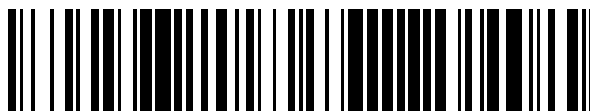


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 367**

51 Int. Cl.:

H01M 10/08 (2006.01)

H01M 10/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2015** E 15003161 (5)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017** EP 3021415

54 Título: **Aditivo para electrolito de baterías de plomo-ácido**

30 Prioridad:

13.11.2014 IT MI20141961

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

03.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BORTOLAMEI, NICOLA;
CAZZANTI, SILVIA;
KAPKOV, NIKOLA;
RETELLO, SILVIO y
ASAI, KENJI**

74 Agente/Representante:

RUO , Alessandro

ES 2 635 367 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

Aditivo para electrolito de baterías de plomo-ácido

5 **[0001]** Esta invención se refiere a un aditivo para electrolito de baterías de plomo-ácido, según la reivindicación 1.

10 **[0002]** Más particularmente, esta invención se refiere a un aditivo para soluciones electrolíticas de baterías de plomo-ácido de tecnología conocida como líquida (flooded) o VRLA (baterías de plomo-ácido reguladas por válvula) con tecnología AGM (fibra de vidrio absorbente), para aplicaciones en el sector industrial y automotriz que requieren un rendimiento cíclico y de potencia muy severo. Este segundo tipo de acumulador de plomo-ácido, que se extiende en paralelo con el desarrollo de vehículos a motor de potencia híbrida, proporciona una mayor ciclabilidad y vida útil de la batería y, por lo tanto, se presta para ser utilizado ventajosamente en el sector automotriz. De hecho, en la tecnología híbrida, funciones tales como parada y arranque o la recuperación de la energía de frenado requieren un alto rendimiento de la batería tanto en términos de arranques repetidos y, por lo tanto, de ciclabilidad, como en términos de aceptación de carga.

15 **[0003]** La evolución en el campo de la industria del automóvil ha llevado, en los últimos tiempos, a una explotación significativa y mayor del rendimiento de las baterías de plomo-ácido tradicionales, que ya no realizan exclusivamente la función de arranque del motor.

20 **[0004]** De hecho, desde el punto de vista de la llamada movilidad sostenible y la reducción de emisiones nocivas, hoy en día se observa una difusión cada vez mayor de vehículos equipados con tecnología híbrida, también gracias al incentivo de compra estatal promovido por algunos países; tales vehículos, desde el grado más simple relacionado con la función de "parada y arranque" hasta la más completa de "híbrido completo" que permite utilizar sólo el motor eléctrico para distancias cortas, por lo tanto requieren el uso de baterías con mejor rendimiento; éstos últimos se desarrollaron así para proporcionar, en primer lugar, un elevado número de ciclos de arranque del vehículo en la función clásica de parada y arranque. La evolución de dichas baterías también contempla otros aspectos, como la posibilidad de asegurar su recarga rápida y eficiente para recuperar energía durante el frenado del vehículo y la capacidad de soportar ciclos de descarga de intensidad intensa para proporcionar servicios a bordo del vehículo cuando el motor da vueltas en fases de parada, por ejemplo, en los semáforos.

25 **[0005]** Incluso un sector más amplio, no limitado al sector automovilístico, concretamente, el de las aplicaciones industriales en general como, por ejemplo, el mercado fotovoltaico asociado al almacenamiento, dio lugar a la demanda de sistemas de almacenamiento con alta capacidad de descarga, incluso a bajo estados de carga (SOC al 10-30 %) y recarga. También en estas aplicaciones, los requisitos principales del ciclo intenso requerían superposición con la necesidad de, en cualquier caso, mantener el rendimiento de descarga actual a altas intensidades. En ambos sectores, automoción y aplicaciones industriales, la batería no debe perder la capacidad de recarga eficiente: en los ciclos de descarga de alta profundidad, los fenómenos más comunes que conducen a la degradación de las baterías y, por consiguiente, a la pérdida de rendimiento, son la estratificación del electrolito y la incapacidad de la placa o del electrodo positivo de recargarse completamente, de manera que se pierde progresivamente la capacidad en ciclos posteriores.

35 **[0006]** Durante los ciclos de carga y descarga, especialmente con alta profundidad de descarga, el electrolito a base de ácido sulfúrico tiende a estratificarse en la batería, concentrándose en el fondo del recipiente y permaneciendo, en cambio, más diluido en la parte más alta. Este fenómeno induce un uso no uniforme de las placas o electrodos, que, en consecuencia, tienden a utilizarse en exceso en la parte superior y a no utilizarse lo suficiente en la parte inferior; esto conduce al deterioro progresivo de la batería, con la consecuente pérdida prematura del rendimiento del ciclo.

40 **[0007]** A partir del documento JP 2006185743, se conoce una solución que tiende a disminuir la estratificación del electrolito añadiendo materiales a base de SiO₂ (dióxido de silicio, comúnmente sílice) e iones aluminio; esto mejora la capacidad de recarga de las baterías de plomo-ácido VRLA destinadas a aplicaciones en las que se requieren ciclos de carga y descarga con alta profundidad de descarga. La patente japonesa mencionada reivindica, en particular, una composición de aditivos para electrolito a base de ácido sulfúrico de 1.300 kg/l a 25 °C en los que están presentes:

- SiO₂ entre 0,108 mol/l y 1,081 mol/l e
- iones Al³⁺ entre 0,0190 mol/l y 1,081 mol/l.

50 **[0008]** De forma similar, el documento JP 2007 250308 reivindica una composición de aditivos con:

- SiO₂ entre 0,108 mol/l y 1,081 mol/l e

- iones Al³⁺ entre 0,0252 mol y 0,201 mol.

[0009] Sin embargo, ambas soluciones tienen una gran desventaja. De hecho, si por un lado las composiciones de aditivos inducen una mejora en la capacidad de recarga de la batería, por otro lado, pueden provocar una pérdida del rendimiento inicial típico de las aplicaciones automotrices. Más en detalle, la adición de estos aditivos provoca una gelificación parcial del electrolito a base de ácido sulfúrico, dando lugar a una distribución homogénea de los iones sulfato en el volumen ocupado por el propio electrolito en la batería y formando así una barrera a la estratificación. Si bien, la gelificación parcial del electrolito implica una desaceleración de la velocidad de difusión del ácido, con el resultado de que, en términos de rendimiento, se ve una pérdida de la capacidad de la batería y su rendimiento de arranque; en la práctica, la batería puede no ser funcionalmente adecuada para aplicaciones en las que se requiere tal rendimiento, como precisamente en el sector del automóvil. La patente china n.º CN 101 685 884 se refiere a un aditivo para soluciones electrolíticas de baterías de plomo-ácido, que consiste en una composición que comprende micropartículas de dióxido de silicio, aluminio, metal alcalino o alcalinotérreo y solución acuosa de ácido sulfúrico; las desventajas de esta solución son las mismas indicadas en relación con las dos patentes japonesas analizadas anteriormente, especialmente con referencia a la gelificación parcial del electrolito y la consiguiente formación de una barrera a la estratificación.

[0010] El propósito de esta invención es superar los inconvenientes enumerados anteriormente.

[0011] Más particularmente, el propósito de esta invención es proporcionar un aditivo para soluciones electrolíticas de baterías de plomo-ácido que asegure un rendimiento adecuado a altas prestaciones de descarga bajo regímenes de corriente elevada, típicos en particular en el sector o en aplicaciones automotrices.

[0012] Un objetivo adicional de la invención es proporcionar un aditivo como el definido anteriormente cuya composición es capaz de prevenir los fenómenos de estratificación del electrolito, permitiendo así un uso uniforme de las masas activas distribuidas sobre toda la superficie de las placas.

[0013] Otro objeto de la invención es proporcionar un aditivo como una composición de aditivos para electrolito de plomo-ácido que permita una capacidad de recarga eficiente de las placas durante la vida cíclica de la batería, garantizándole una larga vida cíclica. Otro objetivo de la invención es proporcionar un aditivo adecuado para permitir una recuperación eficaz de la capacidad de la batería incluso después de una descarga profunda.

[0014] Un propósito adicional de la invención es proporcionar un aditivo para electrolito que pueda usarse tanto para la batería líquida como para la tecnología VRLA AGM.

[0015] Estos y otros propósitos restantes se consiguen para soluciones electrolíticas de baterías de plomo-ácido por esta invención de acuerdo con la reivindicación principal.

[0016] Las características constructivas y funcionales del aditivo para soluciones electrolíticas de baterías de plomo-ácido de esta invención se comprenderán mejor a partir de la siguiente descripción detallada, en la que se hace referencia a los dibujos adjuntos que reproducen varias tablas. Por lo tanto:

La figura 1 muestra una tabla de las diferentes concentraciones en mol/l de los aditivos de SiO₂ e iones de aluminio ensayados;

la figura 2 ilustra una tabla de las tensiones de respuesta de las baterías con la composición electrolítica de la tabla anterior, después de 10 segundos de descarga a una corriente de 760 A a la temperatura de -18 °C;

la figura 3 muestra una tabla relativa al número de ciclos de carga y descarga realizados por las baterías de acuerdo con la tabla de la figura 1.

[0017] De acuerdo con la invención, con referencia a los ensayos llevados a cabo por el solicitante y descritos a continuación, una composición preferida de aditivos para electrolito con un contenido de aditivos individuales expresado en mol/l es como se indica a continuación:

- 0,030 mol/l - 0,100 mol/l de SiO₂,
- 0,015 mol/l - 0,100 mol/l de iones aluminio Al³⁺, en forma de, a modo de ejemplo no limitante, Al₂(SO₄)₃ o AlK(SO₄)₂,
- metales de la clase alcalina o alcalinotérrea,
- y la parte restante compuesta por una solución acuosa de ácido sulfúrico.

[0018] Como se ha indicado, SiO₂ tiene la función de inducir una gelificación parcial del electrolito, impidiendo la estratificación y evitando así la deposición de iones sulfato en el fondo de la batería, mientras que los iones de aluminio, sodio o litio garantizan una buena eficiencia de recarga, en condiciones particulares de descarga profunda.

[0019] Según las pruebas experimentales realizadas, las baterías de plomo-ácido se prepararon utilizando batería líquida y VRLA con tecnología AGM con una capacidad nominal de 70 Ah en 20 horas. Estas baterías se formaron entonces electroquímicamente con la adición de electrolito a base de ácido sulfúrico que contenía una cantidad fija de entre 0,050 y 0,30 mol/l de metal alcalino o alcalinotérreo y una cantidad variable de SiO₂ e iones de aluminio de acuerdo con la tabla de la figura 1. Una vez llenadas con la solución electrolítica y formadas electroquímicamente, las baterías se pusieron en una cámara de enfriamiento, con circulación de aire a una temperatura de -18 °C durante 24 horas. A continuación, se descargaron las mismas baterías con la corriente de arranque en frío definida para las baterías (760 A) y se registraron sus tensiones después de 10 segundos de descarga; la tabla de la figura 2 ilustra los resultados obtenidos. De ello se deduce que el aumento de la cantidad de SiO₂ por encima de 0,10 mol/l induce una disminución significativa de la tensión de la batería después de 10 segundos de descarga a la corriente de 760 A y a la temperatura de -18 °C, tal como para hacer que la batería sea inadecuada para arrancar vehículos, y por lo tanto para aplicaciones automotrices con particular referencia a híbridos.

[0020] Al final de la descarga, las baterías anteriores se sometieron a una prueba de sucesivos ciclos de carga y descarga según el perfil siguiente:

- Descarga a $5x C_{20}$ hasta 10,2 V;
- Recarga a una tensión de 14,4 V con una corriente máxima de $5x C_{20}$ durante 12 horas.

[0021] Los ciclos anteriores se repitieron hasta que la capacidad suministrada por la batería en la etapa de descarga disminuyó por debajo del 70 % de su valor nominal (70 Ah). La tabla de la figura 3 ilustra los resultados obtenidos de las diferentes baterías en términos de ciclos ejecutados. De ello se deduce que, en ausencia de aditivos a base de SiO₂ e iones de aluminio, el número de ciclos ejecutados con una capacidad descargada superior a 49 Ah (70 % del valor nominal de 70 Ah) es muy bajo. Además, incluso cuando la cantidad de iones de aluminio aumenta más allá de 0,10 mol/l, el número de ciclos pasados con capacidad descargada superior a 49 Ah no aumenta sustancialmente. Las baterías n.º 7 de acuerdo con la tabla de la figura 1, con una composición que contenía 0,15 mol/l de SiO₂ y 0,015 mol/l de iones aluminio, realizaron un número muy elevado de ciclos pero, a partir de una comparación adicional con la tabla de la figura 2, se encuentra que tales baterías muestran un mal rendimiento en la descarga a 760 A; esto llevó a la creencia de que un equilibrio adecuado en la composición de los dos aditivos podría asegurar un rendimiento excelente, tanto en las pruebas de ciclos como la descarga a altos regímenes de corriente. Los experimentos adicionales llevados a cabo por el solicitante a partir de esta base, con la adición de una parte de metal alcalino o alcalinotérreo, sorprendentemente permitieron encontrar una composición capaz de asegurar una respuesta adecuada de las baterías utilizando tecnología líquida y VRLA AGM, tanto en descargas de potencia como en rendimiento de la vida cíclica. Esta composición identificada ventajosamente comprende:

- 0,010 mol - 0,100 mol/l de SiO₂,
- 0,010 mol - 0,100 mol/l de iones de aluminio Al³⁺,
- 0,050 mol/l - 0,300 mol/l de metal alcalino o alcalinotérreo (a modo de ejemplo no limitante, metales tales como Na₂SO₄ o Li₂SO₄),
- y la parte restante compuesta por una solución acuosa de ácido sulfúrico.

[0022] Preferentemente, los porcentajes de los componentes son los siguientes:

- 0,030 mol/l - 0,100 mol/l de SiO₂,
- 0,015 mol - 0,100 mol/l de iones de aluminio Al³⁺,
- 0,050 mol/l - 0,300 mol/l de metal alcalino o alcalinotérreo (a modo de ejemplo no limitante, metales tales como Na₂SO₄ o Li₂SO₄),
- y la parte restante compuesta por una solución acuosa de ácido sulfúrico.

[0023] Un aditivo para soluciones electrolíticas de baterías de plomo-ácido que tienen una composición similar permite, tal como ha sido probado por el solicitante, satisfacer necesidades relacionadas con el hecho de un uso uniforme de las masas activas distribuidas sobre toda la superficie de las placas, una capacidad de recarga eficiente de las placas durante la vida cíclica de la batería y una recuperación adecuada de la capacidad de la batería incluso después de una descarga profunda, con la posibilidad de ser utilizada para baterías basadas en la batería líquida y tecnología VRLA AGM.

[0024] La invención, como se ha descrito anteriormente y se reivindica más adelante, se ha propuesto a modo de ejemplo no limitante, entendiéndose que es susceptible de modificaciones y variaciones, todas ellas dentro del alcance del concepto inventivo. Por lo tanto, esta invención pretende incluir todas las modificaciones y variantes que están dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un aditivo para soluciones electrolíticas de baterías de plomo-ácido, útil con baterías basadas en baterías líquidas y VRLA con tecnología AGM, que comprende una composición que incluye micropartículas de dióxido de silicio (SiO_2), aluminio, metal alcalino o alcalino-térreo y solución acuosa de ácido sulfúrico, **caracterizado por que** dicha composición comprende de 0,010 mol/l a 0,100 mol/l de SiO_2 , y de 0,010 mol/l a 0,100 mol/l de Al^{3+} .
- 10 **2.** El aditivo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicha composición comprende de 0,030 mol/l a 0,100 mol/l de SiO_2 , y de 0,015 mol/l a 0,100 mol/l de Al^{3+} .
- 3.** Aditivo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el metal alcalino o alcalinotérreo consiste en Na_2SO_4 y/o Li_2SO_4 .
- 15 **4.** El aditivo de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** el metal alcalino o alcalinotérreo, Na_2SO_4 y/o Li_2SO_4 está presente en una concentración en el intervalo de 0,050 mol/l - 0,300 mol/l.

FIG. 1

Composiciones de SiO₂ e iones de aluminio ensayadas en baterías de plomo-ácido usando una batería líquida y tecnología VRLA AGM de capacidad nominal de 70 Ah en 20 horas

Batería número	SiO ₂ mol/l	iones de aluminio mol/l
1	0	0
2	0	0,015
3	0	0,10
4	0,03	0
5	0,03	0,015
6	0,10	0,015
7	0,15	0,015
8	0,03	0,10
9	0,10	0,10
10	0,15	0,10
11	0,10	0,30

FIG. 2

Resultados de tensión después de 10 segundos de descarga a 760 A a una temperatura de -18 °C en baterías de plomo-ácido usando batería líquida y tecnología VRLA AGM de 70 Ah nominal en 20 horas

Batería número	Tensión en 10 s (V) VRLA AGM	Tensión en 10 s (V) Batería líquida
1	7,95	7,80
2	7,93	7,77
3	7,89	7,75
4	7,91	7,76
5	7,92	7,73
6	7,65	7,56
7	6,81	6,62
8	7,91	7,79
9	7,63	7,59
10	6,76	6,55
11	7,49	7,47

FIG. 3

Resultados de ensayo de ciclo descarga/carga en cuanto a ciclos alcanzados en baterías de plomo-ácido usando batería líquida y tecnología VRLA AGM con capacidad nominal de 70 Ah en 20 horas

Batería número	Número de ciclos Baterías VRLA AGM	Número de ciclos Baterías líquidas
1	52	40
2	52	45
3	56	47
4	88	65
5	315	186
6	353	215
7	356	243
8	321	157
9	362	221
10	359	256
11	152	94