

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 590**

51 Int. Cl.:

H01M 4/14 (2006.01)

H01M 4/16 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/583 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2011 PCT/AU2011/001647**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12083358**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2011 E 11852108 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 2656420**

54 Título: **Electrodo y dispositivo de almacenamiento eléctrico para sistema de plomo-ácido**

30 Prioridad:

21.12.2010 JP 2010284040

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.01.2018

73 Titular/es:

**COMMONWEALTH SCIENTIFIC & INDUSTRIAL
RESEARCH ORGANISATION (C.S.I.R.O.) (50.0%)
Limestone Avenue
Campbell, ACT 2612, AU y
THE FURUKAWA BATTERY CO., LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 649 590 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

Electrodo y dispositivo de almacenamiento eléctrico para sistema de plomo-ácido

5 **Campo**

La presente invención se refiere en general a los electrodos para su uso en sistemas de batería de plomo-ácido, a baterías y dispositivos de almacenamiento eléctrico de los mismos, y métodos para producir los electrodos, baterías y dispositivos de almacenamiento eléctrico.

10 Los dispositivos de almacenamiento eléctrico y las baterías que comprenden electrodos son, por ejemplo, particularmente adecuados para su uso en vehículos eléctricos híbridos que requieren una operación de carga/descarga rápida y repetida en el estado parcial de carga (PSOC), vehículos de sistema de parada en ralentí, y en aplicaciones industriales, tales como la generación de energía eólica, y la generación de energía fotovoltaica.

15 **Antecedentes**

La PCT Internacional WO2005/027255 se refiere a una batería de almacenamiento de plomo-ácido que comprende un electrodo negativo, que es adecuado para su uso en un vehículo eléctrico híbrido que requiere cortos períodos de operación de carga/descarga repetidos en el PSOC. El electrodo se reviste con una mezcla de carbono poroso preparada mediante la formación de una pasta de un material aglutinante y un polvo mixto que comprende partículas de un material de carbono que tiene una capacidad condensadora y/o una capacidad pseudo-condensadora y partículas de un material de carbono que tienen conductividad eléctrica, que se aplican después a la superficie de la placa de electrodo y se dejan secar.

25 La batería de almacenamiento de plomo-ácido que se describe en el documento WO2005/027255 proporciona un aumento de la vida cíclica en comparación con una batería de almacenamiento de plomo-ácido provista de una placa negativa convencional. Sin embargo, se ha encontrado que a medida que el ciclo de carga/descarga se repite, El Pb o PbSO₄ se deposita sobre las superficies de las partículas del material de carbono que tienen una función del condensador y las entradas de numerosos poros internos de las partículas se obstruyen con el Pb o PbSO₄ depositado, de modo que la función del condensador se ve notablemente deteriorada, y por consiguiente, la rápida vida cíclica de carga/descarga en el PSOC se acorta.

35 Más particularmente, con respecto a las partículas del material de carbono que tienen una función del condensador, tales como carbono activado o similares contenidas en la capa de revestimiento de mezcla de carbono convencional, cuando la batería está cargada para causar la polarización en la placa negativa de plomo-ácido para una disposición de circuito abierto, el material se carga negativamente y adsorbe los protones y cationes de doble capa eléctrica que tienen una carga positiva, y, cuando la batería se descarga para causar la polarización en la placa negativa de plomo-ácido para una disposición de circuito abierto, las superficies de las partículas desorben los mismos. Además, cuando la batería se descarga más para causar la polarización en la placa negativa de plomo-ácido (en relación con una disposición de circuito abierto) que el potencial cuando no está cargada, las superficies de las partículas se cargan positivamente y adsorben los aniones en la doble capa eléctrica.

45 Por lo tanto, en las partículas del material de carbono que tienen una función del condensador, los iones de Pb como cationes, así como los protones se adsorben o desorben simultáneamente. Por lo tanto, los iones de Pb adsorbidos en la superficie del carbono activado se reducen a metal Pb, y el metal Pb se deposita en las superficies de las partículas. Además, la operación de descarga provoca la oxidación de Pb, lo que da como resultado la deposición de PbSO₄ sobre las superficies de las partículas. Estas partículas tienen poros internos y tienen, por lo tanto, una enorme área superficial interna, pero tienen una forma externa de poliedro o esférica aparentemente lisa con una pequeña área superficial aparente. Por lo tanto, cuando se produce la deposición de Pb o PbSO₄ en las superficies externas de tales partículas, las entradas de los poros internos se obstruyen con el Pb o PbSO₄ depositado, de modo que la función del condensador se ve deteriorada notablemente.

55 Existe la necesidad de electrodos alternativos y mejorados para su uso en sistemas de baterías de plomo-ácido, tales como electrodos y baterías que mejoran la vida cíclica y mejoran algunos de los inconvenientes de proporcionar materiales de alta capacidad en los sistemas de plomo-ácido, en particular en sistemas que requieren cortos períodos repetidos de la operación de carga/descarga en el PSOC.

60 Los documentos EP2262042, US2010175934, y EP2343757 divulgan un electrodo para una batería de plomo-ácido provista de una capa de revestimiento que comprende una mezcla de carbono.

Sumario de la invención

65 En un aspecto, la presente invención proporciona un electrodo que comprende material de batería activo para una batería de almacenamiento de plomo-ácido, donde la superficie del electrodo está provista de una capa de revestimiento que comprende una mezcla de carbono que contiene partículas de carbono de material compuesto

- según la reivindicación 1. Cada una de las partículas de carbono de material compuesto comprende una partícula de un primer material de carbono condensador al que se adhieren las partículas de un segundo material de carbono eléctricamente conductor y la cobertura superficial es de al menos el 20 %. En una realización adicional, cada una de las partículas de carbono de material compuesto puede comprender, o consistir en, las partículas del segundo material de carbono eléctricamente conductor, y opcionalmente el tercer material eléctricamente conductor, revestido en la superficie de una partícula del primer material de carbono condensador, donde la cobertura superficial sobre las partículas del primer material de carbono condensador por el segundo material de carbono eléctricamente conductor, y opcionalmente el tercer material eléctricamente conductor, es de al menos el 20 %.
- 10 En una realización, las partículas de carbono de material compuesto contienen, o consisten en, una o más partículas de un primer material de carbono condensador donde cada una de las partículas está revestida con partículas de un segundo material de carbono eléctricamente conductor, y las partículas, opcionalmente, de un tercer material de carbono eléctricamente conductor. En una realización adicional, la mezcla de carbono que contiene las partículas de carbono de material compuesto puede consistir en un primer material de carbono condensador, un segundo material de carbono eléctricamente conductor, y opcionalmente, un tercer material de carbono eléctricamente conductor. Por ejemplo, las partículas del segundo material de carbono eléctricamente conductor, y opcionalmente, las partículas de un tercer material de carbono eléctricamente conductor, se pueden revestir sobre al menos una porción sustancial de la superficie de una partícula del primer material de carbono condensador. El tamaño de partícula del segundo material de carbono, y del tercer material de carbono opcional, se pueden seleccionar para ser menor que el tamaño de partícula del primer material de carbono condensador de tal manera que la conductividad eléctrica y el área superficial de la partícula de carbono de material compuesto se mejora en comparación con una partícula de un primer material de carbono condensador por sí misma.
- 15 En otra realización, cada una de las partículas de carbono de material compuesto comprenden, o consisten en, partículas del segundo material de carbono eléctricamente conductor, y opcionalmente del tercer material de carbono eléctricamente conductor, revestidas en la superficie de una partícula del primer material de carbono condensador. La cobertura superficial sobre las partículas del primer material de carbono condensador por el segundo material de carbono eléctricamente conductor (y, opcionalmente, tercer material eléctricamente conductor) puede ser de al menos el 20 %, al menos el 30 %, al menos el 40 %, al menos el 50 %, al menos el 60 %, al menos el 70 %, al menos el 80 %, al menos el 90 %, o al menos el 95 %.
- 20 En una realización, el tamaño de partícula del segundo material de carbono eléctricamente conductor es una quinta parte o menos que el del primer material de carbono condensador. En una realización preferida, el tamaño de partícula del segundo material de carbono eléctricamente conductor es una décima parte o menos que el del primer material de carbono condensador.
- 25 El primer material de carbono condensador se puede seleccionar de al menos uno de carbono activado y negro de carbono. En una realización, el primer material de carbono condensador es carbono activado. El primer material de carbono condensador puede ser un material carbonoso de gran área superficial específica. El primer material de carbono condensador puede tener un área superficial específica de al menos 500 m²/g medida por adsorción utilizando isoterma BET y preferentemente de al menos 1000 m²/g.
- 30 El segundo material de carbono eléctricamente conductor se puede seleccionar de al menos uno de negro de carbono, grafito, carbono vítreo, y una fibra de nanocarbono. La fibra de nanocarbono se puede seleccionar de un nanocable de carbono, un nanotubo de carbono o un hilo de carbono. En una realización, el segundo material de carbono eléctricamente conductor es negro de carbono. El negro de carbono se puede seleccionar de al menos uno de negro de acetileno, negro de horno y negro de Ketjen. El segundo material de carbono eléctricamente conductor puede ser un material carbonoso altamente eléctricamente conductor. El segundo material de carbono eléctricamente conductor puede tener una conductividad de al menos 0,6 Scm⁻¹ a 500 kPa, medida a 20 °C.
- 35 En una realización, el tamaño de partícula del primer material de carbono condensador es de al menos 1 µm, y el tamaño de partícula del segundo material de carbono eléctricamente conductor es una décima parte o menos que aquél del primer material de carbono condensador.
- 40 En una realización, la mezcla de carbono comprende además un tercer material de carbono eléctricamente conductor. El tercer material de carbono eléctricamente conductor se puede seleccionar de negro de carbono, grafito, carbono vítreo, o una fibra de nanocarbono. La fibra de nanocarbono se puede seleccionar de un nanocable de carbono, un nanotubo de carbono, o un hilo de carbono. En una realización, el tercer material de carbono eléctricamente conductor es una fibra de nanocarbono de crecimiento en vapor.
- 45 En otra realización, el primer material de carbono condensador es carbono activado, el segundo material de carbono eléctricamente conductor es negro de carbono, y el tercer material de carbono eléctricamente conductor es una fibra de nanocarbono.
- 50 En otra realización, la capa de revestimiento de la mezcla de carbono comprende de 4 a 100 partes en peso del segundo material de carbono eléctricamente conductor con respecto a 100 partes en peso del primer material de
- 55
- 60
- 65

5 carbono condensador. La capa de revestimiento de la mezcla de carbono puede comprender además 50 partes en peso o menos del tercer material de carbono eléctricamente conductor con respecto a 100 partes en peso del primer material de carbono condensador. La capa de revestimiento de la mezcla de carbono puede comprender, además, de 2 a 30 partes en peso de un aglutinante con respecto a 100 partes en peso del primer material de carbono condensador.

10 En una realización particular, la capa de revestimiento de la mezcla de carbono comprende de 4 a 100 partes en peso de la segundo material de carbono eléctricamente conductor con respecto a 100 partes en peso del primer material de carbono condensador, 50 partes en peso o menos del tercer material de carbono eléctricamente conductor, de 2 a 30 partes en peso de un aglutinante, 20 partes en peso o menos de un espesante, y 20 partes en peso o menos de una fibra corta con relación a 100 partes en peso del primer material de carbono condensador.

15 En otra realización, la cantidad de la mezcla de carbono para la capa de revestimiento del electrodo es del 1 al 15 % en peso con respecto al peso del material de batería activo en el electrodo.

El electrodo puede ser un electrodo negativo que comprende un material de batería activo negativo para una batería de almacenamiento de plomo-ácido. El electrodo puede ser un electrodo positivo que comprende un material de batería activo positivo para una batería de almacenamiento de plomo-ácido.

20 La mezcla de carbono para el electrodo puede contener partículas de carbono de material compuesto producidas por al menos una de molienda, granulación y unificación, de las partículas del primer material de carbono condensador con al menos las partículas del segundo material de carbono eléctricamente conductor. La molienda puede implicar la molienda de perlas o bolas. La mezcla de carbono puede contener partículas de un primer material de carbono condensador con partículas de un segundo material de carbono eléctricamente conductor, y
25 opcionalmente, partículas de un tercer material de carbono eléctricamente conductor.

30 En otro aspecto, la presente invención proporciona una placa negativa híbrida para una batería de almacenamiento de plomo-ácido, donde la superficie de una placa negativa está provista de una capa de revestimiento de una mezcla de carbono que contiene partículas de carbono de material compuesto comprendiendo, cada una, una partícula un primer material de carbono que tiene una capacidad condensadora y/o una capacidad pseudo-condensadora y partículas de un segundo material de carbono que tiene conductividad eléctrica que cubre y se combina con la superficie de la partícula del primer material de carbono.

35 En una realización, el tamaño de partícula del segundo material de carbono es una décima parte o menos que aquél del primer material de carbono. En otra realización, la mezcla de carbono se prepara mediante la adición de un tercer material de carbono que tiene alta conductividad eléctrica a las partículas de carbono híbridas y su mezcla se reviste sobre la placa negativa. El primer material de carbono puede ser carbono activado o negro de carbón, el segundo material de carbono se puede seleccionar de negro de carbono, grafito, carbono vítreo, un nanocable de carbono, un nanotubo de carbono o un hilo de carbono, y el tercer material de carbono se puede seleccionar de
40 carbono negro, grafito, carbono vítreo, un nanocable de carbono, un nanotubo de carbono, o un hilo de carbono. En otra realización, la capa de mezcla de carbono puede comprender las partículas de carbono de material compuesto que contienen de 4 a 100 partes en peso del segundo material de carbono con relación a 100 partes en peso del primer material de carbono, 50 partes en peso o menos del tercer material de carbono, 2 a 30 partes en peso de un aglutinante, 20 partes en peso o menos de un espesante, y 20 partes en peso o menos de una fibra corta con
45 respecto a 100 partes en peso del primer carbono.

En otra realización, la cantidad de la mezcla de carbono para su revestimiento sobre la superficie de la placa negativa es del 1 al 15 % en peso con respecto al peso de un material activo negativo en la placa negativa.

50 La presente invención proporciona también un dispositivo de almacenamiento eléctrico para un sistema basado en plomo-ácido que comprende electrodos como se ha descrito en los aspectos anteriores o realizaciones de la invención. El dispositivo de almacenamiento eléctrico puede ser una batería de almacenamiento de plomo-ácido.

Breve descripción de los dibujos

55 A continuación las realizaciones preferidas de la presente invención se describirán e ilustran adicionalmente, solamente a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

60 la Figura 1 (a) proporciona micrografías electrónicas de barrido que muestran partículas del primer material de carbono condensador de carbono activado (representaciones i, ii y iii);

la Figura 1 (b) proporciona micrografías electrónicas de barrido que muestran una aglomeración de partículas del segunda material de carbono eléctricamente conductor de negro de acetileno (representaciones iv, v y vi);

65 la Figura 2 (a) proporciona micrografías electrónicas de barrido que muestran partículas de carbono híbridas de material compuesto producidas a partir de un primer material de carbono condensador de carbono activado (100 partes en peso) y un segundo material de carbono eléctricamente conductor de negro de acetileno (60 partes en peso) del Ejemplo 1 (obsérvese que en las representaciones (viii) y (ix), el mismo aumento de las micrografías se

utiliza en la Figura 2(b) para las representaciones (x) y (xi) respectivamente, ya sea x 5000 o x 10.000); y la Figura 2(b) proporciona micrografías electrónicas de barrido que muestran partículas mixtas de un primer material de carbono condensador (100 partes en peso) y un segundo de carbono eléctricamente conductor (60 partes en peso) del Ejemplo de Comparación 1 (obsérvese que en las representaciones (x) y (xi), el mismo aumento de las micrografías se utiliza en la Figura 2(a) para las representaciones (viii) y (ix), respectivamente, ya sea x 5000 o x 10.000).

Descripción detallada

La presente invención se describirá adicionalmente con referencia a realizaciones preferidas, que se proporcionan solamente a modo de ejemplo.

Los aspectos y realizaciones de la presente invención proporcionan un número de ventajas sobre los sistemas de baterías de plomo-ácido convencionales o conocidos. Ventajas proporcionadas por al menos algunas de las realizaciones preferidas que se describen como sigue.

Un electrodo "híbrido" o mejorado se produce proporcionando una capa de revestimiento que comprende una mezcla de carbono que contiene las partículas de carbono de material compuesto como se describe en la presente memoria. Los electrodos se forman normalmente mediante el uso de una placa de metal que comprende un material de batería activo, donde los materiales que se utilizan se pueden seleccionar para proporcionar un electrodo negativo o positivo para un sistema basado en plomo-ácido. Los dispositivos de almacenamiento eléctrico convencionales para los sistemas basados en plomo ácido implican baterías de plomo-ácido que comprenden al menos un electrodo positivo y al menos un electrodo negativo en una solución de electrolito de ácido sulfúrico.

Un dispositivo de almacenamiento eléctrico o batería de almacenamiento de plomo-ácido que comprende un electrodo que contiene una capa de revestimiento que comprende las partículas de carbono de material compuesto puede proporcionar un aumento de la vida cíclica, especialmente en el caso donde se requiere repetidamente una operación de carga/descarga rápida en el PSOC.

30 *Partículas de carbono de material compuesto*

Las partículas de carbono de material compuesto utilizadas en una capa de revestimiento para los electrodos comprenden, cada una, una partícula de un primer material de carbono condensador revestido con partículas de un segundo material de carbono eléctricamente conductor, y opcionalmente un tercer material de carbono eléctricamente conductor.

Las partículas del segundo material de carbono revisten la superficie de las partículas del primer material de carbono. El revestimiento puede ser tal que las primeras y segundas partículas de carbono se consideran como revestidas, combinadas o adherida entre sí. Las partículas de carbono de material compuesto se revisten después normalmente sobre una superficie de un electrodo como una pasta (incluyendo otros materiales) para producir un electrodo mejorado, que también se puede denominar como un electrodo "híbrido". En una batería de almacenamiento de plomo-ácido provista del electrodo híbrido de la invención, incluso cuando se realiza repetidamente la operación de carga/descarga, la superficie de la partícula del primer material de carbono condensador queda protegida por las partículas del segundo material de carbono eléctricamente conductor, y opcionalmente, las partículas de un tercer material de carbono eléctricamente conductor. Las partículas del segundo material de carbono eléctricamente conductor (y del tercer material de carbono eléctricamente conductor si está presente) cubren la superficie de la partícula del primer material de carbono condensador para reducir o suprimir la obstrucción de los poros en las partículas del primer material de carbono condensador por el Pb o PbSO₄ depositado. Por consiguiente, en comparación con una batería de almacenamiento de plomo-ácido convencional, la vida cíclica se mejora sorprendentemente para una batería de almacenamiento de plomo-ácido provista de un electrodo (también referido como un electrodo o placa "híbrida") que se proporciona con una capa de revestimiento de una mezcla de carbono que comprende partículas de carbono de material compuesto del primer material de carbono condensador revestidas con partículas del segundo material de carbono eléctricamente conductor (y del tercer material de carbono eléctricamente conductor si está presente).

Las partículas de carbono de material compuesto pueden contener, o consistir en, una o más partículas de un primer material de carbono condensador donde cada una de las partículas está revestida con partículas de un segundo material de carbono eléctricamente conductor, y opcionalmente, partículas de un tercer material de carbono eléctricamente conductor. Por ejemplo, las partículas del segundo material de carbono eléctricamente conductor, y opcionalmente, las partículas de un tercer material de carbono eléctricamente conductor, pueden cubrir y adherirse a al menos una porción sustancial de la superficie de una partícula del primer material de carbono condensador. El tamaño de partícula del segundo material de carbono, y del tercer material de carbono opcional, se pueden seleccionar para ser menor que el tamaño de partícula del primer material de carbono condensador para permitir el revestimiento, y se puede seleccionar de tal manera que la conductividad y el área superficial eléctrica de la partícula de carbono de material compuesto se mejoren con relación a una partícula de un primer material de carbono condensador. El tamaño de partícula más pequeño para el segundo y tercer materiales de carbono puede

proporcionar un contacto frontal eficaz entre las partículas y permitir una buena conducción eléctrica entre las partículas. En relación con una partícula de un primer material de carbono condensador *per se*, la mayor área superficial de las partículas de carbono de material compuesto, proporcionada por el tamaño de partícula más pequeño del segundo y tercer materiales de carbono, mitiga también, durante su uso, la obstrucción del primer material condensador de Pb y PbSO₄.

Se apreciará que la adherencia del revestimiento de la segunda (y, opcionalmente, tercer) material de carbono eléctricamente conductor a la superficie del primer material de carbono condensador puede normalmente implicar una interacción superficial intermolecular, por ejemplo, interacciones dipolo-dipolo tales como la interacción de Van Der Waals y las fuerzas de dispersión de London o interacciones de enlace Pi.

En una realización, las partículas del segundo material de carbono eléctricamente conductor, y opcionalmente, las partículas de un tercer material de carbono eléctricamente conductor, se pueden revestir con al menos una porción sustancial de la superficie de una partícula del primer material de carbono condensador.

En otra realización, cada una de las partículas de carbono de material compuesto comprende, o consiste en, las partículas del segundo material eléctricamente conductor de carbono (y, opcionalmente, del tercer material de carbono eléctricamente conductor) revestidas sobre la superficie de una partícula del primer material de carbono condensador.

La cobertura superficial sobre las partículas del primer material de carbono condensador por el segundo material de carbono eléctricamente conductor (y, opcionalmente, el tercer material eléctricamente conductor) puede ser de al menos el 20 %, al menos el 30 %, al menos el 40 %, al menos el 50 %, al menos el 60 %, al menos el 70 %, al menos el 80 %, al menos el 90 %, o al menos el 95 %. La cobertura superficial sobre las partículas del primer material de carbono condensador por el segundo material de carbono eléctricamente conductor (y, opcionalmente, el tercer material eléctricamente conductor) puede estar en el intervalo del 20 % al 99 %, del 40 % al 98 %, del 60 % al 95 %, del 70 % al 95 %, o del 80 % al 95 %.

Se apreciará que la cobertura superficial sobre las partículas del primer material de carbono por el segundo material de carbono se refiere a la cantidad promedio de cobertura en la superficie exterior de una muestra representativa de las partículas de carbono de material compuesto. Un área representativa de la superficie exterior de una partícula de carbono de material compuesto se puede identificar, por ejemplo, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), y el área superficial media de partículas de un primer material condensador carbono revestida por partículas de un segundo material de carbono se puede medir, tal como mediante análisis visual como computacional. Se apreciará que diversas otras técnicas analíticas puedan utilizarse para determinar la cobertura superficial de las partículas más pequeñas que revisten partículas más grandes.

En una realización adicional, la relación en peso % del primer material de carbono condensador con respecto al segundo material de carbono eléctricamente conductor en las partículas de carbono de material compuesto puede estar en el intervalo de 25:1 a 1:1, 20:1 a 10:9, 15:1 a 10:8, 10:1 a 10:7, o 5:1 a 10:6. En otra realización, la relación en peso % del primer material de carbono condensador con respecto al segundo material de carbono eléctricamente conductor en las partículas de carbono de material compuesto es al menos 2:1, al menos 3:1, o al menos 4:1. Si el tercer material de carbono eléctricamente conductor opcional está presente, entonces la relación en peso % del primer material de carbono condensador con respecto al tercer material de carbono eléctricamente conductor en las partículas de carbono de material compuesto puede ser inferior a 1:2, inferior a 1:3, inferior a 1:4, o inferior a 1:5.

Para producir las partículas de carbono de material compuesto en las que la superficie de la partícula del primer material de carbono condensador se combinan con las partículas del segundo material de carbono eléctricamente conductor con un tamaño de partícula más pequeño (que el del primer material de carbono), un aparato de molienda tal como un molino de perlas o un molino de bolas, un aparato de granulación, o un aparato unificador tal como una fusión mecánica o un hibridizador se puede utilizar. Las partículas de carbono de material compuesto o híbridas se pueden producir mediante un láser, descarga de arco, un haz de electrones, o similares, aunque estos métodos son costosos. Otros métodos pueden lograr un revestimiento o adherencia superficial de las partículas del segundo material de carbono con una partícula del primer material de carbono de tal manera que proporcionan un material de carbono de material compuesto.

En este tratamiento unificación de las partículas, se ha demostrado que un revestimiento eficaz se puede obtener mediante el segundo material de carbono eléctricamente conductor que tiene un tamaño de partícula que es una décima parte o menos que el tamaño de partícula del primer material de carbono condensador.

En las micrografías electrónicas de barrido de las Figuras 1(a) y 1(b), se pueden observar diferencias en la morfología y el tamaño entre el primer material de carbono condensador, es decir, el carbono activado de la Figura 1(a) y el segundo de carbono eléctricamente conductor, en concreto, negro de acetileno, de la Figura 1(b). El primer material de carbono condensador muestra partículas individuales (representaciones (i), (ii) y (iii)), mientras que el segundo material de carbono eléctricamente conductor muestra aglomerados de partículas más pequeñas (ver representaciones (iv), (v) y (vi)). Cabe señalar que los poros del primer material de carbono condensador son

incapaces de observarse con microscopía electrónica de barrido, aunque se pueden analizar utilizando microscopía electrónica de transmisión o microscopía de fuerza atómica. Se apreciará a partir de las Figuras 1 (a) y 1 (b) que los tamaños de las partículas del primer material de carbono condensador son sustancialmente más grandes que los de las partículas del segundo material de carbono eléctricamente conductor. En la realización particular proporcionada en las Figuras 1(a) y 1(b), el tamaño medio de partículas del primer material condensador carbono es de aproximadamente 8 μm , mientras que la del segundo material de carbono eléctricamente conductor es de aproximadamente 0,1 μm .

Las Figuras 2(a) y 2(b) muestran las diferencias entre una mezcla de carbono que contiene las partículas de carbono de material compuesto (véase Figura 2 (a) y el Ejemplo 1 a continuación) y una mezcla de carbono que comprende una mezcla simple del primer material de carbono condensador y el segundo material del condensador de carbono (véase Figura 2 (b) y el Ejemplo comparativo 1 más abajo). En contraste con el material mezclado de la Figura 2(b), las partículas de carbono de material compuesto de la Figura 2(a) muestran que las segundas partículas de carbono eléctricamente conductoras comparativamente más pequeñas revisten una porción sustancial de la superficie del primer material de carbono, por ejemplo al menos el 20 % y hasta aproximadamente el 95 % de la superficie del primer material de carbono condensador.

En contraste con las partículas de carbono de material compuesto de la Figura 2(a), el material mezclado de la Figura 2(b) muestra que hay un revestimiento, adhesión o cobertura superficial relativamente más débil o menor, de las segundas partículas de carbono en la superficie de las primeras partículas de carbono. Se puede observar en la Figura 2(b) que las partículas del segundo material de carbono existen principalmente entre las primeras partículas de carbono, lo que indica un revestimiento, adhesión o cobertura superficial pobre, por ejemplo, la cobertura de las segundas partículas de carbono en las superficies de las primeras partículas de carbono puede ser de menos de aproximadamente el 5 % en el material mezclado. El revestimiento y cobertura superficial de las segundas partículas de carbono sobre las primeras partículas de carbono en las partículas de carbono de material compuesto permite que una mezcla de pasta o un revestimiento, producida a partir de una mezcla de carbono que contiene las partículas de carbono de material compuesto, consiga mejores características de rendimiento en relación con el material simplemente mezclado.

Se apreciará que la capa de revestimiento comprende un grado de porosidad para permitir la permeabilidad para un electrolito líquido. Por ejemplo, una porosidad adecuada puede estar en el intervalo del 40-85 %. En una realización particular, la porosidad de la capa de revestimiento es aproximadamente el 75 %.

Primer material de carbono condensador

El primer material de carbono condensador se selecciona a partir de un material de carbono que tiene una capacidad condensadora y/o capacidad pseudo-condensadora, por ejemplo, carbono activado. Se apreciará que el primer material de carbono condensador debe ser adecuadamente estable en soluciones de electrolito de la batería de plomo-ácido, tales como soluciones de electrolitos de ácido sulfúrico.

El primer material de carbono condensador puede ser un "material electroactivo de alta velocidad", que puede ser cualquier material basado en carbono de alta velocidad (o alta potencia) que generalmente exhiba las características de condensadores. Tales materiales son bien conocidos en la técnica, tales como el carbono de gran área superficial. Estos materiales normalmente proporcionar una alta capacidad o alta potencia de salida inicial de una corta duración, pero tienen una menor densidad de energía en comparación con un material de alta energía tal como un material de batería activo que proporciona normalmente una cantidad mayor o más energía sostenida, pero a una velocidad más baja. Ejemplos de materiales de carbono de gran área superficial son el carbono activado, negro de carbono, carbono amorfo, nanopartículas de carbono, nanotubos de carbono, fibras de carbono y mezclas de los mismos.

En una realización preferida, el primer material de carbono condensador se selecciona de al menos uno de carbono activado y negro de carbono. En otra realización, el primer material de carbono es carbono activado.

Los tipos de carbonos activados que pueden utilizarse como el primer material de carbono condensador incluyen varios tipos de carbono activado, tales como los derivados de resinas sintéticas, derivados de materiales naturales de madera, tales como cáscara de coco, madera, serrín, carbón de leña, lignina etc., los derivados de carbono, tales como lignito y turba etc., y los derivados de petróleo. El negro de carbono incluye negro de acetileno, negro de horno, y negro de Ketjen.

El primer material de carbono condensador puede ser un material carbonoso de gran área superficial o gran área superficial específica. La expresión "material carbonoso de gran área superficial específica" se entiende bien y se utiliza comúnmente en la técnica. El área superficial específica se refiere a un área de la superficie total por unidad de masa. Esto se mide comúnmente por absorción usando la isoterma BET. Por lo tanto, las referencias a un área superficial BET son referencias a un área superficial específica. Además, las referencias a una propiedad medida en las unidades de m^2/g son referencias a un área superficial específica. En cuanto a la expresión "gran", se entiende comúnmente en la técnica de la invención que ciertos tipos de materiales que se utilizan como componentes en

dispositivos electroquímicos caen en una categoría conocida como "gran área superficial" o materiales de "gran superficie específica". Una gran área superficial específica se refiere a una superficie que puede ser por encima de aproximadamente 500 m²/g, y más normalmente por encima de aproximadamente 1000 m²/g.

5 Un área superficial para el primer material de carbono condensador puede ser de al menos 500 m²/g, y más normalmente en el intervalo de aproximadamente 1.000 m²/g y 3.500 m²/g. En diversas realizaciones, el área superficial del primer material de carbono condensador puede ser al menos 1.000 m²/g, al menos 1.500 m²/g, al menos 2.000 m²/g, o en un intervalo de 500 a 8.000 m²/g, de 800 a 5.000 m²/g, de 1.000 a 3.500 m²/g, o de 1.500 a 3.000 m²/g.

10 El tamaño de partícula del segundo material de carbono eléctricamente conductor es menor que el tamaño de partícula del primer material de carbono condensador de tal manera que el segundo material de carbono puede cubrir la superficie del primer material de carbono para, durante su uso, suprimir o reducir la obstrucción de la superficie de las partículas del primer material de carbono, que puede ocurrir por ejemplo mediante la deposición de Pb o PbSO₄. Además, el segundo material de carbono eléctricamente conductor mejora la conductividad eléctrica entre las partículas de carbono de material compuesto.

15 El segundo material de carbono eléctricamente conductor puede tener un tamaño de partícula que es una quinta parte o menos, una décima parte o menos, una vigésima parte o menos, o una cincuentava parte o menos, que el del primer material de carbono. En una realización preferida, el segundo material de carbono tiene un tamaño de partícula que es una décima parte o menos que el del primer material de carbono. Por ejemplo, cuando el primer material de carbono tiene un tamaño de partícula de 3 a 30 µm, el segundo material de carbono puede tener un tamaño de partícula de 0,3 a 3 µm.

20 El tamaño de partícula del primer material de carbono del capacitor puede ser inferior a 500 µm, inferior a 300 µm, inferior a 100 µm, inferior a 50 µm, inferior a 30 µm, inferior a 10 µm, o inferior a 5 µm. El tamaño de partícula del primer material de carbono condensador puede ser al menos 0,1 µm, al menos 1 µm, al menos 3 µm, al menos 5 µm, o al menos 10 µm. El tamaño de partícula del primer material de carbono condensador puede estar en un intervalo de 0,1 a 500 µm, de 1 a 100 µm, de 1 a 50 µm, o de 3 a 30 µm.

25 Varias técnicas se pueden utilizar por una persona experta en la materia para determinar la morfología o la composición de una mezcla de carbono incluyendo la presencia o naturaleza de las partículas de carbono de material compuesto. Por ejemplo, los métodos pueden incluir la espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS), espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) o espectroscopia electrónica de barrido (SEM). Los materiales de referencia se pueden utilizar y las pruebas de observación/correlación o comparaciones de rendimiento o morfología llevarse a cabo. Se apreciará que los materiales de carbono amorfo, que pueden distinguirse basándose en el tamaño de partícula, porosidad, área superficial específica, pueden también distinguirse sobre basándose en otros aspectos como el grado/naturaleza de grafito/tipo diamante (sp²/sp³) del material, que por ejemplo, se puede medir mediante espectroscopia de Raman.

40 *Segundo material de carbono eléctricamente conductor*

El segundo material de carbono eléctricamente conductor se selecciona de un material de carbono que tiene conductividad eléctrica. Se apreciará que el segundo material de carbono debe ser adecuadamente estable en las soluciones de electrolito de la batería de plomo-ácido, tales como soluciones de electrolitos de ácido sulfúrico.

45 En una realización, el segundo material de carbono puede seleccionarse de un material que tiene alta conductividad eléctrica, tal como un material que se refiere como un "material carbonoso de alta conductividad eléctrica". Se apreciará que un tamaño de partícula más pequeño proporciona por lo general un área superficial más grande para un peso y porosidad dada.

50 Normalmente, la conductividad del segundo material de carbono puede ser al menos 0,6 Scm⁻¹ a 500 kPa, al menos 0,19 Scm⁻¹ a 1000 kPa, y al menos 3,0 Scm⁻¹ a 1500 kPa. Estas se midieron a temperatura ambiente (20 °C). La conductividad del material se puede medir a través del siguiente método de prueba de conductividad:

- 55 i. Tomar una muestra de 20 g del material a probar.
- ii. Colocar una célula de prueba conductividad tubular que tiene un área de sección transversal de 1 cm² en una base de célula de metal. Nota, para las partículas más grandes, una célula de prueba tubular que tiene mayor área de sección transversal se puede utilizar, como se describe a continuación. Cargar con cuidado la célula de prueba de conductividad con aproximadamente 2 g de la muestra que está siendo probada. Sellar la parte superior de la célula de prueba de conductividad con el émbolo metal. Presionar suavemente hacia abajo hasta que suficiente muestra llene la célula hasta una altura de 1 cm.
- 60 iii. Colocar la celda de muestra en la prensa de taladro de manera que el émbolo pueda ejercer presión contra la muestra cuando se aplica una fuerza.
- 65 iv. Aplicar una carga a la célula. Tomar lectura del multímetro de la conductividad a la fuerza de compresión medida para esa carga.

v. Después de las pruebas, eliminar todas las trazas de la muestra de la célula de prueba. (Esto se puede lograr mediante el uso de un cepillo de botella y papel de lija fino.)

Se observa que la conductividad de la muestra a múltiples fuerzas de compresión puede ser probada mediante la adición de las siguientes etapas entre las etapas iv. y v. anteriores:

- 5 vi. Añadir más polvo de carbono a la parte superior de la célula de prueba de nuevo hasta 1 cm si es necesario.
- vii. Aplicar próxima carga requerida para probar la conductividad de la muestra bajo un aumento de la fuerza de compresión. Repetir según sea necesario.

10 El segundo material de carbono eléctricamente conductor se puede seleccionar de al menos uno de negro de carbono, carbono vítreo, grafito, y una fibra de nanocarbono. Una fibra de nanocarbono se puede seleccionar de un nanotubo de carbono, un hilo de carbono, o un nanocable de carbono. Cada uno de estos materiales puede proporcionar conductividad eléctrica, y puede adherirse a presión (por ejemplo, por molienda) a la superficie de la partícula del primer material de carbono condensador.

15 El tamaño de partícula del segundo material de carbono eléctricamente conductor es menor que el tamaño de partícula del primer material de carbono condensador, como se ha descrito anteriormente, de manera que las partículas del segundo material de carbono pueden revestir las partículas del primer material de carbono condensador, y durante su uso, facilitar la conductividad eléctrica entre las partículas de carbono de material compuesto mientras se suprime o reduce la obstrucción del primer material de carbono, que puede surgir por la deposición de Pb o PbSO₄. Por ejemplo, una partícula de carbono de material compuesto comprende partículas de un segundo material de carbono eléctricamente conductor adheridas a la superficie de una partícula de un primer material de carbono condensador, o a al menos una porción sustancial de la superficie del mismo.

20 El tamaño de partícula del segundo material de carbono eléctricamente conductor puede ser inferior a 100 µm, inferior a 50 µm, inferior a 10 µm, inferior a 5 µm, inferior a 1 µm, inferior a 0,1 µm, o inferior a 0,01 µm, o en un intervalo de 0,01 a 50 µm, de 0,01 a 10 µm, de 0,01 a 5 µm, o de 0,3 a 3 µm.

25 Para una fibra de nanocarbono, tal como un material de nanocables de carbono, puede tener un diámetro en un intervalo entre 0,005 µm y 100 µm, entre 0,005 µm y 50 µm, entre 0,01 µm y 20 µm, o entre 0,01 µm y 10 µm. En una realización preferida, el diámetro está comprendido entre 0,01 µm y 10 µm. La longitud del nanocable puede ser entre 1 µm y 3.000 µm, entre 10 µm y 2000 µm, entre 20 µm y 1000 µm, entre 30 µm y 500 µm, o entre 50 µm y 100 µm. En una realización preferida, la longitud es entre 50 µm y 100 µm.

30 Para un material de nanotubos de carbono, el diámetro puede estar en un intervalo entre 0,005 µm y 100 µm, entre 0,01 µm y 50 µm, o entre 0,01 µm y 30 µm. En una realización preferida, el diámetro está comprendido entre 0,01 µm y 30 µm. La longitud del nanotubo puede ser entre 1 µm y 3.000 µm, entre 10 µm y 2000 µm, entre 20 µm y 1000 µm, entre 30 µm y 500 µm, o entre 50 µm y 100 µm. En una realización preferida, la longitud es entre 50 µm y 100 µm.

35 Un área superficial adecuada para el segundo material de carbono eléctricamente conductor puede estar en un intervalo de aproximadamente 200 a 1500 m²/g. En diversas realizaciones, el área superficial del segundo material de carbono puede ser de al menos 100 m²/g, al menos 200 m²/g, al menos 500 m²/g, o en un intervalo de 100 a 2000 m²/g, de 200 a 1500 m²/g, de 300 a 1200 m²/g, o de 500 a 1000 m²/g.

40 La relación de la cantidad de mezcla entre el primer material de carbono condensador y el segundo material de carbono eléctricamente conductor es preferentemente de 4 a 100 partes en peso del segundo material de carbono con respecto a 100 partes en peso del primer material de carbono. Sin embargo, se apreciará que ciertas ventajas todavía pueden proporcionarse fuera de los intervalos descritos en la presente memoria. Por ejemplo, relación de la cantidad de mezcla entre el primer material de carbono y el segundo material de carbono puede ser, en peso del segundo material de carbono con respecto a 100 partes en peso del primer material de carbono, de 10 a 90 partes del segundo material de carbono, de 10 a 80 partes del segundo material de carbono, o de 20 a 70 partes del segundo material de carbono.

45 Con respecto a la relación de la cantidad de mezcla entre el primer material de carbono condensador y el segundo material de carbono eléctricamente conductor para la producción de las partículas de carbono de material compuesto como se ha mencionado anteriormente, el segundo material de carbono se puede utilizar en el intervalo de 4 a 100 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del primer material de carbono. Si la cantidad del segundo material de carbono es inferior a 4 partes en peso, puede no obtenerse un efecto de mejora de vida cíclica satisfactorio. Si la cantidad del segundo material de carbono es superior a 100 partes en peso, el efecto de conducción eléctrica puede llegar a saturarse.

Tercer material de carbono eléctricamente conductor

50 Las partículas de carbono del material compuesto pueden comprender un tercer material de carbono eléctricamente conductor para mejorar aún más la conductividad eléctrica (y la conexión eléctrica) de las partículas de carbono de material compuesto y capa de revestimiento de las mismas. Se apreciará que el tercer material de carbono

eléctricamente conductor debería ser adecuadamente estable en las soluciones de electrolito de la batería de plomo-ácido, tales como soluciones de electrolitos de ácido sulfúrico. La conductividad del tercer material de carbono eléctricamente conductor puede ser similar a la proporcionada anteriormente para el segundo material de carbono eléctricamente conductor, o puede ser más eléctricamente conductor que el segundo material de carbono eléctricamente conductor.

En una realización, el tercer material de carbono eléctricamente conductor se puede seleccionar de un material que tiene alta conductividad eléctrica, tal como un material que se refiere como un "material carbonoso de alta conductividad eléctrica".

El tercer material de carbono eléctricamente conductor se puede seleccionar de al menos uno de negro de carbono, grafito, carbono vítreo, y una fibra de nanocarbono. La fibra de nanocarbono se puede seleccionar de un nanocable de carbono, un nanotubo de carbono o un hilo de carbono. Se apreciará que otros materiales se pueden utilizar como el tercer material de carbono eléctricamente conductor.

Con respecto al tamaño del tercer material de carbono eléctricamente conductor, donde el tercer material de carbono está en forma de partículas, en una realización el tamaño de partícula del tercer material de carbono puede ser más pequeño que el del primer material de carbono condensador. El tamaño de partícula del tercer material de carbono eléctricamente conductor puede ser similar en tamaño al segundo material de carbono como se ha descrito anteriormente. Preferentemente, un tamaño de partícula del tercer material de carbono eléctricamente conductor es una décima parte o inferior que el del primer material de carbono.

En una realización, el tamaño de partícula del tercer material de carbono eléctricamente conductor es menor que el del tamaño de partícula del primer material de carbono condensador, y puede ser inferior a 100 μm , inferior a 50 μm , inferior a 10 μm , inferior a 5 μm , inferior a 1 μm , inferior a 0,1 μm , o inferior a 0,01 μm , o en un intervalo de 0,01 a 50 μm , de 0,01 a 10 μm , de 0,01 a 5 μm , o de 0,3 a 3 μm .

Para mejorar aún más la conductividad eléctrica entre las partículas de carbono de material compuesto, la cantidad del tercer material de carbono eléctricamente conductor es preferentemente 50 partes en peso o menos, con relación a 100 partes en peso del primer material de carbono condensador. Si la cantidad del tercer material de carbono excede las 50 partes en peso, el efecto de conducción eléctrica puede llegar a saturarse, y por lo tanto la cantidad del tercer material de carbono es ventajosamente 50 partes en peso o menos desde un punto de vista económico, pero 40 partes en peso o menos es más preferible.

35 *Capa de revestimiento*

Un agente de unión, a saber, un "aglutinante", se puede utilizar para potenciar la unión de la mezcla de carbono a la superficie de la placa negativa, y al mismo la unión de las partículas de carbono de material compuesto entre sí, y la unión del tercer material de carbono si está presente.

Los tipos de aglutinantes incluyen policloropreno, un caucho de estireno-butadieno (SBR), politetrafluoroetileno (PTFE), y fluoruro de polivinilideno (PVDF). Una cantidad de adición del aglomerante está normalmente en el intervalo de 2 a 30 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del primer material de carbono. Si la cantidad de aglutinante es menor que 2 partes en peso, no se pueden conseguir ventajas de efecto de unión, y si la cantidad del aglutinante es superior a 30 partes en peso, el efecto de unión puede llegar a saturarse. Por lo general, la cantidad de aglutinante en la capa de revestimiento es preferentemente de 5 a 15 partes en peso.

Para la aplicación de la mezcla de carbono en la forma de una pasta a la placa de electrodo, un espesante se añade normalmente a la mezcla de carbono. Cuando se forma una pasta de mezcla de carbono acuosa, un derivado de celulosa tal como CMC o MC, una sal de ácido poliacrílico, alcohol de polivinilo, o similares es preferible como un espesante. Cuando se forma una pasta de mezcla de carbono orgánica, es preferible como un espesante N-metil-2-pirrolidona (NMP) o similares. Cuando la cantidad del espesante a ser utilizada es superior a 20 partes en peso en términos del peso seco con respecto al 100 % en peso del primer material de carbono condensador, la capa de revestimiento mezcla de carbono resultante puede ser pobre en conductividad eléctrica, y por lo tanto la cantidad del espesante es preferentemente el 20 % en peso o menos.

Un material de refuerzo de fibra corta se puede añadir a la mezcla de carbono. El material de refuerzo de fibra corta se selecciona para que sea estable en ácido sulfúrico y se puede seleccionar de al menos uno de carbono, vidrio, poliéster o similar. El material de refuerzo de fibra corta puede tener un diámetro de 20 μm o menos y una longitud de 0,1 mm a 4 mm. En cuanto a la cantidad de adición de la material de refuerzo de fibra corta, si es superior a 20 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del primer material de carbono, la capa de revestimiento de mezcla de carbono resultante puede tener una mala conductividad eléctrica, y por lo tanto la cantidad de adición del corta fibra de material de refuerzo es preferentemente de 20 partes en peso o menos.

Una placa de electrodo híbrida se puede producir de tal manera que las partículas de carbono de material compuesto se preparan mezclando el primer material de carbono y el segundo material de carbono en las

cantidades mencionadas anteriormente y combinándolos entre sí, que se puede mezclar con 2 a 30 partes en peso de un aglutinante y una cantidad adecuada de un medio de dispersión para preparar una mezcla de carbono en una forma de pasta y la pasta de mezcla de carbono se puede aplicar a la superficie de una placa negativa o positiva del electrodo (que normalmente ya contiene el material de batería activo), que después se deja secar para formar una
 5 capa de revestimiento de mezcla de carbono porosa. Es preferible que del 1 al 15 % en peso de la mezcla de carbono se añada con respecto al peso de un material activo presente en la placa negativa o positiva. Si la cantidad de la mezcla de carbono es inferior al 1 % en peso, las ventajas no se pueden obtener, y si la cantidad excede el 15 % en peso, la capa de revestimiento resultante puede ser demasiado gruesa y puede causar la polarización. La cantidad de la mezcla de carbono está preferentemente en el intervalo del 3 al 10 % en peso.

10 El espesor de la capa de revestimiento (que comprende la mezcla de carbono que contiene partículas de carbono de material compuesto) sobre un electrodo puede estar normalmente en el intervalo de 0,1 a 0,5 mm. En una realización, el espesor del revestimiento se proporciona en un intervalo de 0,05 a 2 mm, de 0,08 a 1 mm, o de 0,1 a 0,5 mm, o en aproximadamente 0,2 mm.

15 La capa de revestimiento mezcla de carbono se puede proporcionar en una o ambas superficies de un electrodo.

Dispositivos de almacenamiento eléctrico

20 Se apreciará que un dispositivo de almacenamiento eléctrico incluye al menos un par de electrodos positivo y negativo, donde al menos un electrodo es un electrodo de acuerdo con la presente invención.

25 El dispositivo de almacenamiento eléctrico, por ejemplo, una batería de plomo-ácido, se monta normalmente con un ánodo y cátodo (o electrodo negativo y positivo). Los electrodos se forman normalmente a partir de colectores de corriente metálicos revestidos con material de batería activo. En relación con las baterías de plomo, el dispositivo comprenderá normalmente al menos un electrodo positivo basado dióxido de plomo, un separador no conductor poroso y al menos un electrodo negativo basado en plomo esponjoso acoplados entre sí en una solución electrolítica que comprende ácido sulfúrico. El dispositivo de almacenamiento eléctrico puede ser un dispositivo de válvula regulada.

30 Los electrodos comprenden por lo general un colector de corriente (normalmente una rejilla o placa) con un material de batería activo aplicado al mismo. El material de batería activo se aplica más comúnmente en forma de pasta a una región del colector de corriente. La pasta puede contener aditivos o materiales distintos del material de batería activo. El electrodo puede tener cualquier forma adecuada, aunque es normalmente en la forma de una placa plana (rejilla), o una placa enrollada en espiral para células prismáticas o enrolladas en espiral. Por simplicidad del diseño,
 35 se prefieren por lo general placas o rejillas planas. Los colectores de corriente suelen proporcionar la estructura de base de un electrodo, y por lo general se forman a partir de metales conductores de electricidad, por ejemplo, una aleación de plomo se utiliza normalmente como un colector de corriente en baterías de plomo-ácido. Además, los materiales utilizados para el colector de corriente deben ser estables en el entorno electrolítico.

40 La expresión o término "material de batería activo", se refiere a la capacidad de un material para recibir, almacenar o proporcionar una fuente de carga eléctrica e incluye materiales de los electrodos de baterías capaces de almacenar energía electroquímicamente. Por ejemplo, para una batería de tipo plomo-ácido, el plomo esponjoso se puede utilizar como un material del electrodo negativo y el dióxido de plomo se puede utilizar como un material del
 45 electrodo positivo. Se apreciará que los materiales de batería activos pueden llegar a activarse después de aplicarse a un electrodo o colocarse dentro de un sistema de baterías.

50 El dispositivo de almacenamiento eléctrico puede comprender uno o más del electrodo negativo, electrodo positivo, o par de electrodos positivo y negativo como se describe aquí. Los electrodos y los materiales de la misma deben también tener acceso a un electrolito que puede suministrar los contraiones y completar el circuito eléctrico en la célula de almacenamiento de energía. La compatibilidad química debe también considerarse, por ejemplo, si los dos materiales comparten un electrolito común, ambos deben ser estables en ese electrolito.

55 El material de batería activo o capa de revestimiento que comprende las partículas de carbono de material compuesto se dispone normalmente en el mismo colector de corriente para estar en contacto eléctrico. Los ejemplos de esta disposición incluyen: a dos lados, a capas, de lado a lado, o revestido.

60 En una realización, el electrodo positivo es un electrodo positivo de dióxido de plomo y el electrodo negativo es un electrodo negativo de plomo esponjoso. El electrolito es preferentemente una solución de electrolito de ácido sulfúrico. En una realización preferida se proporciona la capa de revestimiento de las partículas de carbono de material compuesto en al menos una porción del electrodo negativo.

65 En otra realización particular, se proporciona un dispositivo de almacenamiento eléctrico que comprende al menos un electrodo positivo basado dióxido de plomo y al menos un electrodo negativo basado en plomo esponjoso en una solución de electrolito de ácido sulfúrico, donde el electrodo negativo comprende:

un colector de corriente;

una primera capa depositada sobre el colector de corriente, comprendiendo la primera capa el material de batería activo de plomo esponjoso;

5 una segunda capa en contacto con al menos una porción de la primera capa, comprendiendo la segunda capa las partículas de carbono de material compuesto, donde cada una de las partículas de carbono de material compuesto comprende una partícula de un primer material de carbono condensador revestida con partículas de un segundo material de carbono eléctricamente conductor.

10 En relación con la realización anterior, el contacto de la segunda capa con al menos una porción de la primera capa puede comprender la segunda capa que reviste la primera capa. Se apreciará que las ventajas se pueden obtener por otras disposiciones.

15 El dispositivo de almacenamiento eléctrico comprende normalmente además un separador no conductor poroso que separa el al menos un electrodo positivo basado en dióxido de plomo y el al menos un electrodo negativo basado en plomo esponjoso.

20 Las realizaciones anteriores de los dispositivos de almacenamiento eléctrico pueden reducir o suprimir los problemas de sulfatación en dispositivos que tienen este tipo de problemas, por ejemplo, baterías de plomo-ácido de alto rendimiento operadas bajo un estado de carga parcial a alta velocidad. En una realización, se proporciona el uso de los dispositivos de almacenamiento eléctrico de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente memoria en condiciones de estado de carga parciales (PSoC) en el intervalo de aproximadamente 20-100 % (por ejemplo normal para vehículos eléctricos), en el intervalo de aproximadamente 40-60 % (por ejemplo, normal para vehículos eléctricos híbridos), o en el intervalo de aproximadamente 70-90 % (por ejemplo, normal para vehículos eléctricos híbridos ligeros).

25 *Electrolito*

En el caso de baterías de plomo-ácido, cualquier electrolito ácido adecuado se puede utilizar. Para las baterías de plomo-ácido, el electrolito es normalmente un electrolito de ácido sulfúrico.

30 *Barras de bus o conductores*

Las barras de bus de una batería de plomo-ácido pueden tener cualquier construcción adecuada, y se pueden realizar de cualquier material conductor adecuado conocido en la técnica.

35 *Otras características de la Batería*

40 Por lo general, los componentes de la batería estarán contenidos dentro de una caja de batería con otras características más apropiadas para el tipo de batería empleada. Por ejemplo, en el caso de baterías de plomo-ácido, la batería de plomo-ácido puede ser cualquiera de un diseño de electrolito inundado o de un diseño regulado por válvula. Cuando la batería de plomo-ácido es una batería de plomo-ácido regulada por válvula, la batería puede ser de cualquier diseño adecuado, y puede, por ejemplo contener electrolito de gel. Las características específicas de la unidad de batería apropiadas para tales diseños son bien conocidos en la técnica de la invención.

45 La presión que se puede aplicar a la batería de plomo-ácido puede estar en el intervalo de 5-20 kPa para el diseño de electrolito inundado, y de 20-80 kPa para el diseño regulado por válvula de la batería de plomo-ácido.

Separadores

50 Por lo general, cada uno de los electrodos positivos y negativos se separa de los electrodos adyacentes por separadores porosos. Los separadores mantienen una distancia de separación apropiada entre electrodos adyacentes. Los separadores situados entre electrodos negativos basados en plomo inmediatamente adyacentes y electrodos positivos basados en dióxido de plomo se pueden fabricar de cualquier material poroso adecuado utilizado comúnmente en la técnica, tal como materiales de polímero poroso o microfibras de vidrio absorbente ("AGM"). La distancia de separación (correspondiente al espesor del separador) es generalmente de 1-2.5 milímetros para estos separadores. Los materiales poliméricos adecuados útiles para formar los separadores entre los electrodos positivos y negativos que forman la parte de la batería son polietileno y AGM. Los separadores de polietileno tienen adecuadamente entre 1 y 1,5 milímetros de espesor, mientras que los separadores de AGM tienen un espesor entre 1,2 y 2,5 milímetros.

60 *Conformación de baterías de plomo-ácido*

Después de montar de los componentes apropiados juntos en una caja de batería, la batería de plomo-ácido se tiene que conformar por lo general. La operación de conformación es bien conocida en el campo. Se debe entender que las referencias a materiales "basados en plomo" y "basados en dióxido de plomo" se utilizan para referirse al plomo o al dióxido de plomo en sí, los materiales que contienen metal/dióxido de metal o los materiales que se

convierten en plomo o dióxido de plomo, según sea el caso, en el electrodo dado.

Como se indica por el lenguaje utilizado anteriormente, la batería de plomo-ácido contiene al menos uno de cada tipo de electrodo. El número de células individuales (compuestas por una placa negativa y positiva) en la batería depende de la tensión deseada de cada batería. Para una batería de 36 voltios apropiada para su uso como una batería de vehículo eléctrico híbrido ligero (que puede cargarse hasta 42 voltios), esto implicaría el uso de 18 células.

Disposición de electrodos

Por lo general, los electrodos positivos y negativos se intercalan, de modo que cada electrodo positivo tiene un electrodo negativo a su lado. Sin embargo, se apreciará que otras disposiciones de electrodos se pueden utilizar dependiendo de la aplicación prevista.

Aditivos particulares para los electrodos

Si hay una falta de coincidencia en la ventana potencial o en el radio de acción potencial de uno de los electrodos, el hidrógeno y/o gasificación de oxígeno puede ocurrir. Para suprimir la gasificación de hidrógeno, los electrodos pueden incluir un aditivo o mezcla de aditivos que comprende un óxido, hidróxido o sulfato de plomo, zinc, cadmio, plata y bismuto, o una mezcla de los mismos. Por lo general, se prefiere que el aditivo incluya al menos un óxido, hidróxido o sulfato de plomo o zinc. Por conveniencia, el aditivo es adecuadamente uno o más óxidos seleccionados de óxido de plomo, óxido de zinc, óxido de cadmio, óxido de plata y óxido de bismuto. Las presentes realizaciones deben, por tanto, considerarse en todos los aspectos como ilustrativas y no restrictivas.

Se ha de entender que, si cualquier publicación de la técnica anterior se denomina en la presente memoria, dicha referencia no constituye una admisión de que la publicación forma parte del conocimiento general común en la técnica, en Australia o en cualquier otro país.

En las siguientes reivindicaciones y en la descripción anterior de la invención, excepto cuando el contexto requiere en otro caso debido al idioma en que se expresa o implicación necesaria, la palabra "comprenden" o variaciones tales como "comprende" o "comprendiendo" se utiliza en un sentido inclusivo, es decir, para especificar la presencia de las características indicadas pero no excluye la presencia o adición de características adicionales en diversas realizaciones de la invención.

La presente invención se describirá con más detalle con respecto a los Ejemplos y Ejemplos de Comparación como sigue.

Ejemplo 1

Las partículas de carbono de material compuesto se produjeron de la siguiente manera. 100 partes en peso de carbono activado con un tamaño medio de partícula de 8 μm como un primer material de carbono condensador (véase Figura 1(a)) y 60 partes en peso de negro de acetileno con un tamaño medio de partícula de 0,1 μm como un segundo material de carbono eléctricamente conductor (véase Figura 1(b)) se molieron juntos por medio de un molino de perlas con un diámetro medio de 5 mm durante una hora para obtener partículas de carbono de material compuesto, comprendiendo cada uno la partícula de carbono activado cuya superficie se cubrió y combinó con las partículas finas de negro de acetileno (véase Figura 2(a)). A las partículas de carbono híbridas o compuestas obtenidas de este modo se les añadió SBR como aglutinante, CMC como espesante, tereftalato de polietileno (PET) como una material de refuerzo de fibra corta, y agua como medio de dispersión, y se mezclaron a continuación, utilizando un mezclador, para preparar una pasta de mezcla de carbono. La composición mixta de la pasta de mezcla de carbono se muestra en la Tabla 1.

Por otro lado, las placas positivas y placas negativas para su uso en una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula se produjeron mediante un método conocido, y se sometieron después a un tratamiento de con formación de depósito, y se preparó número de placas positivas y negativas respectivas.

Con respecto a cada una de las placas negativas, la pasta de mezcla de carbono preparada anteriormente se aplicó uniformemente sobre toda la superficie del material de batería activo negativo que se aplicó previamente al colector de corriente de la placa, que se dejó secar después a 60 °C durante una hora, de modo que una placa negativa híbrida donde se produjo una capa de revestimiento de mezcla de carbono poroso con una porosidad del 75 % se formó en ambas superficies de la placa negativa. Se ha demostrado que las ventajas proporcionadas por la placa negativa híbrida producida de este modo son que la capa de revestimiento de mezcla de carbono porosa tiene un espesor de 0,2 mm por superficie, y su peso es del 5 % en peso con respecto al peso del material activo de ánodo.

Tabla 1: Composición mixta de Pasta de Mezcla de Carbono en Ejemplo 1

Partículas de carbono de material compuesto que comprenden		
Primer material de carbono: 100 partes en peso de partículas de carbono activado y		
Segundo material de carbono: 60 partes en peso de partículas de negro de acetileno		
Aglutinante:	SBR	20 partes en peso
Espesante:	CMC	10 partes en peso
Refuerzo de fibra corta:	PET	13 partes en peso
Medio de dispersión:	Agua	700 partes en peso

5 A continuación, 5 láminas de las placas negativas híbridas producidas anteriormente y 4 láminas de las placas
 positivas se apilaron alternativamente a través de separadores AGM (separador de vidrio absorbente) para montar
 un elemento, y utilizando el elemento, una batería de almacenamiento de células de 2V de plomo-ácido con una
 capacidad nominal de 5 horas de 10 Ah bajo el control de capacidad positiva fue producida por un método conocido,
 por lo que una batería de almacenamiento de plomo-ácido regulada por válvula se produce. En el curso de la
 producción de la misma, un separador se coloca, respectivamente, entre los dos extremos del elemento y un
 recipiente de batería de modo que el grado de compresión del elemento puede llegar a ser 50 kPa después de que
 10 el elemento queda contenido en el recipiente. Como una solución electrolítica de ácido sulfúrico, 130 ml de una
 solución acuosa de ácido sulfúrico con una gravedad específica de 1,30 y después de haber disuelto en la misma 30
 g/l de un octodecahidrato de sulfato de aluminio se vertieron en la célula. Después, para la activación de la célula, la
 operación de carga se realizó a 1 A durante 15 horas, y la operación de descarga se realizó a 2 A hasta que la
 tensión de la célula alcanzó 1,75 V, y de nuevo la operación de carga se realizó a 1 A durante 15 horas, y la
 15 operación de descarga se realizó a 2 A hasta que la tensión de la célula alcanzada fue de 1,75 V, y cuando se midió
 una capacidad nominal de 5 horas de la célula resultante, fue de 10 Ah.

Ejemplo 2

20 Una placa negativa híbrida se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que una pasta de mezcla de
 carbono con la composición mixta que se muestra en la Tabla 2 a continuación, que se preparó mediante la adición
 de negro de acetileno con una excelente conductividad eléctrica como un tercer material de carbono a la pasta de
 mezcla de carbono en el Ejemplo 1, fue utilizada. Al utilizar la placa negativa híbrida producida de este modo, una
 batería de almacenamiento de plomo-ácido de células de 2V con una capacidad nominal de 5 horas de 10 Ah se
 25 produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Tabla 2: Composición mixta de Pasta de Mezcla de Carbono en Ejemplo 2

Partículas de carbono de material compuesto que comprenden		
Primer material de carbono: 100 partes en peso de partículas de carbono activado y		
Segundo material de carbono: 60 partes en peso de partículas de negro de acetileno		
Tercer material de carbono:	20 partes en peso de	partículas de negro de acetileno
Aglutinante:	SBR	20 partes en peso
Espesante:	CMC	10 partes en peso
Material de refuerzo de fibra corta:	PET	13 partes en peso
Medio de dispersión:	Agua	700 partes en peso

Ejemplo 3

30 Una placa negativa híbrida se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 2, excepto que se utilizó una pasta de
 mezcla de carbono con la composición mixta que se muestra en la Tabla 3 a continuación en la que 20 partes en
 peso de una fibra de nanocarbono de crecimiento por vapor (VGCF) se utilizó como el tercer material de carbono en
 lugar de 20 partes en peso de las partículas de negro de acetileno. Utilizando la placa negativa híbrida producida de
 35 este modo, una batería de almacenamiento de plomo-ácido de células de 2V con una capacidad nominal de 5 horas
 de 10 Ah se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Tabla 3: Composición mixta de Pasta de Mezcla de Carbono en Ejemplo 3

Partículas de carbono de material compuesto que comprenden		
Primer material de carbono: 100 partes en peso de partículas de carbono activado y		
Segundo material de carbono: 60 partes en peso de partículas de negro de acetileno		
Tercer material de carbono:	VGCF	20 partes en peso
Aglutinante:	SBR	20 partes en peso
Espesante:	CMC	10 partes en peso
Material de refuerzo de fibra corta:	PET	13 partes en peso
Medio de dispersión:	Agua	700 partes en peso

40

Ejemplo de Comparación 1

Una placa negativa híbrida se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1 utilizando una pasta de mezcla de carbono con la composición mezclada como se muestra en la siguiente Tabla 4 teniendo la misma composición mixta que la de la Tabla 1, excepto que los polvos mixtos utilizados fueron preparados simplemente mezclando 100 partes en peso de las partículas de carbono activado como el primer material de carbono y 60 partes en peso de las partículas de negro de acetileno como el segundo material de carbono (véase Figura 2(b)), sin la combinación de los mismos con un material compuesto (véase Figura 2(a)). Utilizando la placa negativa híbrida producida de este modo, una batería de almacenamiento de plomo-ácido de células de 2V con una capacidad nominal de 5 horas de 10 Ah se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Tabla 4: Composición mixta de Pasta de Mezcla de Carbono en Ejemplo de Comparación 1

Partículas de carbono de material compuesto que comprenden		
Primer material de carbono: 100 partes en peso de partículas de carbono activado y		
Segundo material de carbono: 60 partes en peso de partículas de negro de acetileno		
Aglutinante:	SBR	20 partes en peso
Espesante:	CMC	10 partes en peso
Material de refuerzo de fibra corta:	PET	13 partes en peso
Polvo mixto de		
Primer material de carbono: 100 partes en peso de partículas de carbono activado y		
Segundo material de carbono: 60 partes en peso de partículas de negro de acetileno		
Medio de dispersión:	Agua	700 partes en peso

Ejemplo de comparación 2

Una batería de almacenamiento de plomo-ácido de células de 2V co una capacidad nominal de 5 horas de 10 Ah se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que un elemento se ensambla a partir de 5 láminas de placas negativas que son las mismas que aquellas del Ejemplo 1 y que todavía no se han aplicado con la pasta de mezcla de carbono y 4 láminas de placas positivas y los separadores que son los mismos que los del Ejemplo 1.

Prueba de vida

Con respecto a cada una de las baterías de almacenamiento de plomo-ácido en los Ejemplos 1 a 3 y las baterías de almacenamiento de plomo-ácido en los Ejemplos de comparación 1 y 2 como han producido anteriormente, una prueba de vida se realizó mediante la repetición de una operación de carga/descarga rápida en el PSOC basada en la simulación de la conducción de un HEV. Específicamente, cada batería de almacenamiento se descargó a 2 A durante una hora para lo que el SOC se realizó al 80 %, y después de ello la operación de descarga a 50 A durante un segundo y la operación de carga a 20 A durante un segundo se repitió 500 veces, y después la operación de carga a 30 A durante un segundo y un período de pausa de un segundo se repitió 510 veces. Esto se contó como un ciclo. Este ciclo se repitió, y un punto de tiempo cuando la tensión de descarga de la batería llegó a 0 V se determinó como una vida. Los resultados se muestran en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5: Resultados de Prueba de vida

Ejemplo 1	1.060 ciclos
Ejemplo 2	1.130 ciclos
Ejemplo 3	1.210 ciclos
Ejemplo de Comparación 1	820 ciclos
Ejemplo de Comparación 2	180 ciclos

De la Tabla 5 anterior, es claro que las baterías de almacenamiento de plomo-ácido provistas, respectivamente, de las placas negativas híbridas de la invención que se describen en los Ejemplos 1, 2 y 3 se mejoran individualmente de forma notoria en su vida cíclica, en comparación con la batería de almacenamiento de plomo-ácido provista de la placa negativa híbrida convencional descrita en el Ejemplo de Comparación 1 o la batería de almacenamiento de plomo-ácido provista de la placa negativa común descrita en el Ejemplo de Comparación 2.

Ejemplo 4

A continuación, utilizando la pasta de mezcla de carbono de la Tabla 1 y las placas negativas que tienen, cada una, una anchura de 102 mm, una altura de 108,5 mm y un espesor de 1,5 mm, un número de placas negativas híbridas se produjeron de la misma manera que en Ejemplo 1. Por otra parte, una serie de placas positivas que tienen, cada una, una anchura de 102 mm, una altura de 107,5 mm y un espesor de 1,7 mm se produjeron.

Con respecto a una batería de almacenamiento de plomo-ácido de tipo inundada de un tamaño B24 de acuerdo con la norma JIS D 5301, que tiene una anchura de 126 mm, una longitud de 236 mm y una altura de 200 mm y dispone de 6 células de un elemento montado apilando alternativamente 7 láminas de las placas negativas híbridos antes

mencionadas y 6 láminas de las placas positivas antes mencionadas a través de separadores laminados de 1,0 mm de espesor fabricados de tela no tejida de fibra de vidrio laminada en la superficie de polietileno, estaba contenida en cada cámara de la célula de la batería a través separadores de la misma manera que en el Ejemplo 1 de modo que la compresión del elemento se hizo a 20 kPa. A continuación, las células se conectaron en serie de acuerdo con un método común y una cubierta se puso sobre las mismas, y después se vertieron 450 ml de una solución electrolítica de ácido sulfúrico en cada una de las cámaras de celda y luego se ajustaron de modo que la gravedad específica de la solución electrolítica fuera 1,285 después de la formación del recipiente, de modo que una batería de almacenamiento de plomo-ácido de tipo inundado con una capacidad nominal de 42 Ah se produjo.

5
10
15
20

Utilizando la batería de almacenamiento de plomo-ácido de tipo inundado producida de este modo, se realizó una prueba de vida a una temperatura ambiente de 25 °C bajo las siguientes condiciones para un vehículo de sistema de parada en ralentí. En concreto, la operación de descarga se realizó a 45 A durante 59 segundos y, posteriormente, la operación de descarga se realizó a 300 A durante un segundo, y después la operación de carga a una tensión constante de 14,0 V se realizó a 100 A durante 60 segundos. Un ciclo de las operaciones de carga y descarga mencionadas anteriormente se repitió 3.600 veces, y a partir de entonces la batería resultante se dejó en reposo durante 48 horas, y las operaciones de carga y descarga mencionadas se repitieron de nuevo. Un punto de tiempo cuando la tensión de la batería de almacenamiento se convirtió en 7,2 V se determinó como su vida, y el número de ciclos en ese momento se determinó como su vida cíclica. El resultado se muestra en la Tabla 6 a continuación.

Tabla 6: Resultados de Prueba de vida

Ejemplo 1	85.000 ciclos
Ejemplo 2	88.000 ciclos
Ejemplo 3	90.000 ciclos
Ejemplo de Comparación 1	75.000 ciclos
Ejemplo de Comparación 2	35.000 ciclos

Ejemplo 5

25
30

Un número de placas negativas híbridas se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 4 excepto que se utilizó la pasta de mezcla de carbono como se muestra en la Tabla 2. Utilizando estas placas negativas híbridas, una batería de almacenamiento plomo-ácido de tipo inundado con una capacidad nominal de 5 horas de 42 Ah se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 4.

Utilizando esta batería, una prueba de vida cíclica se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 4. El resultado se muestra en la Tabla 6.

Ejemplo 6

35
40

Un número de placas negativas híbridas se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 4 excepto que se utilizó la pasta de mezcla de carbono que se muestra en la Tabla 3. Utilizando estas placas negativas híbridas, una batería de almacenamiento plomo-ácido de tipo inundado con una capacidad nominal de 5 horas de 42 Ah se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 4.

Utilizando esta batería, una prueba de vida cíclica se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 4. El resultado se muestra en la Tabla 6.

Ejemplo de Comparación 3

45
50

Un número de placas negativas híbridas se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto que se utilizó la pasta de mezcla de carbono convencional que se muestra en la Tabla 4. Utilizando estas placas negativas híbridas, una batería de almacenamiento plomo-ácido de tipo inundado con una capacidad nominal de 5 horas de 42 Ah se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 4.

Utilizando esta batería, una prueba de vida cíclica se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 4. El resultado se muestra en la Tabla 6.

Ejemplo de Comparación 4

55
60

Utilizando las placas negativas descritas en el Ejemplo 4, cada una de las que no tiene pasta de mezcla de carbono aplicada, una batería de almacenamiento plomo-ácido de tipo inundado con una capacidad nominal de 5 horas de 42 Ah se produjo de la misma manera que en el Ejemplo 4. Utilizando esta batería, una prueba de vida cíclica se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 4. El resultado se muestra en la Tabla 6.

Como puede verse en la Tabla 6, las baterías de almacenamiento de plomo-ácido de tipo inundado provistas, respectivamente, de las placas negativas híbridas descritas en los Ejemplos 4, 5, y 6 se mejoran individualmente de

forma notoria en su vida cíclica, en comparación con la batería de almacenamiento de plomo-ácido de tipo inundado provista de la placa negativa híbrida convencional descrita en el Ejemplo de Comparación 3 y la batería de almacenamiento de plomo-ácido de tipo inundado provista de la placa negativa común descrita en el Ejemplo de Comparación 4.

5

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo que comprende un material de batería activo para una batería de almacenamiento de plomo-ácido, donde la superficie del electrodo está provista de una capa de revestimiento que comprende una mezcla de carbono que contiene partículas de carbono de material compuesto, donde cada una de las partículas de carbono de material compuesto comprende una partícula de un primer material de carbono condensador con partículas de un segundo material de carbono eléctricamente conductor **caracterizado por que** las segundas partículas del material de carbono eléctricamente conductor se adhieren a una superficie del primer material de carbono condensador, donde la cobertura superficial sobre las partículas del primer material de carbono condensador por el segundo material de carbono eléctricamente conductor es de al menos el 20 %.
2. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 1, donde la cobertura superficial sobre las partículas del primer material de carbono condensador por el segundo material de carbono eléctricamente conductor es de al menos el 50 %.
3. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde un tamaño de partícula del segundo material de carbono eléctricamente conductor es una quinta parte o menos que el del primer material de carbono condensador.
4. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 3, donde el tamaño de partícula del segundo material de carbono eléctricamente conductor es una décima parte o menos que el del primer material de carbono condensador.
5. El electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la relación de % en peso del primer material de carbono condensador con respecto al segundo material de carbono eléctricamente conductor se encuentra entre 15:1 a 10:8.
6. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el primer material de carbono condensador es un material carbonoso de gran área superficial específica que tiene una superficie específica de al menos 500 m²/g medida por adsorción utilizando isoterma BET.
7. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 6, donde el área superficial específica es de al menos 1000 m²/g.
8. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el primer material de carbono condensador se selecciona de carbono activado.
9. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el segundo material de carbono eléctricamente conductor es un material de carbono de alta conducción eléctrica que tiene una conductividad de al menos 0,6 Scm⁻¹ a 500 kPa, medida a 20 °C.
10. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el segundo material de carbono eléctricamente conductor se selecciona de al menos uno de negro de carbono, grafito, carbono vítreo, y una fibra de nanocarbono.
11. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde la mezcla de carbono comprende un tercer material de carbono eléctricamente conductor.
12. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 11, donde el tercer material de carbono eléctricamente conductor se selecciona de al menos uno de negro de carbono, grafito, carbono vítreo, y una fibra de nanocarbono.
13. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 12, donde la fibra de nanocarbono se selecciona de al menos uno de un nanocable de carbono, un nanotubo de carbono, y un hilo de carbono.
14. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde la capa de revestimiento de la mezcla de carbono comprende de 4 a 100 partes en peso de la segundo material de carbono eléctricamente conductor con respecto a 100 partes en peso del primer material de carbono condensador.
15. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 14, donde la capa de revestimiento de la mezcla de carbono comprende además 50 partes en peso o menos del tercer material de carbono eléctricamente conductor con respecto a 100 partes en peso del primer material de carbono condensador.
16. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde la capa de revestimiento de la mezcla de carbono comprende adicionalmente 2 a 30 partes en peso de un aglutinante con respecto a 100 partes en peso del primer material de carbono condensador.
17. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde la capa de revestimiento de la mezcla de carbono comprende de 4 a 100 partes en peso del segundo material de carbono eléctricamente conductor

con respecto a 100 partes en peso del primer material de carbono condensador, 50 partes en peso o menos del tercer material de carbono eléctricamente conductor, de 2 a 30 partes en peso de un aglutinante, 20 partes en peso o menos de un espesante, y 20 partes en peso o menos de una fibra corta con relación a 100 partes en peso del primero material de carbono condensador.

5 18. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, donde una cantidad de la mezcla de carbono para la capa de revestimiento del electrodo es del 1 a 15 % en peso con relación a un peso del material de batería activo en el electrodo.

10 19. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, donde el electrodo es un electrodo negativo que comprende un material de batería activo negativo para una batería de almacenamiento de plomo-ácido.

15 20. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, donde el electrodo es un electrodo positivo que comprende un material de batería activo positivo para una batería de almacenamiento de plomo-ácido.

20 21. El electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, donde la mezcla de carbono que contiene partículas de carbono de material compuesto se produce por al menos una de la molienda, granulación y unificación de las partículas del primer material de carbono condensador con las partículas del segundo material de carbono eléctricamente conductor.

22. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 21, donde la molienda es molienda de perlas o bolas.

25 23. Un dispositivo de almacenamiento eléctrico para un sistema basado en plomo-ácido que comprende el electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.

24. El dispositivo de almacenamiento eléctrico de la reivindicación 23, donde el dispositivo es una batería de almacenamiento de plomo-ácido.

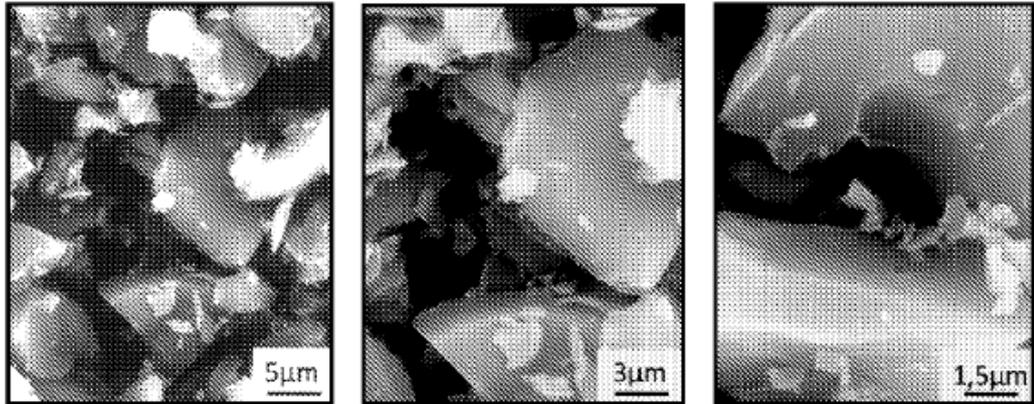
30 25. Un dispositivo de almacenamiento eléctrico que comprende al menos un electrodo positivo basado en dióxido de plomo y al menos un electrodo negativo basado en plomo esponjoso en una solución de electrolito de ácido sulfúrico, donde el electrodo negativo comprende:

un colector de corriente;

35 una primera capa depositada sobre el colector de corriente, comprendiendo la primera capa un material de batería activo de plomo esponjoso;

una segunda capa en contacto con al menos una porción de la primera capa, comprendiendo la segunda capa partículas de carbono de material compuesto, donde cada una de las partículas de carbono de material compuesto comprende una partícula de un primer material de carbono condensador con partículas de un

40 segundo material de carbono eléctricamente conductor **caracterizado por que** las segundas partículas del material de carbono eléctricamente conductor se adhieren a una superficie del primer material de carbono condensador, donde la cobertura superficial sobre las partículas del primer material de carbono condensador por el segundo material de carbono eléctricamente conductor es de al menos el 20 %.

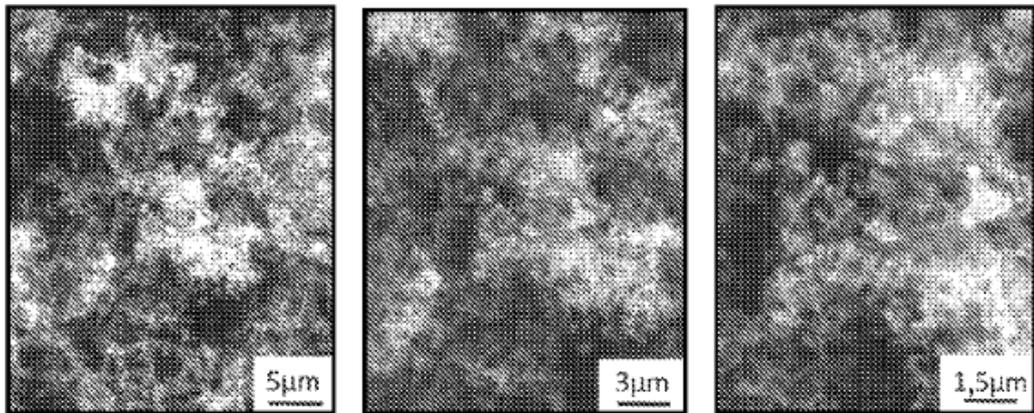


(i)

(ii)

(iii)

Figura 1(a)

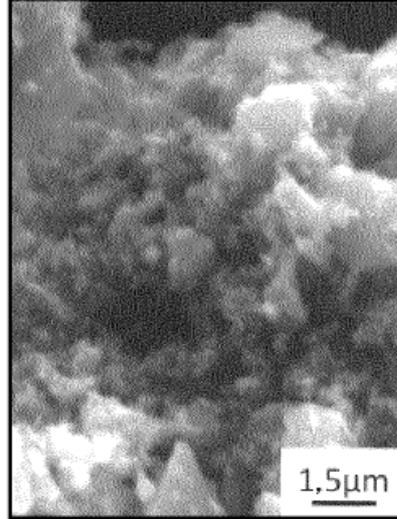
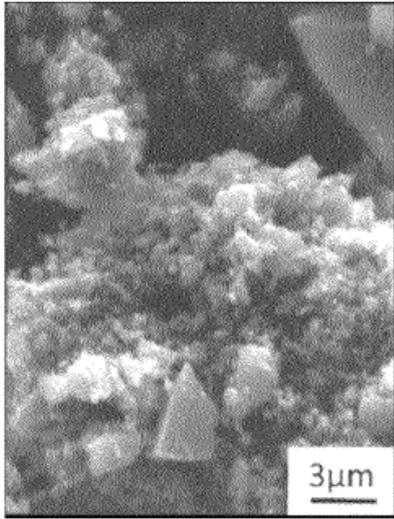


(iv)

(v)

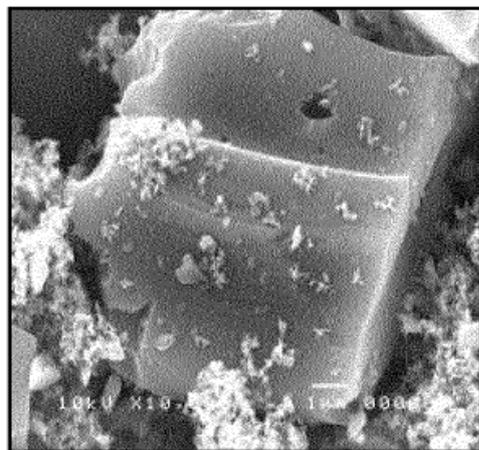
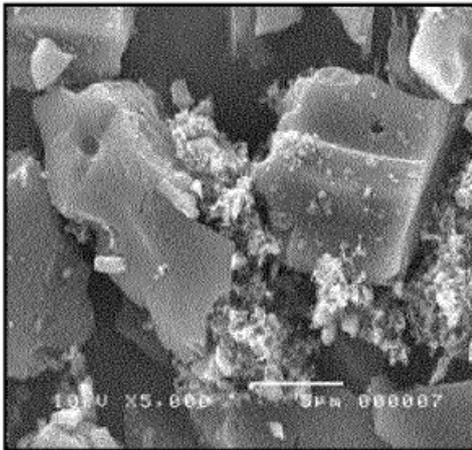
(vi)

Figura 1(b)



(vii)
Figura 2(a)

(viii)



(ix)
Figura 2(b)

(x)