

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 862**

51 Int. Cl.:

H01M 4/14 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/12 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.10.2013** **PCT/US2013/067170**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2014** **WO14070693**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2013** **E 13851714 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018** **EP 2915206**

54 Título: **Una composición que mejora el rendimiento de ciclo profundo de baterías de plomo-ácido reguladas por válvula rellenas con electrolito gelificado**

30 Prioridad:

31.10.2012 US 201213664726

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

26.06.2018

73 Titular/es:

EXIDE TECHNOLOGIES GMBH (100.0%)
Im Thiergarten
63654 Büdingen, DE

72 Inventor/es:

YATEGASHI, SATORU;
NIEPRASCHK, HARALD y
SIELEMANN, OLAF

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 673 862 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

Una composición que mejora el rendimiento de ciclo profundo de baterías de plomo-ácido reguladas por válvula rellenas con electrolito gelificado

Campo de la invención

Una composición para uso en un material activo negativo en una batería de plomo-ácido regulada por válvula rellena con un electrolito gelificado para aplicaciones de ciclo profundo.

Antecedentes

La batería de plomo-ácido regulada por válvula se ha desarrollado como una batería avanzada de plomo-ácido. Una batería de plomo-ácido regulada por válvula rellena de electrolito gelificado, la denominada batería de gel, se usa a menudo para aplicaciones industriales en operaciones de descarga profunda y ciclo de carga profunda ya que su electrolito gelificado inmovilizado reduce la estratificación de ácido y finalmente prolonga la vida útil de la batería. Como otro tipo de batería de plomo-ácido regulada por válvula, el uso de separadores de estera de vidrio absorbente, llamada batería AGM, se usa a menudo para aplicaciones de automoción.

Convencionalmente, se ha añadido una pequeña cantidad de negro de humo al material activo del electrodo negativo de la batería de plomo-ácido. En general, se añade aproximadamente 0,2 % en peso de negro de humo en la pasta negativa independientemente de si la batería está regulada por válvula o es del tipo inundado convencional. Se cree que esta cantidad es suficiente para mejorar el proceso de formación.

Recientemente, se ha investigado la alta carga de materiales de carbono conductivos, como el negro de humo, el grafito, para intentar mejorar el rendimiento de la batería de plomo-ácido regulada por válvula, especialmente con un diseño de separador de estera de vidrio absorbente.

La patente US-5.547.783 divulga la adición de 0,5 a 7,5 % en peso de aditivos conductores tales como negro de humo, negro de acetileno, polianilina, polvo de estaño, polvo de compuesto de estaño, etc. a un material activo negativo de una batería de plomo-ácido regulada por válvula con separador de estera de vidrio absorbente, donde la capacidad teórica de material activo negativo en la batería es menor que la del material activo positivo. Esta variación condujo a una vida prolongada del ciclo de la batería.

El documento US 2009/0325068 divulga que la concentración de hasta 6 % de grafito o mezclas de negro de humo y grafito minimizó la acumulación de sulfato de plomo en la superficie de la placa negativa durante el estado de carga parcial a alta velocidad de la operación de carga de la batería y el rendimiento mejorado de la batería.

Existen varios inconvenientes con respecto al uso de aditivos de carbono conductivos en la batería de plomo-ácido. En su mayoría, se han descrito mejoras en el rendimiento de la batería en el estado de carga parcial de la operación de carga de la batería VRLA con separador de estera de vidrio absorbente.

En el caso de la batería VRLA rellena de electrolito gelificado, especialmente, en una operación de ciclo de carga y descarga profunda, no hay publicadas muchas investigaciones. Añadir una mayor cantidad de material de baja densidad como negro de humo o grafito a la pasta negativa generalmente requiere añadir más agua para obtener una procesabilidad adecuada, pero esto a su vez da lugar a ciertas desventajas, tales como una densidad de pasta reducida y una adhesión de la masa activa muy deficiente.

La patente japonesa número 4364460 B enseña que la combinación de 1 a 5 % en peso de un material de carbono que tiene un área superficial específica alta y de 1 a 5 % en peso de un material de carbono conductor en una masa activa negativa de batería de plomo-ácido regulada por válvula con separador de estera de vidrio absorbente brindaba la ventaja del rendimiento de descarga a alta velocidad en estado parcial de carga de la operación de carga de la batería.

El documento US 2010/0015531 divulga la adición de 1 a 2 % en peso de un material de carbono que tiene un área superficial específica alta, por ejemplo, que tiene un volumen de meso-poro de más de aproximadamente 0,1 cm³/g. La batería resultante mantiene el rendimiento de la batería del automóvil a pesar de contener menos plomo.

Otros documentos que divulgan composiciones de electrodos negativos para baterías VRLA que comprenden un material carbonoso son WO 2011/056537 A2, JP 2007 273367 A, JP 2006 196191 A, JP 2001 332264 A, US 2012/251876 A1, US 2012/171564 A1, US 2011/159375 A1 o US 2007/104981 A1.

El documento US 2012/211703 A1 divulga una pasta para electrodo negativo de una batería VRLA, comprendiendo la pasta negro de humo con una superficie BET de 100-2100 m²/g, y en la que la carga de negro de humo está comprendida entre el 0,2 y el 10 % en peso.

Se han descrito varios inconvenientes con respecto al uso del material de carbono que tiene un área superficial específica alta para el material activo negativo de la batería de plomo-ácido, particularmente una batería de plomo-ácido regulada por válvula con un separador de estera de vidrio absorbente o aplicación automotriz. En el caso de una batería de plomo-ácido regulada por válvula con un electrolito gelificado, especialmente en una operación de descarga profunda y ciclo de carga, se describen menos inconvenientes.

Sin embargo, sigue siendo un desafío técnico mejorar el rendimiento del ciclo profundo de las baterías de plomo-ácido reguladas por válvula rellenas con electrolito gelificado mientras se mantiene el rendimiento de la descarga. Los inventores han tratado de superar este desafío técnico mediante las composiciones divulgadas en la presente memoria.

Sumario

En la presente memoria se divulga una composición para uso en un material activo negativo en una batería de plomo-ácido regulada por válvula, que comprende: un material de carbono que tiene un área superficial BET de 150 m²/g a 2000 m²/g y tiene un valor D₉₀ mayor de 5 µm; en la que la cantidad de material de carbono varía de 0,1 % en peso a 1,5 % en peso basado en el peso total de la composición; en el que el material de carbono comprende un carbón activado, un grafito o una combinación de los mismos; y que comprende un óxido de plomo sulfatado, un sulfato de bario, una fibra, una oxilignina y agua. También se divulga en la presente memoria una batería de plomo-ácido regulada por válvula, que comprende: una placa positiva, una placa negativa, un separador y un electrolito dispuesto en un recipiente que comprende una válvula, en el que la placa negativa comprende un sustrato que comprende plomo o una aleación de plomo y un material activo negativo constituido por una composición que comprende un material de carbono que tiene un área superficial BET de 150 m²/g a 2000 m²/g y tiene un valor D₉₀ mayor de 5 µm; en el que la cantidad de material de carbono varía de 0,1 % en peso a 1,5 % en peso basado en el peso total de la composición.

Descripción detallada

Definiciones

Como se usa en la presente memoria, “una” entidad se refiere a una o más de esa entidad; por ejemplo, la expresión “una placa positiva” se refiere a una o más placas positivas, o alternativa, al menos una placa positiva para reflejar la pluralidad comúnmente asociada con “uno” o “una”. Como tal, los términos “un” (o “una”), “uno o más” y “al menos uno” se pueden usar indistintamente en la presente memoria.

Los términos “opcional” u “opcionalmente” tal como se usan en la presente memoria significan que un evento o circunstancia posteriormente descrito puede ocurrir pero no es necesario, y que la descripción incluye casos donde ocurre el evento o circunstancia y casos en los que no.

Los valores numéricos asociados con los parámetros divulgados y reivindicados, como, área superficial BET, valor D₉₀, % en peso, etc. se entiende que corresponden a valores sujetos a medición y/u observación, lo que significa que los asociados con dichos valores numéricos son errores experimentales estándar. Como tal, cualquier valor numérico que aparezca como un término de reivindicación no debe interpretarse como que significa que dicho valor carece de error experimental estándar. El término “aproximadamente”, tal como se usa en la presente memoria, pretende expresar el error estándar para una medición dada y/u observable y debe interpretarse en su significado simple y habitual de “aproximadamente”.

El área superficial BET se mide mediante un método de adsorción de nitrógeno a baja temperatura, basado en el método original de Brunauer et al. J. Am. Chem. Soc. (1938) 60(2): 309-319 y ha sido adoptado por ASTM como el método estándar D 6556.

La expresión “valor D₉₀” describe el diámetro donde el noventa por ciento de una distribución de partículas tiene un tamaño de partícula más pequeño y el diez por ciento tiene un tamaño de partícula más grande. El valor D₉₀ se puede medir mediante microscopía electrónica, usando tales técnicas conocidas en la técnica, tales como las descritas en ASTM B 822, ISO 13320: 2009, ASTM D3849 - 07 (2011), etc.

La expresión “carbón activado”, como se usa en la presente memoria, se refiere a un material de carbono que tiene un área superficial BET que varía de 150 m²/g a 2000 m²/g y tiene un valor D₉₀ mayor de 5 µm que incluye varias combinaciones y subcombinaciones del área superficial BET y un valor D₉₀ como se observa en los aspectos tercero a séptimo de las realizaciones primera y segunda.

La expresión “óxido de plomo”, como se usa en la presente memoria, se refiere a un material molido compuesto de plomo y óxido de plomo.

La expresión “óxido de plomo sulfatado”, como se usa en la presente memoria, se refiere a una composición que comprende óxido de plomo y sulfatos de plomo.

Realizaciones

- Una primera realización se refiere a una composición para uso en un material activo negativo en una batería de plomo-ácido regulada por válvula, que comprende: un material de carbono que tiene un área superficial BET que varía de 150 m²/g a 2000 m²/g y tiene un valor D₉₀ mayor de 5 µm; en el que la cantidad de material de carbono varía de 0,1 % en peso a 1,5 % en peso basado en el peso total de la composición; en el que el material de carbono comprende un carbón activado, un grafito o una combinación de los mismos; y que comprende un óxido de plomo sulfatado, un sulfato de bario, una fibra, una oxilignina y agua.
- En un primer aspecto de la primera realización, el material de carbono comprende además una fibra de carbono.
- Ejemplos de materiales de carbono comercialmente disponibles que tienen un área superficial BET de 150 m²/g a 2000 m²/g y tienen un valor D₉₀ mayor de 5 µm, incluyen, pero no se limitan a, un carbón activado (por ejemplo, NORIT PAC BC, NORIT DLC SUPER 30, NORIT DLC SUPRA 50, disponible de Norit), un carbono amorfo, un negro de humo, un grafito (por ejemplo, HSAG 300 o HSAG 400, disponible de Timcal AG.), una fibra de carbono (por ejemplo, KYNOL ACF-1603-25, disponible de Kynol).
- En un segundo aspecto de la primera realización, el material de carbono tiene un área superficial BET que varía de 150 m²/g a 1500 m²/g.
- En un tercer aspecto de la primera realización, el material de carbono tiene un área superficial BET que varía de 200 m²/g a 1500 m²/g.
- En un cuarto aspecto de la primera realización, el material de carbono tiene un valor D₉₀ que varía de 5 µm a 2000 µm.
- En un quinto aspecto de la primera realización, el material de carbono tiene un valor D₉₀ que varía de 5 µm a 100 µm.
- En un sexto aspecto de la primera realización, el material de carbono tiene un valor D₉₀ que varía de 5 µm a 50 µm.
- En un séptimo aspecto de la primera realización, la cantidad de material de carbono varía de 0,1 % en peso a 1,2 % en peso basado en el peso total de la composición.
- En un octavo aspecto de la primera realización, la cantidad de material de carbono varía de 0,2 % en peso a 1,0 % en peso basado en el peso total de la composición.
- En un noveno aspecto de la primera realización, la composición para uso en un material activo negativo en una batería de plomo-ácido regulada por válvula comprende además:
- un óxido de plomo sulfatado (en una cantidad que varía de 80 % en peso a 90 % en peso, de 82 % en peso a 88 % en peso, o de 84 % en peso a 86 % en peso, basado en el peso total de la composición);
 - un sulfato de bario (BaSO₄, en una cantidad que varía de 0,2 % en peso a 0,6 % en peso o de 0,3 % en peso a 0,5 % en peso, basado en el peso total de la composición);
 - una fibra (en una cantidad que varía de 0,06 % en peso a 1,1 % en peso, de 0,07 % en peso a 1,0 % en peso, o de 0,08 % en peso a 0,09 % en peso, basado en el peso total de la composición);
 - una oxilignina (en una cantidad que varía de 0,1 a 0,3 % en peso, basado en el peso total de la composición); y
 - agua (en una cantidad que varía de 12 % en peso y 16 % en peso, basado en el peso total de la composición).
- Un óxido de plomo sulfatado comprende de 20 % en peso a 40 % en peso de plomo, basado en el peso total del óxido de plomo, y de 60 % en peso a 80 % en peso de óxido de plomo, basado en el peso total del plomo y el óxido de plomo. Se puede obtener un óxido de plomo sulfatado poniendo en contacto el óxido de plomo con ácido sulfúrico. El contacto puede realizarse mediante técnicas convencionales, tales como, por ejemplo, vertido, pintura, pulverización, etc.
- Una oxilignina, conocida químicamente como lignosulfonato de sodio, está comercializada, por ejemplo, como Vanisperse A.
- Los ejemplos de fibras adecuadas incluyen, pero no se limitan a, una fibra de vidrio; una fibra de carbono, tal como una fibra de carbono basada en brea; una fibra de plástico sintético, que incluye, pero no se limita a, una fibra acrílica y una fibra de poliéster (por ejemplo, fibras cortadas de poliéster disponibles en Woongjin Chemical Co., Ltd.); una fibra cerámica conductora, o combinaciones de las mismas.
- Un proceso adecuado para preparar una composición para su uso en un material activo negativo en una batería de plomo-ácido regulada por válvula se describe en el documento US 2012/171564.

Una segunda realización se refiere a una composición para uso en un material activo negativo en una batería de plomo-ácido regulada por válvula, que comprende: un material de carbono que tiene un área superficial BET de 150 m²/g a 2000 m²/g y tiene un valor D₉₀ mayor de 5 µm; en el que la cantidad de material de carbono varía de 0,1 % en peso a 1,5 % en peso basado en el peso total de la composición; y en el que la batería de ácido de plomo regulada por válvula muestra una mejora en una prueba de ciclo profundo que varía de 150 % a 400 % en comparación con una batería de plomo-ácido regulada por válvula que no contiene el material de carbono que tiene un área superficial BET que varía de 150 m²/g a 2000 m²/g y tiene un valor D₉₀ mayor de aproximadamente 5 µm; y en el que el material de carbono comprende un carbón activado, un grafito o una combinación de los mismos; y que comprende un óxido de plomo sulfatado, un sulfato de bario, una fibra, una oxilignina y agua.

En un primer aspecto de la segunda realización, el material de carbono comprende además una fibra de carbono.

En un segundo aspecto de la segunda realización, el material de carbono tiene un área superficial BET que varía de 150 m²/g a 1500 m²/g.

En un tercer aspecto de la segunda realización, el material de carbono tiene un área superficial BET que varía de 200 m²/g a 1500 m²/g.

En un cuarto aspecto de la segunda realización, el material de carbono tiene un valor D₉₀ que varía de 5 µm a 2000 µm.

En un quinto aspecto de la segunda realización, el material de carbono tiene un valor D₉₀ que varía de 5 µm a 100 µm.

En un sexto aspecto de la segunda realización, el material de carbono tiene un valor D₉₀ que varía de 5 µm a 50 µm.

En un séptimo aspecto de la segunda realización, la cantidad de material de carbono varía de 0,1 % en peso a 1,2 % en peso basado en el peso total de la composición.

En un octavo aspecto de la segunda realización, la cantidad de material de carbono varía de 0,2 % en peso a 1,0 % en peso basado en el peso total de la composición.

En un noveno aspecto de la segunda realización, la composición para uso en un material activo negativo en una batería de plomo-ácido regulada por válvula comprende adicionalmente:

un óxido de plomo sulfatado (en una cantidad que varía de 80 % en peso a 90 % en peso, de 82 % en peso a 88 % en peso, o de 84 % en peso a 86 % en peso, basado en el peso total de la composición);

un sulfato de bario (BaSO₄, en una cantidad que varía de 0,2 % en peso a 0,6 % en peso o de 0,3 % en peso a 0,5 % en peso, basado en el peso total de la composición);

una fibra (en una cantidad que varía de 0,06 % en peso a 1,1 % en peso, de 0,07 % en peso a 1,0 % en peso, o de 0,08 % en peso a 0,09 % en peso, basado en el peso total de la composición);

una oxilignina (en una cantidad que varía de 0,1 a 0,3 % en peso, basado en el peso total de la composición); y agua (en una cantidad que varía de 12 % en peso y 16 % en peso, basado en el peso total de la composición).

En un décimo aspecto de la segunda realización, la batería de plomo-ácido regulada por válvula presenta una mejora en una prueba de ciclo profundo que varía de 150 % a 400 % en comparación con una batería de plomo-ácido regulada por válvula que no comprende el material de carbono que tiene un área superficial BET de 150 m²/g a 2000 m²/g y tiene un valor D₉₀ mayor de 5 µm.

Una tercera realización se refiere a una batería de plomo-ácido regulada por válvula, que comprende: una placa positiva, una placa negativa, un separador y un electrolito dispuesto en un recipiente que comprende una válvula, en el que la placa negativa comprende un sustrato que comprende plomo o una aleación de plomo y un material activo negativo constituido por una composición que comprende un material de carbono que tiene un área superficial BET de aproximadamente 150 m²/g a aproximadamente 2000 m²/g y tiene un valor D₉₀ mayor de aproximadamente 5 µm; y en el que la cantidad de material de carbono varía de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 1,5 % en peso basado en el peso total de la composición; en el que el material de carbono comprende un carbón activado, un grafito o una combinación de los mismos; y que comprende un óxido de plomo sulfatado, un sulfato de bario, una fibra, una oxilignina y agua.

En un primer aspecto de la tercera realización, el material de carbono comprende además una fibra de carbono.

En un segundo aspecto de la tercera realización, el material de carbono tiene un área superficial BET que varía de 150 m²/g a 1500 m²/g.

En un tercer aspecto de la tercera realización, el material de carbono tiene un área superficial BET que varía de 200 m²/g a 1500 m²/g.

En un cuarto aspecto de la tercera realización, el material de carbono tiene un valor D_{90} que varía de 5 μm a 2000 μm .

En un quinto aspecto de la tercera realización, el material de carbono tiene un valor D_{90} que varía de 5 μm a 100 μm .

En un sexto aspecto de la tercera realización, el material de carbono tiene un valor D_{90} que varía de 5 μm a 50 μm .

En un séptimo aspecto de la tercera realización, la cantidad de material de carbono varía de 0,1 % en peso a 1,2 % en peso basado en el peso total de la composición.

En un octavo aspecto de la tercera realización, la cantidad de material de carbono varía de 0,2 % en peso a 1,0 % en peso basado en el peso total de la composición.

En un noveno aspecto de la tercera realización, la composición comprende además:

un óxido de plomo sulfatado (en una cantidad que varía de 80 % en peso a 90 % en peso, de 82 % en peso a 88 % en peso, o de 84 % en peso a 86 % en peso, basado en el peso total de la composición);

un sulfato de bario (BaSO_4 , en una cantidad que varía de 0,2 % en peso a 0,6 % en peso o de 0,3 % en peso a 0,5 % en peso, basado en el peso total de la composición);

una fibra (en una cantidad que varía de 0,06 % en peso a 1,1 % en peso, de 0,07 % en peso a 1,0 % en peso, o de 0,08 % en peso a 0,09 % en peso, basado en el peso total de la composición);

una oxilignina (en una cantidad que varía de 0,1 a 0,3 % en peso, basado en el peso total de la composición); y

agua (en una cantidad que varía de 12 % en peso y 16 % en peso, basado en el peso total de la composición).

En un décimo aspecto de la tercera realización, la válvula es una válvula de sobrepresión.

Las típicas baterías de plomo-ácido reguladas por válvula se describen en el documento US 2012/171564.

Una cuarta realización se refiere a una batería de plomo-ácido regulada por válvula, que comprende: una placa positiva, una placa negativa, un separador y un electrolito dispuesto en un recipiente que comprende una válvula, en el que la placa negativa comprende un sustrato que comprende plomo o una aleación de plomo y un material activo negativo constituido por una composición que comprende un material de carbono que tiene un área superficial BET que varía de 150 m^2/g a 2000 m^2/g y tiene un valor D_{90} mayor de aproximadamente 5 μm ; en el que la cantidad de material de carbono varía de 0,1 % en peso a 1,5 % en peso basado en el peso total de la composición; y en el que la batería de plomo-ácido regulada por válvula muestra una mejora en una prueba de ciclo profundo que varía de 150 % a 400 % en comparación con una batería de plomo-ácido regulada por válvula que no comprende el material de carbono que tiene un área superficial BET que varía de 150 m^2/g a 2000 m^2/g y tiene un valor D_{90} mayor de aproximadamente 5 μm ; en el que el material de carbono comprende un carbón activado, un grafito o una combinación de los mismos; y que comprende un óxido de plomo sulfatado, un sulfato de bario, una fibra, una oxilignina y agua.

En un primer aspecto de la cuarta realización, el material de carbono comprende además una fibra de carbono.

En un segundo aspecto de la cuarta realización, el material de carbono tiene un área superficial BET que varía de 150 m^2/g a 1500 m^2/g .

En un tercer aspecto de la cuarta realización, el material de carbono tiene un área superficial BET que varía de 200 m^2/g a 1500 m^2/g .

En un cuarto aspecto de la cuarta realización, el material de carbono tiene un valor D_{90} que varía de 5 μm a 2000 μm .

En un quinto aspecto de la cuarta realización, el material de carbono tiene un valor D_{90} que varía de 5 μm a 100 μm .

En un sexto aspecto de la cuarta realización, el material de carbono tiene un valor D_{90} que varía de 5 μm a 50 μm .

En un séptimo aspecto de la cuarta realización, la cantidad de material de carbono varía de 0,1 % en peso a 1,2 % en peso basado en el peso total de la composición.

En un octavo aspecto de la cuarta realización, la cantidad de material de carbono varía de 0,2 % en peso a 1,0 % en peso basado en el peso total de la composición.

En un noveno aspecto de la cuarta realización, la composición comprende además:

un óxido de plomo sulfatado (en una cantidad que varía de 80 % en peso a 90 % en peso, de 82 % en peso a 88 % en peso, o de 84 % en peso a 86 % en peso, basado en el peso total de la composición);

un sulfato de bario (BaSO_4 , en una cantidad que varía de 0,2 % en peso a 0,6 % en peso o de 0,3 % en peso a 0,5 % en peso, basado en el peso total de la composición);
 una fibra (en una cantidad que varía de 0,06 % en peso a 1,1 % en peso, de 0,07 % en peso a 1,0 % en peso, o de 0,08 % en peso a 0,09 % en peso, basado en el peso total de la composición);
 5 una oxilignina (en una cantidad que varía de 0,1 a 0,3 % en peso, basado en el peso total de la composición); y
 agua (en una cantidad que varía de 12 % en peso y 16 % en peso, basado en el peso total de la composición).

En un décimo aspecto de la cuarta realización, la válvula es una válvula de sobrepresión.

10 En un undécimo aspecto de la cuarta realización, la batería de plomo-ácido regulada por válvula presenta una mejora en una prueba de ciclo profundo que varía de 150 % y 400 % en comparación con una batería de plomo-ácido regulada por válvula que no contiene el material de carbono que tiene un área superficial BET que varía de 150 m^2/g a 2000 m^2/g y tiene un valor D_{90} mayor de aproximadamente 5 μm .

15 Como se verá a partir de los ejemplos incluidos en la presente memoria, la composición de la primera realización es útil para una batería de plomo-ácido regulada por válvula para aplicaciones de ciclo profundo.

Ejemplos

20 Sin que sirvan de limitación a modo de ejemplo, los siguientes ejemplos sirven para facilitar una mejor comprensión de la divulgación.

Se realizó un estudio para comprender la influencia del área superficial BET y el tamaño de partícula de un determinado material de carbono en el electrodo negativo de una batería de plomo-ácido regulada por válvula rellena de electrolito gelificado (batería de gel) para aplicaciones de ciclo profundo.

Se preparó una composición añadiendo óxido de plomo sulfatado, sulfato de bario (BaSO_4), fibras poliméricas, una oxilignina, agua destilada y un negro de humo, un carbón activado, un grafito de alta área superficial ("Grafito I"), un negro de humo de tipo horno (FT), un grafito expandido ("Grafito II"), o una combinación de los mismos, a un mezclador de pasta, como se describe en la presente memoria.

La siguiente tabla proporciona la composición de las composiciones consideradas en la presente memoria.

Material	Cantidad de material (% en peso)					
	Control	A	B	C	D	E
Óxido de plomo sulfatado	86,12	85,09	86,64	84,74	80,46	85,31
BaSO_4	0,43	0,43	0,43	0,42	0,40	0,43
Fibra polimérica	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08	0,09
Oxilignina	0,18	0,18	0,18	0,18	0,17	0,18
Negro de humo	0,18	0,18	-	-	-	-
Carbón activado	-	0,43	-	-	-	-
Grafito I	-	-	0,18	1,02	-	-
Negro de humo FT	-	-	-	-	2,01	0,18
Grafito II	-	-	-	-	0,97	-
Agua DI	13,00	13,61	12,48	13,56	15,91	13,82
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Densidad de la pasta (g/cc)	4,32	4,28	4,35	4,08	3,75	4,36

35 La composición, designada como "Control", no contiene material de carbono que tenga un área superficial BET que varía de 150 m^2/g a 2000 m^2/g y tiene un valor D_{90} mayor de 5 μm . En cambio, el control contiene un material de carbono que tiene un área superficial BET de 20 m^2/g y un tamaño de partícula primaria promedio de aproximadamente 95 nm.

40 Las composiciones designadas como A, B y C comprenden un material de carbono que tiene un área superficial BET que varía de 150 m^2/g a 2000 m^2/g y tiene un valor D_{90} mayor de 5 μm ; en el que la cantidad de material de carbono varía de 0,1 % en peso a 1,5 % en peso basado en el peso total de la composición.

45 La composición A comprende aproximadamente 0,43 % en peso de un carbón activado que tiene un área superficial BET de aproximadamente 1200 m^2/g y un valor D_{90} de aproximadamente 9 μm .

Las composiciones B y C comprenden aproximadamente 0,18 % en peso y aproximadamente 1,02 % en peso, respectivamente, de un grafito de alta área superficial elevada que tiene un área superficial BET de aproximadamente 280 m^2/g y un valor D_{90} de aproximadamente 32 μm .

50

Las composiciones designadas como D y E son ejemplos comparativos.

La composición D contiene como material de carbono (i) un 2,01 % en peso de un negro de humo tipo horno que tiene un área superficial BET de aproximadamente 250 m²/g y un tamaño de partícula primaria promedio de 18 nm y (ii) aproximadamente 0,97 % en peso de un grafito expandido que tiene un área superficial BET de aproximadamente 30 m²/g y un valor de tamaño de partícula que varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 µm.

La composición E contiene como material de carbono aproximadamente 0,18 % en peso de un negro de humo de tipo horno que tiene un área superficial BET de aproximadamente 250 m²/g y un tamaño de partícula primaria promedio de 18 nm.

Todas las composiciones se procesaron en placas negativas. Las placas curadas se ensamblaron con placas contra positivas y separadores. Después de ensamblar las baterías no formadas, el proceso de formación fue iniciado y seguido por un proceso de llenado de electrolitos gelificados, finalmente se construyeron baterías de gel de capacidad nominal de 60 Ah (C20) para las siguientes pruebas de la batería.

Las pruebas de ciclo profundo se realizaron de la siguiente manera. Las baterías se descargaron con una corriente constante de 10 A (velocidad de 5 horas) desde el estado de carga completa hasta que el voltaje de la batería alcanzó 10,2 V y se cargó con un voltaje máximo de 14,4 V y una corriente máxima de 10 A durante 16 horas a temperatura ambiente. La prueba finalizó una vez que la capacidad de descarga de la batería se ha reducido a menos de 40,8 Ah, que es el 80 % de la capacidad nominal de C5.

Se realizaron pruebas de descarga antes de que comenzara la prueba de ciclo profundo de 5 horas para todas las baterías. Se realizaron al menos dos pruebas de descarga para cada batería. La capacidad de C5 en Ah se determinó mediante la descarga de la batería con una corriente especificada hasta que se alcanzó un voltaje de fin de descarga especificado. Esto se hizo repetidamente (ciclos) hasta que la capacidad de descarga alcanzó un límite especificado (80 % C5). En cada ejemplo, la prueba finalizó después de que la batería alcanzara la capacidad límite de C5 de 40,8 Ah. Se registró el número de ciclos C5 necesarios para alcanzar la capacidad límite de C5 de 40,8 Ah para cada batería.

La siguiente tabla representa los resultados de cada composición en la que se obtuvo el valor de "Ciclo profundo" (%) multiplicando la relación entre el número de ciclos C5 necesarios para alcanzar el límite C5 para una batería dada que contiene la composición designada para el número de ciclos C5 necesarios para alcanzar el límite C5 para una batería que contiene la composición de control por 100.

Composición de batería	Ciclo profundo (%)
A	178
B	384
C	288
D	64
E	100

Las baterías de gel que contienen una composición mejoraron el rendimiento de la vida útil del ciclo profundo en aproximadamente el 178 % con respecto a la batería de gel que contiene la composición de control.

Las baterías de gel que contienen las composiciones B y C mejoraron el rendimiento la vida útil del ciclo profundo en 384 % y 288 %, respectivamente.

Las baterías de gel que contienen la composición D no proporcionaron ninguna mejora en el rendimiento de la vida útil del ciclo profundo, sino que, por el contrario, tuvieron un impacto negativo en el rendimiento de descarga a alta velocidad.

Las baterías de gel que contienen la composición E no mostraron una mejora neta en el comportamiento de ciclo profundo.

Las composiciones A, B y C, cada una de las cuales comprende un material de carbono que tiene un área superficial BET que varía de 150 m²/g a 2000 m²/g y tienen un valor D₉₀ mayor de 5 µm; en el que la cantidad de material de carbono varía de 0,1 % en peso a 1,5 % en peso basado en el peso total de la composición mejoraron el rendimiento de la vida útil del ciclo profundo de una batería de gel.

Por el contrario, la composición D que contiene una mayor cantidad de negro de humo y grafito expandido no mostró ninguna mejora en el rendimiento del ciclo profundo y mostró un rendimiento de descarga insuficiente. Además, la composición E que contiene un material de carbono que tiene un área superficial BET de aproximadamente 250 m²/g no prolongó el comportamiento de ciclo profundo. Sobre la base de estos resultados, se cree que la adición de

un material de carbono que tenga una estructura aglomerada tal como negros de humo no prolongaría la vida útil del ciclo profundo de la batería de gel.

- 5 Los componentes individuales que se muestran en el esquema o designados por bloques en los Dibujos divulgados en el documento US 2012/0171564 son todos bien conocidos en la técnica de las baterías, y su construcción y operación específicas no son críticas para la operación o el mejor modo para llevar a cabo la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición para uso en un material activo negativo en una batería de plomo-ácido regulada por válvula, que comprende:
5 un material de carbono que tiene un área superficial BET de 150 m²/g a 2000 m²/g y tiene un valor D₉₀ mayor de 5 µm;
 en la que la cantidad de material de carbono varía del 0,1 % en peso al 1,5 % en peso basado en el peso total de la composición;
10 en la que el material de carbono comprende un carbón activado, un grafito o una combinación de los mismos; y
 que comprende un óxido de plomo sulfatado, un sulfato de bario, una fibra, una oxilignina y agua.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que el área superficial BET varía de 150 m²/g a 1500 m²/g.
15 3. La composición de la reivindicación 1, en la que el área superficial BET varía de 200 m²/g a 1500 m²/g.

4. La composición de la reivindicación 1, en la que el valor D₉₀ varía de 5 µm a 2000 µm.

5. La composición de la reivindicación 1, en la que el valor D₉₀ varía de 5 µm a 100 µm.
20 6. La composición de la reivindicación 1, en la que el valor D₉₀ varía de 5 µm a 50 µm.

7. La composición de la reivindicación 1, en la que la cantidad de material de carbono varía del 0,1 % en peso al 1,2 % en peso basado en el peso total de la composición.
25 8. La composición de la reivindicación 1, en la que la cantidad de material de carbono varía del 0,2 % en peso al 1,0 % en peso basado en el peso total de la composición.

9. La composición de la reivindicación 1, en la que el material de carbono comprende además una fibra de carbono.
30 10. Una batería de plomo-ácido regulada por válvula, que comprende:

 una placa positiva, una placa negativa, un separador y un electrolito dispuesto en un recipiente que comprende una válvula,
35 en donde la placa negativa comprende
 un sustrato que comprende plomo o una aleación de plomo y
 un material activo negativo compuesto por una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-9.