento está compuesto por múltiples fibras, opcionalmente con hilos de conexión que se extienden transversalmente a través de los filamentos para conectar mecánicamente los filamentos. La profundidad media del material puede ser de al menos 0,2 milímetros o al menos 1 milímetro. Al menos una mayor parte de las fibras tienen un diámetro de fibra medio menor de aproximadamente 15 micrómetros, más preferiblemente menor de o igual a aproximadamente entre 6 y aproximadamente 7 micrómetros.

25 Las superficies de fibra del material pueden ser tratadas superficialmente para mejorar la fijación de las partículas basadas en Pb mediante un procesamiento para fijar partículas de óxido o grupos químicos portadores de oxígeno a las fibras. La oxidación anódica de una tela de fibra de carbono tratada con arco eléctrico puede convertirla también en un material hidrófilo. Esto puede ayudar a una distribución uniforme de las partículas activas a través del material y a una atracción inicial del Pb (revestido con grupos óxidos) al carbono, mediante atracciones dipolo-dipolo.

30 En algunas realizaciones, el material de fibra conductor puede ser un material de fibra de carbono que ha sido tratado térmicamente a una temperatura elevada, por ejemplo, comprendida en el intervalo de 1.000 a 4.000°C. En algunas realizaciones, el material de fibra conductor puede ser material de fibra de carbono que ha sido tratado mediante descarga de arco eléctrico. El material de fibra de carbono puede ser tratado con arco eléctrico introduciendo el material de fibra de carbono a una cámara de reacción bien a través de un arco eléctrico en un hueco entre los electrodos, que incluyen múltiples electrodos adyacentes en un lado del material, o más allá de múltiples electrodos adyacentes, de manera que exista un arco eléctrico entre cada uno de los electrodos y el material.

35 En algunas realizaciones, el material de fibra conductor puede ser fieltro u otro material de electrodo plano no tejido producido a un espesor muy bajo, tal como por ejemplo un espesor de 2,5 mm o menor dividiendo el material más grueso en el plano. Es decir, el material puede ser cortado en su plano una o más veces para dividir un material no tejido más grueso en múltiples láminas de longitud y anchura similares, pero reduce el espesor de la lámina inicial.

40 En algunas realizaciones, el material de fibra conductor puede ser un material de fibra de carbono tejido, puede ser tejido a partir de estopas de fibra de carbono que han sido "rotas por estiramiento", es decir una estopa (haz) de un mayor número de filamentos continuos de fibra de carbono es estirado después de la fabricación para romper los filamentos continuos individuales en filamentos más cortos y para separar longitudinalmente los extremos de los filamentos en cada rotura, lo que tiene el efecto de reducir el recuento de filamentos de la estopa de fibra de carbono. La estopa con un menor recuento de filamentos resultante es trenzada (como una cuerda) para mantener la integridad de la estopa. Por ejemplo, una estopa de 50.000 filamentos continuos puede romperse por estiramiento para producir una estopa mucho más larga compuesta por 600 filamentos individuales más cortos que, a continuación, se trenza, por ejemplo. En algunas realizaciones, el material de fibra conductor puede ser un material de fibra de carbono formado a partir de estopas de fibra de carbono que han sido "divididas en estopas", es decir, separadas a partir de un haz de fibras de carbono con un recuento mayor de filamentos, en estopas más pequeñas. En algunas realizaciones, el material de fibra conductor puede ser un material de fibra de carbono formado a partir de estopas de fibra de carbono divididas a partir de un haz de fibras de carbono con un mayor recuento de filamentos en estopas más pequeñas y, a continuación, es sometido a rotura por estiramiento para romper los filamentos continuos individuales en filamentos más cortos y para separar longitudinalmente los extremos de los filamentos en cada rotura, reduciendo adicionalmente el recuento de filamentos de las estopas de fibra de carbono.

55 **Parte experimental**

Ejemplo 1 - Formación de terminales

En el trabajo experimental, se formaron terminales de Pb sobre un material de fibra de carbono generalmente mediante el procedimiento descrito anteriormente con referencia a la Figura 5.

5 Para obtener imágenes de Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) de las partes interiores de la región del terminal, los terminales se sumergieron en nitrógeno líquido y se escindieron después de la formación. Las Figuras 6A y 6B son un conjunto de imágenes SEM de un terminal sobre un material tejido con plomo inyectado a una presión de 1.000 kPa (10 Bar). Las Figuras 7A y 7B son otro conjunto de imágenes SEM de un terminal sobre un material de fieltro con plomo inyectado una vez más a una presión de 1.000 kPa (10 Bar). De manera similar, las Figuras 8A y 8B son un conjunto de imágenes SEM de un terminal sobre material tejido con plomo inyectado a una presión de 1.000 kPa (10 Bar) con un epoxi aplicado a la parte superior del terminal. Las Figuras 6B, 7B y 8B tienen un mayor aumento que las Figuras 6A, 7A y 8A. En todas las Figuras 6A, 6B, 7A, 7B, 8A y 8B, el material gris pálido es el plomo y las fibras largas son las fibras de carbono. La penetración de plomo más alta del material se consiguió con un material de fieltro de carbono, que se muestra en la serie de imágenes SEM de la Figura 7 – con el plomo rodeando claramente con una presencia muy mínima de huecos. La Figura 7A muestra la anchura o sección transversal total del terminal, y la Figura 7B muestra un acercamiento (mayor aumento) de las fibras de carbono en el Pb (los orificios están donde las fibras han sido extraídas durante la escisión del terminal).

En ciertas realizaciones, para reducir la penetración de electrolito en los huecos en el terminal, conduciendo potencialmente a la conversión del plomo en sulfato de plomo y, de esta manera, a una pérdida de conductividad, se aplicó epoxi a la parte superior del terminal para ser absorbido en el terminal y prevenir la penetración de ácido. La Figura 8 muestra la región del terminal con excelente penetración de epoxi y espacios vacíos mínimos.

Ejemplo 2 - Formación de terminal

Las siguientes dos muestras de terminales se fijaron a un fieltro de carbono mediante impregnación de borde del plomo fundido en el plano principal del fieltro, generalmente mediante el procedimiento descrito anteriormente con referencia a la Figura 15.

25 La primera muestra era sobre fieltro de carbono de Heilong Jiang en China con una fracción volumétrica sólida del 7,2%, un espesor de 1,5 mm y un diámetro medio de las fibras de 13,9 μm y tratadas con arco tal como se ha descrito anteriormente. Este terminal comprendía dos regiones que estaban situadas una al lado de la otra, primero, una tira de plomo en una cavidad a lo largo del borde del fieltro y, segundo, una matriz de plomo alrededor de las fibras de carbono del fieltro en su borde. Cortando la segunda área y midiendo cuidadosamente sus dimensiones y su masa, junto con la determinación de la masa de un área medida del fieltro, puede calcularse la fracción de espacio vacío dentro de la matriz (véase más adelante). Este espacio vacío era del 22,5%. La resistividad de la matriz se determinó también mediante una medición de la resistencia con un medidor de resistencia sobre un volumen medido de la matriz. Esta resistividad era de 0,32 mOhm.mm, o de $0,32/0,208 = 1,54$, o un 54% mayor que la del plomo puro a temperatura ambiente.

35 La Figura 19 es una imagen SEM de esta muestra, que muestra orificios donde las fibras han sido extraídas durante la rotura usando condiciones criogénicas, pero: por lo demás, muestra que el plomo rodea la mayor parte de las fibras. Dos partes muestran cierta ausencia localizada de plomo, donde las fibras han sido extraídas.

40 La Figura 20 es una imagen SEM de una segunda muestra de terminal producida de la misma manera, pero sobre fieltro de carbono de SGL en Alemania con una fracción volumétrica sólida del 4,6%, 2,5 mm de espesor y un diámetro medio de fibra de 9,1 μm , tratada también con arco. Este se infiltró de manera similar a la primera muestra, proporcionando una fracción de espacio vacío más alta del 41% y una resistividad de 0,61 mOhm.mm, o casi 3 veces la del plomo puro. La superficie de la fractura muestra grandes áreas de fibras que no están en contacto con el plomo.

Las resistencias de conexión de ambas muestras eran < 50 mOhms.

Los procedimientos de medición usados fueron los siguientes:

45 Resistividad: Las tiras del conector donde el fieltro de carbono estaba rodeado de plomo, se cortaron con una guillotina, y los extremos se sujetaron con las pinzas de un medidor de resistencia. La longitud entre las pinzas y el área A transversal observada se usaron en la expresión: Resistividad = (Resistencia)/(Área)/(Longitud) para calcular la resistividad.

50 Espacio vacío: Las tiras se pesaron y la masa se dividió por el área para obtener una densidad de masa global. Se hizo lo mismo para las muestras del fieltro de carbono para obtener una densidad de carbono, y esta se restó de la primera para obtener la densidad de plomo. Dividiendo esta por la densidad de plomo puro y por el espesor del fieltro, se obtuvo la fracción volumétrica de plomo en las tiras compuestas. De esta manera, el espacio vacío se obtuvo restando la fracción volumétrica de plomo y la fracción volumétrica de carbono de 1,0, la fracción volumétrica total.

Resistencia: Se usaron barras de aluminio de 8 mm, cuadradas, para los contactos en el fieltro de carbono, una a cada

5 lado del fieltro, con una fuerza de contacto estándar proporcionada por las pinzas del medidor de resistencia. Dos pares de dichos contactos se distribuyeron a distancias diferenciales (de 10 a 80 mm) y se registraron 5 resistencias a diferentes distancias a lo largo de este intervalo. El gráfico casi lineal de la resistencia frente a la distancia proporcionó una pendiente (que proporcionó la resistividad del fieltro cuando se multiplicó por el área de la sección transversal) y una intersección, que era el doble de la resistencia de contacto/fieltro. A continuación, se usó un conjunto de contactos en un electrodo con un conector en un extremo, una vez más con diferentes colocaciones de los contactos a lo largo del electrodo, y la otra pinza del medidor fijada al terminal de plomo en un extremo del conector. Un gráfico de resistencia frente a distancia proporcionó una vez más un gráfico lineal, con una intersección igual a la suma de una resistencia de contacto/fieltro más la resistencia de conector de electrodo que se requiere. De esta manera, esta última se obtuvo restando la resistencia de contacto/fieltro.

10

Ejemplo 3 - Rendimiento de CCA de una celda de ácido-Pb con un electrodo que comprende un terminal

15 Construcción de electrodos y celdas: Se estrechó un electrodo a partir de fieltro de fibra de carbono tratado con arco que tenía un peso específico de 238 g/m^2 , un espesor de 2,93 mm, y una fracción volumétrica de carbono de $\sim 5,8\%$. Después del tratamiento con arco, el fieltro tenía un peso específico de 204 g/m^2 , tenía 2,5 mm de espesor y tenía una fracción volumétrica de carbono de $\sim 5,7\%$. La sección de fieltro de carbono tenía forma rectangular y había tenido previamente un terminal de Pb formado a lo largo de un borde mediante impregnación de borde de plomo fundido en el plano principal del fieltro, generalmente mediante el procedimiento descrito anteriormente con referencia a la Figura 15, de manera que el material de Pb del terminal penetró completamente a través de la zona de terminal del material de fieltro de carbono de un lado al otro.

20 La pasta se preparó con 19,5 g de óxido similar a plomo que tenía un contenido de Pb de $\sim 5,1\%$, 3,36 g de ácido sulfúrico diluido, 2,24 g de Vanisperse A como expansor y solución de agua para conseguir el 0,10% en peso de expansor en la pasta preparada y 0,16 g de sulfato de bario. La pasta se mezcló en un baño durante 2 minutos con ultrasonidos a una frecuencia de 54 kHz.

25 Se aplicó la pasta al electrodo con una distribución uniforme de pasta, también bajo vibración ultrasónica durante $\sim 1 \text{ min}$, mediante una placa vibratoria ultrasónica hasta que una mayor parte de la pasta había penetrado en el fieltro. La pasta se aplicó al electrodo de manera que contactó con el Pb del terminal a lo largo de la longitud del límite entre el Pb del terminal y el fieltro de carbono impregnado con Pb no de terminal (no sólo en la superficie a ambos lados, sino también a través del espesor del material de fieltro de carbono en este límite). La cantidad total de masa cargada en el fieltro de carbono fue de 18,15 g, donde la capacidad conseguida (descarga de baja corriente) fue de 2,52 Ah (es decir, el 68,2%) de la capacidad teórica. El área activa del electrodo con pasta aplicada (excluyendo el terminal) tenía dimensiones: longitud de 60,6 mm, anchura de 43,3 mm y espesor de 2,52 mm. Por lo tanto, la carga de plomo conseguida por volumen (densidad de plomo aplicada del electrodo en base a la masa cargada sobre el electrodo) era de aproximadamente $2,62 \text{ g/cm}^3$. A continuación, el electrodo se incorporó a una celda de ensayo, como se intercaló un negativo entre dos placas positivas (una a cada lado) tradicionales de tamaño comparable y se sometió a carga de formación.

35 Ensayos y resultados: La celda se sometió a ensayos SAE -18°C CCA (Cold Cranking Amps, amperios de arranque en frío). En particular, una batería de automóvil debería ser capaz de suministrar una corriente alta para el arranque del motor, a baja temperatura, y un ensayo CCA comprueba la capacidad de una batería para hacerlo. Las corrientes de ensayo fueron de 310 mA/cm^2 de área de electrodos opuestos, respectivamente. Tras superar con éxito el ensayo de 310 mA/cm^2 , el electrodo con pasta aplicada hasta el terminal se ensayó adicionalmente con corrientes sucesivamente más altas, consiguiendo finalmente una calificación de 390 mA/cm^2 . La Figura 21 muestra el resultado del ensayo de rendimiento CCA y muestra que el electrodo tenía un rendimiento CCA muy bueno.

40 El texto anterior describe la invención, incluyendo sus formas preferidas, y se desea que las alteraciones y las modificaciones que resulten obvias para una persona con conocimientos en la materia estén incluidas en el alcance de la misma, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

45

REIVINDICACIONES

1. Una batería o celda de plomo-ácido que incluye al menos un electrodo que comprende como un colector de corriente un material de fibra conductor que tiene una separación media entre fibras inferior a 100 micrómetros, que comprende un material de terminal eléctricamente conductor impregnado a presión en una parte de zona de terminal del material de fibra que rodea y/o penetra en las fibras y forma una conexión eléctrica al material de fibra en dicha zona de terminal y proporciona un terminal para la conexión externa del elemento de electrodo, y que comprende un material activo en al menos una parte del material de fibra conductor distinto de dicha zona de terminal, y en el que una proporción superficie a volumen de las partículas de Pb en el material activo es al menos aproximadamente 3 veces mayor que una relación superficie a volumen del material de terminal en la zona de terminal.
2. Batería o celda de plomo-ácido según la reivindicación 1, en la que la relación superficie a volumen de las partículas de Pb en el material activo es al menos aproximadamente 10 veces mayor que una relación superficie a volumen del material de terminal en la zona de terminal.
3. Batería o celda de plomo-ácido según la reivindicación 1, en la que la relación superficie a volumen de las partículas de Pb en el material activo es mayor de aproximadamente $2 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ y la relación superficie a volumen del material de terminal en la zona de terminal es menor de aproximadamente $0,5 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.
4. Batería o celda de plomo-ácido según la reivindicación 1, en la que la relación superficie a volumen de las partículas de Pb en el material activo es mayor de aproximadamente $1 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ y la relación superficie a volumen del material de terminal en la zona de terminal es menor de aproximadamente $0,5 \text{ m}^2/\text{cm}^3$.
5. Batería o celda de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el material de terminal comprende un metal que es Pb o una aleación de Pb, Zn o una aleación de Zn, o Cd o una aleación de Cd.
6. Batería o celda de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el material activo contacta con el terminal donde el material de fibra entra en el terminal, y se conecta eléctricamente directamente al terminal.
7. Batería o celda de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la resistencia eléctrica de la conexión eléctrica entre el material de terminal y el material de fibra conductor en dicha zona de terminal es al menos un 10% menor que la resistencia del material activo cuando la batería o la celda está cargada al 10%.
8. Un procedimiento para formar una conexión eléctrica a un elemento de electrodo de material de fibra eléctricamente conductor que tiene una separación media entre fibras menor de aproximadamente 100 micrómetros, que comprende rodear una parte de zona de terminal del material de fibra en una matriz, en la matriz, impregnar a presión en la parte de la zona del terminal del material de fibra un material de terminal eléctricamente conductor para rodear y/o penetrar las fibras del material de fibra en la parte de la zona del terminal del material de fibra para formar una conexión eléctrica al material de fibra en la parte de la zona de terminal del material de fibra, proporcionando de esta manera un terminal para la conexión externa del elemento de electrodo y una parte no impregnada del material de fibra para formar un área activa del elemento de electrodo.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, que comprende calentar el material de terminal e impregnarlo a presión cuando está fundido en el material de fibra.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, que comprende impregnar a presión el material de terminal fundido en el material de fibra en la zona de terminal en la matriz, y permitir que el material de terminal se enfríe y se solidifique alrededor de las fibras y comprende juntar las partes de matriz con el material de fibra entre las mismas, con una fuerza de cierre contra el material de fibra que resulta en una presión contra el material de fibra de menos de aproximadamente 24.000 kPa (240 Bar) donde el material de fibra es un material de fibra tejido o de punto o menos de aproximadamente 4.000 kPa (40 Bar) donde el material de fibra es un material de fibra no tejido.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que el material de fibra impregnado tiene un espacio vacío $< 50\%$ después de la impregnación.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que una dimensión a través de la matriz a través de un plano principal del material de fibra es menor que una dimensión transversal de la matriz en el plano del material de fibra, y dicha dimensión a través de la matriz a través de un plano principal del material de fibra es aproximadamente igual que el espesor del material de fibra, para formar un terminal delgado de aproximadamente el mismo espesor que el material de fibra.

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, que incluye formar una extensión de terminal más allá de un borde del material de fibra.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en el que el material de fibra es un material de fibra de carbono tejido o no tejido.
- 5 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, en el que el material de terminal comprende un metal.

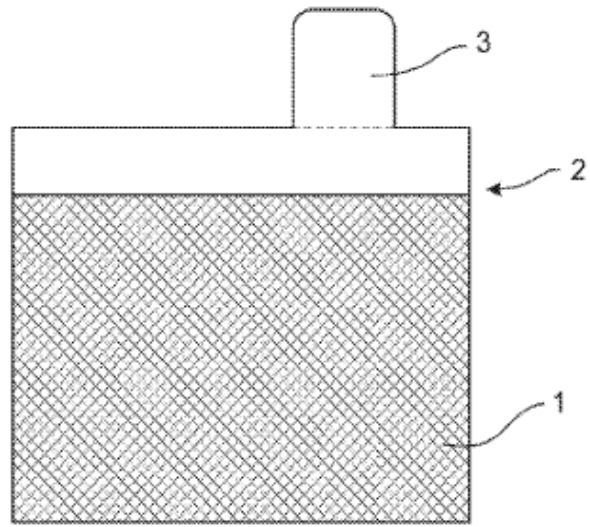


FIGURA 1

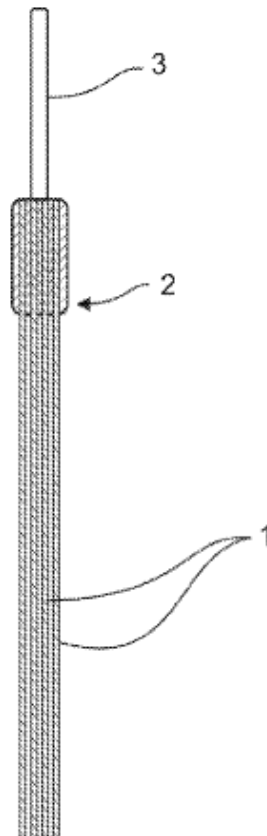


FIGURA 2

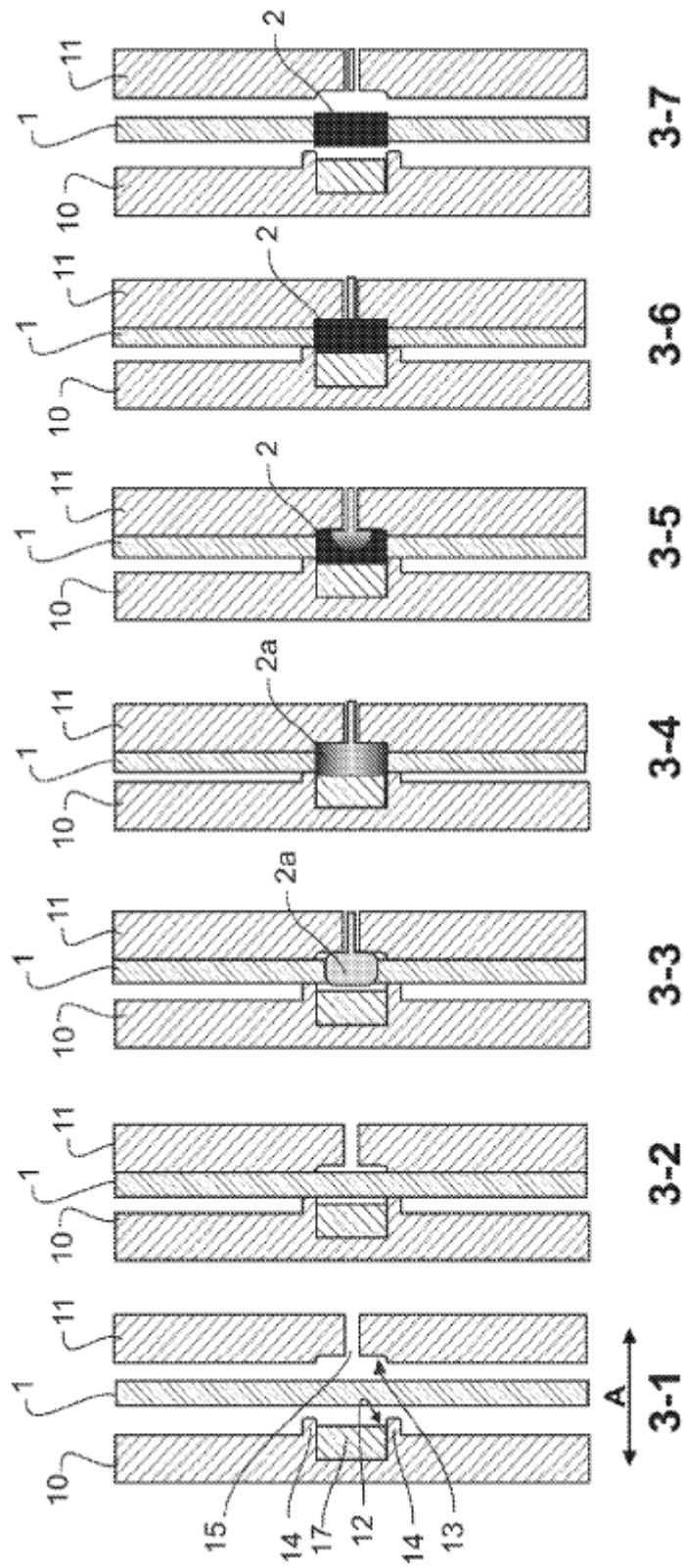
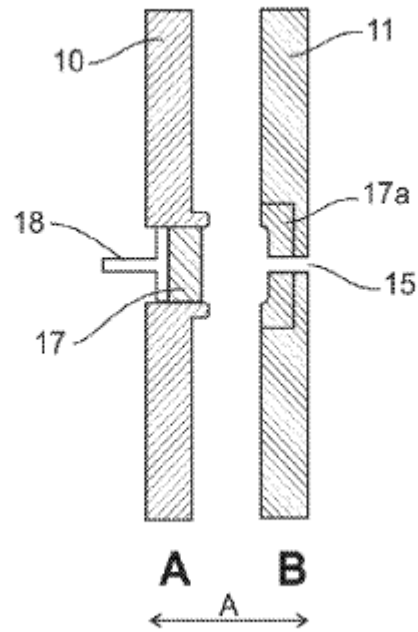
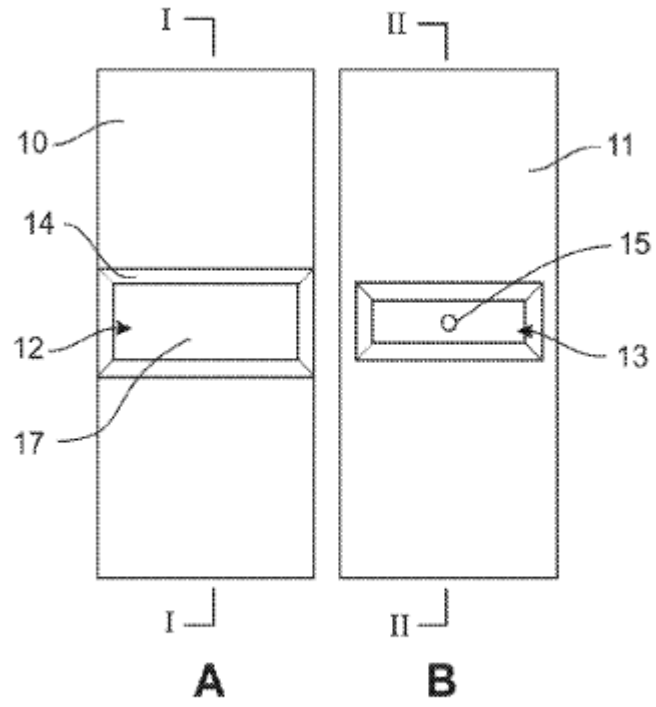


FIGURA 3



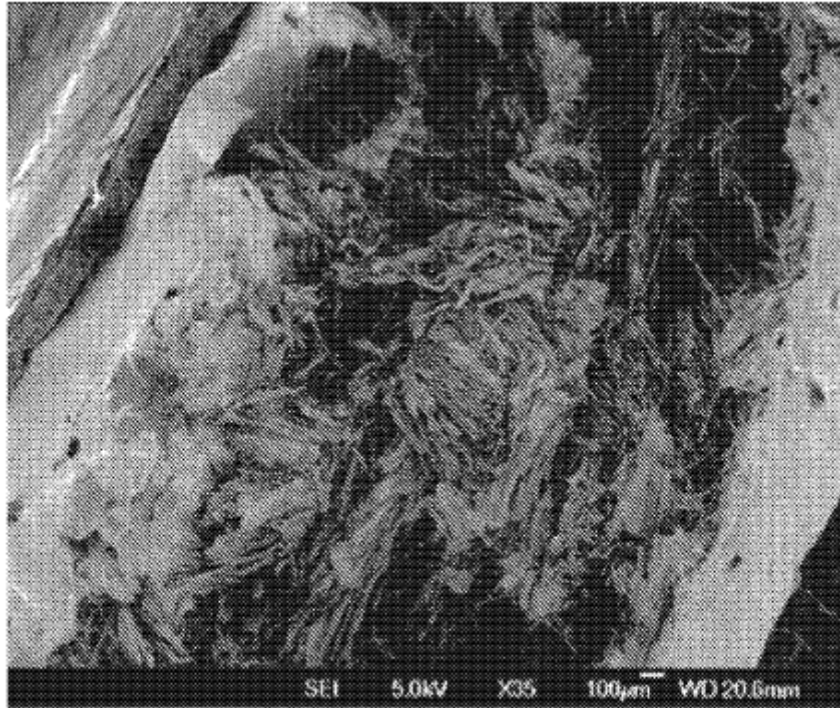


FIGURA 6A

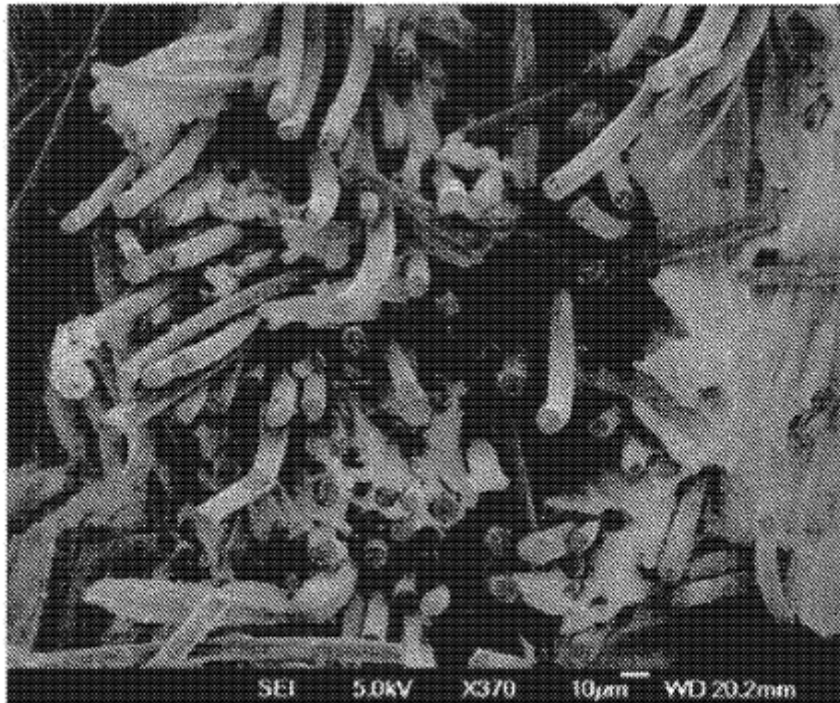


FIGURA 6B

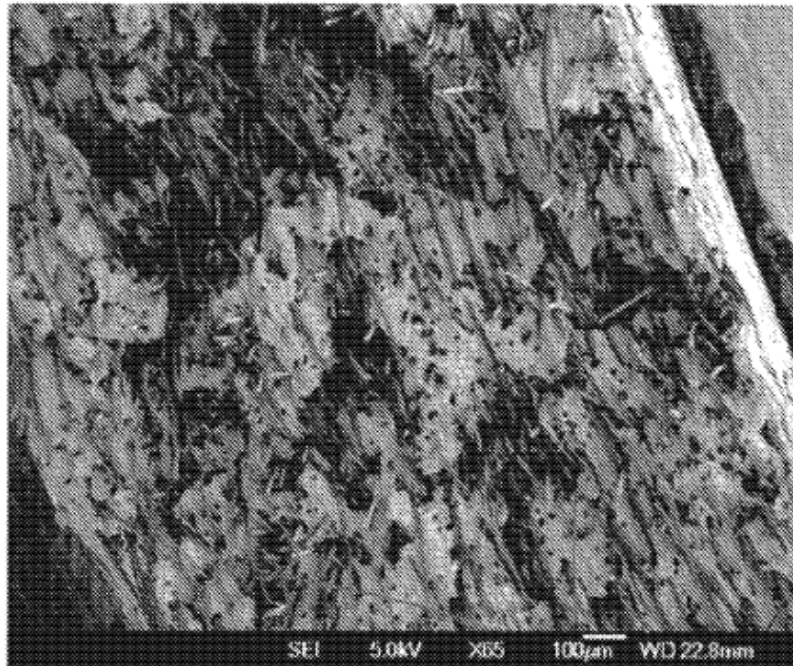


FIGURA 7A

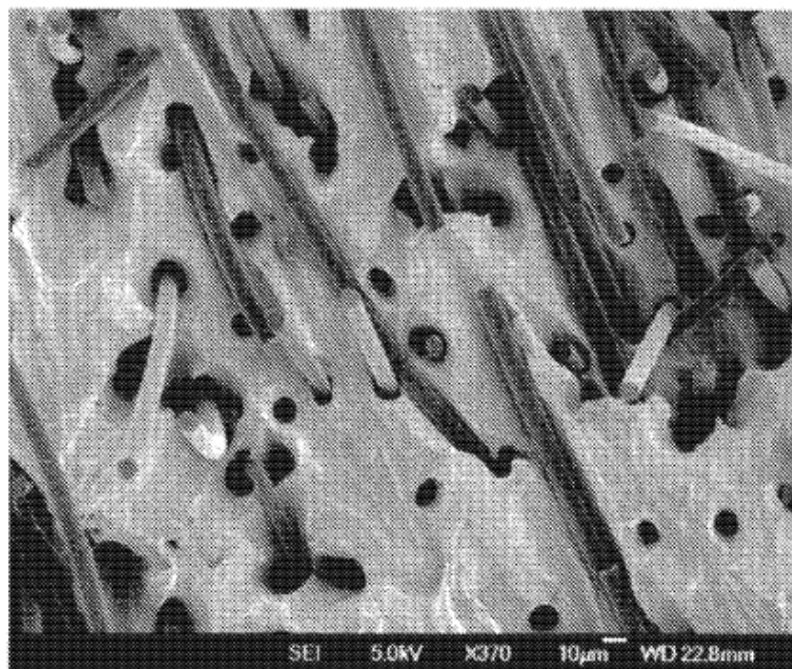


FIGURA 7B

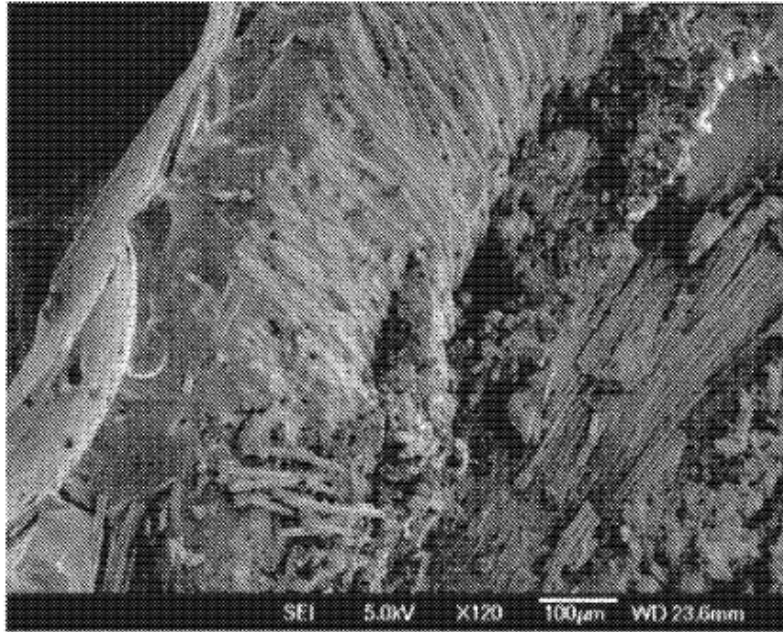


FIGURA 8A

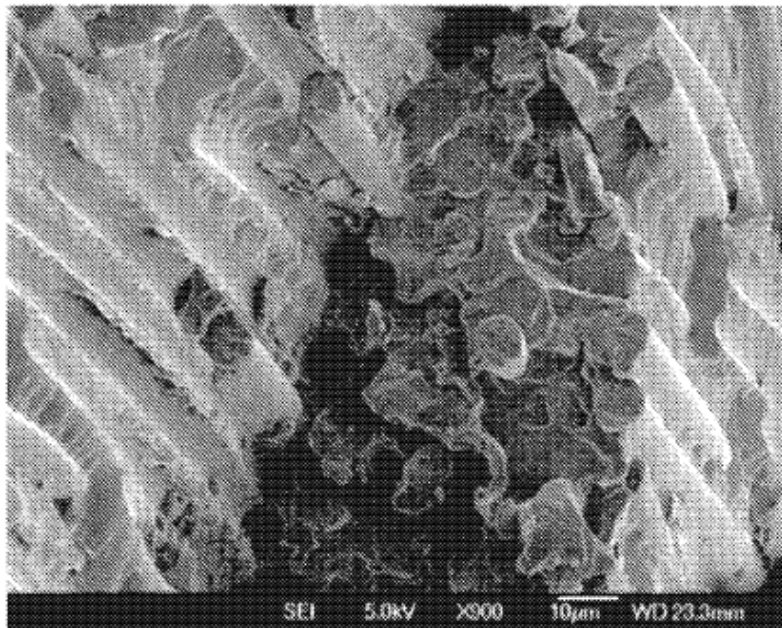


FIGURA 8B

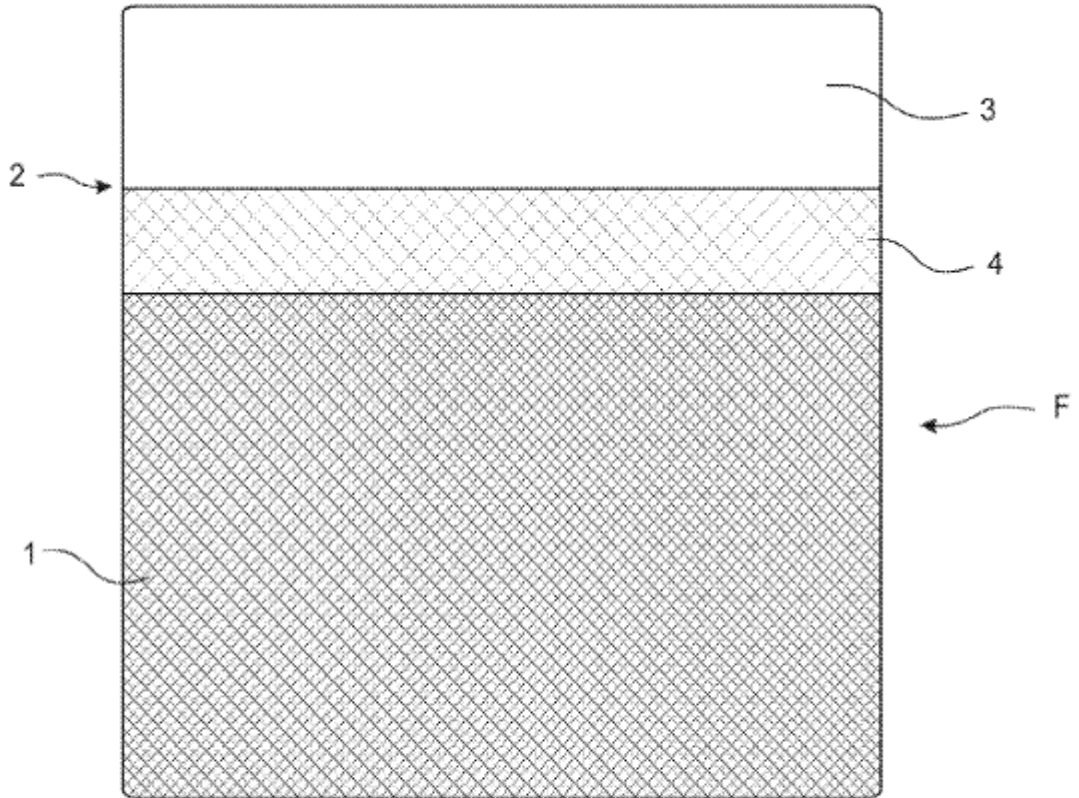


FIGURA 9

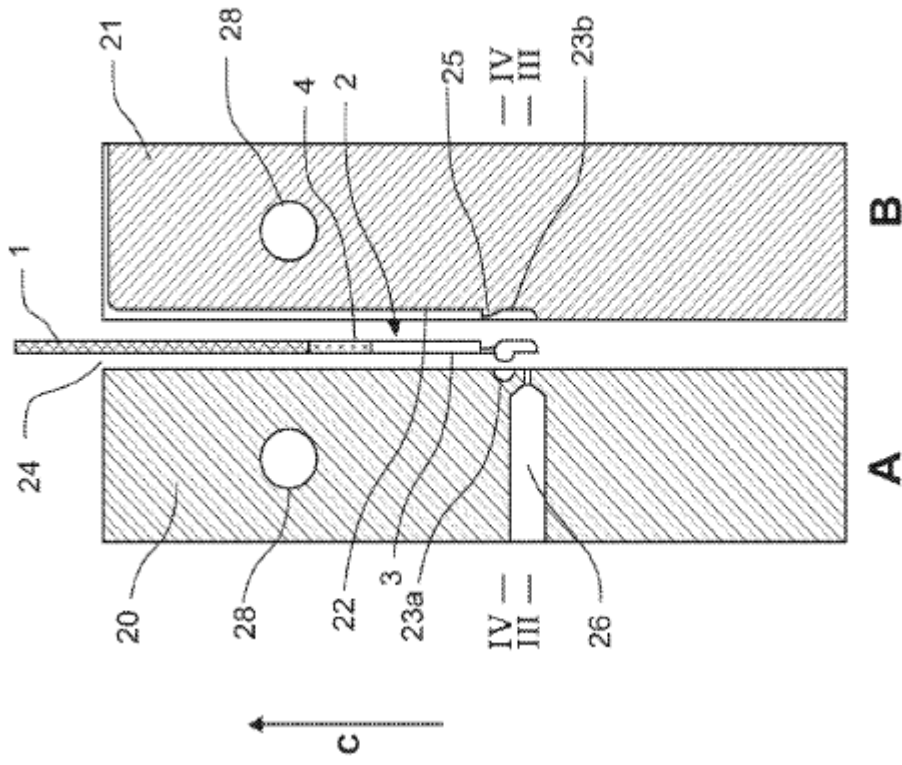


FIGURA 11

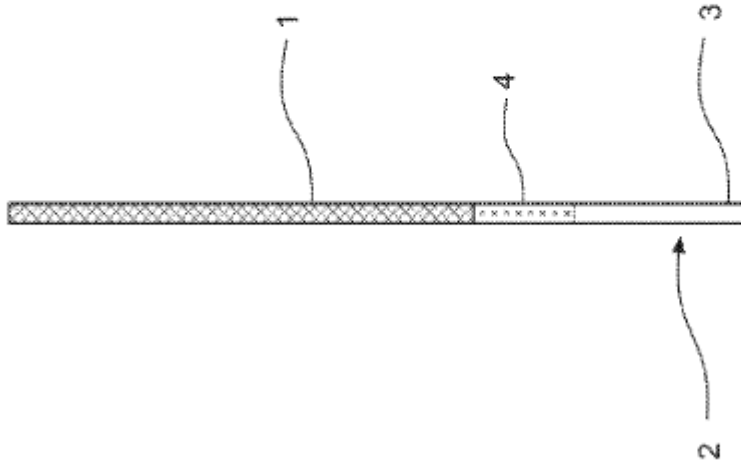


FIGURA 10

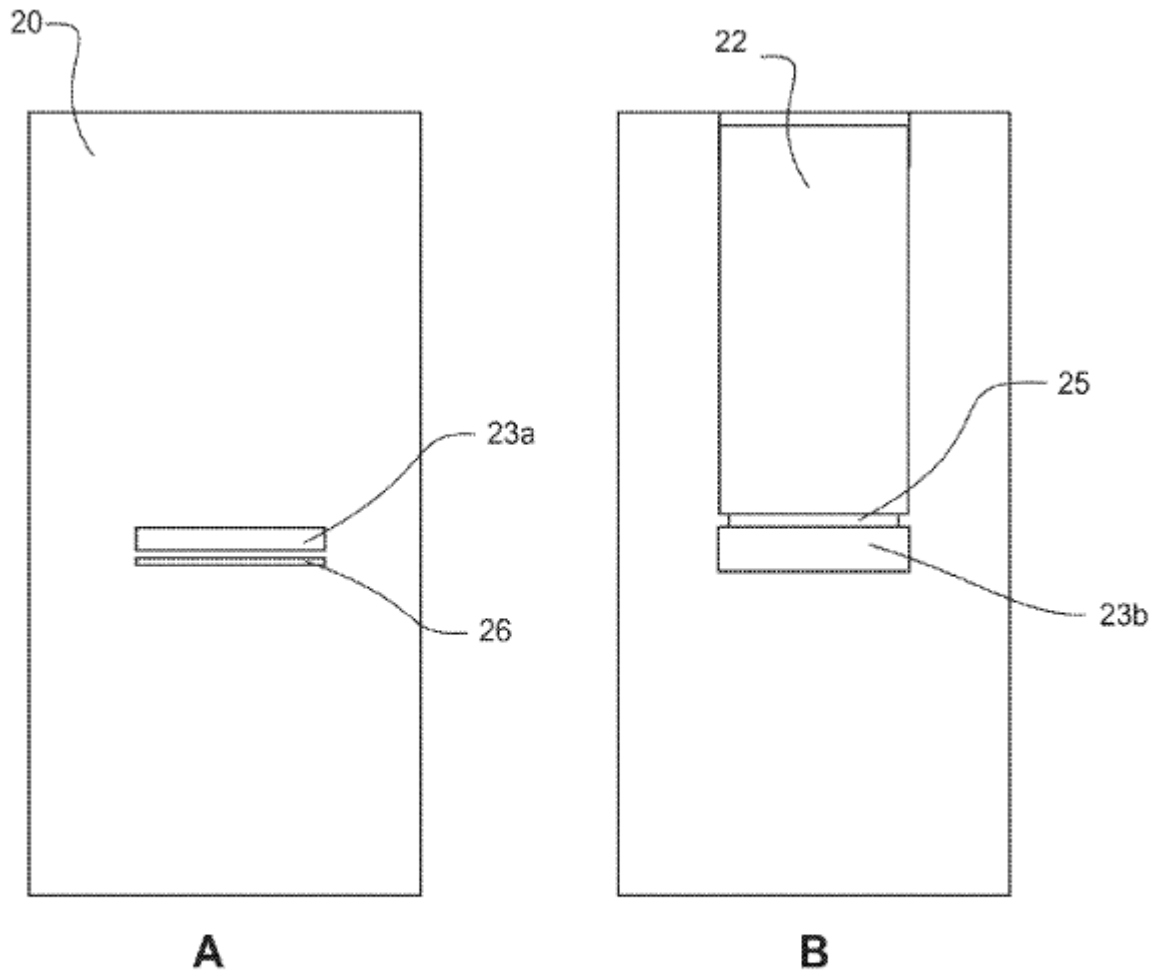


FIGURA 12

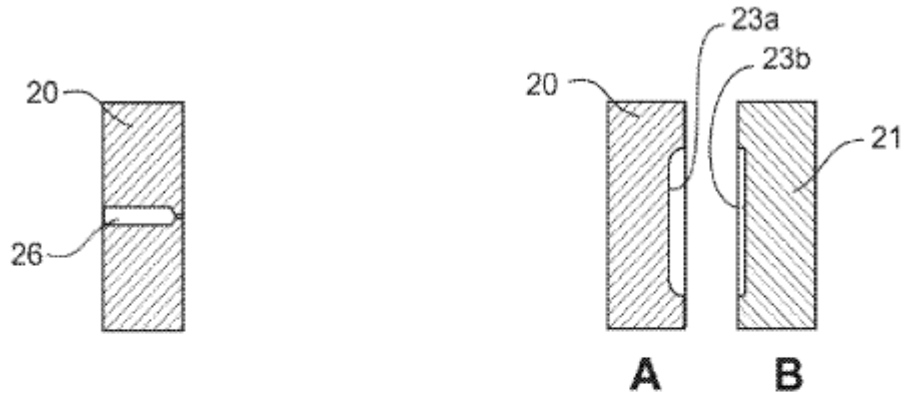


FIGURA 13

FIGURA 14

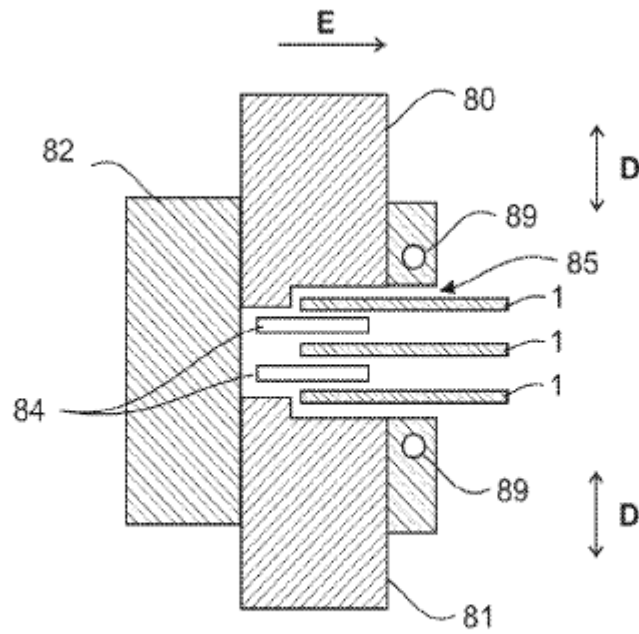
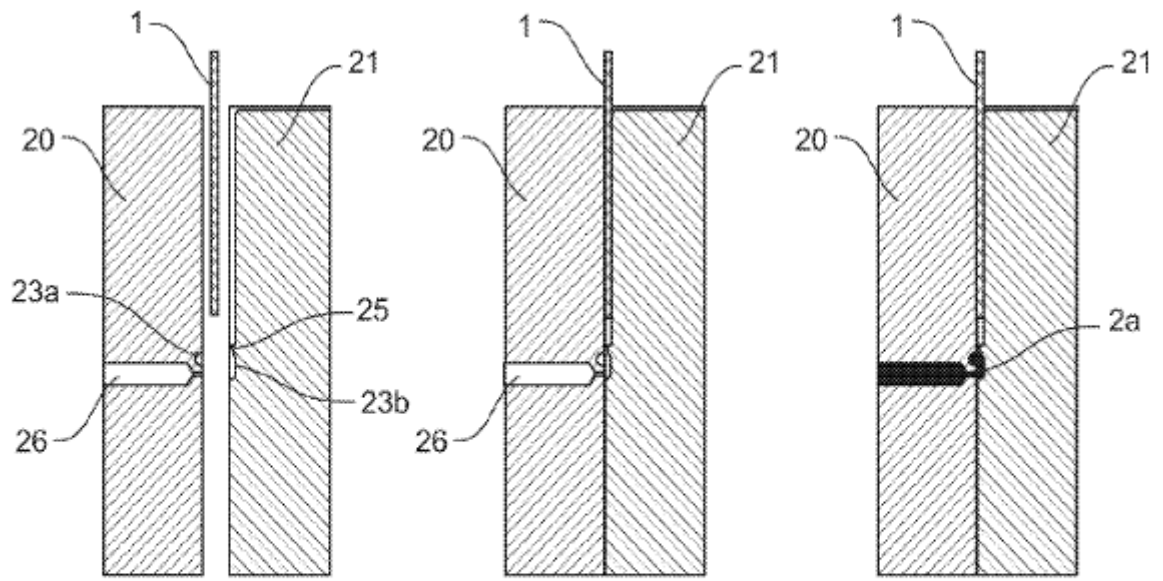


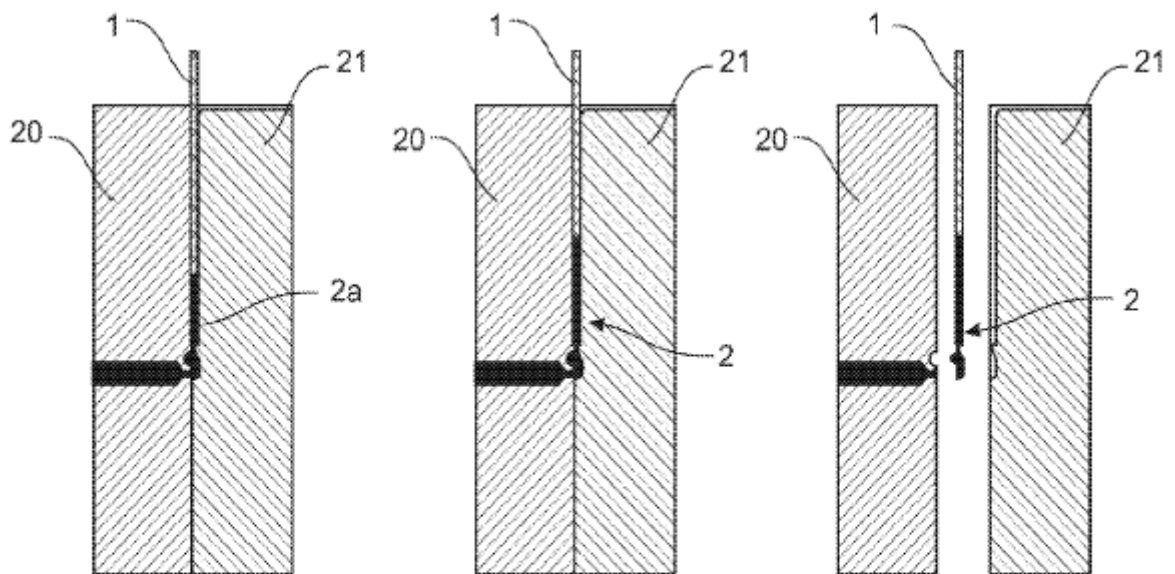
FIGURA 16



15-1

15-2

15-3



15-4

15-5

15-6

FIGURA 15

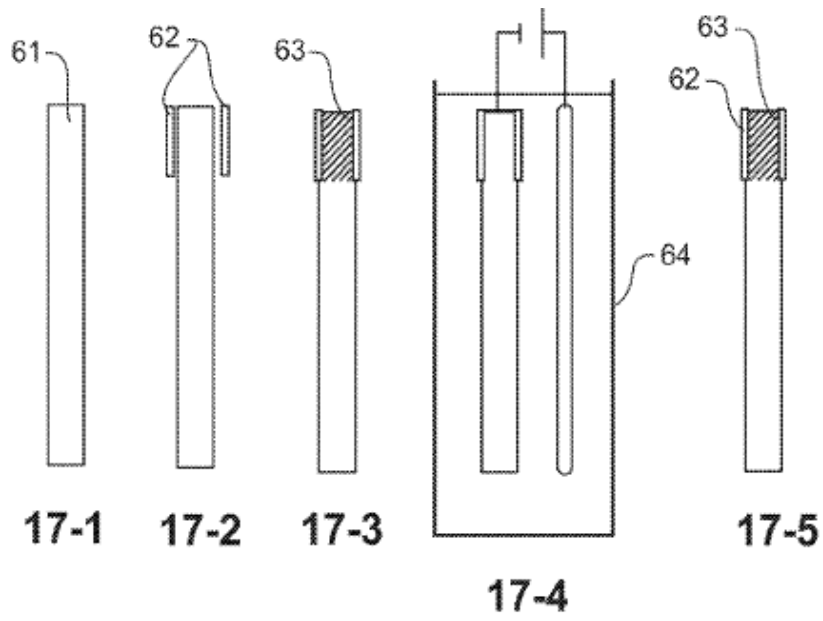


FIGURA 17

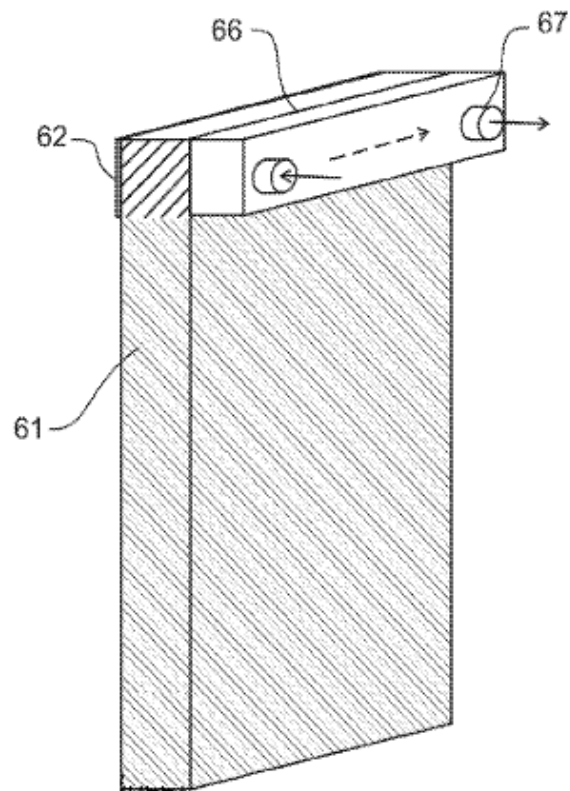


FIGURA 18

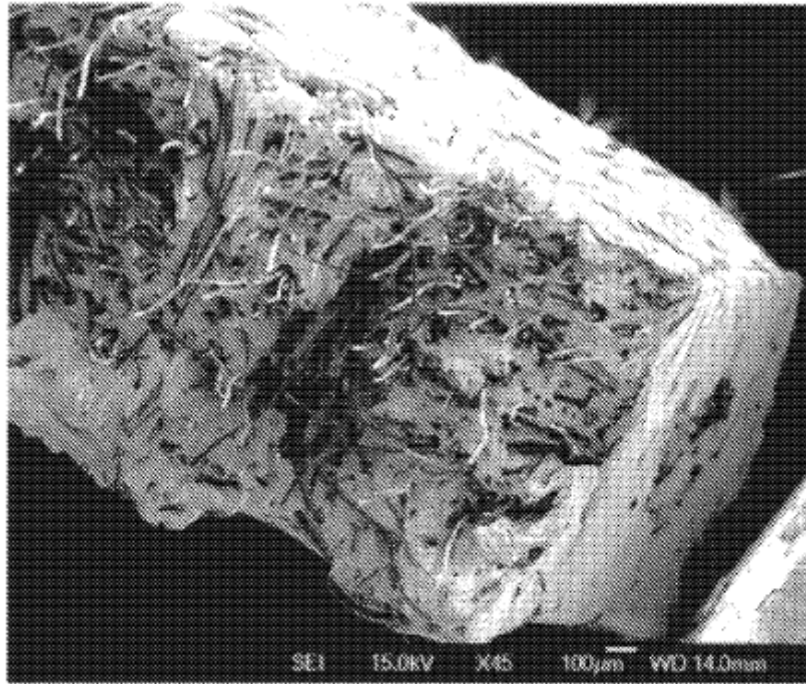


FIGURA 19

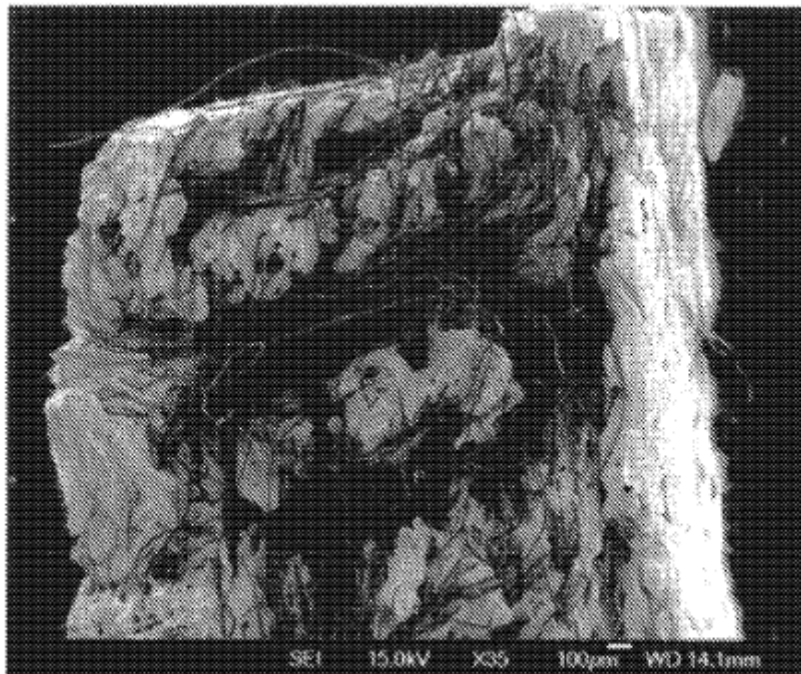


FIGURA 20

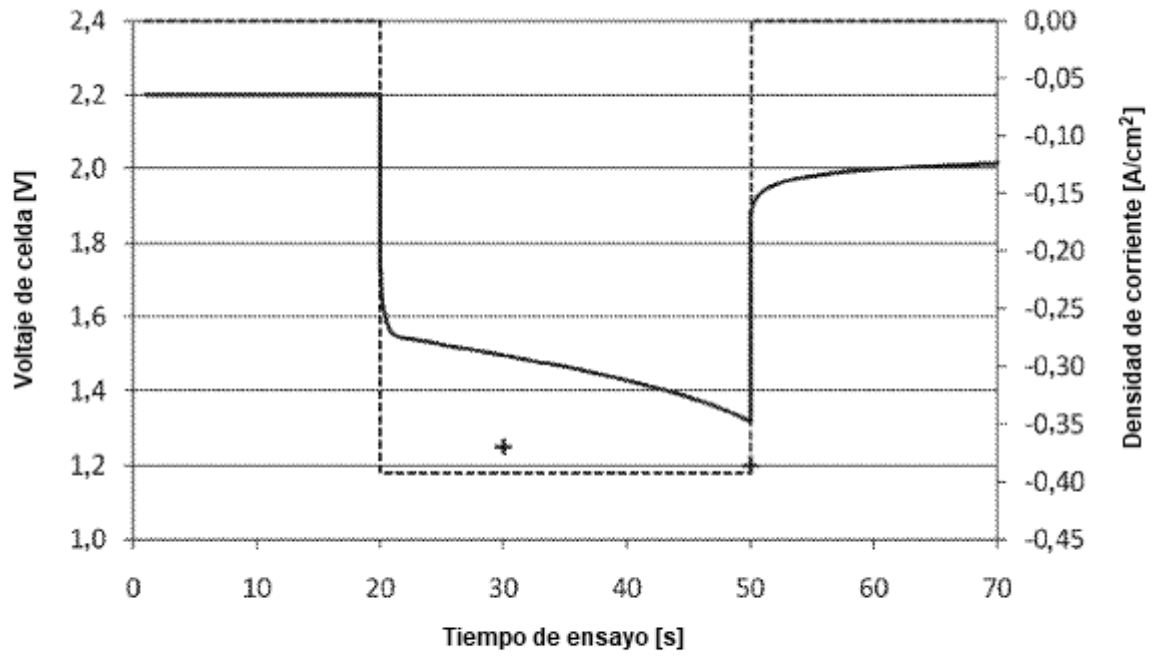


FIGURA 21