

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 653 571**

51 Int. Cl.:

H01M 4/56	(2006.01) H01M 12/00	(2006.01)
H01M 4/62	(2006.01) H01G 11/22	(2013.01)
H01M 4/73	(2006.01) H01M 4/02	(2006.01)
H01M 10/08	(2006.01)	
H01M 10/42	(2006.01)	
H01G 11/04	(2013.01)	
H01G 11/12	(2013.01)	
H01G 11/32	(2013.01)	
H01G 11/46	(2013.01)	
H01M 10/06	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2007 PCT/AU2007/001916**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2008 WO08070914**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2007 E 07845358 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.09.2017 EP 2108201**

54 Título: **Dispositivo de almacenamiento de energía mejorado**

30 Prioridad:

12.12.2006 AU 2006906932 P

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

07.02.2018

73 Titular/es:

**COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION (50.0%)
LIMESTONE AVENUE
CAMPBELL, ACT 2612, AU y
THE FURUKAWA BATTERY CO., LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**LAM, LAN TRIEU y
FURUKAWA, JUN**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 653 571 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

Dispositivo de almacenamiento de energía mejorado

5 **Antecedentes de la invención**

La presente invención se refiere a dispositivos de almacenamiento de energía, que incluyen baterías de plomo-ácido, así como a electrodos y dispositivos de almacenamiento de energía que comprenden dichos electrodos.

10 Existe una creciente demanda de baterías que permiten que la batería extraiga gran cantidad de corriente de la batería en varias etapas de operación, mientras que puede suministrar una corriente más baja a más largo plazo para otras etapas de operación. También se requiere que estas baterías puedan recargarse eficientemente a altas y bajas velocidades de recarga. Las aplicaciones para tales baterías incluyen el uso en aplicaciones de baterías de
15 automóviles convencionales, vehículos eléctricos e híbridos eléctricos, vehículos a batería como carretillas elevadoras, aplicaciones de energía renovable como paneles solares y turbinas eólicas donde se requiere energía auxiliar de la batería para facilitar el suministro de energía y aplicaciones de energía de reserva como SAI (sistemas de alimentación ininterrumpida).

20 Aunque se han producido muchos avances significativos en el desarrollo de nuevas baterías y redes de energía para vehículos y otras aplicaciones, dichas baterías aún sufren una serie de problemas.

En todas estas baterías, se aplican diferentes requisitos a la batería en términos de la corriente extraída y recargada a la batería en varias etapas de operación. En el caso de aplicaciones de vehículos, como ejemplo, se necesita una alta velocidad de descarga de la batería para permitir la aceleración o la puesta en marcha del motor en vehículos
25 eléctricos e híbridos eléctricos, respectivamente. Una alta velocidad de recarga de la batería está asociada con el frenado regenerativo. En tales operaciones de alta velocidad (y en carga de alta velocidad en otras aplicaciones para las baterías) la batería necesita preferentemente ser capaz de suministrar la alta velocidad de descarga durante un período de 1 minuto o más.

30 En las primeras fases de las baterías de plomo-ácido utilizadas en estas aplicaciones, el fallo de la batería tendía a ocurrir en la placa negativa, como resultado de la acumulación progresiva de sulfato de plomo en las superficies de las placas negativas. Esto ocurre porque el sulfato de plomo no puede reconvertirse de forma eficiente en plomo esponjoso durante la recarga de alta velocidad. Eventualmente, esta capa de sulfato de plomo se desarrolla hasta tal punto que el área de superficie efectiva de la placa se reduce marcadamente, y la placa ya no puede suministrar la
35 corriente más alta demandada por el automóvil. Esto reduce significativamente el potencial de vida útil de la batería.

Las recientes mejoras en las placas negativas de tales baterías han mejorado la situación hasta el punto de que ahora es probable que las placas positivas de la batería fallen antes que las placas negativas. Por lo tanto, un objetivo es mejorar la vida útil de las placas positivas y desarrollar aún más baterías de alto rendimiento que hagan
40 uso de estas mejoras. También existe la necesidad de baterías modificadas, como baterías de plomo-ácido, que generalmente tienen una vida útil mejorada y/o un rendimiento general mejorado en comparación con las baterías actuales.

La patente de Estados Unidos 2006/269801 divulga una batería de plomo-ácido que comprende placas de electrodo
45 positivas y negativas, así como capas de condensador de electrodo positivas y negativas. Las capas del condensador contienen carbón activado, un aglutinante y un agente auxiliar conductor. Ejemplos de agente auxiliar conductor incluyen negro de carbón, negro de acetileno, negro de horno, grafito natural, grafito artificial, grafito isotrópico, mesofase carbonosa, fibras de carbono de brea, fibras de carbono de epitaxia en fase vapor, nanocarbono y fibras de carbono PAN (poliacrilonitrilo).

50 El documento WO 2005/026255 divulga un condensador-batería híbrido que comprende al menos un electrodo positivo de tipo batería, al menos un electrodo negativo de tipo batería, y al menos un electrodo de tipo condensador seleccionado entre un electrodo negativo de condensador y un electrodo positivo de condensador. Los electrodos negativos están en conexión eléctrica directa con un primer conductor y los electrodos positivos están en conexión
55 eléctrica directa con un segundo conductor. El electrodo negativo del condensador comprende un material de condensador de alta área superficial y uno o más aditivos seleccionados de óxidos, hidróxidos o sulfatos de plomo, zinc, cadmio, plata y bismuto. El electrodo positivo del condensador comprende un material de condensador de alta área superficial, Pb_2O_3 , un óxido, hidróxido o sulfato de antimonio, y opcionalmente uno o más aditivos seleccionados de óxidos, hidróxidos y sulfatos de hierro y plomo.

60 El Journal of Power Sources 158(2006) 1140-1148 divulga una batería de plomo-ácido que comprende una placa positiva de dióxido de plomo y una placa negativa de plomo esponjoso. La batería comprende además un supercondensador asimétrico compuesto de una placa positiva de dióxido de plomo y una placa negativa basada en carbono. Como la placa positiva en la celda de plomo-ácido y el supercondensador asimétrico tienen una
65 composición común, pueden integrarse conectando el electrodo del condensador y la placa negativa de plomo-ácido en paralelo para que ambos electrodos compartan la misma placa positiva de plomo-ácido.

El documento WO 2006/109909 divulga un sistema híbrido de almacenamiento de energía eléctrica que comprende un primer y un segundo electrodo y un electrolito. Cada uno del primer y del segundo electrodo comprende una capa de electrodo formada en un colector de corriente. La capa de electrodo del primer electrodo comprende grafito. La capa de electrodo del segundo electrodo comprende una mezcla de un carbón activado con un óxido metálico de litio. El primer electrodo sirve para almacenar energía a través de una reacción redox por el grafito. El segundo electrodo almacena energía a través de una reacción eléctrica de doble capa por el carbón activado y una reacción redox por el óxido metálico de litio.

Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende:

- al menos un electrodo negativo que comprende un electrodo mixto que comprende:
- una región de material de electrodo de batería y una región de material de electrodo de condensador en una cantidad del 1 % al 15 % en peso del material de electrodo de batería, y
- al menos un electrodo positivo,

donde el electrodo positivo comprende material de electrodo de batería positivo, caracterizado por que un aditivo de aumento de la capacidad de carga seleccionado de uno o de una mezcla de:

- (a) nanomaterial de carbono, fibra de carbono crecida en fase de vapor, fullereno, o una mezcla de los mismos, y
- (b) materiales conductores de dióxido de estaño,

está incluido en el material de electrodo de batería positivo en una cantidad de entre el 0,05-10 % en peso, basada en el peso total del material del electrodo positivo.

El solicitante ha identificado y demostrado que la inclusión de un aditivo de aumento de la capacidad de carga en el material del electrodo de batería positivo (que normalmente se agrega durante la mezcla de pasta positiva), hace que sea posible aumentar la vida útil de la placa positiva para poder estar más cerca a la de la placa negativa, que a su vez tiene una vida más larga como resultado de los tipos de electrodos utilizados (que incluye material de electrodo de condensador para carga y descarga de alta velocidad). Idealmente, ambos tipos de electrodos están equilibrados, de modo que las placas positiva y negativa fallan aproximadamente al mismo tiempo, aunque, por supuesto, habrá ocasiones en las que el fallo ocurrirá en una polaridad antes que en la otra.

La capacidad de carga se refiere a la capacidad del electrodo dado para recibir carga (durante la carga) y para proporcionar (durante la descarga) una cantidad similar de carga. Esto se mide generalmente con referencia a la relación de entrada de la cantidad eléctrica (por ejemplo, amperio-hora) (es decir, carga) y de salida (es decir, descarga) del electrodo (denominada relación de carga y descarga). En la situación ideal, la relación de carga y descarga de un electrodo es 1. En la práctica, la relación de carga y descarga del electrodo generalmente es mayor que uno porque parte de la cantidad de carga recibida por el electrodo durante la carga se perderá debido al calentamiento y la formación de gases bajo carga repetitiva y a la acción de descarga. En los ejemplos se establece un ensayo para identificar si un aditivo dado tiene o no propiedades de aumento de la capacidad de carga. Esto implica ciclar el dispositivo de almacenamiento de energía a través de un perfil de carga para simular el funcionamiento típico del dispositivo, y evaluar el número de ciclos logrados antes de que se alcance un valor de corte.

La capacidad de carga del electrodo de dióxido de plomo positivo también se ve influenciada por los siguientes factores.

(i) Concentración de electrolitos

Disminuir la concentración de electrolito aumentará la capacidad de carga del electrodo de dióxido de plomo positivo. La densidad específica del electrolito de ácido sulfúrico utilizado en la fabricación de dispositivos de almacenamiento de energía basado en plomo-ácido de la presente invención está adecuadamente entre 1,26-1,32.

(ii) Conductividad de la placa

Como se ha mencionado anteriormente, durante la carga y descarga, parte de la carga recibida se transformará en calor y gases y, por lo tanto, aumentar la conductividad del material de la placa (electrodo) reducirá los efectos de calentamiento. Esto puede lograrse:

- aumentando la densidad de la pasta del electrodo de dióxido de plomo positivo: anteriormente se utilizaron densidades de 3,8 a 4,3 g/cm³, pero aquí una densidad de 4,2 a 4,7, adecuadamente 4,4 a 4,7 g/cm³ da mejores resultados; y
- reduciendo el espesor del electrodo utilizando una rejilla delgada (óptimamente de 0,8 a 2,2, tal como de 0,8 a 1,2 mm).

Estos factores pueden aplicarse además de agregar uno de los aditivos de aumento de la capacidad de carga

identificados al material de electrodo de batería positivo mediante la mezcla de pasta.

Estos factores no son esenciales. Generalmente, la densidad de la placa puede estar entre 4,0-4,7 g/cm³, y el espesor de la rejilla puede ser de 0,8 a 6 mm de espesor.

(iii) Velocidad de evolución de oxígeno

5 Como se ha mencionado anteriormente, durante la carga y descarga, parte de la carga recibida se transformará en calor y gases. El aumento de la conductividad del electrodo puede minimizar el calentamiento, pero no la formación de gases. Para esta última, pueden agregarse de forma ventajosa aditivos supresores de oxígeno al material de placa positivo durante la mezcla de pasta.

10 El efecto de la concentración de ácido sobre la capacidad de carga del electrodo de dióxido de plomo positivo se explicará en detalle en los Ejemplos. El dióxido de plomo reacciona con ácido sulfúrico y se convierte en sulfato de plomo durante la descarga. En consecuencia, la concentración de solución de ácido sulfúrico disminuye. Por otro lado, el sulfato de plomo reacciona con el agua y forma dióxido de plomo durante la carga. En consecuencia, la concentración de ácido sulfúrico aumenta. La conversión de sulfato de plomo en dióxido de plomo durante la carga es más rápida en solución ácida con baja concentración. Desafortunadamente, sin embargo, una batería que utiliza una baja concentración de ácido proporciona baja capacidad durante la descarga. Por lo tanto, se ha encontrado que es mejor utilizar una placa positiva con alta densidad de pasta (por ejemplo, 4,4-4,7 g·cm⁻³) y bajo volumen de solución ácida con un peso específico de aproximadamente 1,28. Como la placa positiva con alta densidad de pasta tendrá menos porosidad que la de baja densidad de pasta, la difusión de la solución ácida desde el volumen de la solución al interior de la placa positiva, o desde el interior de la placa positiva al volumen de la solución es más difícil. Por lo tanto, después de la descarga, la concentración de ácido en el interior de la placa positiva con alta densidad de pasta se reducirá a un valor muy bajo y esto promoverá la carga de sulfato de plomo de nuevo en dióxido de plomo durante la recarga posterior. Además, el aumento de la densidad de la pasta reducirá la porosidad del material de la placa. Esto mejorará el contacto de las partículas individuales y, por lo tanto, aumentará la conductividad del material empastado.

Los aditivos de aumento de la capacidad de carga, en este caso, comprenden material conductor. El material supresor de oxígeno también se utiliza ventajosamente junto con los aditivos de aumento de la capacidad de carga en el material del electrodo positivo. Los aditivos de aumento de la capacidad de carga que pueden utilizarse son:

- 30 (a) un material de carbono conductor seleccionado a partir de nanomaterial de carbono, tal como nanotubos de carbono o nanofibras de carbono, fibra de carbono crecida en fase de vapor (VGCF, por sus siglas en inglés, vapour grown carbon fiber) y/o fullereno, y
- 35 (b) materiales conductores de dióxido de estaño, tales como nanotubos de dióxido de estaño, nanobarras de dióxido de estaño y/o escamas, fibras o esferas de vidrio recubiertas con dióxido de estaño.

La cantidad de aditivo de aumento de la capacidad de carga a utilizar en el material del electrodo positivo es del 0,05 al 10 % en peso, basada en el peso total de material del electrodo positivo aplicado durante la producción del electrodo positivo. Tal aplicación generalmente es por medio de empastar el material del electrodo positivo en forma de pasta a un colector de corriente, tal como una rejilla. Normalmente, la cantidad de aditivo que puede utilizarse está entre 0,1 % y 1,0 % en peso, tal como de 0,1-0,5 % en peso. Las cantidades de aditivo de aumento de la capacidad de carga se basan en el total del aditivo de aumento de la capacidad de carga, cuando este comprende más de un componente.

45 Ejemplos de materiales supresores de oxígeno adecuados son uno o más de los siguientes materiales:

- un óxido, hidróxido o sulfato de antimonio,
- un óxido, hidróxido o sulfato de bismuto,
- un óxido, hidróxido o sulfato de arsénico.

50 La cantidad del aditivo supresor de oxígeno anterior puede ser la siguiente:

- 0-500 ppm de antimonio (por ejemplo, 20-200 ppm)
- 100-1000 ppm de bismuto (por ejemplo, 200-600 ppm)
- 55 - 0-500 ppm de arsénico (preferentemente 20-200 ppm).

Las cantidades de ppm se basan en la cantidad de aditivo al material del electrodo activo (o precursor), tal como se midió durante la mezcla de la pasta. En el caso de un material del electrodo positivo de dióxido de plomo, esto es partes por millón basadas en el óxido de plomo en la mezcla de pasta.

60 El material de electrodo de condensador puede comprender:

- 5-85 % en peso de negro de carbón
- 20-80 % en peso de carbón activado
- 65 - 0-25 % en peso de material de carbono que no sea negro de carbón ni carbón activado, tal como fibra de carbono, grafito, nanotubos de carbono y/o fullereno,

- 0-30 % en peso de aglutinante, y
- 0-20 % en peso de un material aditivo de condensador,

5 Para electrodos positivos adecuados para su uso en dispositivos de almacenamiento de energía de tipo plomo-ácido, el material de electrodo de batería es adecuadamente dióxido de plomo u óxido de plomo, que se convierte en dióxido de plomo durante la formación. Para los electrodos negativos adecuados para su uso en los dispositivos de almacenamiento de energía de tipo plomo-ácido, el material de electrodo de batería es adecuadamente plomo esponjoso u óxido de plomo, que se convierte en plomo esponjoso en la formación.

10 El material aditivo del condensador para el electrodo negativo comprende adecuadamente uno o más aditivos seleccionados de óxidos, hidróxidos o sulfatos de zinc, cadmio, bismuto, plomo, plata. Las cantidades de estos aditivos pueden ser adecuadamente las siguientes:

- 15 - 0-5 % de zinc (preferentemente 0,02-1 %)
- 0-2 % de cadmio (preferentemente 0-1 %)
- 0,01-2 % de bismuto (preferentemente 0,02-1 %)
- 0-10 % de plomo (preferentemente 2-6 %)
- 0-5 % de plata (preferentemente 0,02-2 %)

20 Se ha encontrado en particular que el uso del material de condensador en una cantidad de aproximadamente el 0,5-15 % en peso, tal como el 2-10 % en peso, basada en el peso del material activo del electrodo negativo de la batería, proporciona ventajas significativas a los dispositivos de almacenamiento de energía.

Una forma apropiada del dispositivo de almacenamiento de energía es un condensador-batería híbrido.

25 En una forma, el condensador-batería híbrido puede comprender:

- al menos un electrodo positivo que comprende material de electrodo de batería positivo con la adición de aditivo de aumento de la capacidad de carga (como se ha descrito anteriormente),
- 30 - al menos un electrodo negativo o una región de electrodo que comprende material de electrodo de batería negativo,
- material de condensador incorporado en al menos un electrodo negativo del dispositivo como una región de material de condensador en el electrodo negativo que comprende material de electrodo de batería; y
- un electrolito en contacto con los electrodos.

35 El dispositivo puede comprender además electrodos de batería, electrodos de condensador o electrodos mixtos que comprenden material de electrodo de batería y de condensador.

40 De acuerdo con una realización, el electrodo positivo puede comprender además una región de material de condensador. Esta puede estar ubicada en cualquier ubicación en el electrodo, pero está ubicada más adecuadamente en un colector de corriente del electrodo positivo, con el material de electrodo de batería aplicado en la parte superior.

45 El condensador-batería híbrido incluye material de batería y material de condensador, con cada electrodo positivo y negativo conectados en paralelo en la unidad común. Como consecuencia, el material de condensador en los electrodos preferentemente toma o libera carga durante la carga o descarga de alta corriente, y el material de batería tomará o liberará carga durante la carga o descarga de baja corriente. En consecuencia, el material de condensador compartirá la operación de alta velocidad de la batería y proporcionará a la batería una vida significativamente más larga. Todo esto se logra sin ningún control electrónico o conmutación entre la batería y las partes del condensador.

50 El material de batería positivo puede ser de cualquiera de los tipos conocidos, aunque el dióxido de plomo es un ejemplo particular. De manera similar, el material del electrodo negativo de la batería puede ser de cualquiera de los tipos conocidos, siendo el plomo un ejemplo. Se observa que antes de la etapa de formación del electrodo, el material aplicado a los electrodos puede ser un compuesto de plomo, tal como óxido de plomo, que puede convertirse en plomo esponjoso o en dióxido de plomo en las polaridades respectivas.

55 Si se combina con electrolito ácido, el dispositivo híbrido se basará en un diseño de batería de plomo-ácido que es el más apropiado para muchas aplicaciones.

60 El condensador-batería híbrido puede comprender una serie alterna de electrodos positivos y negativos. De los electrodos alternos, cada uno de estos puede ser un electrodo de batería, un electrodo de condensador o un electrodo combinado de batería/condensador. Estos tipos de electrodos se describirán con más detalle a continuación.

65 También se ha encontrado que si hay una falta de coincidencia en la ventana de potencial o el intervalo operativo de

potencial de uno de los electrodos, pueden producirse la formación de gases de hidrógeno y de oxígeno. Esto se aplica particularmente cuando la tensión de la celda es mayor que el intervalo de potencial de un electrodo. La formación de gas de hidrógeno es indeseable ya que da lugar a un fallo prematuro de la batería en el electrodo donde se produce la formación de gases.

5 Para evitar una falta de coincidencia, de acuerdo con una realización, el material de condensador en el electrodo negativo y/o los materiales de electrodo de batería positivos utilizados en el dispositivo deberían tener una constitución particular para minimizar la formación de gases. El material de condensador negativo comprende adecuadamente un material de condensador de alta área superficial y uno o más aditivos seleccionados de óxidos, hidróxidos o sulfatos de plomo, zinc, cadmio, plata y bismuto. Los aditivos se añaden preferentemente en forma de óxido. El aditivo es preferentemente la mezcla de los aditivos anteriores.

Los aditivos supresores de oxígeno adecuados para su uso en el material de electrodo de batería positivo son antimonio, bismuto y arsénico, que se han descrito anteriormente.

15 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista lateral esquemática de un dispositivo de almacenamiento de energía de plomo-ácido de acuerdo con una realización de la invención;

20 La Figura 2 es una vista lateral esquemática que representa la configuración del electrodo del dispositivo de almacenamiento de energía de la Figura 1;

La Figura 3 es un gráfico del perfil de prueba utilizado para simular las condiciones de conducción de alta velocidad y de conducción en pendiente ascendente/descendente de un vehículo híbrido eléctrico;

25 La Figura 4 es un gráfico de los cambios en las tensiones mínimas de dos celdas de control y de tres celdas de alto rendimiento cuando se construyen como se muestra en las Figuras 1 y 2 y se ciclan bajo el perfil ilustrado en la Figura 3;

La Figura 5 es un gráfico de los cambios en los potenciales de placa positiva y negativa de dos celdas de control y de tres celdas de alto rendimiento cuando se construyen como se muestra en las Figuras 1 y 2 y se ciclan bajo el perfil ilustrado en la Figura 3;

30 La Figura 6 es un gráfico del perfil utilizado para simular las condiciones de conducción urbana de un vehículo híbrido eléctrico;

La Figura 7 es un gráfico de los cambios en las tensiones de fin de descarga de dos celdas de control y de una celda de alto rendimiento cuando se construyen como se muestra en las Figuras 1 y 2 y se ciclan bajo el perfil ilustrado en la Figura 6;

35 La Figura 8 es un gráfico de los cambios en los potenciales de placa positiva y negativa de dos celdas de control y de una celda de alto rendimiento cuando esta última se construye como se muestra en las Figuras 1 y 2 y se cicla bajo el perfil ilustrado en la Figura 6;

La figura 9 es un gráfico de las concentraciones de ácido sulfúrico frente a la concentración de Pb^{2+} para las reacciones electroquímicas que se producen durante la descarga y carga de la batería;

40 La Figura 10 es un gráfico del perfil desarrollado utilizado para evaluar los efectos de los aditivos en la capacidad de carga de las placas positivas;

La Figura 11 es un gráfico de los cambios en las tensiones de fin de descarga de una celda de control y de las celdas que utilizan placas positivas dopadas con nanotubos de carbono a diferentes niveles cuando se ciclan bajo el perfil ilustrado en la Figura 10;

45 La Figura 12 es un gráfico de los cambios en los potenciales positivos de fin de descarga de una celda de control y de las celdas que utilizan placas positivas dopadas con nanotubos de carbono a diferentes niveles cuando se ciclan bajo el perfil ilustrado en la Figura 10;

50 La Figura 13 es un gráfico de los cambios en las tensiones de fin de descarga, en los potenciales de placa positiva y negativa de una celda de control y de las celdas de alto rendimiento que utilizan placas positivas dopadas con diferentes aditivos a diferentes niveles cuando se construyen como se muestra en las Figuras 1 y 2 y se ciclan bajo el perfil ilustrado en la Figura 6;

La Figura 14 es un gráfico del perfil utilizado para simular las condiciones de conducción de los autobuses y camiones híbridos;

55 Las Figuras 15 y 16 son una vista lateral esquemática y una vista superior esquemática de un dispositivo de almacenamiento de energía de plomo-ácido de acuerdo con una segunda realización de la invención;

La Figura 17 es una vista lateral esquemática que representa la disposición de electrodos de una batería de una tercera realización de la invención;

La Figura 18 es una vista lateral esquemática de uno de los electrodos negativos de plomo-ácido con una superficie recubierta por una capa de material de condensador;

60 Las Figuras 19 y 20 son las vistas frontal y lateral de uno de los electrodos negativos de plomo-ácido con una región empastada con material de condensador;

La Figura 21 es una vista lateral esquemática que representa la disposición de electrodos de una batería de plomo-ácido de una cuarta realización de la invención que utiliza electrodos negativos con la configuración de las Figuras 19 y 20;

65 La Figura 22 es una vista lateral esquemática que representa la disposición de electrodos de una batería;

La Figura 23 es una vista lateral esquemática de uno de los electrodos positivos con ambas superficies

recubiertas con material de condensador;

La Figura 24 es una vista lateral esquemática que representa la disposición de electrodos de una batería;

La Figura 25 es una vista lateral esquemática de uno de los electrodos positivos con un recubrimiento de material del electrodo de condensador en el colector de corriente y con un material positivo de batería posterior empastado sobre el mismo.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se describirá ahora con más detalle con referencia a las realizaciones preferidas de la invención.

Para evitar cualquier duda, excepto cuando el contexto requiera lo contrario debido al lenguaje expreso o a la implicación necesaria, la palabra "comprender" o variaciones como "comprende" o "que comprende" se utiliza en un sentido inclusivo, es decir, para especificar la presencia de las características indicadas pero no para excluir la presencia o adición de características adicionales en diversas realizaciones de la invención.

Características generales

El término "dispositivo de almacenamiento de energía" se refiere a cualquier dispositivo que almacena energía. Esto puede ser a través de reacciones electroquímicas, a través de la separación de carga (es decir, capacitivamente, como en el caso de un condensador) o mediante una combinación de estos mecanismos.

El término "batería" se utiliza ampliamente para referirse a cualquier dispositivo que almacena energía principalmente de forma electroquímica. Como un ejemplo de esto, el término "batería de plomo-ácido" se utiliza en su sentido más amplio para abarcar una unidad que contiene una o más celdas de batería de plomo-ácido.

Las baterías de plomo-ácido descritas contienen al menos un electrodo o región negativa basado en plomo, al menos un electrodo positivo basado en dióxido de plomo y material de condensador en uno o más de los electrodos negativos.

El término "condensador-batería híbrido" se utiliza en su sentido más amplio para referirse a cualquier dispositivo híbrido que contenga electrodos positivos y negativos, incluyendo material de batería y material de condensador, para almacenar energía electroquímicamente y capacitivamente. El término "híbrido" es una referencia a la presencia de material de batería y material de condensador en un dispositivo.

Estructura del electrodo

Los electrodos generalmente comprenden un colector de corriente (también conocido como rejilla), con el material del electrodo activo aplicado al mismo. El material de electrodo activo se aplica normalmente en forma de pasta al colector de corriente, y en la presente memoria descriptiva el término pasta se aplica a todas las composiciones que contienen material activo que se aplican de cualquier manera al colector de corriente. Cuando se utiliza en el contexto de electrodos "que comprenden" un cierto material, esta expresión indica que el electrodo contiene el material indicado y puede incluir otros materiales. Tal electrodo puede basarse adecuadamente en ese material de electrodo, de modo que solo tenga la función de ese tipo de electrodo. El término "basado" utilizado en el contexto de los electrodos está concebido para referirse al material de electrodo activo. Este término se utiliza para evitar sugerir que el electrodo está formado completamente del material activo, ya que este no es el caso. El término también pretende indicar que el material activo del electrodo dado puede contener aditivos o materiales distintos del material activo mencionado específicamente. El aglutinante es un ejemplo no limitante.

Electrodos que comprenden material de electrodo de batería negativo

Los electrodos de batería negativos utilizados en la presente invención pueden ser del tipo de batería de plomo-ácido, o electrodos de otros tipos. Los electrodos de batería de plomo negativos se describen con más detalle a continuación. Los tipos de electrodos de batería alternativos son los utilizados en baterías recargables de níquel, baterías recargables de litio metálico o de iones de litio, y etcétera. Los materiales de electrodo de batería negativos adecuados en esta clase incluyen zinc, cadmio, hidruros metálicos, litio en forma de metal o en forma de aleación con otros metales como aluminio y materiales de intercalación de iones de litio. Los detalles de, y las alternativas para, estos materiales de electrodo utilizados en diversos tipos de batería se conocen por los expertos en la materia, y pueden recopilarse a partir de publicaciones de la técnica.

Electrodos positivos, que comprenden material de electrodo de batería positivo

Los electrodos de batería positivos utilizados en la presente invención pueden ser del tipo de batería de plomo-ácido, o de otros tipos. Los electrodos de batería de dióxido de plomo (o de óxido de plomo, convertibles a dióxido de plomo) positivos se describen con más detalle a continuación. Los tipos de electrodos de batería alternativos son los utilizados en baterías recargables de níquel, baterías recargables de litio metálico o de iones de litio, y etcétera.

5 Los materiales de electrodo de tipo batería positivos adecuados en este caso incluyen óxido de níquel, óxido de plata, óxido de manganeso, materiales poliméricos de litio, óxidos de litio mezclados incluyendo óxidos de litio y níquel, óxidos de litio y cobalto, óxidos de litio y manganeso y óxidos de litio y vanadio, y materiales de cátodo polimérico de litio conductor. Los detalles de, y las alternativas para, estos materiales de electrodo utilizados en diversos tipos de batería se conocen por los expertos en la materia, y pueden recopilarse a partir de publicaciones de la técnica. Los principios descritos en esta solicitud para maximizar y equilibrar la capacidad de cada una de las placas negativas y positivas (utilizando baterías de plomo-ácido como el ejemplo) pueden aplicarse de forma similar a otros tipos de baterías.

10 *Electrodos basados en plomo y dióxido de plomo*

15 En el caso de los electrodos de plomo y de dióxido de plomo, estos pueden ser de cualquier disposición o tipo adecuado para su uso en una batería de plomo-ácido. Generalmente, tales electrodos tienen la forma de una rejilla metálica (normalmente hecha de plomo o de aleación de plomo) que soporta el material electroquímicamente activo (plomo o dióxido de plomo) que se empasta a la rejilla. La operación de empastado se conoce bien en el campo. Aunque puede utilizarse cualquier plomo o dióxido de plomo adecuados conocidos en la técnica, sería ventajoso utilizar las composiciones de plomo divulgadas en la solicitud en trámite junto con la presente PCT/AU2003/001404 (publicado como WO 2004/038051) Debe observarse que, antes de la formación de la batería, el material activo puede no estar en la forma activa (es decir, puede no estar en forma de metal o en forma de dióxido). Por lo tanto, los términos "plomo" y "dióxido de plomo" abarcan aquellas otras formas que se convierten en plomo metálico (plomo esponjoso) o en dióxido de plomo cuando se forma la batería.

Aditivo de aumento de la capacidad de carga para electrodos positivos

25 Se ha descrito que dos subclases de material conductor proporcionan buenas propiedades de aumento de la capacidad de carga.

(i) Los materiales conductores basados en carbono: nanomateriales de carbono, VGCF y/o fullereno

30 El término "nanomaterial de carbono" se utiliza para referirse en general a materiales de carbono con un tamaño de partícula de menos de un nanómetro (por ejemplo, 0,5 nm) hasta 500 nm. Esto abarca nanotubos de carbono y nanofibras de carbono.

35 Los nanotubos de carbono habitualmente se preparan depositando precursores de carbono dentro de los poros de materiales inorgánicos porosos, seguido de la disolución de la plantilla inorgánica. Por lo general, tienen entre 0,9 nm y 50 nm de diámetro. En ocasiones, un material de nanotubos de carbono puede contener fibras no huecas. Estas pueden describirse como nanofibras. Por lo tanto, una mezcla de los dos materiales puede estar presente en un material de "nanotubo".

40 Otro material de carbono conductor que proporciona estas propiedades es la fibra de carbono crecidas en fase de vapor. Estas fibras tienen generalmente de 0,1 μm a 100 μm de diámetro.

45 Los fullerenos son moléculas basadas en carbono, en forma de esferas, elipsoides o tubos huecos. Los fullerenos generalmente tienen entre 0.5 nm y 4 nm de diámetro. Los fullerenos son moléculas estructuradas basadas en carbono de al menos 60 átomos de carbono C_{60} .

50 Los nanotubos de carbono, las VGCF y los fullerenos dan una mayor capacidad de carga. Por el contrario, otros materiales que se han probado, como el grafito y el material de condensador (que comprende negro de carbón y carbón activado) no proporcionan la mayor capacidad de carga requerida.

(ii) Los materiales conductores de dióxido de estaño

55 Los materiales conductores de dióxido de estaño incluyen nanotubos de dióxido de estaño, nanobarras o nanofibras de dióxido de estaño y vidrios recubiertos con dióxido de estaño (o de otro óxido metálico), a veces denominados "vidrios conductores".

60 Los vidrios conductores que comprenden dióxido de estaño y otros materiales de vidrio recubiertos de aleación metálica se utilizan en forma de lámina en diversas aplicaciones, que incluyen la tecnología de visualización y aplicaciones de microestructuración. Los aditivos de vidrio conductor de dióxido de estaño de interés en esta aplicación son formas de vidrios conductores en escamas, fibras o esferas, que tienen características de tamaño que permiten que el material proporcione conductividad, área superficial alta y porosidad al electrodo positivo. Este aditivo es preferentemente estable a los electrolitos. En el caso de un electrolito ácido, el aditivo es adecuadamente estable a los ácidos.

65 Se ha descrito anteriormente que la capacidad de carga se refiere a la capacidad del electrodo dado para recibir carga (durante la carga) y para proporcionar (durante la descarga) una cantidad similar de carga. La prueba utilizada

para evaluar la capacidad de carga del electrodo dado implica la descarga y carga del electrodo sucesivamente a una velocidad de capacidad de 1 h o 2 h dentro de ventanas de estado de carga dadas (por ejemplo, entre el 20 y el 80 % de estado de carga) hasta que la tensión de la celda o el potencial de la placa positiva alcancen un valor de corte. Además, durante el ciclado, la capacidad de descarga y carga deben mantenerse por igual. El electrodo que
 5 tenga la mejor capacidad de carga alcanzará el mayor número de ciclos (número de descargas y cargas) antes de que su potencial alcance el valor de corte. Comparando los resultados de esta prueba para un electrodo con el aditivo y para el mismo electrodo sin el aditivo, puede hacerse una evaluación de si el aditivo ha aumentado o no la capacidad de carga del electrodo. En este contexto, el término "placa" se refiere a los electrodos totales de la misma carga (es decir, electrodos positivos o electrodos negativos), en lugar de a un electrodo individual, en un dispositivo
 10 de almacenamiento de energía.

La evaluación de si la capacidad de carga se ha incrementado será evidente con independencia del ciclo o de la velocidad de capacidad utilizada, basada en una comparación de la muestra de referencia (sin aditivos) con la muestra que contiene aditivos. El aditivo debe proporcionar un aumento mínimo del 10 % o el 15 % en la vida del
 15 ciclo. Aunque ese es el caso, es útil utilizar el perfil de prueba que se muestra en la Figura 14, como un estándar universal.

Electrodos de condensador y material de condensador

20 Los electrodos de condensador comprenden normalmente un colector de corriente y un recubrimiento de un material de condensador. Este se aplica habitualmente como una pasta.

El término "condensador" se utiliza en el contexto de electrodos para referirse a electrodos o regiones de electrodos que almacenan energía a través de la capacitancia de doble capa de una interfaz de partículas/solución entre
 25 materiales de alta área superficial y una solución de electrolito.

Generalmente, como con los electrodos de plomo y de óxido de plomo, el electrodo de condensador comprende un colector de corriente, tal como una rejilla metálica (generalmente hecha de una aleación de plomo) y un recubrimiento empastado que contiene el material de condensador, generalmente con un aglutinante. Ejemplos de
 30 aglutinantes adecuados para las composiciones de pasta son carboximetilcelulosa y neopreno.

El material de electrodo de condensador comprende materiales de alta área superficial (o de alta velocidad) adecuados para su uso en condensadores. Tales materiales se conocen bien en la técnica. Estos materiales de condensador de alta velocidad incluyen carbono de alta área superficial, óxido de rutenio, óxido de plata, óxido de cobalto y polímeros conductores. Preferentemente, el material de condensador comprende un material de carbono de alta área superficial. Ejemplos de materiales de carbono de alta área superficial son carbón activado, negro de carbón y materiales de carbono distintos de estos dos, tales como carbono amorfo, nanopartículas de carbono, nanotubos de carbono, fibras de carbono.

40 De acuerdo con una realización, el material de condensador comprende:

- 5-85 % en peso de negro de carbón
- 20-80 % en peso de carbón activado
- 0-25 % en peso de material de carbono que no sea negro de carbón y carbón activado, tal como fibra de
 45 carbono, grafito, nanotubos de carbono y/o fullereno
- 0-30 % en peso de aglutinante, y
- 0-20 % en peso de un material de condensador aditivo.

Un material de carbón activado adecuado es uno con un área superficial de entre 1000 y 3000 m²/g, preferentemente de entre 1000-2500 m²/g. Un material de negro de carbón adecuado tiene un área superficial de entre 60 y 1000 m²/g. Una mezcla adecuada de estos materiales comprende entre el 5-85 % de negro de carbón, el 20-80 % de carbón activado, el 0-20 % de otro material de carbono, el 0-20 % de aditivos de condensador opcionales y el aglutinante de equilibrio a un nivel de entre el 0-30 % o el 5-25 % cuando está presente. Cuando el material de condensador se utiliza como un aditivo de aumento de la capacidad de carga para material de electrodo de batería positivo, el aglutinante puede proporcionarse como un componente del material de pasta de electrodo de batería, y consecuentemente puede no necesitar suministrarse como un componente del material de condensador (como aditivo al material de electrodo de batería). Todas las medidas son en peso a menos que se especifique lo contrario.

Contenido aditivo del material de condensador

El material de electrodo de condensador comprende adecuadamente un aditivo para suprimir la formación de gas de hidrógeno y/o de oxígeno. El aditivo para materiales de electrodo negativo de condensador utilizado en un entorno de dispositivo de almacenamiento de energía de plomo-ácido comprende adecuadamente un óxido, hidróxido o sulfato de plomo, zinc, cadmio, plata y bismuto, o una mezcla de los mismos. Generalmente, se prefiere que el
 65 aditivo incluya al menos un óxido, hidróxido o sulfato de plomo o de 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. Preferentemente, cada uno de los electrodos negativos de condensador contiene el aditivo además del material de condensador de alta área superficial. Debido a razones de toxicidad, no se prefieren los compuestos de cadmio y, por lo tanto, la composición preferentemente comprende un compuesto de plomo y/o un compuesto de zinc y/o un compuesto de bismuto, y opcionalmente un compuesto de plata.

Independientemente de la forma en que se agregue el aditivo, cuando el material de condensador entra en contacto con el electrolito (por ejemplo, ácido sulfúrico), el aditivo puede reaccionar con el electrolito y convertirse así en otro compuesto metálico derivado del óxido, sulfato o hidróxido metálico original. Las referencias a los óxidos, sulfatos e hidróxidos de los aditivos en cuestión, deben leerse como que abarcan los productos de las reacciones entre los aditivos y el electrolito. De forma similar, si durante el estado cargado o descargado de la batería el aditivo se convierte en otra forma a través de reacciones redox, las referencias a los óxidos, sulfatos e hidróxidos deben leerse como que abarcan los productos de las reacciones redox sobre estos aditivos.

Aditivos adecuados para el material de electrodo de condensador positivo (material de alta área de superficie como se ha descrito anteriormente) para suprimir la formación de gas de oxígeno son:

- un óxido, hidróxido o sulfato de antimonio,
- un óxido, hidróxido o sulfato de bismuto,
- un óxido, hidróxido o sulfato de arsénico.

El compuesto de antimonio es beneficioso para suprimir la formación de gas (oxígeno) en el electrodo de condensador positivo. Sin embargo, si migra al electrodo de condensador negativo, produce un efecto adverso sobre la formación de gas de hidrógeno en ese electrodo. En ausencia de un agente para fijar el compuesto de antimonio al electrodo de condensador positivo, cuando el compuesto de antimonio entra en contacto con el electrolito, puede disolverse en el electrolito y depositarse en el electrodo negativo cuando se aplica una corriente. Puede utilizarse minio para fijar o evitar la transferencia del antimonio al electrodo negativo. Los compuestos (es decir, óxidos, sulfatos o hidróxidos) de bismuto y arsénico también son ventajosos en este electrodo, y también pueden utilizarse en la mezcla de aditivos.

En cada caso, el aditivo de condensador se utiliza en una cantidad para evitar la formación de gas de hidrógeno y de oxígeno. Generalmente, esta es una cantidad que aumenta la ventana de potencial del electrodo de condensador negativo y del electrodo de batería positivo desde el normal $\pm 0,9$ V o $+1,0$ V a al menos $\pm 1,2$ V, y preferentemente a al menos $\pm 1,3$ V. En términos generales, el contenido de óxido total puede estar entre 5-40 % en peso, basado en la composición de material activo total (incluyendo el material de alta superficie activa, el aglutinante y cualquier otro componente en la composición de pasta seca).

El aditivo de electrodo de condensador negativo puede comprender entre el 0-40 % en peso de compuesto de Pb (tal como el 0-20 %), el 0-20 % en peso de compuesto de Zn (tal como el 0-10 %), el 0-5 % en peso de compuesto de Cd y el 0-5 % en peso de compuesto de Ag. El total debe estar dentro del intervalo del 2-40 % en peso mencionado anteriormente. El uso de aditivo de ZnO solo, proporciona buenos resultados, al igual que el PbO solo, o una mezcla de PbO y ZnO.

El aditivo de material de condensador positivo puede comprender entre el 0-20 % en peso de Pb_2O_3 (tal como el 1-10 % en peso), el 0,01-1 % en peso de Sb (tal como el 0,05-0,1 % en peso) en forma de óxido, sulfato o hidróxido, el 0,02 al 1 % en peso de Bi en forma de óxido, sulfato o hidróxido y el 0,01-0,06 % en peso de As en forma de óxido, sulfato o hidróxido. El Sb se agrega adecuadamente como un óxido. El total debe estar dentro del intervalo del 5-40 % en peso mencionado anteriormente.

50 *Electrodos mixtos*

De acuerdo con ciertas realizaciones, el dispositivo de almacenamiento de energía contiene uno o más electrodos mixtos, con la condición de que esté presente al menos un electrodo mixto de segunda clase (descrito a continuación).

55 *Electrodo mixto de primera clase*

Una primera clase de electrodo mixto comprende una mezcla de material de electrodo de batería y de condensador. Este material mezclado puede empastarse en un colector de corriente (rejilla) para proporcionar un electrodo que almacena energía tanto electroquímicamente como capacitivamente. Tener este material en una forma mixta (distribuido uniformemente, o distribuido de manera no uniforme, pero sin regiones claras que contengan un material sin el otro) proporciona la ventaja de la productividad. Esto hace que la construcción del dispositivo sea más simple. Puede prepararse una sola mezcla del material, empastarlo en el colector de corriente y formarlo. La formación puede realizarse mediante los dos procedimientos, concretamente, mediante la formación de tanques o la formación de contenedores. Estos procedimientos de formación se conocen bien en el campo. Para los electrodos que tienen regiones separadas, el proceso requiere al menos dos etapas de empastado para colocar el material de electrodo de

batería en el colector de corriente, curarlo y secarlo, o curar, secar y formar y a continuación aplicar el material de electrodo de condensador.

5 El material de condensador constituye preferentemente el 0,5-15 % del material del electrodo mixto aplicado al colector de corriente, en peso, siendo el resto material de electrodo de batería, aglutinante y cualquier aditivo adicional opcional. Más preferentemente, el material de condensador constituye el 2-10 % en peso.

El material de condensador utilizado en este caso comprende adecuadamente:

- 10
- 5-85 % de negro de carbón
 - 20-80 % de carbón activado
 - 0-25 % de materiales de carbono que no sean negro de carbón ni carbón activado,
 - 0-30 % aglutinante, y
- 15
- 0-20 % de material aditivo de condensador negativo (tal como el 1-10 % de dicho material aditivo, cuando está presente)

20 Los aditivos para el electrodo de condensador negativo o para el material de condensador mezclado con el material de batería negativo durante la mezcla del empastado son similares a los mencionados anteriormente, aunque la cantidad de aglutinante es diferente. La cantidad de aglutinante utilizado para el material de condensador mezclado con el material de batería negativo generalmente es menor que la utilizada para fabricar electrodos de condensador.

Electrodo mixto de segunda clase

25 El electrodo mixto de la segunda clase comprende una región de material de electrodo de batería y una región de material de electrodo de condensador. El término "región" se utiliza para referirse a cualquier sección, segmento, capa, área o cualquier otra parte de un electrodo que sea del material de electrodo del tipo indicado distinto del otro tipo de material de electrodo. Como ejemplo, el electrodo podría prepararse como un electrodo de batería, con un recubrimiento de pasta en ambos lados del material del electrodo de batería, y una capa (una región) de material de electrodo de condensador aplicada por encima del material de electrodo de batería en una o ambas caras.

30 Alternativamente, la región del material de electrodo de condensador puede aplicarse en una cara, o en una sección o segmento de la misma, directamente a la rejilla. Se observa que en este contexto, el material de electrodo de batería puede contener hasta el 15 % en peso de material de electrodo de condensador (para los beneficios descritos anteriormente), y la región se considerará una región de "material de electrodo de batería" si el comportamiento dominante de la región del electrodo es el de un electrodo de batería. Por lo tanto, la presencia de

35 una pequeña cantidad de material de condensador en el material de electrodo de batería no dará como resultado que se considere que dicha región no es una región de electrodo de batería.

40 De acuerdo con ciertas realizaciones, el dispositivo comprende una pluralidad de electrodos mixtos que comprenden regiones de material de electrodo de batería y de material de electrodo de condensador. Las regiones de material de electrodo de condensador pueden estar constituidas por un recubrimiento de material de electrodo de condensador en ambas caras de un electrodo de batería.

Regiones

45 A menos que se exprese la indicación contraria, se entenderá que los electrodos de la presente invención pueden ser electrodos compuestos (es decir, pueden ser compuestos de materiales de electrodo de batería y materiales de electrodo de condensador). Las referencias a electrodos "basados en plomo", "basados en dióxido de plomo", "batería" y "condensador" abarcan las regiones de un electrodo que tienen la función especificada como la función dominante de esa región, independientemente de si el electrodo único tiene o no otras regiones de un tipo o función

50 dominante diferente.

De acuerdo con una realización de la invención, se utilizan deliberadamente electrodos que tienen regiones de diferentes tipos. De acuerdo con esta realización, uno o más de los electrodos negativos tiene al menos dos regiones, que incluyen una región de material de electrodo de batería y una región de material de electrodo de condensador. Como ejemplo, el electrodo que tiene dos regiones comprende un colector de corriente de electrodo, que puede ser del tipo descrito anteriormente, que tiene una cara empastada con material de electrodo de batería (tal como plomo) y la cara opuesta empastada con material de electrodo de condensador negativo. Alternativamente, un electrodo de tipo batería que contiene material de electrodo de batería en ambos lados puede estar recubierto en una cara o en ambas caras, o en cualquier otra región del mismo, por material de electrodo de condensador. Un tipo

60 de electrodo mixto de particular interés es uno que contiene material de electrodo de tipo batería en ambos lados, y un recubrimiento superior en los lados del material de electrodo de condensador. La disposición del recubrimiento es adecuadamente la inversa para los electrodos positivos, siendo el recubrimiento superior el material de electrodo de batería que recubre al material de condensador.

65 *Configuración física*

Los electrodos pueden tener cualquier forma adecuada, y por lo tanto pueden estar en forma de placa plana o en forma de una placa enrollada en espiral para la formación de celdas prismáticas o enrolladas en espiral. En el caso de celdas enrolladas en espiral, debe entenderse que las referencias anteriores a las caras del electrodo se refieren al electrodo desenrollado. Para simplificar el diseño, se prefieren las placas planas.

5

Electrolito

En el caso de las baterías de plomo-ácido, puede utilizarse cualquier electrolito ácido adecuado. El electrolito puede estar, por ejemplo, en forma de un líquido o un gel. Se prefiere electrolito de ácido sulfúrico.

10

En el caso de otros tipos de baterías, el electrolito puede ser un electrolito acuoso u orgánico, incluyendo álcalis tales como potasio y otros hidróxidos, disolventes orgánicos que contienen iones de litio, electrolitos de polímeros, electrolitos líquidos iónicos en estado líquido o sólido, y etcétera. Los electrolitos adecuados para los materiales de electrodo de batería positivo y negativo elegidos pueden seleccionarse de forma rutinaria por un experto en la materia.

15

Barras colectoras o conductores

La barra colectoras del dispositivo de almacenamiento de energía, tal como la batería de plomo-ácido, puede ser de cualquier construcción adecuada, y puede estar hecha de cualquier material conductor adecuado conocido en la técnica. El término "conectado a" utilizado en el contexto de las barras colectoras se refiere a la conexión eléctrica, aunque se prefiere el contacto físico directo. En el caso de otros tipos de baterías, puede utilizarse cualquier conductor que no involucre circuitos externos a la batería.

20

Otras características del dispositivo de almacenamiento de energía

En general, los componentes del dispositivo de almacenamiento de energía, como la batería, estarán contenidos dentro de una caja, tal como una caja de "batería", con características adicionales apropiadas para el tipo de dispositivo de almacenamiento de energía empleado. Por ejemplo, en el caso del dispositivo de almacenamiento de energía de plomo-ácido, el dispositivo de almacenamiento de energía de plomo-ácido puede ser un diseño de electrolito inundado o un diseño regulado por válvula. Cuando el dispositivo de almacenamiento de energía de plomo-ácido es un dispositivo de almacenamiento de energía de plomo-ácido regulado por válvula, el dispositivo de almacenamiento de energía puede ser de cualquier diseño adecuado y, por ejemplo, puede contener electrolito de gel. Las características específicas de la unidad de dispositivo de almacenamiento de energía apropiada para tales diseños se conocen bien en la técnica de la invención.

30

35

La presión del grupo de placas (por ejemplo, las placas positivas y negativas, junto con los separadores) cuando se ensambla en la caja de la batería de plomo-ácido puede estar en el intervalo de 1-60 kPa para el diseño de electrolito inundado, y de 20-80 kPa para el diseño de dispositivo de almacenamiento de energía de plomo-ácido regulado por válvula.

40

Separadores

Generalmente, cada uno de los electrodos positivo y negativo está separado de los electrodos adyacentes mediante separadores porosos.

45

Los separadores mantienen una distancia de separación apropiada entre los electrodos adyacentes. Los separadores situados entre las superficies inmediatamente adyacentes de material de electrodo negativo basado en plomo y las superficies de material de electrodo positivo basado en dióxido de plomo, o similar, pueden estar hechos de cualquier material poroso adecuado habitualmente utilizado en la técnica, tal como materiales poliméricos porosos o microfibras de vidrio absorbente ("AGM", por sus siglas en inglés, absorptive glass microfibre). La distancia de separación (correspondiente al espesor del separador) es generalmente de 0,4 a 5 milímetros para estos separadores dependiendo de los diseños de la batería (diseño de electrolito inundado o diseño regulado por válvula) y de los espesores de las placas positivas y negativas. Los materiales poliméricos adecuados útiles para formar los separadores son polietileno y AGM. Los separadores de polietileno tienen, de manera adecuada, entre 0,4 y 1,5 milímetros de espesor, mientras que los separadores de AGM tienen un espesor de entre 0,4 y 2,5 milímetros.

50

55

En el caso de los separadores situados entre las superficies adyacentes o que llevan material de electrodo de condensador, estos son adecuadamente mucho más delgados que los separadores entre los electrodos de batería adyacentes. Ventajosamente, los separadores tienen un espesor de entre 0,01 y 0,1 milímetros, y más preferentemente de entre 0,03 y 0,07 milímetros de espesor. Estos separadores están hechos adecuadamente de material polimérico microporoso tal como polipropileno microporoso. Otros separadores son de AGM y el espesor de este tipo de separadores está entre 0,1 y 1 milímetro, y preferentemente entre 0,1 y 0,5 milímetros.

60

65

Formación de dispositivos de almacenamiento de energía de plomo-ácido

Generalmente, los electrodos del dispositivo de almacenamiento de energía de tipo batería deben atravesar una fase de formación. La operación de formación se conoce bien en el campo. A través del proceso de formación, en el caso de los dispositivos de almacenamiento de energía de plomo-ácido, el estado de oxidación del material basado en plomo que se empasta en los electrodos se convierte en el estado activo o se carga. Debe entenderse que las referencias a los materiales "basados en plomo" y "basados en dióxido de plomo" se utilizan para referirse al plomo o al dióxido de plomo en sí, a los materiales que contienen el metal/dióxido de metal o a los materiales que se convierten en plomo o en dióxido de plomo, según sea el caso, en el electrodo dado. En algunos casos, es posible que se formen electrodos en un tanque a gran escala (llamada formación en tanque). De lo contrario, la formación debe tener lugar después de ensamblar los componentes apropiados juntos en la caja (llamada formación en contenedor o en jarra).

Un dispositivo de almacenamiento de energía siempre contendrá al menos un electrodo positivo y uno negativo. El número de celdas individuales (compuestas por un electrodo negativo y un electrodo positivo) en la batería depende de la tensión deseada de cada batería. Para una batería de 36 voltios (que puede cargarse hasta 42 voltios), esto implicaría el uso de 18 celdas, que están conectadas en serie.

Disposición de electrodos

De acuerdo con una realización, los electrodos positivo y negativo se intercalan en una disposición alterna. En una realización, cada electrodo positivo puede diseñarse con un electrodo negativo basado en plomo a un lado del mismo, y un electrodo negativo de condensador o una cara del electrodo al lado opuesto. Por consiguiente, la disposición de una realización tiene electrodos alternos positivos y negativos, con las caras de electrodo negativo al otro lado de cada cara exterior del electrodo positivo siendo alternativamente una cara de electrodo basada en plomo y una cara de electrodo negativo de condensador.

Todos los electrodos negativos (batería, condensador y/o mixtos) están conectados a la barra colectora negativa, y los electrodos positivos están conectados a la barra colectora positiva, de modo que cada electrodo de la misma polaridad está conectado en paralelo en el batería de plomo-ácido común.

Operación

Como se ha explicado anteriormente, el material de condensador en la disposición de dispositivo de almacenamiento de energía de plomo-ácido descrita tiene una resistencia interna menor que el material de batería de plomo-ácido, y por lo tanto absorberá primero una carga de liberación durante la carga de alta velocidad o durante la descarga de alta velocidad. En consecuencia, el material de condensador compartirá la operación de alta velocidad del material de batería de plomo-ácido y proporcionará a la batería de plomo-ácido una vida significativamente más larga. Más específicamente, la distribución no uniforme del sulfato de plomo desarrollado a través de la sección transversal de las placas negativas que generalmente se produce durante la carga y descarga de alta corriente de la batería se minimiza debido a que la carga y descarga de alta corriente generalmente se absorbe por el material de condensador.

Cada celda de batería de una realización de la invención proporciona una tensión de 2 voltios. Una batería de plomo-ácido de una realización adecuada para su uso en la amplia gama de aplicaciones puede contener 8 electrodos negativos y 9 electrodos positivos en una disposición alterna. Las variaciones en esta disposición y los números relativos de electrodos también son adecuados, siempre que haya un mínimo de uno de cada electrodo.

EJEMPLOSEjemplo de referencia 1

Se fabricó un dispositivo de almacenamiento de energía basado en plomo-ácido adecuado para fines de prueba en la disposición que se ilustra esquemáticamente en las Figuras 1 y 2.

El dispositivo incluye dos electrodos negativos compuestos (1), que incluyen un colector de corriente (2) con material de batería negativo (3) empastado sobre el mismo, y con un recubrimiento de material de electrodo de condensador (4) en cada cara de material negativo curado o formado, formando los electrodos negativos compuestos. El dispositivo también incluye electrodos positivos de dióxido de plomo (5) que pueden contener o no un material aditivo, dependiendo del experimento. Los electrodos positivo y negativo se colocaron en una disposición alterna como se ilustra en la Figura 1 en una caja de batería (7). Los electrodos positivos de dióxido de plomo (5) pueden tener 20-500 milímetros de anchura por 20-1200 milímetros de altura por 0,6-5 milímetros de espesor. Los electrodos negativos compuestos (1, que comprenden 3 y 4) tenían el mismo intervalo de dimensiones de anchura y altura que el de la placa positiva. El espesor de la placa negativa compuesta es, sin embargo, ligeramente más grueso, por ejemplo, de 0,8 a 5,5 milímetros, debido a las capas de material de electrodo de condensador recubiertas en ambas caras del negativo. Los electrodos de batería se fabricaron mediante los métodos descritos en

la descripción detallada anterior.

A continuación, a menos que se indique lo contrario, el negro de carbón utilizado tenía un área superficial específica de 250 m²·g (CABOT, EE. UU.), y el carbón activado tenía un área superficial específica de 2500 m²·gramo⁻¹ (Kurarekemikaru Co. Ltd. Japón).

Para la construcción del electrodo negativo compuesto (1), la estructura del núcleo era la de un electrodo de batería negativo de plomo, y este se construyó a partir del material y utilizando las técnicas descritas en detalle en el documento PCT/AU2003/001404 (publicado como WO 2004/038051). La composición de la pasta para el electrodo negativo de plomo comprendía óxido de plomo (1 kg), fibra de 0,6 a 1 g, BaSO₄ de 3,7 a 5 g, Vanisperse de 3,7 a 5 g, negro de carbón de 0,26 a 12 g, H₂SO₄ (1,400 densidad relativa) de 57 a 80 cm³, agua de 110 a 126 cm³, proporción de ácido a óxido de 4 a 5,5 % y densidad de pasta de 4,3 a 4,7 g/cm³.

La composición del material de pasta del condensador consistió en 45 % de negro de carbón, 35 % de carbón activado, 5 % de fibra de carbono, 2 % de carboximetilcelulosa y 13 % de neopreno.

La aplicación de material de condensador en ambas caras de la placa negativa de plomo puede hacerse de tres maneras:

- (i) aplicando el material de pasta de condensador (4) en ambas caras de la placa negativa de plomo (3) empastada y sometiendo posteriormente la placa negativa empastada compuesta al curado, secado y formación;
- (ii) aplicando el material de pasta de condensador (4) en ambas caras de la placa negativa de plomo (3) curada y secada y someténdola posteriormente al secado y posterior formación;
- (iii) aplicando el material de pasta de condensador en ambas caras de la placa negativa de plomo formada y someténdola a secado.

La composición de la pasta para los electrodos positivos basados en dióxido de plomo (5) consistió en óxido de plomo 1 kg, fibra de 0,5 a 1,0 g, H₂SO₄ (1,400 densidad relativa) de 65 a 95 cm³, agua de 100 a 140 cm³, proporción de ácido a óxido de 4,0 a 6,6 % y densidad de pasta de 4,0 a 4,5 g/cm³. El óxido de plomo del material de electrodo positivo se convirtió en dióxido de plomo mediante técnicas de formación convencionales.

Los separadores (6) se ubicaron entre los electrodos adyacentes. Estos pueden ser separadores de microfibras de vidrio absorbente (AGM) o separadores de polipropileno microporoso.

En este ejemplo de referencia 1, las placas positiva y negativa tienen las mismas dimensiones de anchura y altura de 76 milímetros, pero diferentes espesores. El espesor de la placa positiva es de 1,6 milímetros, pero el de la placa negativa compuesta es de 2,3 milímetros. El material de condensador negativo se recubrió en ambos lados de la placa negativa formada. Se ensamblaron cuatro positivos y cinco junto con ocho separadores de AGM en una caja de celdas (7) como diseño regulado por válvula. Con este diseño, toda la solución ácida de relleno (8) fue absorbida por los materiales de la placa y por los separadores. Los electrodos positivos se conectaron a una barra colectora positiva (9), y los electrodos negativos se conectaron a una barra colectora negativa (10). La capacidad de 5 horas de la celda es de aproximadamente 8 Ah. Para fines de prueba, se adoptó un perfil de carga y descarga (línea 11) para simular las condiciones combinadas de conducción de alta velocidad y de conducción en pendiente ascendente/descendente de un vehículo híbrido eléctrico (HEV, por sus siglas en inglés, hybrid electric vehicle). El perfil está compuesto de partes de descarga y carga como se muestra en la Figura 3. Hay tres niveles de corriente de descarga en el perfil:

- (i) el nivel más alto es para simular la aceleración del HEV, línea discontinua 12;
- (ii) el nivel medio es para simular la conducción a alta velocidad del HEV, línea discontinua 13;
- (iii) el nivel más bajo es para simular la conducción a baja velocidad o de crucero del HEV, línea de trazos 14.

También hay dos niveles de corriente de carga en el perfil:

- (i) el nivel más alto es para simular la carga del frenado regenerativo del HEV, línea discontinua 15;
- (ii) el nivel más bajo es para simular la carga del motor del HEV, línea discontinua 16.

Debajo de cada perfil de arriba, la celda de 8 Ah requiere descargarse hasta un 45 % de profundidad de descarga (línea 17).

60 Pruebas

Se fabricaron dos celdas de control a partir de una placa positiva sin aditivos y de una placa negativa sin material de condensador recubierto. Se fabricaron tres "celdas de alto rendimiento" a partir de una placa positiva sin aditivos, pero la placa negativa con material de condensador recubierto en ambas caras. Dos celdas de control y tres celdas de alto rendimiento se sometieron repetitivamente al perfil anterior hasta que la tensión de la celda llegó a 0 V o próximo a 0 V. Además, durante el período de carga del perfil, no se estableció ninguna limitación de la tensión de

carga máxima. Los resultados de la prueba se muestran en la Figura 4.

Las dos celdas de control fallaron después de 150 y 180 ciclos, respectivamente, como se indica mediante las curvas 18 y 19, mientras que las celdas de alto rendimiento fallaron después de 720, 1000 y 1750 ciclos, como se indica mediante las curvas 20, 21 y 22. Los resultados muestran que las celdas de alto rendimiento dan al menos cuatro veces más tiempo en ciclo de vida que las celdas de control. Los cambios en el potencial positivo y negativo durante el ciclado bajo el perfil combinado de alta velocidad y de pendiente ascendente/descendente se muestran en la Figura 5. Puede observarse que hay pocos cambios en los potenciales de placa positiva (curvas 23 y 24 para celdas de control y curvas 25, 26 y 27 para celdas de alto rendimiento) independientemente de los tipos de celdas, mientras que hay cambios significativos en los potenciales de placa negativa (curvas 28 y 29 para celdas de control y curvas 30, 31 y 32 para celdas de alto rendimiento). Los potenciales de placa negativa aumentan de -1 V a valores cercanos a +1 V y el comportamiento cambiante del potencial de placa negativa de cada celda sigue su correspondiente tensión de celda. Esto indica que el fallo de las celdas bajo dicho perfil se debe al rendimiento de las placas negativas. Dado que las celdas de alto rendimiento se construyeron utilizando placas negativas recubiertas con material de condensador, las largas vidas de ciclo de estas celdas son comprensibles.

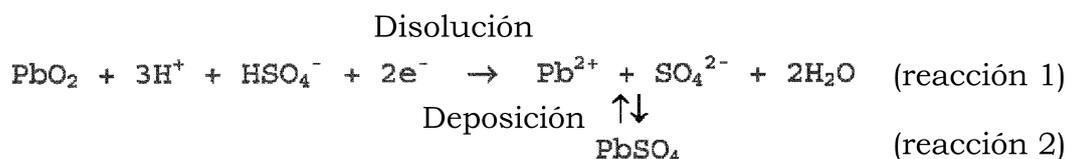
Ejemplo de referencia 2

Para este ejemplo se utilizaron tres celdas y se fabricaron a partir de placas positivas y negativas con las mismas dimensiones de anchura y altura, concretamente, 102 y 107 milímetros, respectivamente. El espesor de las placas positivas en cada celda fue similar, concretamente, 1,45 milímetros, pero el de la placa negativa fue diferente. Cada celda compuesta de cuatro positivos y cinco negativos. Dos celdas eran celdas de control (sin aditivo en el material positivo y sin material de condensador recubierto en las placas negativas) y tenían un espesor de placa negativa de 1,35 milímetros. Una celda era "celda de alto rendimiento" (sin aditivo en el material positivo, pero con material de condensador recubierto en ambas caras de las placas negativas) y tenía un espesor de placa negativa de 1,6 milímetros. Cada celda tenía una capacidad de 2 h de 25 Ah. El perfil utilizado para evaluar estas celdas se muestra en la Figura 6. Este perfil se utiliza para simular las condiciones de conducción urbana de los HEV y se compone de una etapa de corriente de descarga y tres etapas de corriente de carga. La amplitud de cada etapa de corriente es igual a un múltiplo de la capacidad de 2 h (C₂), concretamente, 5C₂ para la corriente de descarga y 4,5C₂, 2,5C₂ y 1C₂ para las corrientes de carga. Inicialmente, las celdas se descargaron a una velocidad de capacidad de 2 h hasta un 60 % de SoC y posteriormente se sometieron repetitivamente al perfil anterior a 40 °C hasta que la tensión de cada celda alcanzó el valor de corte de 1,75 V. Los resultados de la prueba se muestran en la Figura 7. Las dos celdas de control alcanzaron la tensión de corte de 1,75 V después de 10000 y 13000 ciclos (curvas 33 y 34), mientras que la celda de alto rendimiento alcanzó la misma tensión después de 26000 ciclos (curva 35). Este rendimiento es al menos dos veces más largo en ciclo de vida que las contrapartes de control. Los cambios en los potenciales de placa negativa y positiva de las celdas de control y de las celdas de alto rendimiento durante el ciclado se muestran en la Figura 8. No hay cambios importantes en los potenciales de placa negativa de las celdas de control (curvas 36 y 37) ni en las celdas de alto rendimiento (curva 38) durante el ciclado. Sin embargo, se observaron cambios significativos en el potencial de placa positiva. El potencial de placa positiva disminuyó con el ciclado, pero las velocidades de disminución fueron mayores para las celdas de control (curvas 39 y 40) que para la celda de alto rendimiento (curva 41). Esto indica que el rendimiento de las celdas está limitado por el rendimiento de las placas positivas. Las placas positivas no pudieron recibir carga de manera efectiva durante las condiciones de conducción urbana. Dado que el rendimiento de las celdas bajo el perfil anterior está limitado por el rendimiento de la placa positiva, la mejora en el ciclado de la celda de alto rendimiento no es tan buena como la del ciclado bajo el perfil de alta velocidad y de pendiente ascendente/descendente (el rendimiento de la placa negativa es limitado). Se identificó que para mejorar aún más el rendimiento de ciclado de las "celdas de alto rendimiento" en condiciones de conducción urbana, la placa positiva tenía que mejorarse.

Ejemplo de referencia 3

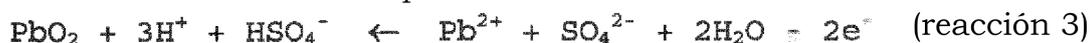
Los procesos de descarga y carga de una placa positiva y de la disolución del sulfato de plomo a diferentes concentraciones de solución de ácido sulfúrico se muestran a continuación y se representan en la Figura 9.

Proceso de descarga



Proceso de carga:

Deposición



Disolución



((reacción 4)

5 Durante la descarga, la conversión de dióxido de plomo en sulfato de plomo se realiza a través de dos etapas. Primero, el dióxido de plomo en la placa positiva reacciona con HSO_4^- y H^+ para formar Pb^{2+} , SO_4^{2-} y H_2O , es decir, el llamado 'proceso de disolución' (reacción 1). Entonces, el Pb^{2+} se combina con SO_4^{2-} para formar PbSO_4 , es decir, el llamado 'proceso de deposición' o 'proceso de precipitación' (reacción 2). La primera etapa es una reacción electroquímica y, por lo tanto, implica el movimiento y la transferencia de electrones. Los electrones pasan de la placa negativa contraria a la placa positiva y se mueven a los sitios reactivos (es decir, dióxido de plomo) donde tiene lugar la transferencia de electrones. El movimiento de electrones en el material positivo se produce a través de las vías conductoras. Esto requiere vías más conductoras en la matriz de material positivo. De lo contrario, el potencial de la placa positiva se reducirá debido al efecto de resistencia. La velocidad de la reacción electroquímica depende, por lo tanto, del movimiento de electrones, de la difusión de especies HSO_4^- y del área superficial efectiva del dióxido de plomo. Por otro lado, la segunda etapa es una reacción química y se realiza a una velocidad que es dependiente del ácido. La solubilidad del sulfato de plomo no aumenta con el aumento de la concentración de ácido sulfúrico. Por el contrario, alcanza un valor máximo a una concentración del 10 % en peso de ácido sulfúrico (1,07 de densidad relativa), y luego disminuye rápidamente con un aumento adicional en la concentración (Figura 9, curva (d)). Por lo tanto, el Pb^{2+} precipitará como sulfato de plomo a concentraciones superiores a la curva de solubilidad. Para una concentración dada de Pb^{2+} superior a $\sim 1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, la deposición (o precipitación) de Pb^{2+} en sulfato de plomo será más rápida en lugares de placas que experimenten altas concentraciones de ácido.

20 Después de la descarga, la concentración de la solución ácida disminuye porque la conversión de dióxido de plomo en sulfato de plomo consume ácido sulfúrico.

25 Durante la carga, la conversión del sulfato de plomo en dióxido de plomo también se produce a través de dos reacciones, concretamente, la disolución (reacción 4) y la deposición (reacción 3). Sin embargo, la naturaleza de estas reacciones difiere de la de las reacciones de descarga correspondientes. La disolución es ahora la reacción química, mientras que la posterior deposición es la reacción electroquímica. El sulfato de plomo primero se disocia a Pb^{2+} y a iones SO_4^{2-} (reacción 4). A continuación el Pb^{2+} da dos electrones y se reduce a dióxido de plomo en presencia de H_2O (reacción 3). Simultáneamente, el SO_4^{2-} se combina con H^+ para formar HSO_4^- . Los electrones fluyen desde los sitios reactivos (es decir, sulfato de plomo) a través de las vías conductoras en el material de placa positivo a los miembros de la rejilla y posteriormente a la placa negativa contraria. Además de la oxidación de Pb^{2+} para dar dióxido de plomo, existe la reacción competitiva de la evolución del oxígeno. Después de la carga, la concentración de la solución de ácido sulfúrico aumenta porque la conversión del sulfato de plomo en dióxido de plomo consume agua.

35 Del análisis anterior, para aumentar la capacidad de carga de la placa positiva, se propuso lo siguiente:

40 (i) Después de la descarga, la concentración de la solución de ácido sulfúrico en el interior de la placa positiva debe reducirse a un valor bajo de aproximadamente el 5-20 % en peso (aproximadamente del 10 % en peso) para promover la disociación del sulfato de plomo a Pb^{2+} y a SO_4^{2-} para el proceso de carga posterior. El peso específico para estas concentraciones es de aproximadamente 1,03-1,16 g/cm^3 . El método para reducir la concentración de la solución de ácido sulfúrico a un valor bajo después de la descarga es utilizar menos volumen de solución ácida en la placa positiva. Esto puede lograrse utilizando una placa positiva hecha de una alta densidad de pasta (es decir, 4,4-4,7 g/cm^3). Esto se debe a que el aumento de la densidad de la pasta reducirá la porosidad del material de la placa y, por lo tanto, disminuirá el volumen de poro para retener la solución ácida. Además, la placa positiva con alta densidad de pasta (por ejemplo, menos porosidad) ralentizará la difusión del ácido sulfúrico desde el volumen de la solución al interior de la placa.

45 (ii) El proceso de carga requiere el movimiento suave de electrones dentro de la matriz de material positivo. Por lo tanto, la adición de los materiales conductores desarrollará vías más conductoras dentro del material positivo.

50 (iii) Dado que la evolución del oxígeno es la reacción competitiva a la conversión de dióxido de plomo hacia el final del proceso de carga, los aditivos supresores de oxígeno deberían agregarse al material positivo.

55 En resumen, para mejorar la capacidad de carga de la placa positiva de la batería de plomo-ácido, la placa (electrodo de batería positivo) debe estar hecha de material positivo que contenga aditivos conductores que aumenten la capacidad de carga del electrodo, y preferentemente también con una alta densidad de pasta y aditivo(s) supresor(es) de oxígeno.

Ejemplo de referencia 4

Se desarrolló un perfil simplificado de carga y descarga para evaluar la capacidad de carga de la placa positiva sin o con aditivos en la Figura 10. El perfil incluye:

- 5 (a) Descargar la celda de carga completa al 20 % del estado de carga (SoC) a una velocidad de capacidad de 1 h;
 (b) Recargar la celda al 80 % del SoC a una velocidad de capacidad de 1 h;
 (c) Descargar la celda al 20 % del SoC a una velocidad de capacidad de 1 h;
 10 (d) Repetir las etapas (b) y (c) hasta que la tensión de la celda o el potencial de la placa positiva alcancen 1,67 o 0,75 V, respectivamente.

La entrada y salida de carga de la celda durante las etapas (b) y (c) se mantienen por igual.

15 Pruebas

Se construyeron cinco celdas de tres placas (una positiva y dos negativas) como diseño inundado utilizando separadores de polipropileno microporoso. Además, el material negativo total en cada celda es más que el material positivo y, por lo tanto, se espera que el rendimiento de la celda esté limitado por el rendimiento de la placa positiva. Con dicha configuración de celda, es posible examinar los efectos de los aditivos sobre el rendimiento de la placa positiva cuando se agregan al material positivo. Las placas positiva y negativa tienen las mismas dimensiones de anchura y altura de 76 milímetros, tienen diferentes espesores, es decir, 1,45 milímetros para la placa positiva y 1,35 milímetros para la placa negativa. Una de las celdas se fabricó a partir de una placa positiva no dopada (celda de control) y las celdas restantes se fabricaron a partir de una placa positiva dopada con nanotubos de carbono a 0,25, 0,5, 1,0 y 1,5 % en peso. Las placas negativas de todas las celdas en este ejemplo fueron placas negativas de plomo sin recubrimiento de material de condensador. Las celdas se sometieron repetitivamente al perfil anterior a temperatura ambiente (21 °C). Los resultados de la prueba se muestran en la Figura 11. Está claro que el rendimiento de las celdas aumentan en el orden: celda con 1,5 % de nanotubos de carbono (curva 46) <celda de control (curva 42) <celda con 1 % de nanotubos de carbono (curva 45) < celda con 0,5 % de nanotubos de carbono ≈ celda con 0,25 % de nanotubos de carbono. Obsérvese que la celda con 0,25 % de nanotubos de carbono se completó en 160 ciclos, pero los datos se perdieron después de 103 ciclos debido al mal funcionamiento del sistema de registro de datos. Los cambios en los potenciales de placa positiva de todos los tipos de celdas también se muestran en la Figura 12. El cambio en los potenciales de placa positiva de cada celda (es decir, curva 51 para la celda con 1,5 % de nanotubos de carbono, curva 47 para la celda de control, curva 50 para las celdas con 1,0 % de nanotubos de carbono, curva 49 para las celdas con 0,5 % de nanotubos de carbono y curva 48 para las celdas con 0,25 % de nanotubos de carbono) sigue la tendencia de su tensión de celda correspondiente. Esto indica que el rendimiento de todas las celdas está limitado por el de sus placas positivas.

A partir de los resultados de rendimiento anteriores, cabe preguntarse "¿por qué el rendimiento de la placa positiva disminuye cuando se agrega más material conductor (nanotubos de carbono)?" Se ha determinado que la razón es que el nanotubo de carbono es un material poroso. Cuando el contenido de este material se incrementó a un cierto valor, la densidad de la pasta positiva se redujo. En consecuencia, el volumen de la solución ácida en el material positivo aumentó y, como se ha mencionado en el Ejemplo 3, la concentración de solución de ácido sulfúrico en el interior de la placa después de la descarga todavía era de alto valor. Esto ralentizaría la disociación del sulfato de plomo a Pb^{2+} y a SO_4^{2-} .

Además, la disminución en la densidad de la pasta reduciría la conectividad de las partículas individuales en la matriz del material.

50 **Ejemplo 5**

El perfil utilizado en este ejemplo es similar al del ejemplo de referencia 2, Figura 6. Se construyeron cinco celdas utilizando placas positivas y negativas con las mismas dimensiones de anchura y altura, (es decir, 44 milímetros de anchura y 71 milímetros de altura), pero con diferentes espesores, densidad y aditivos al material positivo. Las celdas se sometieron al mismo procedimiento de prueba descrito en el ejemplo de referencia 2. Los resultados de la prueba se muestran en la Figura 13. Las condiciones que se aplican a cada celda (es decir, espesor de la placa, densidad, aditivos) y el rendimiento de la placa son las siguientes:

- 60 (i) Celda de control de acuerdo con lo indicado por las curvas 51 con espesor de la placa positiva de 1,55 milímetros, densidad de pasta de $4,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, sin aditivo; espesor de la placa negativa de 1,65 milímetros, densidad de pasta de $4,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, sin recubrimiento de material de condensador. Esta celda completó 45000 ciclos y falló debido al rendimiento de las placas positivas.
 (ii) Celda de acuerdo con lo indicado por la curva 52 con espesor de la placa positiva de 1,55 milímetros, densidad de pasta de $4,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, sin aditivo; espesor de la placa negativa de 1,65 milímetros, densidad de pasta de $4,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, sin recubrimiento de material de condensador. Esta celda completó 56000 ciclos y falló debido al rendimiento de las placas positivas.

(iii) Celda de acuerdo con lo indicado por la curva 53 con espesor de la placa positiva de 1,55 milímetros, densidad de pasta de $4,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, con adición de 0,5 % de nanotubos de carbono; espesor de la placa negativa de 2,4 milímetros, densidad de pasta de $4,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y recubierta con material de condensador negativo. Esta celda realizó hasta 113000 ciclos, y aún se encontraba en buen estado.

(iv) Celda de acuerdo con lo indicado por la curva 54 con espesor de la placa positiva de 1,65 milímetros, densidad de pasta de $4,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, con la adición del 2 % de escamas de vidrio recubiertas con dióxido de estaño; espesor de la placa negativa de 2,4 milímetros, densidad de pasta de $4,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y recubierta con material de condensador negativo. Esta celda realizó hasta 116000 ciclos y aún se encontraba en buen estado.

(v) Celda de acuerdo con lo indicado por la curva 55 con espesor de la placa positiva de 1,65 milímetros, densidad de pasta de $4,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, con la adición del 1 % de material de condensador positivo; espesor de la placa negativa de 2,4 milímetros, densidad de pasta de $4,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y recubierta con recubrimiento de material de condensador negativo. Esta celda realizó hasta 110000 ciclos y aún se encontraba en buen estado.

Ejemplo 6

El perfil utilizado en este ejemplo es el perfil simplificado de descarga y carga utilizado para simular las condiciones de conducción de los autobuses y camiones híbridos, Figura 14. El perfil se compone de una descarga a 4C A durante 60 s y una carga a 4C A durante 60 s. Hay dos tiempos de descanso de 10 s cada uno entre descarga y carga o entre pulsos de carga y descarga. Inicialmente, la celda de carga completa se descargó al 50 % de SoC y posteriormente se sometió a este perfil repetitivamente hasta que la tensión de la celda alcanzó 1,83 V. La prueba también finalizaría cuando la tensión alcanzara 2,83 V durante la carga de parte del perfil.

Las celdas utilizadas para la prueba anterior se fabricaron a partir de 4 positivos y 5 negativos. Las placas positiva y negativa tienen las mismas dimensiones de anchura y altura de 76 milímetros, tienen diferentes espesores, es decir, 1,6 milímetros para la placa positiva y 2,3 milímetros para la placa negativa. Además, todas las celdas se fabricaron a partir de la misma composición de placas compuestas negativas, pero con diferentes aditivos en el material de placa positivo. Las condiciones de las celdas y el rendimiento del ciclado se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Efectos de los aditivos en el rendimiento de las celdas

Tipo de celda	Aditivos en material positivo	Rendimiento de ciclado (ciclos)
R-1	Nulos	1656
R-2	0,25 % en peso de grafito	1600
R-3	0,5 % en peso de grafito	1850
R-4	1,0 % en peso de grafito	1750
R-5	1 peso % de material condensador	1654
R-6	1,5 % en peso de material de condensador	1365
R-7	2,0 % en peso de material condensador	1155
A-1	0,1 % en peso de fullereno	2319
A-2	0,25 % en peso de fullereno	2282
A-3	0,1 % en peso de nanotubo de carbono	1970
A-4	0,25 % en peso de nanotubo de carbono	2797
A-5	0,50 % en peso de nanotubo de carbono	2207
A-6	0,75 % en peso de nanotubo de carbono	1896*
A-7	0,25 % en peso de fibra de carbono crecida en fase de vapor	2724
A-8	0,5 % en peso de fibra de carbono crecida en fase de vapor	2486

Deseablemente, el aumento del rendimiento de ciclado necesita ser al menos el 10 %, generalmente al menos el 15 %, mayor que la referencia nula. El grafito y el material de condensador no alcanzan el nivel, y/o el rendimiento cae con una mayor adición. Por el contrario, este nivel se alcanza con la selección adecuada del aditivo y de la cantidad. *Se observa que el rendimiento para el nanotubo de carbono disminuye debido a los motivos indicados en el último párrafo en el Ejemplo de referencia 4.

Los siguientes son ejemplos de diferentes configuraciones de batería.

Ejemplo 7

En la Figura 15 se ilustra una variante adicional de la configuración de la batería del Ejemplo 1. Para facilitar la comparación, se utilizan los mismos números para referirse a las características comunes de las dos baterías.

La batería de este Ejemplo comprende una serie alterna de electrodos positivos y negativos. Los electrodos son, de izquierda a derecha, un electrodo de batería negativo basado en plomo (3), un electrodo de batería positivo de dióxido de plomo (5), un electrodo de material de condensador negativo (4), un segundo electrodo de batería positivo de dióxido de plomo (5), un segundo electrodo de batería negativo basado en plomo (3). Cada uno de los positivos está conectado a un conductor positivo y el electrodo de material de condensador negativo y los negativos de plomo están conectados a un conductor negativo. Cada conductor positivo y negativo, respectivamente, está

conectado a los terminales positivo y negativo de la batería. La vista superior de este conjunto se muestra en la Figura 16.

Ejemplo 8

5 En las Figuras 17 y 18 se ilustra una variante de la batería del Ejemplo 1. Para facilitar la comparación, se utilizan los mismos números para referirse a las características comunes de las dos baterías.

10 La realización de este Ejemplo comprende tres electrodos de placa positivos de dióxido de plomo (5) y dos electrodos negativos compuestos (1). Los electrodos negativos compuestos comprenden un colector de corriente o rejilla (2) con la composición de pasta que contiene plomo descrita anteriormente aplicada a un lado de la misma y pasta de material de carbono de alta área superficial de condensador (4) aplicada sobre el otro lado de la rejilla. Con esta configuración, el espesor de la placa positiva de dióxido de plomo entre dos electrodos negativos compuestos puede reducirse y de ese modo disminuir el peso de la batería.

Ejemplo 9

20 En las Figuras 19, 20 y 21 se ilustra una variante de la batería del Ejemplo 1. Para facilitar la comparación, se utilizan los mismos números para referirse a las características comunes de las dos baterías.

25 La realización de este Ejemplo comprende tres electrodos de placa positivos de dióxido de plomo (5) y dos electrodos negativos compuestos (1). Los electrodos negativos compuestos comprenden un colector de corriente o rejilla (2) con la composición de pasta que contiene plomo descrita anteriormente aplicada a la parte inferior de la rejilla (2) de los mismos (3) y pasta de material de carbono de alta área superficial de condensador aplicada a la parte superior de la rejilla (2) del mismo (4). Téngase en cuenta que el material de carbono de alta área superficial de condensador no solo puede aplicarse a la parte superior, sino que también puede aplicarse a cualquier región de la rejilla (2) (por ejemplo, la parte inferior, el lado izquierdo o derecho de la rejilla). Dado que el material de condensador es significativamente más ligero que el material negativo de plomo, el peso de la batería se reduce.

30 La formación del electrodo se realiza de la manera conocida en la técnica. En una variante de esta realización que es más simple de fabricar, un electrodo negativo basado en plomo se prepara con plomo empastado mediante técnicas convencionales a la sección del cuerpo principal en material de pasta de plomo, y después de curado y secado, el material de condensador se aplica a la región superior de la rejilla, seguido de la formación. Los electrodos compuestos positivo (5) y negativo (1) se colocan en una disposición alterna como se ilustra en la Figura 35 19 en una caja de batería (7).

40 Los electrodos positivos de dióxido de plomo (5) y los electrodos negativos compuestos (1) de la realización ilustrada en la Figura 20 pueden tener 20-500 milímetros de anchura por 20-1200 milímetros de altura por 0,6-5,0 milímetros de espesor. La región del electrodo de carbono (4) del electrodo negativo puede ocupar 5,0 milímetros del espesor del electrodo negativo.

45 Los separadores (6) están situados entre los electrodos adyacentes. Los separadores de microfibras de vidrio absorbente (AGM) (5) de 0,8-5,2 milímetros de espesor están situados entre el electrodo de dióxido de plomo (5) y el electrodo negativo (1).

La caja de batería (7) se llena con solución de ácido sulfúrico (8). Los electrodos positivos están conectados a una barra colectora positiva (9), y los electrodos negativos están conectados a una barra colectora negativa (10).

Ejemplo 10

50 En las figuras 22 y 23 se ilustra una variante adicional de la configuración de la batería del ejemplo 1. El dispositivo incluye tres electrodos negativos compuestos (3'), que son similares al electrodo negativo compuesto (1) del ejemplo 1, y dos electrodos positivos (1'). Cada electrodo positivo incluye un colector de corriente (2) con material de batería positivo (5) empastado sobre el mismo, y con un recubrimiento de material de electrodo de condensador (4') en cada 55 cara de material positivo curado o formado, formando los electrodos positivos compuestos. El material positivo de dióxido de plomo puede contener o no aditivos, dependiendo del experimento.

60 Los electrodos positivo y negativo se colocaron en una disposición alterna en una caja de batería (7) como se ilustra en la Figura 22. Los electrodos positivos compuestos (1', que comprenden 5 y 4') tenían el mismo intervalo de dimensiones de anchura y altura que los de la placa negativa compuesta. El espesor de la placa positiva compuesta está en el intervalo entre 0,8 y 6,5 milímetros, debido a las capas de material de electrodo de condensador recubiertas en ambas caras del positivo. Los electrodos de batería, incluida la capa de condensador, se fabricaron mediante los métodos descritos en el ejemplo 1.

65 Las celdas utilizadas para validar dicha configuración de batería se fabricaron a partir de 4 positivos y 5 negativos. Las placas positiva y negativa tienen las mismas dimensiones de anchura y altura de 76 milímetros, tienen diferentes

5 espesores, es decir, de 2,0 a 2,5 milímetros para la placa positiva y 2,3 milímetros para la placa negativa. Además, todas las celdas estaban hechas de la misma composición de placas negativas compuestas, y tenían una composición de placa positiva idéntica excepto por la adición de diferentes cantidades de material de condensador recubierto en las placas positivas de dióxido de plomo como se indica en la Tabla 2. Las celdas se sometieron al mismo perfil (Figura 14) y procedimiento de prueba utilizado en el Ejemplo 6. Las condiciones de celda y el rendimiento de ciclado se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Efectos de la cantidad de material condensador recubierto en la superficie del electrodo positivo en el rendimiento de la celda.

Tipo de celda	Cantidad de material condensador recubierto en la superficie de placa positiva (% en peso)*	Rendimiento de ciclado (ciclos)
R-1	Nula	1656
B-1	4 % en peso	2629
B-2	2 % en peso	3309
*porcentaje en peso de material del condensador contra el material del electrodo positivo.		

10

Ejemplo 11

En las Figuras 24 y 25 se ilustra una variante de la configuración de la batería del Ejemplo 10. Para facilitar la comparación, se usan los mismos números para referirse a las características comunes de las dos baterías.

15

La realización de este Ejemplo comprende tres electrodos negativos compuestos (3) y dos electrodos positivos compuestos (1). Cada electrodo positivo incluye un colector de corriente (2) con un recubrimiento de material de electrodo de condensador (4') y con una capa posterior de material de batería positivo (5) empastado sobre el mismo, formando los electrodos positivos compuestos.

20

Durante la carga y descarga, hay dos fenómenos que tienen lugar en la interfaz entre el colector de corriente (o aleación de rejilla) y el material positivo, concretamente, el paso de electrones y el desarrollo de la capa de corrosión.

25

En el primer punto, los electrones fluirán entre el colector de corriente y el material positivo durante la carga y la descarga. El paso de los electrones será más rápido (o más suave) si el área superficial de la interfaz es alta. Se ha encontrado que el recubrimiento del material de condensador basado en carbono en el colector de corriente ayuda.

30

En el segundo punto, el colector de corriente está en riesgo de corrosión en el dispositivo. La composición de fase del producto de corrosión es principalmente PbO_x (es decir, $x=1$ a 2). El producto de corrosión es un óxido de plomo no conductor cuando x está más cerca de 1 (es decir, menos de 1,5), o es un dióxido de plomo conductor cuando x está más cerca de 2. Si la mayoría de los productos de corrosión están hechos de óxido de plomo, la resistencia de la placa positiva aumentará. El valor de x depende de la composición de la aleación de la rejilla, de la concentración de ácido y de la función en la que operan las baterías. Como el material de carbono es más duro que la aleación de plomo, las partículas de carbono pueden clavarse en la superficie de la rejilla cuando se aplica el material de condensador en la rejilla de aleación de plomo. Se ha encontrado que esto causará que la capa de corrosión desarrollada durante el ciclado posterior sea discontinua (la capa de corrosión no puede desarrollarse en la superficie de las partículas de carbono), lo que minimiza el nivel de corrosión y mejora el rendimiento.

35

40

Por lo tanto, las ventajas de aplicar el material de condensador en la aleación de rejilla son: (i) promover el flujo de electrones entre la aleación de rejilla y el material positivo a través del aumento en el área superficial de la interfaz, y (ii) minimizar la formación de la capa de corrosión continua que rodea la superficie de la rejilla. En general, se reduce la resistencia interna de la placa positiva y, en consecuencia, la placa es capaz de manejar las mayores velocidades de descarga y carga.

45

Además de recubrir el colector de corriente con material de electrodo de condensador, el material positivo de dióxido de plomo aplicado en la parte superior debe contener el aditivo de aumento de la capacidad de carga, como dióxido de estaño, nanofibra de carbono y/o fullereno para aumentar la eficiencia de carga de la placa compuesta positiva.

50

En la Tabla 3 se da el ejemplo de la composición preferida de las placas compuestas negativa y positiva.

Tabla 3. Composición preferida de las placas compuestas positiva y negativa.

Componentes	Placa compuesta negativa	Placa compuesta positiva
Aleaciones de rejilla	0,07 a 0,09 % en peso de Ca 0,3 a 0,5 % en peso de Sn (el restante es Pb) Pueden utilizarse otros materiales de aleación.	0,06 a 0,1 % en peso de Ca 0,3 a 0,6 % en peso de Sn 0 a 0,01 % en peso de Ba (el restante es Pb) Pueden utilizarse otros materiales de aleación
	La composición puede variar como se ha descrito anteriormente.	descrito anteriormente.
Ubicación de la capa de material de condensador	Recubrimiento en ambas superficies de la capa de material de batería en la placa negativa en un total del 4 al 5 % en peso, respectivamente, con respecto al peso del material de placa de batería negativo. El amplio intervalo permisible es del 1-7 % en peso.	Recubrimiento en la rejilla de aleación de plomo en un total de aproximadamente el 5 % en peso con respecto al peso del material de placa positiva. El amplio intervalo permisible está entre el 1-6 % en peso.
Material de placa negativa y positiva	92 % en peso de PbO (más ampliamente 90-95 % de PbO) 0,07 % en peso de fibra de plástico (más ampliamente 0,05-0,1 % de plástico) 1,4 % en peso de BaSO ₄ (más ampliamente 1-2 % de BaSO ₄) 0,3 % en peso de Vanisperse (más ampliamente 0,1-0,6 % de Vanisperse) 1,11 % en peso de negro de carbón (más ampliamente 0,5-3 % de negro de carbón) 5,12 % en peso H ₂ SO ₄ (más ampliamente 4-6 % H ₂ SO ₄) El óxido de plomo y el H ₂ SO ₄ se convierten en plomo esponjoso en la formación.	95 % PbO (más ampliamente 90-98 % PbO) 0,076 % en peso de fibra de plástico (más ampliamente 0,05-0,1 % de plástico) 4,924 % en peso de H ₂ SO ₄ (más ampliamente, 3-7 % H ₂ SO ₄) El PbO y el H ₂ SO ₄ se convierten en dióxido de plomo en la formación.
Aditivos al material de placa	Nulo	Del 0,25 al 0,5 % en peso de nanotubos de carbono o fullereno, o más generalmente del 0,1-15 % en peso. Nota: Pueden utilizarse VGCF y dióxido de estaño conductor en lugar de estos en los mismos niveles.

Pueden realizarse muchas modificaciones a las realizaciones y ejemplos descritos anteriormente sin apartarse del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende:
 - 5 – al menos un electrodo negativo que comprende un electrodo mixto que comprende:
 - una región de material de electrodo de batería y una región de material de electrodo de condensador en una cantidad del 1 % al 15 % en peso del material de electrodo de batería, y
 - al menos un electrodo positivo,
- 10 donde el electrodo positivo comprende material de electrodo de batería positivo, **caracterizado por que** un aditivo de aumento de la capacidad de carga, seleccionado de uno o una mezcla de:
 - (a) nanomaterial de carbono, fibra de carbono crecida en fase de vapor, fullereno, o una mezcla de los mismos, y
 - (b) materiales conductores de dióxido de estaño,
- 15 está incluido en el material de electrodo positivo de batería en una cantidad de entre el 0,05-10 % en peso, basada en el peso total del material de electrodo positivo.
- 20 2. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 1, donde el dispositivo de almacenamiento de energía es un dispositivo de almacenamiento de energía de plomo-ácido, donde el material de batería negativo es plomo esponjoso y el material de batería positivo es dióxido de plomo, y donde el dispositivo comprende además electrolito de ácido sulfúrico.
- 25 3. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 2, donde el material de electrodo de batería positivo comprende un aditivo supresor de oxígeno.
- 30 4. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 3, donde el aditivo supresor de oxígeno se selecciona de uno o más de los siguientes:
 - un óxido, hidróxido o sulfato de antimonio,
 - un óxido, hidróxido o sulfato de bismuto,
 - un óxido, hidróxido o sulfato de arsénico.
- 35 5. El dispositivo de almacenamiento de energía de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el material de electrodo de condensador del electrodo negativo comprende:
 - 5-85 % en peso de negro de carbón
 - 20-80 % en peso de carbón activado
 - 0-25 % en peso de material de carbono que no sea negro de carbón ni carbón activado,
 - 40 – 0-30 % en peso de aglutinante, y
 - 0-20 % en peso de un material aditivo de condensador.
- 45 6. El dispositivo de almacenamiento de energía de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además un electrodo negativo que es un electrodo mixto que comprende una mezcla de material de electrodo de batería y de condensador, y el material de condensador constituye el 0,5-15 % de la mezcla.
- 50 7. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 1, donde la región de material de electrodo de batería comprende una capa de material de electrodo de batería que cubre las caras de un colector de corriente, y la región de material de electrodo de condensador está en forma de una capa de material de electrodo de condensador que se cubre ambas caras del material de electrodo de batería.
- 55 8. El dispositivo de almacenamiento de energía de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde los electrodos positivos comprenden un colector de corriente, una región de material de condensador y una región de material de electrodo de batería positivo.
- 60 9. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 8, donde el material de condensador cubre el colector de corriente, y el material de electrodo positivo de batería cubre el material de condensador.
- 60 10. El dispositivo de almacenamiento de energía de la reivindicación 8 o la reivindicación 9, donde el material de condensador del electrodo positivo comprende el 1-6 % en peso del peso del material de electrodo de batería positivo.
- 60 11. El dispositivo de almacenamiento de energía de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el dispositivo comprende:

- una pluralidad de electrodos negativos, comprendiendo cada electrodo negativo:

un colector de corriente, con un recubrimiento de material de electrodo de batería negativo que comprende:

- 5
 - 90-95 % PbO
 - 0,05-0,1 % en peso de fibra de plástico
 - 1-2 % en peso de BaSO₄
 - 0,1-0,6 % peso de Vanisperse
 - 0,5-3 % en peso de negro de carbón
- 10
 - 4-6 % en peso H₂SO₄, en el que el PbO y el H₂SO₄ pueden estar presentes como plomo esponjoso después de la formación,

y un recubrimiento de un material de condensador en ambas caras del material de electrodo de batería negativo a un nivel del 1-7 % en peso basado en la cantidad de material de electrodo de batería negativo, comprendiendo el material de condensador:

- 15
 - 5-85 % en peso de negro de carbón
 - 20-80 % en peso de carbón activado
 - 5-25 % en peso de aglutinante, y
- 20

- una pluralidad de electrodos positivos, comprendiendo cada electrodo positivo:

un colector de corriente, con un recubrimiento de material de condensador que comprende:

- 25
 - 5-85 % en peso de negro de carbón
 - 20-80 % en peso de carbón activado
 - 5-25 % en peso de aglutinante, y

y un recubrimiento de un material de electrodo de batería positivo en ambas caras del material de condensador, comprendiendo el material de electrodo de batería positivo:

- 30
 - 90-98 % en peso de PbO
 - 0,05-0,1 % en peso de fibra de plástico
 - 3-7 % en peso de H₂SO₄ y
- 35
 - 0,1-15 % en peso de un aditivo seleccionado del grupo que consiste en nanomaterial de carbono, fibra de carbono crecida en fase de vapor, fullereno, material conductor de dióxido de estaño y mezclas de los mismos, en el que el PbO y el H₂SO₄ pueden estar presentes como dióxido de plomo después de la formación, y en el que la cantidad de material de condensador en el electrodo positivo está entre el 1-6 % en peso basada en el material de electrodo de batería positivo.
- 40

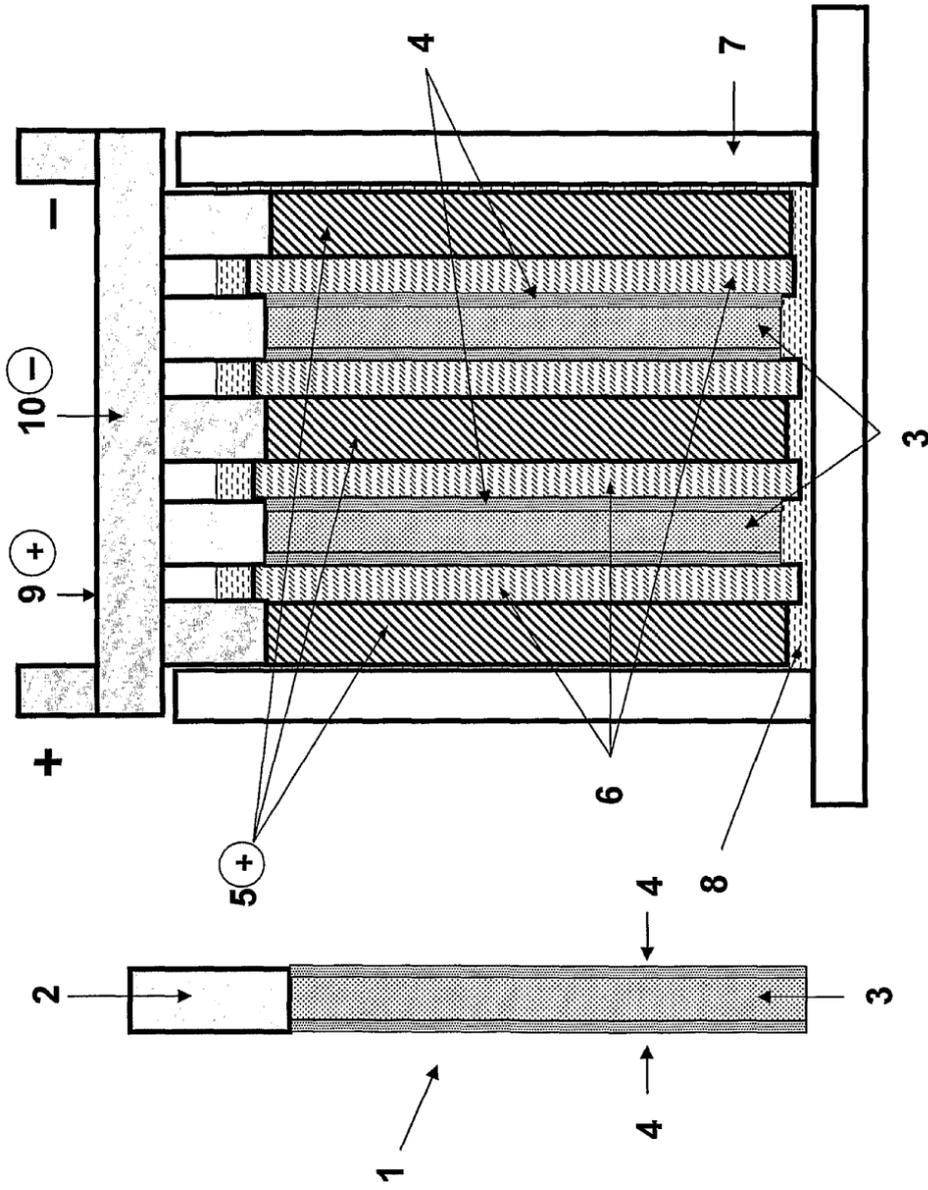


Figura 1

Figura 2

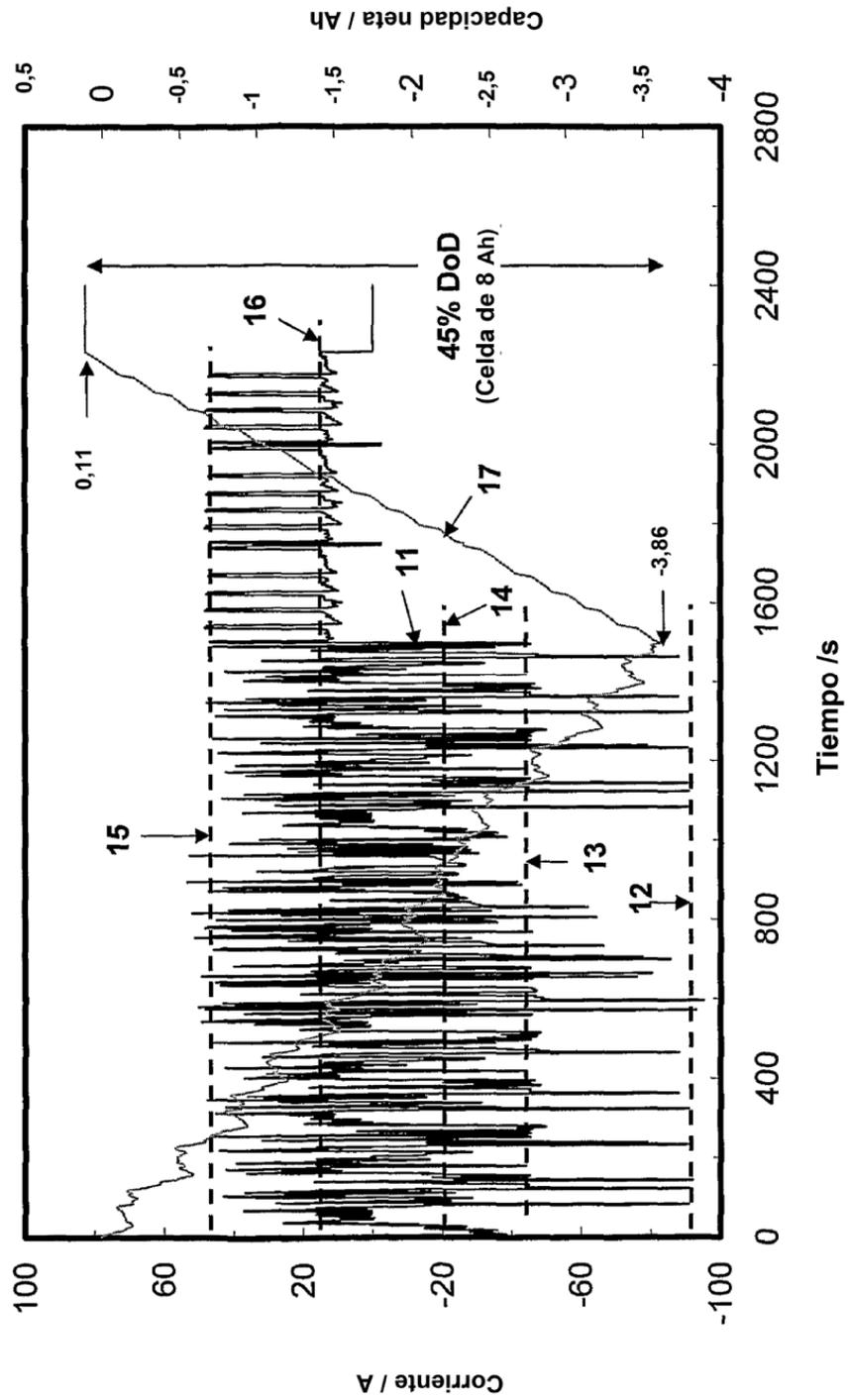


Figura 3

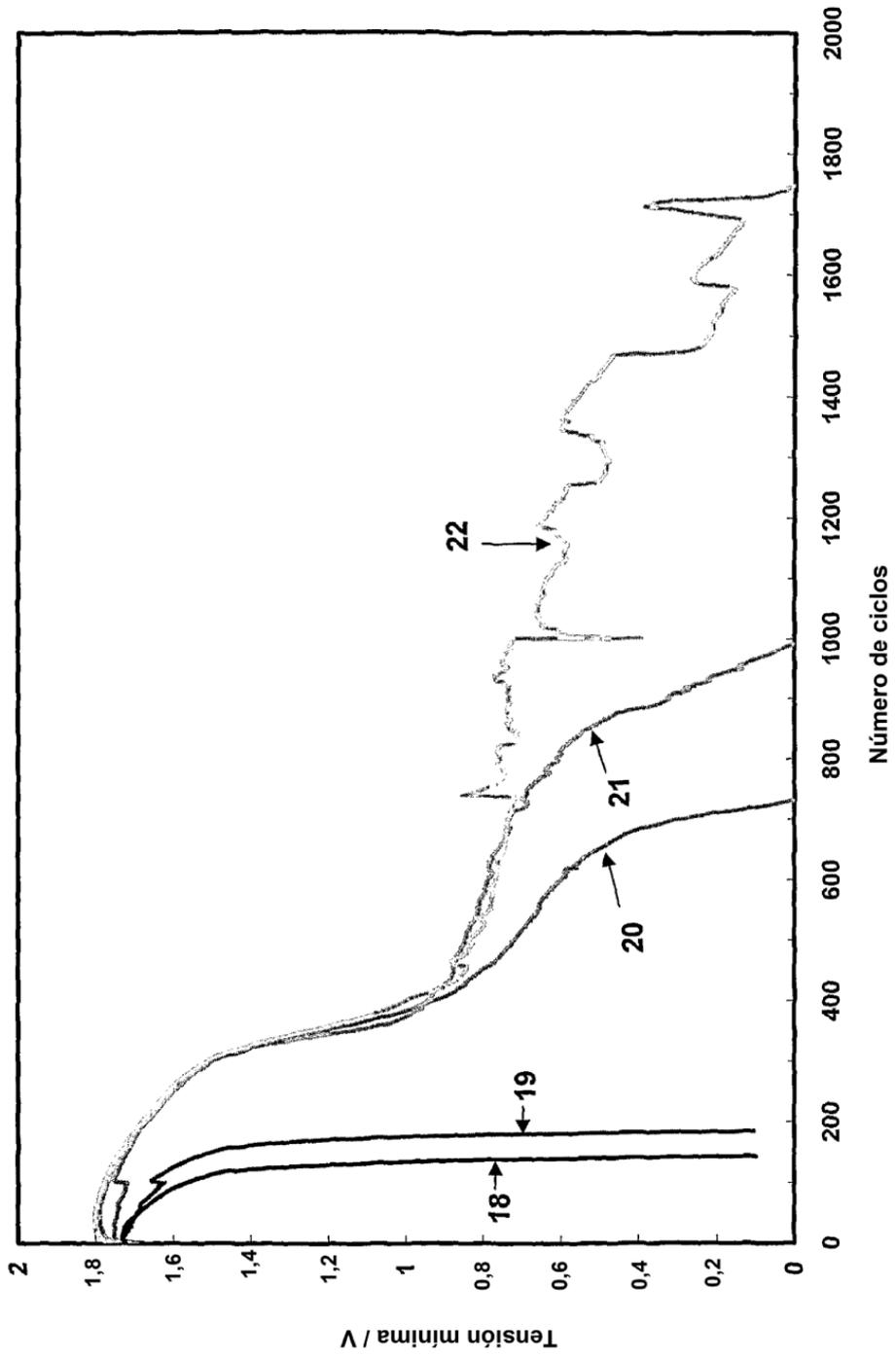


Figura 4

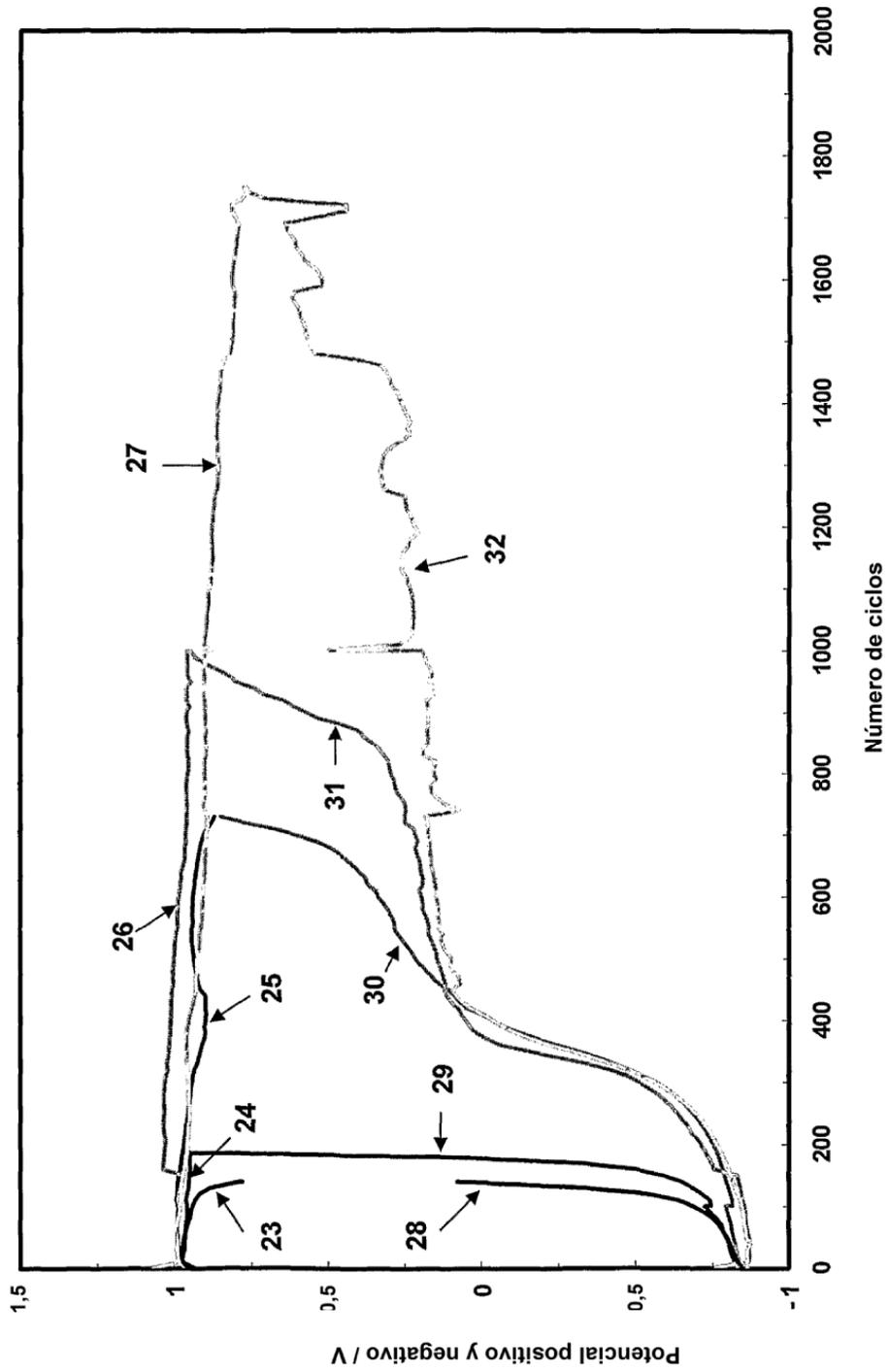


Figura 5

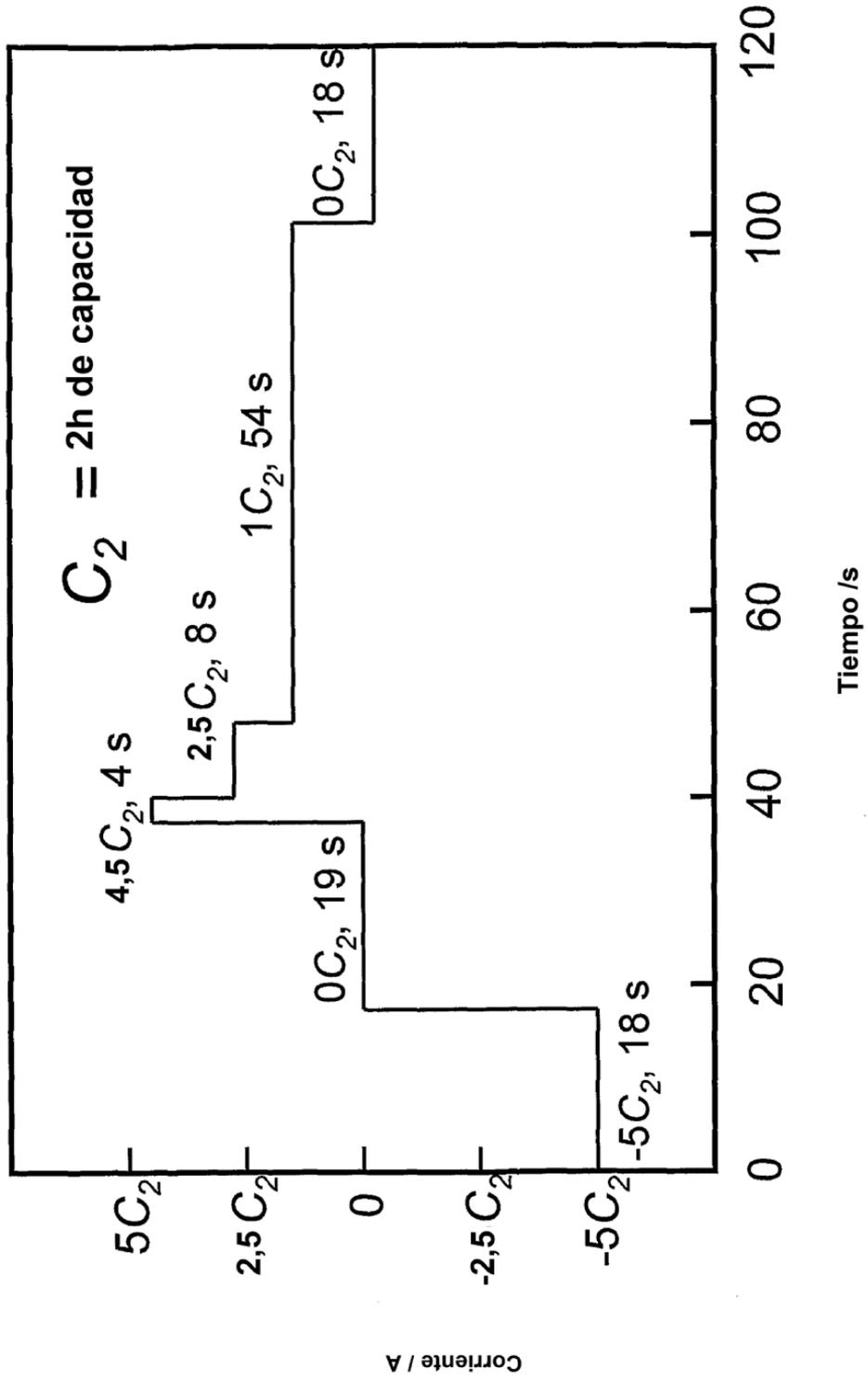


Figura 6

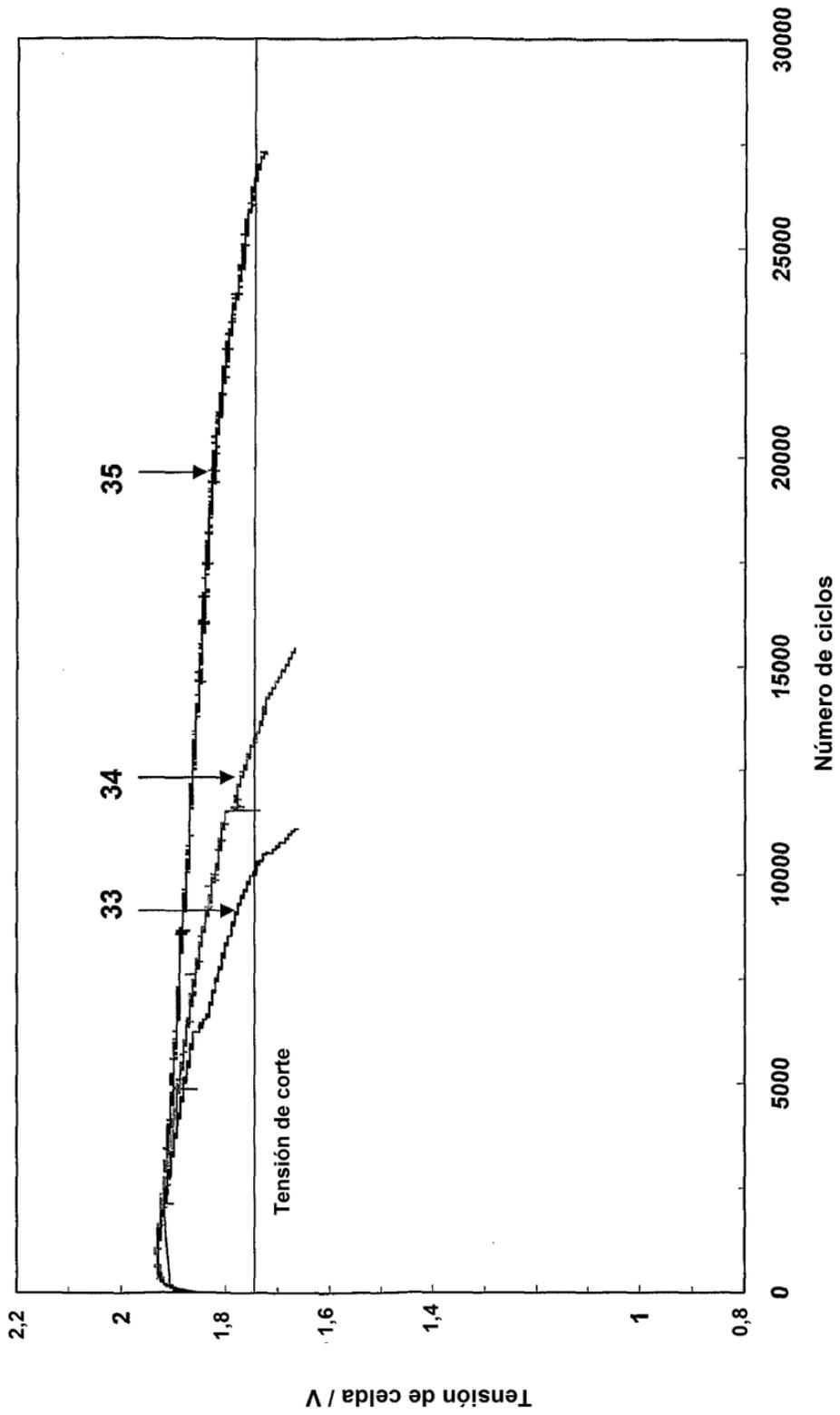


Figura 7

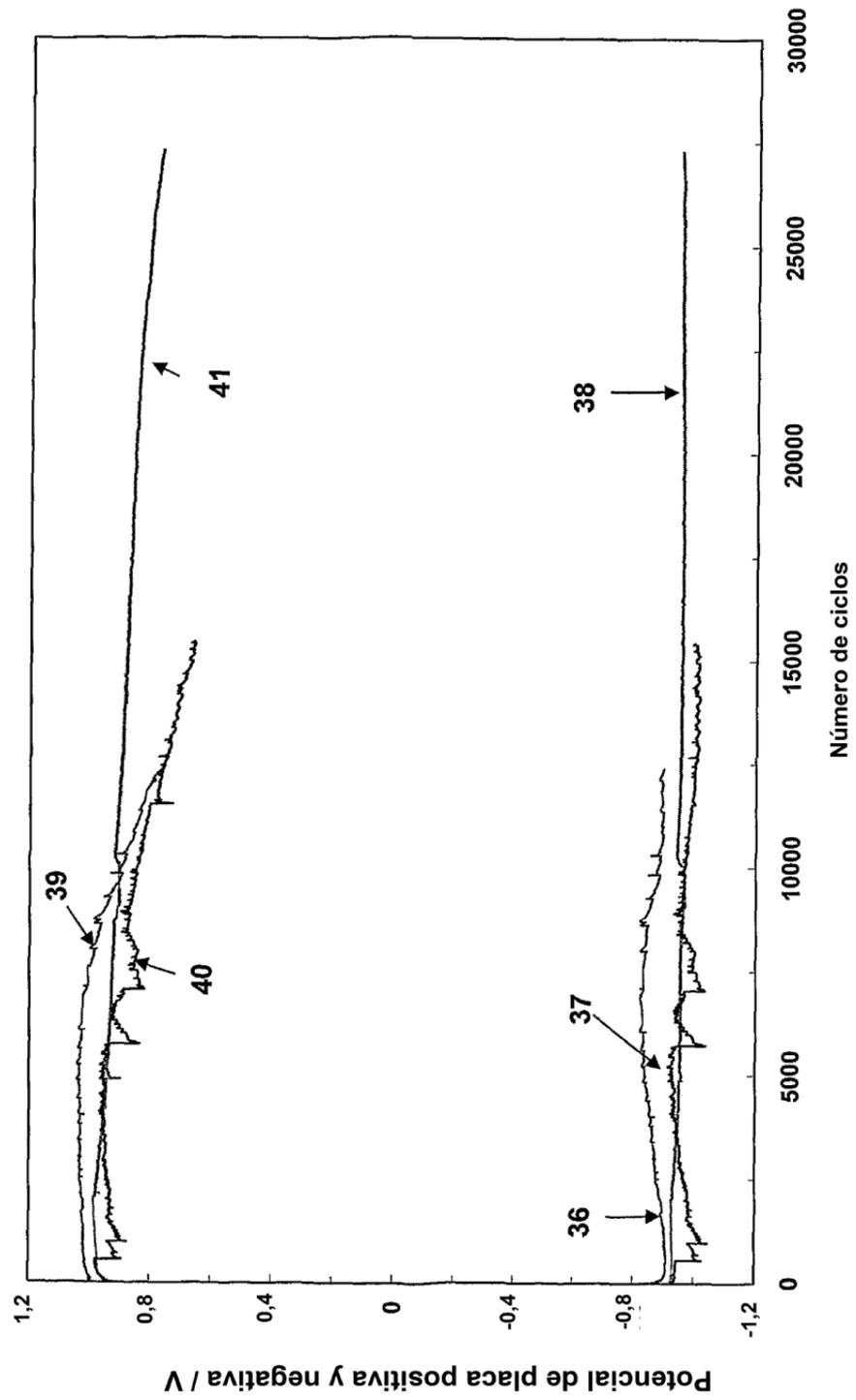


Figura 8

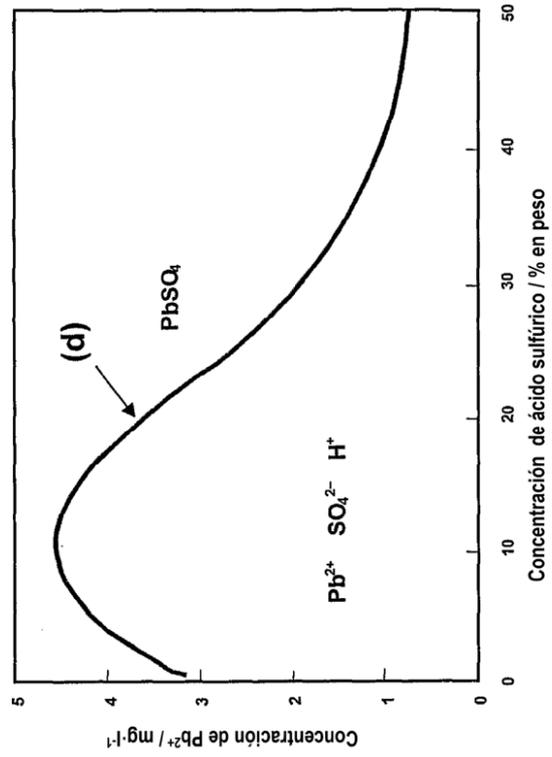
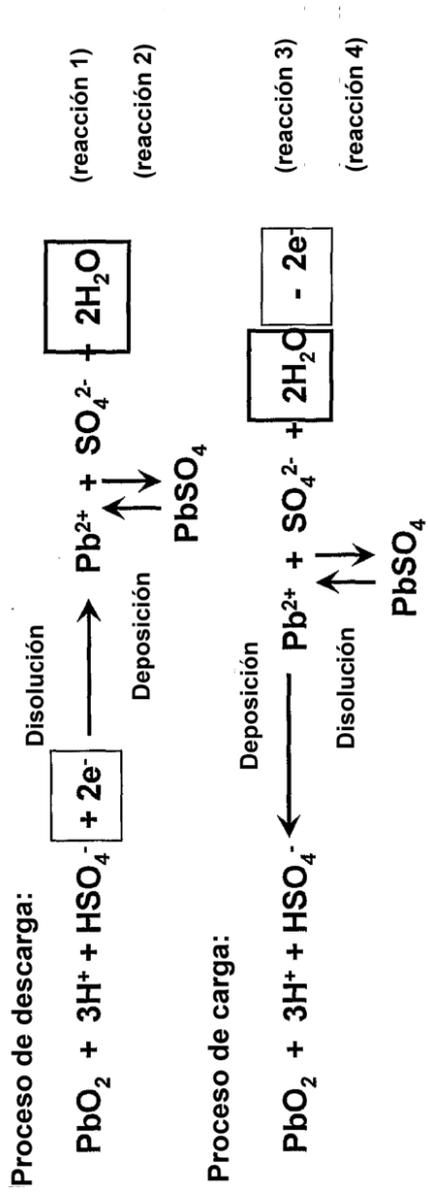


Figura 9

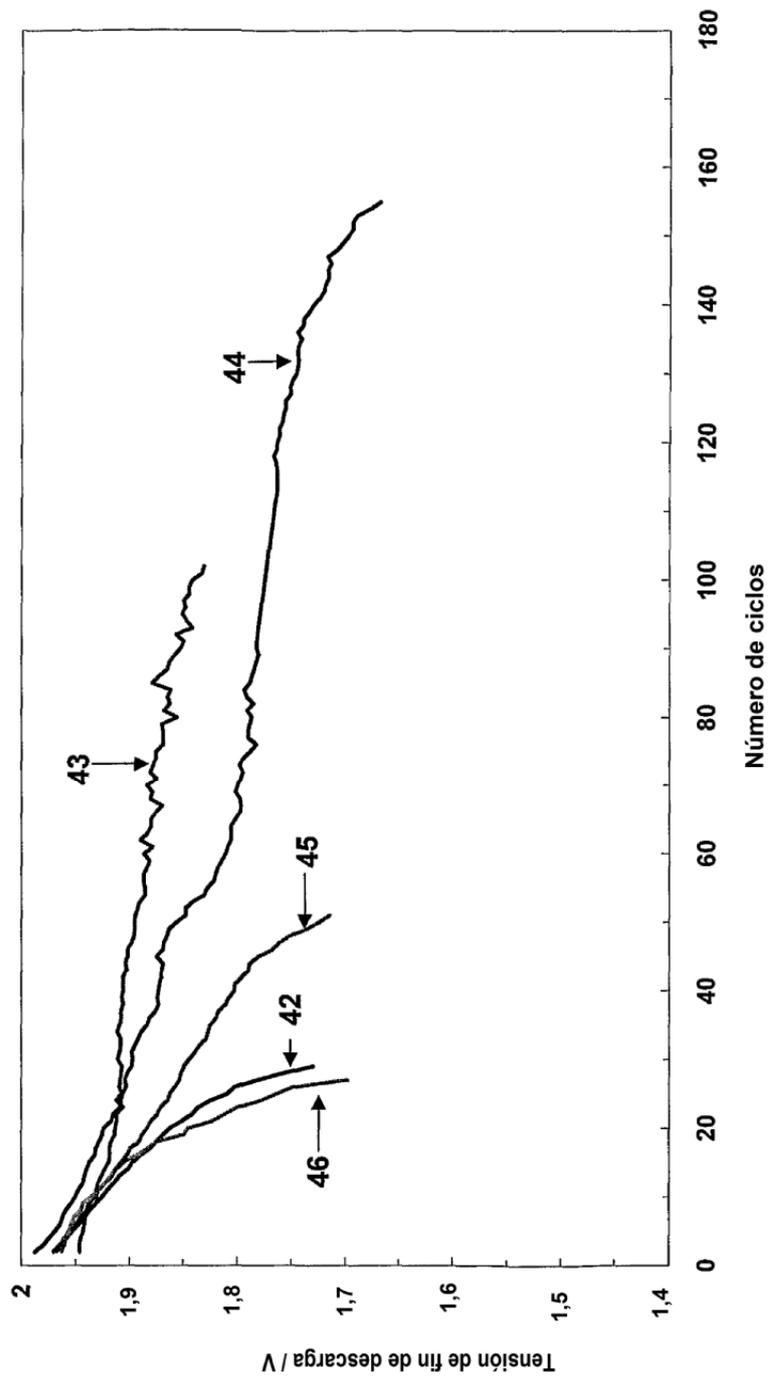


Figura 11

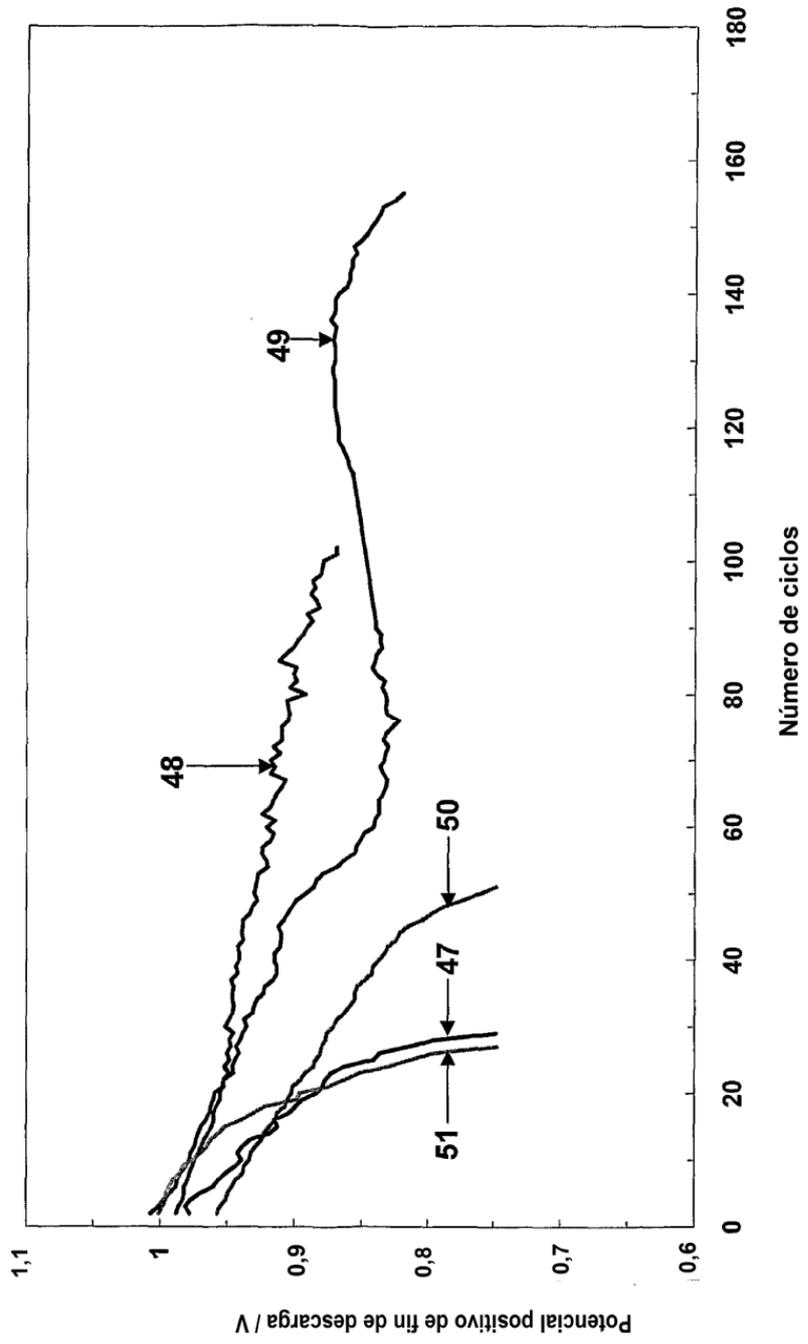


Figura 12

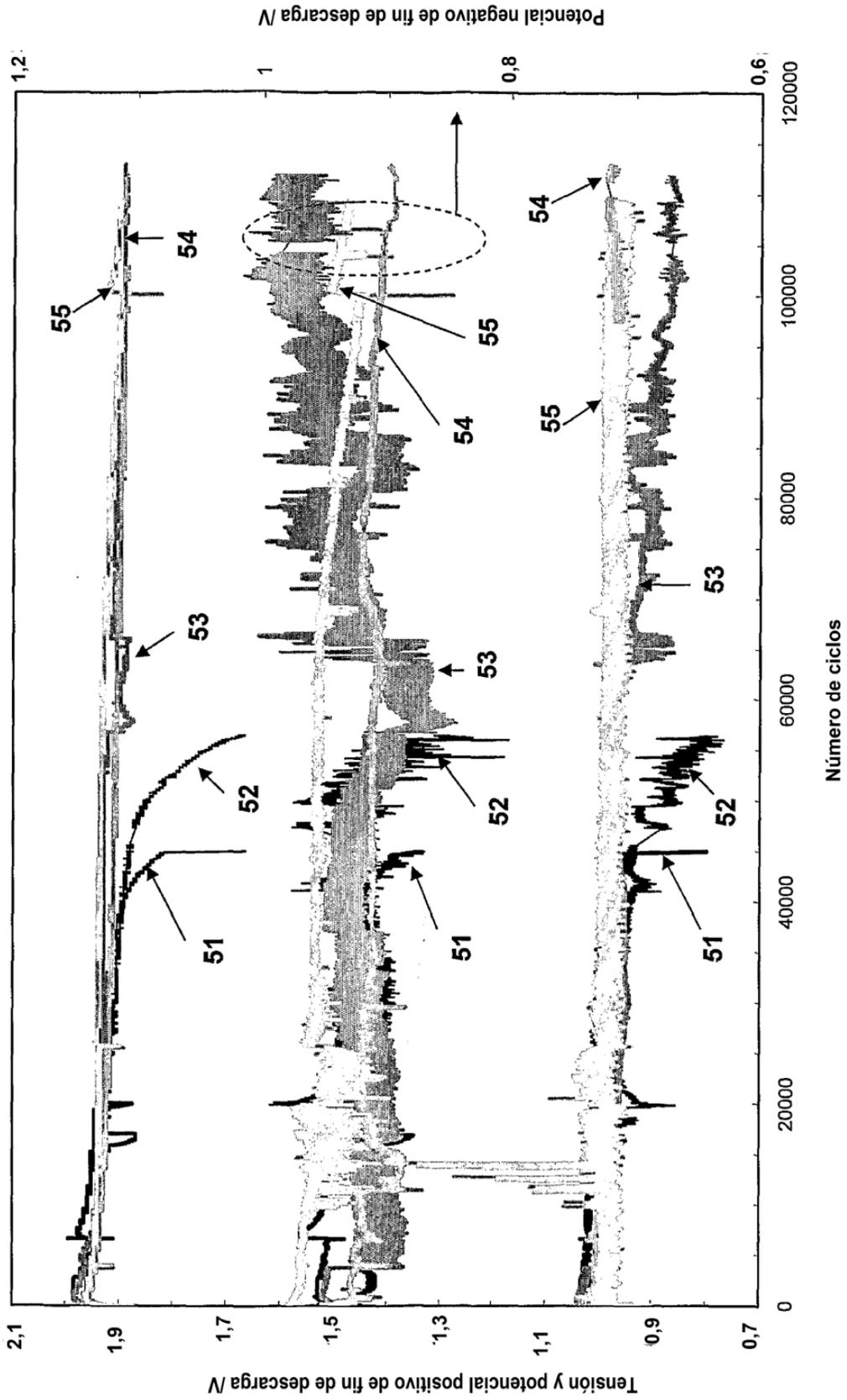


Figura 13

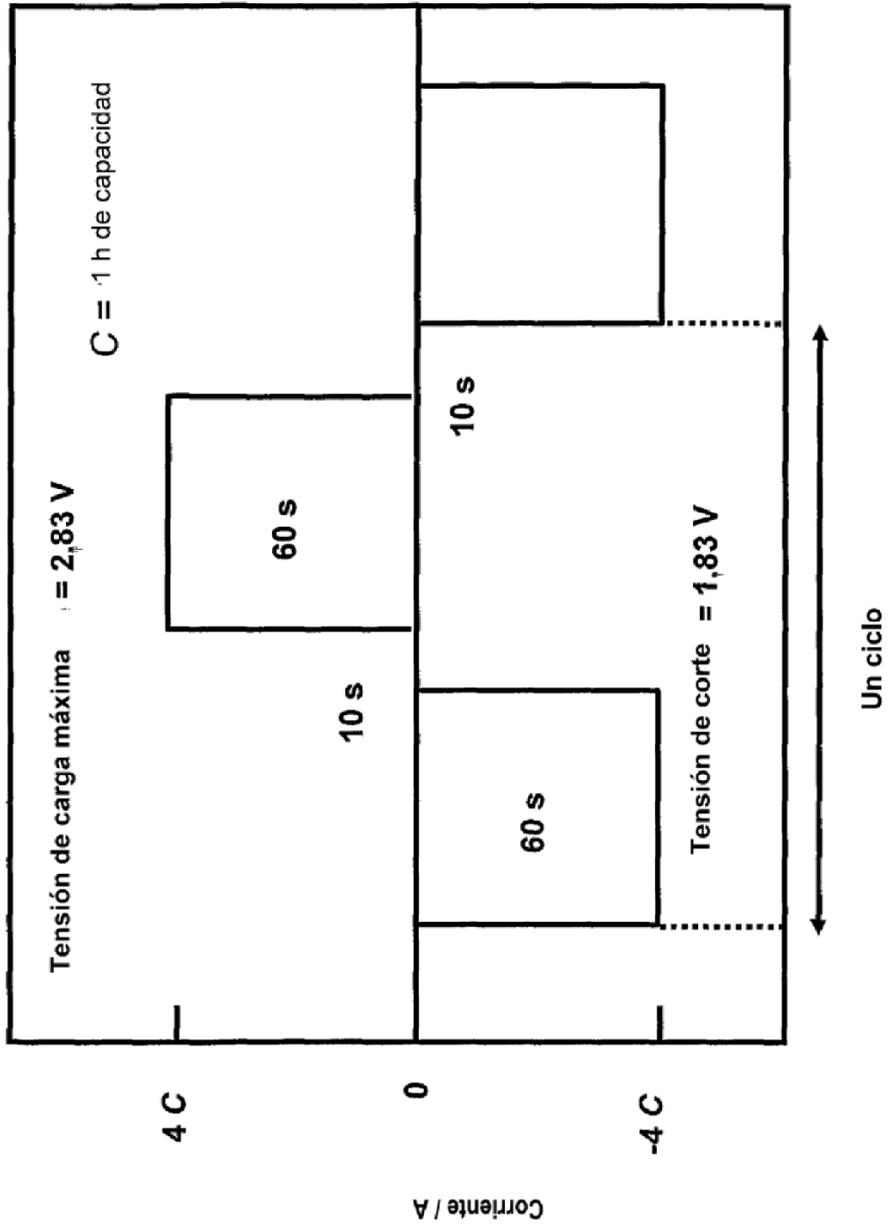


Figura 14

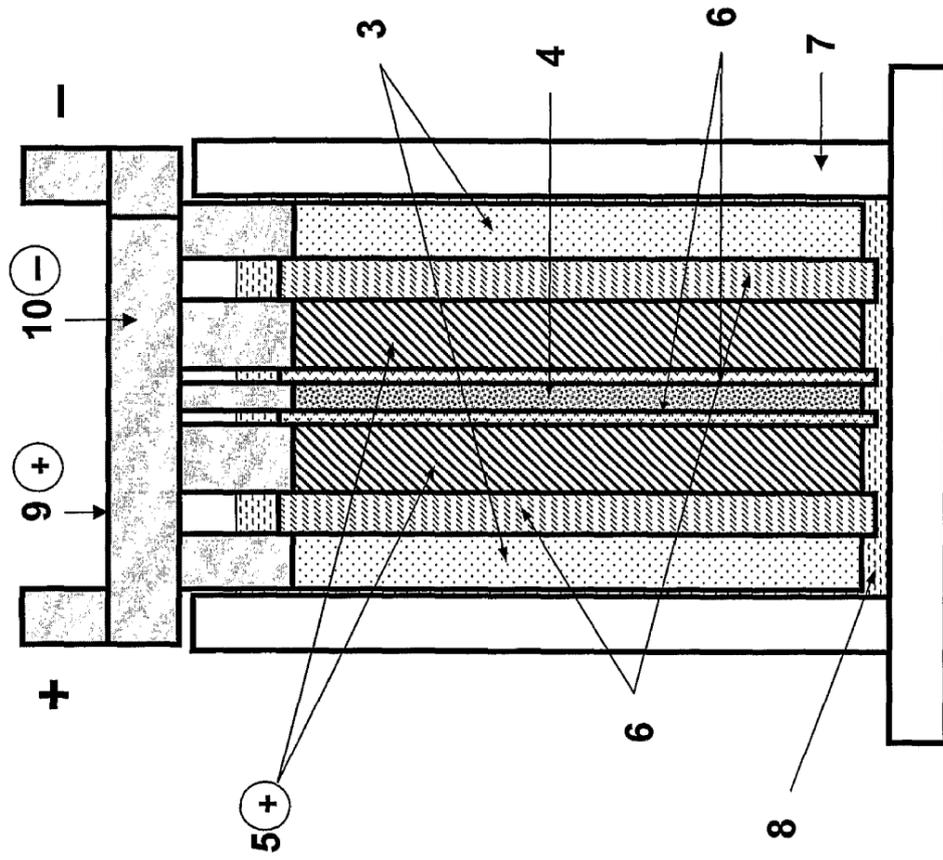


Figura 15

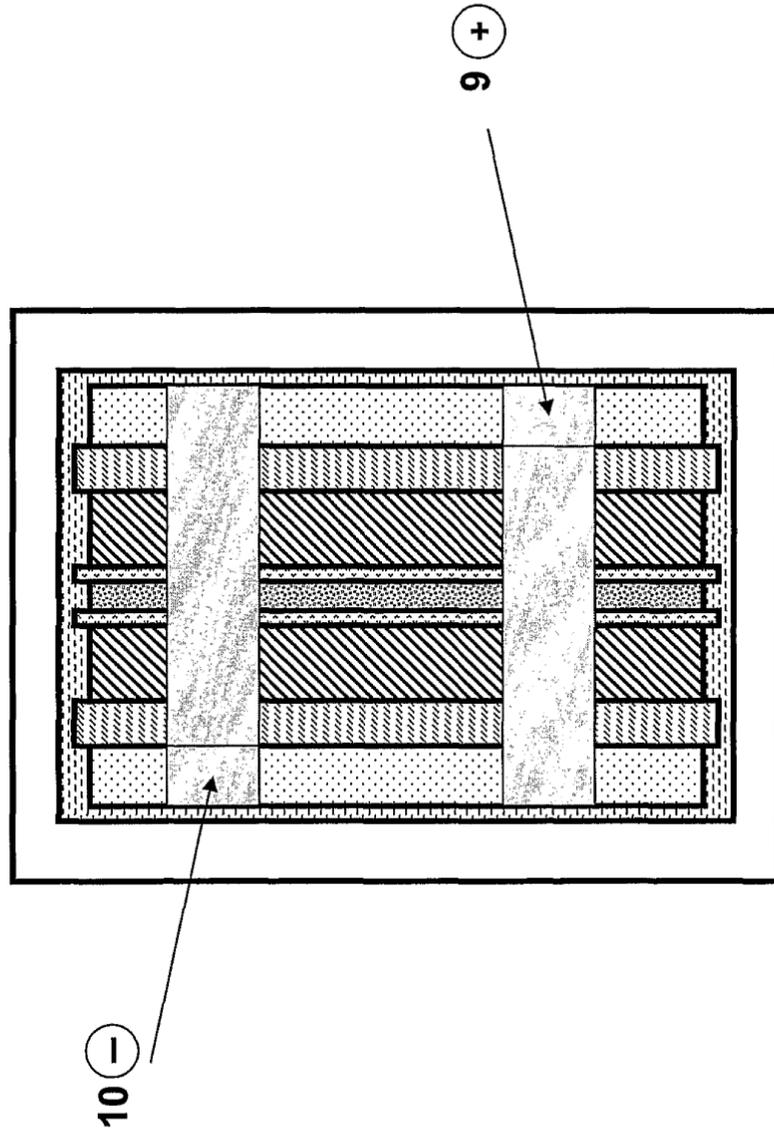


Figura 16

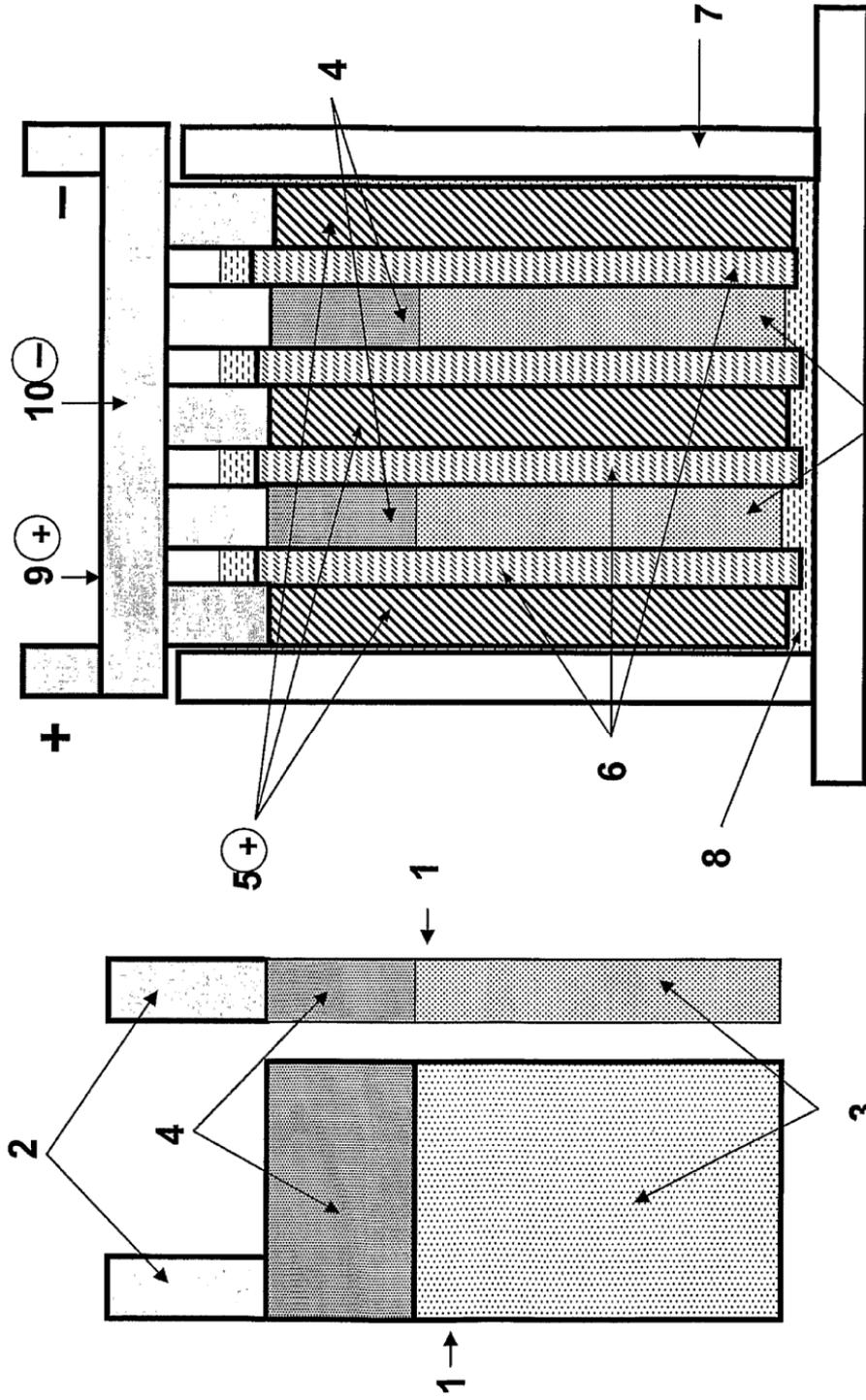
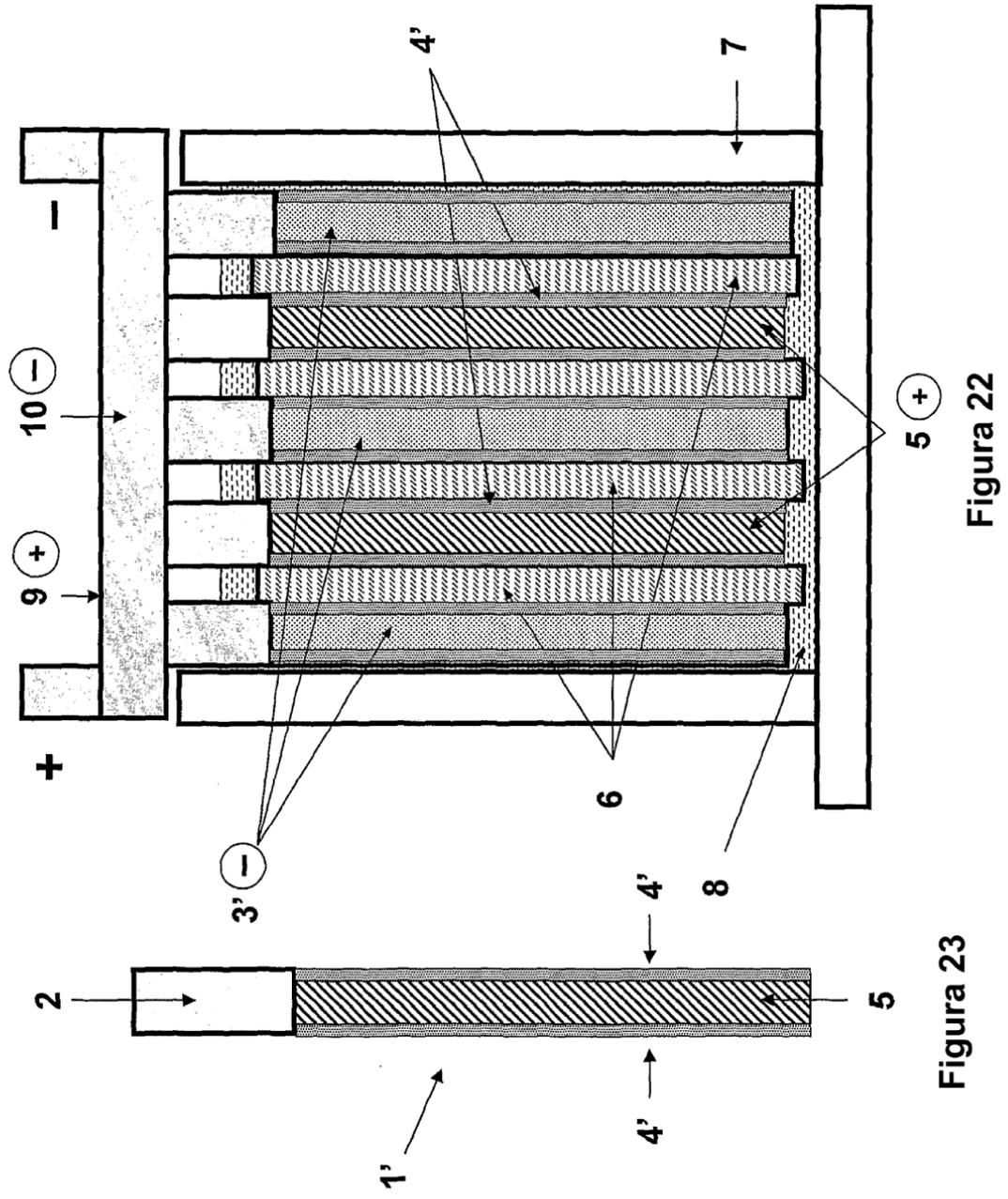


Figura 19

Figura 20



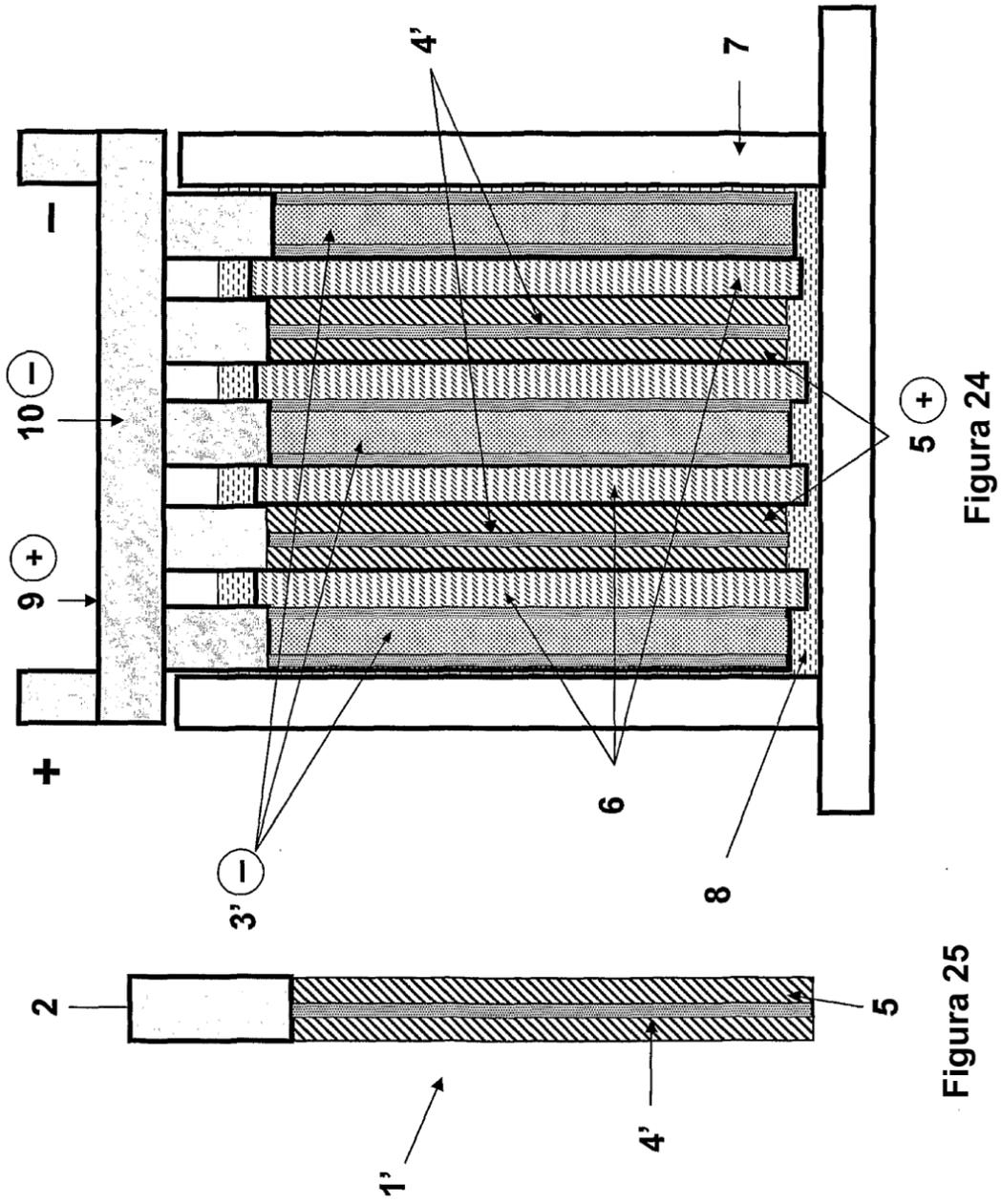


Figura 25

Figura 24