(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 682 764**

(51) Int. Cl.:

H01M 4/20	(2006.01)
H01M 4/56	(2006.01)
H01M 4/583	(2010.01)
H01M 4/68	(2006.01)
H01M 4/73	(2006.01)
H01M 4/74	(2006.01)
H01M 4/80	(2006.01)
H01M 4/82	(2006.01)
C04B 35/52	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.03.2013** **PCT/NZ2013/000031**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2013** **WO13133724**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2013** **E 13757746 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018** **EP 2820702**

(54) Título: **Construcción mejorada de batería de plomo-ácido**

(30) Prioridad:

08.03.2012 US 201261608259 P
03.07.2012 US 201261667626 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.09.2018

(73) Titular/es:

ARCACTIVE LIMITED (100.0%)
Unit 5 3 Birmingham Drive Middleton
Christchurch 8024, NZ

(72) Inventor/es:

CHRISTIE, SHANE;
WONG, YOON, SAN;
TITELMAN, GRIGORY y
ABRAHAMSON, JOHN

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 682 764 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

Construcción mejorada de batería de plomo-ácido

Campo de la invención

La invención se refiere a una construcción mejorada de batería para baterías de plomo-ácido, en particular, pero no exclusivamente, baterías de automoción para vehículos híbridos.

Antecedentes

Una batería de Pb-ácido almacena y libera energía a través de reacción o reacciones electroquímicas en las superficies de sus electrodos. En el estado completamente cargado, cada celda contiene electrodos de plomo elemental (Pb) y de dióxido de plomo(IV) (PbO_2) en un electrólito de ácido sulfúrico (H_2SO_4) diluido. En el estado descargado, ambos electrodos se transforman en sulfato de plomo(II) ($PbSO_4$) y el electrólito pierde su ácido sulfúrico disuelto y se convierte principalmente en agua. En el tipo de construcción con placas empastadas, cada placa consiste en una rejilla de plomo rellenada inicialmente de una pasta que comprende una mezcla de "óxido plomoso" (constituida por Pb y PbO, y que en inglés se denomina "leady oxide"), y ácido sulfúrico diluido. Esta construcción permite que durante la formación de celda (primer ciclo de carga y descarga durante el cual se forman uniones entre partículas vecinas) el ácido de la pasta reaccione con el óxido plomoso presente en la placa, aumentando la conductividad eléctrica y el área superficial activa y, por tanto, la capacidad de la batería. La pasta también puede contener negro de carbono, blanco fijo (sulfato de bario fino) y lignosulfonato.

La hibridación de vehículos impulsada por la creciente demanda mundial de menores emisiones de la automoción y/o de un mayor ahorro de combustible ha incrementado la demanda de baterías para vehículos, que muy frecuentemente son baterías de Pb-ácido. Por ejemplo, la Unión Europea ha establecido un objetivo de emisiones a largo plazo, que se ha de alcanzar en 2020 en cuanto a vehículos nuevos, de no más de 95 gramos de dióxido de carbono por kilómetro.

Muchos vehículos nuevos con motor de combustión interna (gasolina, diésel o gas) también poseen la función de cancelación del ralentí: el motor está preparado para apagarse cuando el vehículo está parado o circula a poca velocidad. A dichos vehículos se les denomina vehículos de parada y arranque automáticos (en inglés, "stop-start") o vehículos microhíbridos. Cada nuevo arranque del motor consume energía de la batería y, si esto ocurre a un ritmo mayor de aquel con el que se puede reemplazar la energía mediante la recarga, como sucede, por ejemplo, durante períodos en los que el motor funciona solo durante lapsos relativamente cortos en el tráfico intraurbano, no se conservará la carga (o estado de carga) de la batería. También se extrae corriente de la batería durante los períodos en los que el motor del vehículo está apagado, para mantener otras funciones del vehículo, tales como el aire acondicionado, la radio, etc. (lo que se denominan "cargas hoteleras"). La carga eléctrica de la batería puede reducirse en tal medida que el sistema de administración de la batería del vehículo anule la funcionalidad de cancelación del ralentí con el fin de evitar más paradas y arranques automáticos del motor hasta que se recupere el estado de carga de la batería. Por lo tanto, para mantener equilibrada la carga de la batería incluso, por ejemplo, con tráfico intraurbano congestionado, una batería para estos vehículos "stop-start" o microhíbridos debería poseer una elevada tasa de aceptación de carga dinámica (DCA, por sus siglas en inglés), que representa la velocidad a la que una batería acepta carga.

Los vehículos con un mayor nivel de hibridación, entre ellos los vehículos que montan a la vez un motor de combustión interna y un motor eléctrico, incluyen típicamente un frenado regenerativo, en el cual la fuerza de frenado la aplica un generador, y la energía eléctrica originada por el mismo es almacenada en la batería del vehículo. Durante períodos de tiempo en los que el motor de combustión interna, que también acciona un generador (que en este caso incluye un alternador), no está funcionando, la batería del vehículo solo se carga con corriente proveniente del frenado regenerativo. En el frenado regenerativo se envían a la batería del vehículo corrientes de carga relativamente intensas durante cortos periodos de tiempo y, por lo tanto, las baterías para vehículos híbridos con frenado regenerativo también deben presentar una DCA elevada. Los vehículos completamente eléctricos también incluyen frenado regenerativo.

El sistema de carga de un vehículo híbrido está configurado para usar el generador accionado por el motor para mantener el estado de carga eléctrica de la batería del vehículo a una carga inferior a la plena, por ejemplo a una carga de aproximadamente 80%, por lo que generalmente hay capacidad disponible para aceptar energía de carga adicional proveniente del frenado regenerativo. Sin embargo, la DCA de la batería disminuye generalmente con el tiempo y el número creciente de ciclos de carga (sin llegar a la carga completa) y descarga, funcionando las baterías del tipo AGM típicamente en el entorno de 0,1 a 0,3 A/Ah (o de 0,1 a 0,3 C) durante unos pocos miles de ciclos. Esta pérdida de aceptación de carga disminuye la capacidad de ahorro de combustible del vehículo; y los fabricantes de automóviles desean idealmente una batería que pueda aceptar hasta 2 A/Ah, o incluso 3 A/Ah, durante un período de 5 a 10 segundos para maximizar el potencial de ahorro de combustible de las funciones de arranque y parada automáticos y el frenado regenerativo. No obstante, cualquier mejora por encima de los 0,1 a 0,3 A/Ah es una mejora valiosa. Típicamente, el sistema de carga de un vehículo híbrido está configurado para permitir que la batería se descargue y luego (usando el generador accionado por el motor) cargar la batería. Por lo general, el sistema de

gestión de batería presente en el automóvil cargará periódicamente la batería (o la "reacondicionará") para restaurar la DCA de la batería, por ejemplo cada tres meses. Una batería ideal de Pb-ácido, en particular para un vehículo híbrido, mantendría la DCA sin requerir periódicamente una carga completa, o al menos mantendría una tasa superior de DCA entre ciclos de reacondicionamiento.

En una batería de Pb-ácido, la DCA viene determinada principalmente por la reacción de carga en el electrodo negativo.

Una batería debe cumplir asimismo otros requisitos, como el de tener una elevada densidad volumétrica de energía. La densidad volumétrica de energía (VED, por sus siglas en inglés) se refiere a la energía suministrada por unidad de volumen del electrodo. Un sistema de batería Pb-ácido sellada también debería tener un bajo consumo de agua. Además, una batería de automóvil, en particular, debe ser capaz de proporcionar una elevada intensidad de corriente para el arranque del motor, a baja temperatura. Un ensayo de amperaje de arranque en frío (CCA) verifica la capacidad de una batería para hacerlo.

La patente de EE.UU. n.º 7569514 describe el empleo de carbón activado como electrodo en una batería con separador de vidrio absorbente, para vencer la sulfatación y, de este modo, aumentar la aceptación de carga dinámica de la batería.

La patente de EE.UU. n.º 4429442 describe una placa de batería de plomo-ácido que comprende una rejilla metálica y masa activa, y una capa de material fibroso de carbono en el lado de la masa activa para mejorar la integridad mecánica de la masa activa.

La patente de EE.UU. n.º 4342343 describe una placa negativa de batería acumuladora de plomo-ácido con fibras de carbono interconectadas sobre la cara de una placa empastada. Se mejora la conformabilidad durante la fabricación fijando las fibras a un soporte de papel y presionándolas después sobre la placa.

La patente de EE.UU. n.º 6617071 describe un electrodo que tiene una matriz polimérica conductora formada sobre la superficie de una placa de rejilla en donde la matriz polimérica conductora comprende partículas de material activo superfinas o de escala nanométrica.

La publicación de solicitud de patente internacional WO2011/078707, de los autores de la presente memoria, describe una batería de plomo-ácido que comprende como colector de corriente un material fibroso conductor de filamentos con reducida separación interfibras y cadenas conductoras de partículas a base de Pb unidas a las fibras, lo que proporciona unas prestaciones mejoradas de la batería, en particular en lo referente a la DCA.

Compendio de la invención

Es un objeto de al menos algunas realizaciones de la invención proporcionar electrodos y/o celdas y/o baterías mejorados o al menos alternativos, adecuados en particular, pero no necesariamente de manera exclusiva, para el uso en vehículos híbridos, y/o métodos para fabricarlos.

La presente invención proporciona una batería o celda de plomo-ácido como se reivindica.

En al menos algunas realizaciones, las celdas y/o baterías que comprenden una construcción de electrodo de la invención pueden tener tanto DCA como CCA mejoradas o relativamente altas, y/o pueden mantener la DCA o una tasa superior de DCA con un número creciente de ciclos de carga y descarga y, por lo tanto, pueden resultar particularmente adecuadas para el uso en vehículos híbridos. Las celdas y/o baterías de la misma realización u otras realizaciones de la invención pueden presentar además, o como alternativa, un consumo reducido de agua y/o una VED mejorada o relativamente elevada y/o una duración mejorada de la batería.

En la presente memoria, la expresión "que comprende" significa "que se compone al menos parcialmente de". Cuando se interprete cualquier enunciado de la presente memoria que incluya la expresión "que comprende", también pueden estar presentes características distintas de la o las precedidas por dicha expresión. Términos relacionados tales como "comprender" y "comprende" deben interpretarse de la misma manera.

Breve descripción de las figuras

Se describe adicionalmente la invención haciendo referencia a las figuras adjuntas a modo de ejemplo, en donde:

la Figura 1 es un gráfico de la proporción de material activo con respecto a carbono (en relación volúmica) frente a la fracción hueca, para diversos electrodos negativos utilizados en una celda de plomo-ácido, constituidos todos ellos por material activo cargado en una matriz de carbono,

la Figura 2 es un gráfico de regiones de proporción de material activo con respecto a carbono (en relación volúmica) frente a la fracción hueca, que incluye también los diversos electrodos de la Figura 1,

la Figura 3a muestra esquemáticamente un electrodo de fibra de carbono (CF, por sus siglas en inglés) con un terminal metálico para conexión externa del electrodo, formado sobre el material de fibra de carbono por colada a

presión, la Figura 3b muestra un terminal de forma diferente con una pestaña añadida y la Figura 3c muestra una sección transversal de múltiples capas de material de fibra de carbono con un terminal,

la Figura 4 muestra de manera esquemática desde un lado un electrodo de una realización de la invención, con un alambre o cinta metálica unido a un lado como colector de corriente de escala macrométrica,

la Figura 5 es una sección transversal esquemática a través de un electrodo de una realización de la invención con un alambre o cinta metálica unido a un lado como colector de corriente de escala macrométrica,

la Figura 6 es una sección transversal esquemática a través de un electrodo compuesto por dos secciones de material de electrodo según una realización de la invención, con un alambre o cinta metálica incrustado o intercalado como colector de corriente de escala macrométrica,

la Figura 7 es una vista esquemática en sección transversal que ilustra el aserrado del fieltro para formar material de electrodo de fibra de carbono según algunas realizaciones de la invención,

la Figura 8 ilustra esquemáticamente una forma de reactor para la activación continua o semicontinua de un material de fibra de carbono para uso como material colector de corriente según la invención,

la Figura 9 es una vista ampliada esquemática de los electrodos y el recorrido del material entre los electrodos del reactor de la Figura 8,

la Figura 10 muestra el algoritmo del ensayo Axion para DCA que se cita en la descripción que sigue del trabajo experimental,

la Figura 11 muestra el rendimiento de DCA, con tasa elevada, de dos electrodos compuestos N359 y 371 a los que se hace referencia en la descripción que sigue del trabajo experimental,

la Figura 12 muestra el rendimiento de CCA del electrodo N439 al que se hace referencia en la descripción que sigue del trabajo experimental, ensayado conforma a la norma SAE J537 con una tasa elevada de 310 mA/cm^2 de área superficial de electrodo enfrentada a otro electrodo,

la Figura 13 muestra, en comparación con un electrodo tradicional, la corriente frente al sobrepotencial de carga (línea de Tafel) del electrodo 411 al que se hace referencia en la descripción que sigue del trabajo experimental, que presenta propiedades similares de consumo de agua,

la Figura 14 muestra la corriente frente al sobrepotencial de carga (línea de Tafel) del electrodo 305 al que se hace referencia en la descripción que sigue del trabajo experimental, pero que presenta propiedades de consumo de agua menos deseables que un electrodo tradicional,

la Figura 15 muestra el rendimiento de DCA con tasa elevada del electrodo 409, un electrodo de 60 mm de longitud con un colector de corriente hecho de alambre, al que se hace referencia en la descripción que sigue del trabajo experimental, que demuestra un buen rendimiento de DCA en comparación con un electrodo tradicional,

la Figura 16 muestra el rendimiento de DCA con tasa elevada del electrodo 356, de 60 mm de longitud, sin colector de corriente hecho de alambre, al que se hace referencia en la descripción que sigue del trabajo experimental, que presenta un rendimiento de DCA inferior al de un electrodo con colector de corriente hecho de alambre, pero aún mejor que un electrodo tradicional,

la Figura 17 muestra el rendimiento de DCA con tasa elevada para el electrodo 356, al que se hace referencia en la descripción que sigue del trabajo experimental, después de los primeros 35.000 ciclos (mostrado en la Figura 16), recortado en longitud a 30 mm y ensayado después con la misma densidad de corriente de carga que antes, presentando un rendimiento de DCA excepcional, y

la Figura 18 muestra el rendimiento de DCA del electrodo 410 cuando se utiliza el ensayo Axion para DCA, comparado con el rendimiento de DCA típico de una batería de plomo-ácido tradicional.

Descripción detallada de realizaciones preferidas

Haciendo referencia a la Figura 1, que es un gráfico de la proporción de material activo con respecto a carbono (en relación volúmica) frente a la fracción hueca, una batería o celda de plomo-ácido según la invención incluye en una realización al menos un electrodo que comprende como colector de corriente un material fibroso conductor que, cuando la misma está completamente cargada, comprende una fracción hueca (que es la fracción de volumen ocupado por los poros entre el plomo y las fibras conductoras) de al menos aproximadamente 0,3, y una relación másica de carga de plomo (en cualquier forma) con respecto a la masa de fibras conductoras, si se convierte a relación en volumen, en el intervalo de aproximadamente 0,7:1 o aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 15:1 o aproximadamente 10:1 (suponiendo una conversión completa a Pb de todo el material activo cuando está completamente cargada). En algunas realizaciones, la fracción hueca se sitúa entre aproximadamente 0,3 y 0,9, entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,85, entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,80, entre

aproximadamente 0,5 y aproximadamente 0,98, entre aproximadamente 0,7 y 0,95, entre aproximadamente 0,5 y 0,98 o entre aproximadamente 0,8 y aproximadamente 0,95, y la relación volúmica de carga del material activo, si se convierte a proporción de Pb con respecto a fibras conductoras, se sitúa entre aproximadamente 0,7:1 o aproximadamente 1:1 y aproximadamente 7:1, entre aproximadamente 1,5:1 y aproximadamente 5:1, o entre aproximadamente 2:1 y aproximadamente 3:1.

La proporción de volumen de material activo con respecto a volumen de carbono se refiere al volumen del material activo que contiene Pb en la matriz fibrosa conductora. La fracción hueca se refiere al volumen hueco entre las partículas de material activo y la matriz fibrosa conductora, dividido por el volumen total. En la Figura 1 se muestra la relación volúmica de sólidos frente a la fracción hueca, para una serie de distintos electrodos descritos en los ejemplos experimentales que siguen. La Figura 1 abarca distintas fracciones huecas de la matriz, la variación del grado de rellenado de esta fracción hueca de la matriz con material sólido activo, por ejemplo en el empastado, y la variación en el estado de carga. Cada línea está trazada entre la relación volúmica y la fracción hueca correspondientes a dos formas extremas del material activo contenido en una matriz de carbono dada. Para la mayoría de los ciclos electroquímicos, estas dos formas son Pb y $PbSO_4$. Los electrodos fabricados con una matriz de carbono específica ocupan una única línea en el gráfico y pasan por el punto de fracción hueca de la matriz sin material activo. El grado de carga física con material activo (y la forma en que se encuentra, por ejemplo $PbSO_4$ o Pb) determina en qué punto de la línea (recta) está representado (en ese momento) el electrodo, teniendo en cuenta las diferentes densidades de las distintas formas y la cantidad de cada una que está presente. Por ejemplo, si inicialmente se carga físicamente la matriz con $PbSO_4$ y después se carga eléctricamente por completo para formar Pb, tal formación está representada por el desplazamiento a lo largo de un segmento de la línea, desde "completamente descargada" hasta "completamente cargada". Si inicialmente se carga físicamente la matriz con PbO y después se carga eléctricamente por completo para convertir este en Pb, entonces se traza una línea distinta para representar el camino desde PbO a Pb. Sin embargo, después de esta primera conversión a Pb, el camino recorrido en cualquier ciclo posterior seguirá la línea entre Pb y $PbSO_4$. Por lo tanto, la descarga o carga desde este punto de carga completa estará representada por trayectos a lo largo de la misma línea que cuando al principio se cargó físicamente con $PbSO_4$. Solamente cuando está completamente cargado (es decir, al 100% de Pb) estará representado el electrodo que usa PbO como precursor en la línea $PbSO_4$/Pb, que es más útil, y después de ello, es decir, durante ciclos ulteriores, el recorrido del electrodo se situará en esa línea. Las líneas señaladas con 349, 363 y 441 en la Figura 1 corresponden a electrodos cuya construcción se describe en los ejemplos experimentales que siguen. Los puntos más bajos de cada línea representan las condiciones en las que todo el material activo físicamente cargado se ha convertido en Pb.

La fracción hueca dentro de los electrodos de una celda o batería de plomo-ácido es importante tanto para contener uno de los materiales activos (el ácido), como para permitir el acceso de iones a la superficie que cede o acepta electrones. Se expresa este volumen como la fracción del volumen total ("fracción hueca") de la parte del electrodo que contiene el electrólito. La proporción entre el volumen de plomo y el volumen de fibra conductora, por ejemplo la fibra de carbono, tiene que ver con el balance entre el material (Pb) potencialmente capaz de suministrar carga eléctrica o aceptarla, y el material de fibra conductora, por ejemplo fibra de carbono, que proporciona un conducto para los electrones y eventualmente también una superficie catalítica para las reacciones electroquímicas. Esta proporción se puede expresar en forma de una relación en volumen. Se pueden calcular tanto la relación volúmica como la relación másica para el estado de carga eléctrica completa (en donde solamente existe Pb) y el estado de descarga completa (solamente $PbSO_4$). En los ciclos normales de carga y descarga, la descarga termina antes de que reaccione el 100% del $PbSO_4$. Cualquier electrodo dado se puede caracterizar por dos parámetros: (1) la fracción hueca de la matriz antes de la carga física con material activo (o, más convenientemente, la fracción volúmica de la matriz, que es 1 menos esta fracción hueca), y (2) la relación volúmica entre el material activo y la matriz de carbono cuando el material activo se ha convertido completamente en plomo. En el gráfico se puede representar otro parámetro. La utilización de plomo para proporcionar carga eléctrica es la fracción del trayecto total posible desde el punto de Pb hasta el punto de $PbSO_4$, que el electrodo es capaz de recorrer durante la descarga.

La relación volúmica que tiene importancia para las velocidades de reacción es la definida entre la fracción hueca del material del electrodo y las partículas que contienen plomo. La fracción hueca es necesaria para permitir que los iones de ácido y Pb^{++} se difundan hacia y desde la superficie de reacción.

La Figura 2 es similar a la Figura 1, pero muestra también líneas caracterizadas por determinadas fracciones en volumen de la matriz de carbono que definen regiones de la proporción de material activo con respecto a carbono (relación volúmica) frente a la fracción hueca. La línea a1, señalada como C = 2%, se extiende desde un valor de fracción hueca de 98% en el eje x, con una pendiente de -1/0,02, y la línea a2, señalada como C = 30%, se extiende desde un valor de fracción hueca de 70% en el eje x, con una pendiente de -1/0,3. Los electrodos que, cuando están completamente cargados eléctricamente, presentan una fracción hueca y una relación másica de carga física de plomo con respecto a la masa de fibras conductoras, si se convierte a relación en volumen, que definen un punto en la región situada entre las líneas a1 y a2, son electrodos de realizaciones de la invención.

La línea b1, señalada como C = 3%, se extiende desde un valor de fracción hueca de 97% en el eje x, con una pendiente de -1/0,03, y la línea b2, señalada como C = 20%, se extiende desde un valor de fracción hueca de 80% en el eje x, con una pendiente de -1/0,2. Los electrodos que, cuando están completamente cargados eléctricamente, presentan una fracción hueca y una relación másica de carga física de plomo con respecto a la masa de fibras

conductoras, si se convierte a relación en volumen, que definen un punto en la región situada entre las líneas a1 y a2, son electrodos de realizaciones preferidas de la invención.

La línea c1, señalada como C = 4%, se extiende desde un valor de fracción hueca de 96% en el eje x, con una pendiente de -1/0,04, y la línea c2, señalada como C = 15%, se extiende desde un valor de fracción hueca de 85% en el eje x, con una pendiente de -1/0,15. Los electrodos que, cuando están completamente cargados eléctricamente, presentan una fracción hueca y una relación másica de carga física de plomo con respecto a la masa de fibras conductoras, si se convierte a relación en volumen, que definen un punto en la región situada entre las líneas a1 y a2, son electrodos de realizaciones más preferidas de la invención. En particular, se pueden emplear tales electrodos para formar celdas y/o baterías con DCA y CCA tanto mejoradas como relativamente elevadas, y que también pueden presentar bajo consumo de agua, que sean particularmente adecuadas para el uso en vehículos híbridos.

La pendiente de las líneas a1 y a2, b1 y b2 y c1 y c2 se describe mediante la fórmula que relaciona la fracción hueca con la relación entre el volumen de plomo y el volumen de fibra conductora:

$$R = \frac{1-\phi_c}{\phi_c} - \frac{\varepsilon}{\phi_c}$$

donde $\boldsymbol{\varepsilon}$ es la fracción hueca, $\boldsymbol{R}$ es la relación de volumen de plomo a volumen de fibra conductora, y $\boldsymbol{\phi_C}$ es la fracción volúmica de la matriz de carbono. El punto más bajo en esta línea es el que describe el estado de completamente plomo, que se puede indicar como $\boldsymbol{R_{Pb}}$, $\boldsymbol{\varepsilon_{Pb}}$.

El comportamiento en los ciclos puede depender de que se mantenga un tamaño de partícula convenientemente pequeño en las partículas de Pb y $PbSO_4$ después de múltiples ciclos. Este pequeño tamaño de partícula proporciona un área superficial suficiente para una disolución suficiente de $PbSO_4$ o Pb para dar Pb^{++}, a fin de proporcionar las tasas y corrientes requeridas, cuando las partículas están cerca de una superficie de fibra de carbono, que cataliza las reacciones de creación de corriente. El tamaño de las partículas después de múltiples ciclos puede estar estrechamente relacionado con el tamaño de la separación interfibras entre las fibras conductoras, de forma que las partículas encajen entre las mismas. Por lo tanto, para una misma fracción volúmica de fibra total, con fibras conductoras de diámetro más pequeño los intersticios entre éstas serán proporcionalmente más pequeños y también las partículas activas serán proporcionalmente más pequeñas. Por lo tanto, con fibras más pequeñas se pueden conseguir áreas superficiales mayores y tasas más elevadas.

Por lo que se refiere a la relación entre tamaño de partícula y diámetro de la fibra conductora, dado que el tamaño de partícula cambia considerablemente durante los ciclos del electrodo, el tamaño de partícula final es en cierta medida independiente del tamaño inicial. Sin embargo, el tamaño inicial debe elegirse lo suficientemente pequeño para que quepa fácilmente entre las fibras, por ejemplo inferior a aproximadamente 10 micrómetros para fibras de 7 u 8 micrómetros de diámetro. Se espera que la acción erosiva de cada fibra de carbono sobre las partículas de $PbSO_4$ circundantes durante la carga eléctrica impide que estas crezcan de tamaño durante muchos ciclos. Así, se puede reducir o evitar la "sulfatación" y se puede conseguir una larga duración en ciclos.

Como se ha indicado, el material fibroso conductor puede ser un material tejido (que comprenda fibras de urdimbre y de trama que se intersectan), un material tricotado o un material no tejido, por ejemplo un material de fieltro. El material colector de corriente tiene preferiblemente una resistividad en masa inferior a 10 Ω·mm y preferiblemente inferior a 1 Ω·mm o 0,1 Ω·mm. El material puede comprender un material de fibra de carbono tal como un género tejido o tricotado de fibra de carbono o no tejido o afieltrado. Los materiales no tejidos con enmarañamiento e intersecciones de fibras al azar pueden ser ventajosos respecto a materiales tejidos con intersecciones regulares de fibras de urdimbre y de trama en ángulos rectos.

El material de fibra de carbono adecuado puede comprender o derivarse de rayón, poliacrilonitrilo, resina fenólica o materiales de brea.

Típicamente, el material fibroso conductor tiene dimensiones de longitud y anchura en un plano principal del material, y un grosor medio en perpendicular a dicho plano principal del material que puede medir, por ejemplo, aproximadamente 0,2 mm o aproximadamente 1 mm y/o menos de 5 mm o menos de 3 mm o menos de 2 mm.

En al menos algunas realizaciones, el material fibroso conductor también tiene un espaciado medio entre fibras conductoras en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 veces o aproximadamente 1 y aproximadamente 5 veces el diámetro medio de fibra, o inferior a aproximadamente 20 micrómetros, o inferior a aproximadamente 10 micrómetros, y un diámetro medio de fibra conductora inferior a aproximadamente 10 micrómetros.

El fieltro u otro material de electrodo plano no tejido se puede confeccionar con un grosor muy pequeño, por ejemplo un grosor de 2,5 mm o inferior, dividiendo en el plano un material más grueso. Es decir, se puede cortar en el plano

el material, una o más veces, para dividir un material no tejido más grueso en múltiples láminas de longitud y anchura similares pero con un grosor reducido con respecto a la lámina de partida. Esto se ilustra esquemáticamente en la Figura 7, que muestra una cuchilla 60 de corte fino que se mueve de manera continua y es accionada por rodillos accionadores 61 y 62, rebanando en el plano una lámina 63 de fieltro de carbono que se encuentra sobre la mesa 64, para formar dos láminas de fieltro de carbono de la misma longitud y anchura, pero con la mitad de grosor. Se puede dividir adicionalmente en el plano cada una de las láminas de carbono resultantes.

El material de fibra de carbono tejido se puede tejer a partir de haces de fibra de carbono que han sido "rotos por estiramiento", es decir, después de fabricarlo se estira un haz (o manojo) constituido por un gran número de filamentos continuos de fibra de carbono, para romper los filamentos continuos individuales en filamentos más cortos y separar longitudinalmente en cada rotura los extremos de los filamentos, lo que tiene el efecto de reducir el número de filamentos del haz de fibras de carbono. Se retuerce (como una cuerda) el haz resultante con número de filamentos reducido, para mantener la integridad del mismo. Por ejemplo, se puede romper por estiramiento un haz de 50.000 filamentos continuos para producir un haz mucho más largo compuesto por 600 filamentos individuales más cortos que luego se retuercen, por ejemplo.

En al menos algunas realizaciones, el material fibroso conductor comprende filamentos de longitud media en el intervalo de 3 a 50 mm.

El electrodo o electrodos negativos, el electrodo o electrodos positivos, o ambos, de una celda o batería pueden estar formados como se ha indicado en lo que antecede.

En realizaciones preferidas, las fibras del material conductor colector de corriente son intrínsecamente conductoras. En realizaciones preferidas, las fibras de electrodo son fibras de carbono. Sin embargo, en algunas realizaciones se puede tratar el material de fibra de carbono para aumentar su conductividad. En otras realizaciones, las fibras de electrodo pueden ser de un material de escala micrométrica menos conductor, cuyas fibras estén revestidas con un revestimiento conductor o más conductor. En algunas realizaciones, las fibras del material colector de corriente pueden revestirse con Pb o un material basado en Pb. Por ejemplo, se pueden revestir con Pb el electrodo o electrodos negativos y se pueden revestir con Pb, y después con PbO_2 sobre el mismo, el electrodo o electrodos positivos.

Preferiblemente, el material colector de corriente y sus fibras son flexibles, lo que ayudará a amoldarse a cambios de volumen del material activo unido al material colector de corriente durante los ciclos de la batería, y las fibras de escala micrométrica también pueden reforzar el material activo, ayudando ambas propiedades a reducir la pérdida por fragmentación o desprendimiento de material activo desde el electrodo en uso.

En algunas realizaciones, el material fibroso conductor constituye el único colector de corriente de un electrodo o de cada uno de los electrodos.

Como alternativa, el electrodo o cada uno de los electrodos puede comprender también una rejilla metálica como colector de corriente además del material fibroso conductor de fibra de carbono. En realizaciones preferidas, el material fibroso conductor comprende un material de fibra de carbono y la rejilla metálica comprende una rejilla de plomo. La capa o capas de fibra de carbono están conectadas de manera conductora a la rejilla metálica, de forma que la rejilla recibe corriente de la capa o capas de fibra de carbono y conecta con el electrodo de manera externa al mismo.

Los electrodos negativos o positivos, o ambos, de cada celda pueden comprender una rejilla metálica.

Cuando el electrodo comprende una rejilla metálica, preferiblemente al menos 20% de la masa activa generadora de corriente está dispersa por el material fibroso conductor. En realizaciones preferidas, al menos 40%, 50%, 80% o más de 80%, de la masa activa está dispersa en el material fibroso conductor. Por lo tanto, menos de 80%, 60%, 50% o 20% de la masa activa puede estar dispersa en la rejilla metálica (específicamente, dentro de sus aberturas).

En algunas realizaciones al menos 20%, pero no más de 40%, de la masa activa está dispersa por el material fibroso conductor.

En realizaciones preferidas, el material fibroso conductor está presente como múltiples capas, con una o más capas a cada lado de la rejilla metálica. Como alternativa, el material fibroso conductor está presente como una única capa a un lado de la rejilla metálica.

La rejilla metálica puede tener un área superficial similar al elemento o elementos conductores de material fibroso, o ser de dimensiones de altura y anchura similares, en particular en un plano principal, pero en realizaciones alternativas la rejilla metálica puede tener dimensiones menores, por ejemplo dimensiones de altura y anchura menores, y puede comprender, por ejemplo, una tira de plomo más estrecha entre dos capas de fibra de carbono de mayor tamaño a cada lado de la misma.

Típicamente, durante la construcción de la batería o celda+ se impregna bajo presión el material colector de corriente de escala micrométrica con una pasta que, en una forma preferida, comprende una mezcla de Pb y PbO,

partículas de Pb y de PbO y ácido sulfúrico diluido. Como alternativa, la pasta puede comprender partículas de sulfato de plomo ($PbSO_4$) y ácido sulfúrico diluido. En algunas realizaciones, la pasta que se impregna en el electrodo comprende ácido sulfúrico diluido que comprende entre más de 0% y aproximadamente 5%, o entre 0,25% y aproximadamente 3%, o entre 0% y aproximadamente 2%, o entre 0,5 y 2,5% en peso de la pasta de ácido sulfúrico. Las partículas a base de Pb pueden comprender partículas molidas o formadas químicamente que pueden tener un tamaño medio de 10 micrómetros o menos, lo suficientemente pequeñas como para caber fácilmente en los espacios entre las fibras.

La pasta puede contener también, opcionalmente, otros aditivos tales como negro de carbono, sulfato de bario y/o un expansor tal como un lignosulfonato. El sulfato de bario actúa como cristal de siembra para la cristalización del sulfato de plomo, lo que estimula la reacción de plomo a sulfato de plomo. Un expansor ayuda a evitar la aglomeración de partículas de sulfato en la placa negativa que formen, por ejemplo, una masa sólida de sulfato de plomo durante la descarga.

Por ejemplo, un expansor puede constituir en la impregnación entre aproximadamente 0,05% y aproximadamente 0,25%, o de aproximadamente 0,09 a 0,2% o de aproximadamente 0,09 a 0,17% en peso de la pasta. Se ha encontrado que la inclusión de un compuesto expansor en la pasta puede tener un efecto beneficioso sobre el rendimiento de CCA, pero un efecto negativo sobre el rendimiento de DCA. Convencionalmente, se añade a la pasta un expansor en una concentración de aproximadamente 0,2% o más. Se ha encontrado que con una concentración de expansor en la impregnación de entre aproximadamente 0,09% y aproximadamente 0,15% en peso de la pasta, se puede conseguir un buen rendimiento tanto de DCA como de CCA.

La pasta puede comprender también Ag, Bi, Zn o un compuesto de cualquiera de los mismos en calidad de agente antigasificación.

En el momento de la impregnación en el material de electrodo, la pasta puede tener una viscosidad relativamente baja, por ejemplo, puede fluir por gravedad en lugar de conservar su forma en una superficie horizontal. Preferiblemente, la pasta tiene una consistencia cremosa. Se ha encontrado que esto se consigue cuando la pasta, en la impregnación en el electrodo, comprende ácido sulfúrico diluido que constituye (más de 0 pero) menos de 5% en peso de la pasta con ácido sulfúrico.

Para ayudar a que la pasta impregne el material del electrodo, se puede aplicar a la pasta, al material de electrodo, o a ambos, una vibración de baja frecuencia, por ejemplo de menos de 2 kHz o de menos de 1 kHz, o en el intervalo de 50 a 500 Hz. Cuando se mezclan las partículas a base de Pb, ácido sulfúrico y agua para formar la pasta, también ha resultado útil para ayudar a que la pasta se mezcle por vibración durante la mezcladura.

Durante la formación inicial de la celda (primer ciclo de carga y descarga durante el cual se forman uniones activas entre las partículas) después de la construcción de la celda o batería, la formación de celda se produce primeramente construyendo el bastidor conductor, admitiendo la mayor parte del Pb en el material activo negativo, que se acumula normalmente sobre longitudes de varios milímetros (conectando cadenas de quizás un millar o más de partículas de tamaño micrométrico entre un extremo y otro). Esta fase produce también partículas pequeñas de $PbSO_4$. En segundo lugar, estas partículas más pequeñas se fijan a este bastidor conductor para suministrar y recibir corriente. Según la invención, la rejilla de Pb es reemplazada o complementada por un colector de corriente fibroso de escala micrométrica y la pasta comprende partículas de $PbSO_4$ o PbO o Pb (u otras partículas de compuestos de Pb), requiriéndose únicamente durante la formación, en lo sustancial, que el Pb de estas partículas que contienen Pb se una a las fibras más cercanas del material conductor colector de corriente, de escala micrométrica. Puede ser ventajoso que, durante la formación, periódicamente se generen pulsos en la corriente de carga.

El material fibroso colector de corriente puede estar soportado mecánicamente, y un bastidor mecánico de soporte también puede procurar la conexión eléctrica de cada electrodo a los terminales de la celda o batería (conexión externa del electrodo). Por ejemplo, para formar una placa de batería plana se pueden soportar una o más capas adyacentes, cuadradas o rectangulares, del material colector de corriente mediante un bastidor metálico periférico en todas sus caras o entre elementos opuestos del bastidor metálico en dos caras opuestas. Como alternativa, por ejemplo, las placas cilíndricas concéntricas positivas y negativas de cada celda pueden comprender secciones cilíndricas del colector de corriente de escala micrométrica soportadas en cualquiera de sus extremos cilíndricos por bastidores metálicos circulares. En general, a todas las formas de conector externo se las denomina en la presente memoria "terminales".

La Figura 3a muestra esquemáticamente el electrodo 50 de fibra de carbono tejida, con un terminal metálico 51 para conexión externa del electrodo, formado sobre el material de fibra de carbono por colada a presión. La Figura 3b muestra un terminal con forma diferente, con una pestaña 53 añadida, y la Figura 3c muestra una sección transversal de múltiples capas de material de fibra de carbono con un terminal. El terminal está formado de metal, por ejemplo Pb o una aleación de Pb (denominándose ambos Pb en la presente memoria, de manera inclusiva), pero puede estar formado de otro material que conecte eléctricamente, preferiblemente por penetración en y/o entre el material fibroso. Preferiblemente, el terminal se extiende sustancialmente completamente a lo largo de un borde del electrodo. Por ejemplo, si el electrodo tiene forma cuadrada o rectangular, el terminal se extiende a lo largo de

sustancialmente todo un borde del electrodo. Preferiblemente, el terminal no es sustancialmente más grueso que el propio material de electrodo.

En algunas realizaciones, sustancialmente todos los filamentos o fibras del material de electrodo, o al menos una mayoría de los mismos, se extienden por el electrodo de manera continua entre, o hacia, un bastidor o elementos de bastidor metálicos a los que están conectados eléctricamente ambos extremos o al menos un extremo de las fibras. Puede resultar óptimo un género tejido de fibras continuas.

La conexión eléctrica entre las fibras de carbono y el terminal o bastidor conductor debe ser una unión de resistencia mínima y, en una forma preferida, durante la construcción de la batería o celda se rodea cada extremo de fibra con un metal fundido que fija físicamente y conecta eléctricamente el extremo de fibra al bastidor metálico. El bastidor metálico o los elementos de dicho bastidor pueden formarse a su vez enfriando tiras de metal fundido a lo largo de uno o más bordes del material del electrodo, con el fin de rodear e incrustar los extremos de fibra. Opcionalmente, las fibras o el género pueden continuar más allá de uno o más elementos de bastidor en uno o más de los bordes, para formar otro electrodo o sección de electrodo adyacente. Con preferencia, sustancialmente la totalidad o al menos una mayoría de las fibras de electrodo en una dirección o en el eje del plano del material están conectadas eléctricamente a un elemento metálico de bastidor a una distancia no superior a de 100 mm a 10 mm con respecto a donde comienza la fibra en el material activo o a los dos bordes opuestos del material. Esta distancia, o el tamaño o superficie de cada sección de material colector de corriente, están determinados principalmente por la resistividad en masa del material colector de corriente en la dirección más conductora. Si solamente un borde del género está conectado eléctricamente a un elemento de bastidor metálico, preferiblemente se alinea esta dirección más conductora del género en perpendicular al borde conectado, a fin de minimizar la resistencia global. Para permitir la máxima densidad de corriente en un electrodo sin pérdida significativa de capacidad, la longitud del género desde el borde conectado puede medir hasta aproximadamente 50 a 100 mm. Como alternativa, un bastidor metálico puede comprender una lámina metálica dotada de aberturas, a uno o ambos lados del material, dejando a las aberturas o ventanas únicamente con fibras de carbono que transportan la corriente y la recogen desde el material activo que soportan. Por ejemplo, un bastidor de electrodo de 200 mm de altura puede comprender dos ventanas, cada una de 100 mm de altura, y dejar una franja conductora continua alrededor del borde, de forma que la distancia máxima hasta cualquier barra transversal sea 50 mm. En cada una de estas regiones de ventana puede estar extendido el género de carbono y sujeto dentro de las barras transversales metálicas y dentro de los bordes.

La Figura 4 muestra esquemáticamente desde un lado un electrodo 55 con un terminal metálico 56 a lo largo de un borde, de manera similar a la Figura 3. En esta realización, el electrodo a uno o ambos lados de un material de fibra de carbono comprende un alambre o cinta metálica 57 unido de manera eléctricamente conductora al material de electrodo 55 y al terminal 56, a fin de proporcionar una vía colectora de corriente adicional de escala macrométrica desde la fibra de carbono al terminal metálico 56, además de las vías de escala micrométrica a través del propio material de fibra de carbono del electrodo. El alambre o cinta metálicos pueden unirse al material de electrodo, por ejemplo, mediante una costura o puntadas con un hilo que no se disuelva en el electrólito u otro material inerte para uniones en baterías de Pb-ácido que mantenga en su sitio el colector de corriente, por ejemplo una resina, pegamento o mezcla sellante. El alambre o cinta metálicos pueden ser prensados dentro del material de electrodo durante la fabricación. Como alternativa, el alambre, cinta o similar se puede soldar o imprimir sobre el material del electrodo de fibra de carbono. Tal como se muestra, el hilo o hilos metálicos pueden disponerse en un dibujo sinuoso sobre uno o ambos lados del material de fibra de carbono, extendiéndose de forma continua entre el terminal 56 de un borde del electrodo, borde en el cual el alambre o cinta está conectado de manera conductora al terminal 56 por estar incrustado en el terminal, y en o hacia otro borde distante del electrodo. Como alternativa, el alambre o cinta puede extenderse entre terminales metálicos dispuestos a lo largo de bordes opuestos del electrodo o de un bastidor que rodee el electrodo. Nuevamente como alternativa, se pueden extender tramos separados del alambre o cinta desde el terminal de un borde a o hacia otro borde del electrodo o, nuevamente como alternativa, el conductor de escala macrométrica de alambre o cinta que se ha descrito puede comprender una malla metálica unida a uno o ambos lados del material de fibra de carbono.

La Figura 5 es una sección transversal esquemática a través de un electrodo 55 con un alambre o cinta metálico 56 unido a un lado del material de electrodo, y la Figura 6 es una sección transversal esquemática a través de un electrodo compuesto por dos capas 55a y 55b de material de fibra de carbono con un alambre o cinta metálico 56 incrustado o intercalado entre las mismas. Durante la fabricación se pueden comprimir las fibras de carbono juntos con alambre o cinta metálicos entre las mismas.

Si está formado de cobre, el alambre o cinta o malla o similar, inclusive cualquier extremo expuesto del mismo, debe protegerse de la oxidación dentro de la celda revistiéndolo con plomo o titanio u otro metal inerte en el entorno Pb-ácido, por ejemplo mediante inmersión en caliente, extrusión o galvanoplastia. Los extremos del alambre o cinta o malla pueden acabar y quedar incrustados en el terminal o bastidor periférico. Cuando el colector de corriente se encuentra en la superficie externa del electrodo que actúa como electrodo negativo, es importante que el colector de corriente esté protegido de la oxidación anódica debida al electrodo positivo.

Preferiblemente, el alambre o cinta recorre arriba y abajo la longitud del electrodo, con una separación uniforme en la dirección del ancho del electrodo, sin puntos de cruce, como se muestra en la Figura 3, para evitar que se produzcan puntos de sobrecalentamiento local o se acumule calor en determinadas zonas, y conseguir una recogida

homogénea de corriente en todo el electrodo.

Preferiblemente, el volumen del alambre o cinta o malla, o sistema similar colector de corriente de escala macrométrica, es inferior a aproximadamente 15% del volumen del electrodo (excluyendo el terminal o bastidor metálico circundante o similar).

En algunas realizaciones, los electrodos de la invención, ya sean compuestos (los que incorporan también una rejilla metálica) o no compuestos (los que carecen de rejilla metálica) tienen un grosor (en dirección transversal a una longitud y anchura o dimensiones planas del electrodo) muchas veces menor, por ejemplo 10, 20, 50 o 100 veces menor, que cualquiera de las dimensiones planas del electrodo. El grosor del electrodo puede ser inferior a 5 o inferior a 3 mm, por ejemplo. Cada una de las dimensiones de longitud y anchura en el plano del electrodo puede ser mayor que 50 o 100 mm, por ejemplo. Tales electrodos tienen una forma plana con pequeño grosor. Una forma de electrodo compuesto de la invención puede comprender una rejilla metálica con un grosor de aproximadamente 3,5 mm o menos, por ejemplo aproximadamente 0,5 mm de grosor, con una capa de fibra de carbono de aproximadamente 2 mm de grosor o menos, por ejemplo aproximadamente 0,3 mm de grosor, a cada lado.

En formas preferidas, el electrodo es sustancialmente plano y mide, desde un terminal metálico para conexión externa a lo largo de al menos un borde del electrodo, menos de 100 mm o menos de 70 mm, o menos de 50 mm, o aproximadamente 30 mm o menos, por ejemplo (con o sin un colector de corriente de escala macrométrica). Como alternativa, dicha forma plana puede estar conformada como un electrodo cilíndrico, por ejemplo.

El material de fibra de carbono para uso como material colector de corriente de electrodo puede tratarse térmicamente. El tratamiento térmico también puede aumentar la conductividad térmica del material, que debería ser suficiente para evitar puntos de sobrecalentamiento local en el electrodo durante el uso. Por lo general, las fibras de carbono están basadas en hidrocarburos, y durante su fabricación se calientan a alrededor de 1.100°C o más ("se carbonizan"). Para el uso como material colector de corriente en baterías o celdas de la invención, se puede calentar aún más el material de fibra de carbono, por regla general en el intervalo de 2.200 a 2.800°C, con el fin de agrandar las regiones del carbono que ya sean aromáticas o grafíticas, lo que aumenta la conductividad eléctrica. El tratamiento térmico para aumentar la conductividad eléctrica y/o térmica puede realizarse, por ejemplo, en un horno calentado por resistencias, o bien se puede realizar mediante descarga de arco eléctrico en donde, además, se puede eliminar de las fibras de carbono, por evaporación, al menos una cierta fracción, o una fracción principal, de carbono no grafítico, y no más de una fracción secundaria de carbono grafítico.

El material colector de corriente de fibra de carbono puede someterse a un tratamiento térmico a una temperatura suficiente para aumentar su conductividad eléctrica. El tratamiento térmico puede realizarse mediante descarga de arco eléctrico. En ciertas realizaciones se puede tratar mediante descarga de arco el material de fibra de carbono desplazando el material de fibra de carbono dentro de una cámara de reacción, ya sea a través de un arco eléctrico formado en un intersticio entre dos electrodos o bien pasando por delante de un electrodo de manera que se forme un arco eléctrico entre el electrodo y el material, con una temperatura eficaz para activar el material. En la Figura 8, el número de referencia 1 indica una cámara de reactor en la que se origina el arco de descarga. Los electrodos 2 y 3 sobresalen dentro de la cámara 1 del reactor y típicamente están montados en mecanismos 4 de alimentación de electrodos como es conocido en la técnica, de manera que se puede ajustar la posición del electrodo 3, que puede ser el ánodo, y del electrodo 2, que puede ser el cátodo (las posiciones del ánodo y el cátodo pueden invertirse), con el fin de crear el arco y, durante el funcionamiento, para mantener o, si fuera necesario, ajustar el arco. También se puede disponer un sistema 5 de refrigeración, compuesto por serpentines de tubo de cobre arrollados en torno a cada electrodo y a través de los cuales se hace circular agua, para enfriar el o los electrodos. El material 8 de fibra de carbono pasa entre los electrodos 2 y 3 y a través del arco durante el funcionamiento del reactor, tal como se muestra. Esto se ilustra con más detalle en la Figura 9. La corriente debe ser suficiente para vaporizar carbono no grafítico, pero no debe activar el destructivo modo de inmovilización localizada del arco. Se recomienda trabajar entre 10 A y 20 A. El material puede entrar en la cámara del reactor a través de una rendija 12 de la cámara del reactor y salir a través de una rendija 13 de salida similar de la cámara del reactor, al otro lado de los electrodos. Está dispuesto un mecanismo para alimentar el material a través de la cámara del reactor. Por ejemplo, durante el funcionamiento del reactor se puede desenrollar el sustrato desde un carrete 9 accionado por un engranaje acoplado a un motor eléctrico, y dotado de un sistema de control apropiado. Durante el funcionamiento, el interior del reactor se encuentra preferiblemente a la presión atmosférica, o ligeramente por encima de la misma, y el flujo de gas que sale del reactor a través de la rendija 13 es extraído mediante de una campana extractora o filtro o similar. Se hace pasar a través de la cámara de reacción un gas inerte tal como nitrógeno, argón o helio, por ejemplo introduciendo una corriente controlada de gas dentro de la cámara 1 de reacción a través de una de las aberturas 11 en la base del reactor. Preferiblemente el ánodo, así como el carrete que impulsa la cinta, están conectados a tierra. Preferiblemente, también está conectado a tierra cualquier mecanismo de devanado para recoger el sustrato después de haber pasado a través de la cámara del reactor, como también lo está la carcasa del reactor. Haciendo referencia a la Figura 9, puede ser preferible que un electrodo, que en la Figura es el ánodo 3, esté situado de manera que incida sobre el sustrato 8 de forma que el sustrato se tense contra ese electrodo a medida que el sustrato se desplaza delante del mismo, como se muestra esquemáticamente. La descarga de arco eléctrico puede vaporizar una fracción importante de carbono no grafítico y no más que una fracción secundaria de carbono grafítico del material de fibra de carbono. El método puede llevarse a cabo en presencia de un aditivo metálico incorporado, por ejemplo un aditivo de Pb.

Un electrodo de escala micrométrica según la invención, con un área superficial de poros internos, puede proporcionar capacitancia suficiente para sumarse a la aceptación de carga más allá de la contribución electroquímica. Una zona del electrodo que está bien humedecida y sea accesible al electrólito ácido puede aportar una capacitancia superior en más de un orden de magnitud a la proporcionada por el área superficial total de un material activo convencional en el electrodo negativo de una batería de plomo-ácido. Puede tener suficiente capacidad electrolítica de doble capa para absorber o liberar varios segundos de corriente intensa. Como alternativa, una batería de la invención puede comprender un electrodo separado de gran área superficial, que puede comprender material de fibra de carbono tratado con arco como se describe en la presente memoria, en paralelo a uno o a todos los electrodos positivos o negativos de la celda, con el fin de añadir capacitancia o aumentarla.

El tratamiento térmico, por ejemplo mediante descarga de arco eléctrico, puede aumentar el área superficial de poros y aumentar la capacitancia. También se puede incrementar el desarrollo de área superficial (aparentemente por oxidación) aplicando y secando después una solución de $Pb(NO_3)_2$ sobre el material de fibra de carbono antes del tratamiento con arco. Como alternativa, se puede activar el material mediante activación física, por ejemplo con vapor o dióxido de carbono a temperaturas en torno a 1.000°C, o mediante activación química, por ejemplo, mediante soluciones alcalinas. La activación origina típicamente poros de escala nanométrica y más típicamente de hasta 50 nm de diámetro, en el material o en la superficie del material. Los materiales con abundantes poros de tamaño inferior a aproximadamente 1 nm pueden no ser buenos conductores de electrones. Los poros de 1 nm a aproximadamente 10 nm pueden proporcionar el área superficial requerida para conseguir una capacidad significativa, pero también se necesitan poros adecuadamente distribuidos superiores a 10 nm para proporcionar un fácil acceso por difusión de iones, con el objetivo de conseguir una conductividad electrolítica adecuada. También se requiere una conductividad eléctrica suficiente dentro del sólido.

En algunas realizaciones, el material de fibra de carbono tiene nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés) unidos al mismo. Se puede producir material que contenga CNT por tratamiento mediante descarga de arco eléctrico del material de fibra de carbono o, como alternativa, por deposición química de vapor a temperaturas más bajas, en presencia de un catalizador.

Como se ha indicado, en formas preferidas adecuadas para el uso en vehículos híbridos, las celdas y/o baterías que comprenden una construcción de electrodo según la invención pueden tener DCA y CCA tanto mejoradas como relativamente elevadas (DCA medida mediante el ensayo de Axion y CCA medida conforme al ensayo de CCA SAE J357, por ejemplo, y/o pueden conservar la DCA o una tasa superior de DCA durante un número mayor de ciclos de carga y descarga, y también pueden presentar un bajo consumo de agua, así como presentar una VED mejorada o relativamente alta y/o una duración mejorada de la batería. Realizaciones de células o baterías de la invención pueden conservar una DCA de al menos 70% u 80% o 90% de la DCA de partida (cuando se realiza por primera vez una carga completa) después de 5.000 o 10.000 ciclos, por ejemplo. Realizaciones de celdas o baterías de la invención pueden conservar una DCA media de al menos 0,6 o 0,7 o 0,8 A/Ah por fase de carga a los 10.000 ciclos, utilizando el ensayo Axion para DCA. La capacidad de una batería se mide en amperios/hora, y se denomina utilización a la capacidad real de la batería dividida por la capacidad máxima teórica, pudiendo presentar realizaciones de celdas o baterías de la invención una utilización acrecentada, tal como una utilización de al menos 55%, 60%, 70% u 80% o superior.

Ejemplos

La siguiente descripción del trabajo experimental que se ofrece a modo de ejemplo ilustra adicionalmente la invención. En algunos de los ejemplos se hace referencia a un ensayo para DCA, y la Figura 10 muestra el algoritmo del ensayo para DCA conforme al cual se ha diseñado un ensayo de aceptación de carga dinámica (DCAT) con tasa elevada, para simular las exigencias que un vehículo microhíbrido con parada y arranque automáticos demanda de su sistema de batería. El perfil del ensayo DCAT es un ensayo de duración de vida útil acelerado y destructivo en el cual se mantiene la batería en un estado constante de carga, lo que garantiza que el ensayo DCAT sea independiente del sistema de prueba y de problemas de calibración asociados con ese sistema, evitando así problemas de calibración asociados normalmente con otros protocolos de ensayo de duración de la vida útil. El ensayo DCAT empleado siguió el perfil del ensayo Axion para DCAT en un sistema de ensayos Cadex C8000, constando el perfil del ensayo de los pasos siguientes:

- descarga de 0,51 C durante 60 segundos
- descarga de 3,15 C en pulso durante 1 segundo
- descanso de 10 segundos (al final de los cuales se mide el PDRV (voltaje residual después de la descarga)
- período de carga dinámica de 1,05 C ajustado para mantener el PDRV en un punto de consigna establecido
- descanso de 10 segundos.

Se repite este perfil de ciclo descrito hasta un total de 30.000 ciclos, lo que se traduce en un período típico de 6 semanas, aunque la longitud de dicho período depende del comportamiento de la batería. Cada 5.000 ciclos, una carga completa seguida de una descarga a fondo evaluaba la capacidad del electrodo. Para superar este ensayo, la

celda debe poder pasar el ensayo DCAT al menos 30.000 veces, y conservar una capacidad de al menos 2 Ah. 30.000 ciclos son representativos de una duración de vida útil de la batería de aproximadamente 3 años en un microhíbrido.

Ejemplo Comparativo 1 - Electrodo compuesto de papel de fibra de carbono, con rejilla de Pb - N371

Método: Se construyó un electrodo a partir de estera de carbono de papel fibroso de carbono (Z-Mat producido por Zoltek) de 3 mm de grosor, fracción de carbono ~6% en volumen, peso específico ~312 g/m^2 y longitud de fibra 25 mm. Se cortaron dos piezas de dimensiones 44 mm x 70 mm y luego se dividieron en capas más delgadas para producir capas individuales con un grosor medio de 0,26 mm. El electrodo se construyó colocando una de estas capas fibrosas de carbono en cada una de las dos superficies de una rejilla de plomo.

Se preparó una pasta con 23,2 g de óxido plomoso (lote de óxido plomoso adquirido de Exide en 2009), 4,0 g de ácido sulfúrico diluido, 2,7 g de solución acuosa de Vanisperse A (expansor) con Vanisperse A suficiente para conseguir 0,10% en peso en la pasta preparada y 0,187 g de sulfato de bario. Se mezcló la pasta en un baño de ultrasonidos durante 2 minutos (frecuencia 53 kHz, a una temperatura del baño de 23°C). Se colocó una de las capas fibrosas en una placa plana y después se colocó la rejilla de plomo encima de la capa fibrosa. La rejilla de Pb tenía un grosor de 2,02 mm, una longitud de 66,3 mm, una anchura de 44,2 mm y una fracción de volumen abierto de ~81,6%. Se extendió la pasta sobre la superficie de la rejilla de plomo hasta obtener una distribución homogénea de pasta sobre la superficie, estando todas las cavidades de la rejilla rellenas de pasta. Después se extendió suficiente exceso de pasta para llenar parcialmente una capa fibrosa sobre la superficie de la rejilla empastada y luego se colocó encima una segunda capa fibrosa de carbono. Se extendió más pasta sobre la superficie superior para conseguir una superficie lisa y uniforme. Se eliminó el exceso de pasta de ambas caras y de los bordes laterales del electrodo. El grosor total del electrodo empastado era aproximadamente 2,60 mm.

La cantidad total de masa húmeda cargada en el electrodo compuesto ascendió a 24,41 g, siendo la capacidad alcanzada (descarga con poca corriente) 2,695 Ah (es decir, 60% de la capacidad teórica). Suponiendo que la pasta hubiese penetrado o estuviese dispersada en la rejilla y las capas fibrosas de manera uniforme, 19,8% del NAM (material activo negativo, por sus siglas en inglés) estaba dispersado en las capas fibrosas del electrodo y el resto estaba en la rejilla de plomo. En el estado de carga eléctrica completa del electrodo, la relación volúmica media de masa activa de Pb con respecto a carbono era 10,03. La separación media entre fibras de carbono era aproximadamente 23 micrómetros. Después de esto se secó al aire el electrodo durante 24 horas a temperatura ambiente (18°C - 24°C) y luego se montó el electrodo empastado en una celda que contenía electrólito de H_2SO_4 de densidad relativa 1,15, con un electrodo positivo (con SOC (siglas inglesas de "estado de carga") 40%) a cada lado. Se dejó recalar la celda durante 24 horas a temperatura ambiente (18°C - 24°C) y se llevó a cabo la formación estándar de celda.

Método o métodos de ensayo y resultados: Se reemplazó el electrólito por H_2SO_4 de densidad relativa 1,28, y se estabilizó durante cuatro ciclos de descarga con poca corriente (0,06 C) antes de realizar el ensayo de DCA con tasa elevada. El ensayo de aceptación de carga dinámica con tasa elevada (HR-DCAT) se llevó a cabo en las celdas conforme al ensayo descrito más arriba y tal como se muestra en la Figura 11. Los resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación.

Ejemplo 2 - Electrodo compuesto de género tejido de fibra de carbono tratada con arco, con rejilla de Pb - N359

Método: Con cinta de fibra de carbono tejida basada en PAN [poliacrilonitrilo] (fabricada por TaiCarbon, Taiwán) se construyó un electrodo de género tejido de fibra de carbono. Se trató el género en un arco eléctrico, en general de la manera antes descrita con referencia a las Figuras 8 y 9. Este tejido tratado con arco tenía un peso específico de 136 g/m^2, un grosor de 0,38 mm y una fracción volúmica de carbono de ~20%. Se cortaron dos piezas del género tratado con arco, de dimensiones 44 mm x 70 mm. Se colocó una pieza de género tratado con arco en una placa de ultrasonidos y se dispuso encima la rejilla de plomo. La rejilla de Pb medía 1,94 mm de grosor, 66,7 mm de longitud y 44,4 mm de anchura, y presentaba una fracción de volumen abierto de ~81,1%. Se preparó pasta y se empastó y se construyó el electrodo utilizando una segunda capa del género de fibra de carbono, todo ello como se ha descrito en el Ejemplo 1. El grosor total del electrodo empastado era aproximadamente 3,6 mm.

La cantidad total de masa húmeda cargada en el electrodo compuesto ascendió a 28 g, siendo la capacidad alcanzada (descarga con poca corriente) 2,99 Ah (es decir, 60% de la capacidad teórica). Suponiendo que la pasta hubiese penetrado o estuviese dispersada en el volumen hueco disponible de la rejilla y de las capas fibrosas de manera uniforme, 28,1% del NAM estaba dispersado en las capas fibrosas de carbono del electrodo compuesto y el resto estaba en la rejilla de plomo. En el estado de carga eléctrica completa del electrodo, la relación volúmica media de masa activa de Pb con respecto a carbono era 3,20. La separación media entre fibras de carbono era aproximadamente 15 micrómetros.

Después de esto se secó al aire el electrodo, se montó en una celda, se dejó recalar la celda y luego se llevó a cabo en la celda la carga para formación y la estabilización, todo ello como se ha descrito en el Ejemplo 1.

Método o métodos de ensayo y resultados: Se reemplazó el electrólito por H_2SO_4 de densidad relativa 1,28, y se estabilizó durante cuatro ciclos de descarga con poca corriente (0,06 C) antes de realizar el ensayo de DCA con tasa

elevada. El ensayo de aceptación de carga dinámica con tasa elevada (HR-DCAT) se llevó a cabo en las celdas conforme al ensayo descrito más arriba y tal como se muestra en la Figura 11. Los resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación

Tabla 1 - Comparación de los resultados del ensayo DCAT en los electrodos descritos en los Ejemplos 1 y 2 precedentes.

Electrodo	Material del electrodo	Grosor del electrodo	Masa de pasta en el electrodo	% de NAM en CF	Resultados de DCAT
N371	Industrial: papel de fibra de carbono con fracción volúmica de carbono respecto a rejilla de Pb aprox. 6%	2,62 mm en total (rejilla de Pb 2,02 mm, CF 0,52 mm, compuesta de 2 capas)	24,41 g	19,8%	Acusada disminución del rendimiento desde los inicios del ensayo
N359	Cinta de fibra de carbono tejida tratada con arco, basada en PAN tejido, con fracción volúmica de carbono aprox. 20%	2,7 mm en total (rejilla de Pb 1,94 mm, CF 0,76 mm, compuesta de 2 capas)	27,1 g	28,1%	La celda todavía funcionaba por encima de 2 Ah al cabo de 35.000 ciclos

Ejemplo 3 - Electrodo no compuesto de fieltro de carbono tratado con arco, relación volúmica de masa activa/carbono ~2,698 - N363 - véanse las Figuras 1 y 2

Método: Se construyó un electrodo de capas fibrosas de carbono constituidas por fieltro de carbono tratado con arco (Sigracell KFD2.5 EA fabricado por SGL Carbon Company, Alemania). Se trató el fieltro en un arco eléctrico en general de la manera descrita más arriba con referencia a las Figuras 8 y 9. Antes del tratamiento con arco, el fieltro tenía un peso específico de 248 g/m^2, un grosor de 2,5 mm y una fracción volúmica de carbono de ~7%. Después del tratamiento con arco, el material tenía un peso específico de 217 g/m^2, 2,4 mm de grosor y ~6% de fracción volúmica de carbono.

El método para empastar la capa individual de fieltro es distinto del descrito más arriba para capas de género tejida. Se preparó pasta partiendo de 19,5 g de óxido plomoso (lote de óxido plomoso adquirido de Exide en 2009) con la misma composición indicada en los Ejemplos 1 y 2 precedentes, y se siguió el mismo procedimiento de mezcla en el baño de ultrasonidos, con las mismas condiciones. La pieza de fieltro de carbono se colocó en la placa que se había utilizado para empastar. Después se extendió sobre la capa de fieltro la pasta preparada más arriba hasta que se obtuvo una distribución uniforme de pasta sobre la superficie. Después se colocó la pieza de fieltro en la placa vibratoria por ultrasonidos de modo que la superficie no empastada miraba hacia arriba, y se distribuyó pasta sobre esta superficie utilizando una espátula flexible de plástico. Se activó la vibración por ultrasonidos durante ~50 segundos en el empastado (se utilizó una placa vibratoria por ultrasonidos fabricada por Skymen Cleaning Equipment Shenzhen Co. Ltd, la intensidad de corriente empleada, según la placa de características para EE. UU., fue 1,75 A, y se colocó el electrodo cubriendo una punta transductora de la placa). Se volteó un par de veces el electrodo empastado, mientras estaba funcionando el ultrasonido, hasta que pareció haberse logrado una distribución uniforme de la pasta en la superficie y la mayoría de la pasta había penetrado en el fieltro.

La cantidad total de masa húmeda cargada en el electrodo compuesto ascendió a 19,5 g, siendo la capacidad alcanzada (descarga con poca corriente) 2,4 Ah (es decir, 66% de la capacidad teórica).

Las dimensiones (empastadas) de la zona activa del electrodo empastado eran una longitud de 67,4 mm, una anchura de 45,6 mm y un grosor de 2,44 mm. La carga de plomo alcanzada por volumen (densidad empastada del electrodo, basada en la masa cargada en el electrodo) era 1,91 g/cm^3. En el estado de carga eléctrica completa del electrodo, la relación volúmica de masa activa de Pb con respecto a carbono era 2,698. La separación media entre fibras de carbono era aproximadamente 36 micrómetros.

Después de esto se secó al aire el electrodo, se montó en una celda, se dejó recalar la celda y luego se llevó a cabo en la celda la carga para formación, todo ello como se ha descrito en el Ejemplo 1.

Método o métodos de ensayo y resultados: Se ensayó el electrodo tal como se ha descrito en los Ejemplos 1 y 2, estando expuestos los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo 4 - Electrodo no compuesto de fieltro de carbono tratado con arco, relación volúmica de masa activa/carbono ~4,52 - N439 - véase la Figura 12

Método: Se construyó un electrodo de capas fibrosas de carbono constituidas por fieltro de carbono tratado con arco

(Sigracell KFD2.5 EA fabricado por SGL Carbon Company, Alemania). Se trató el fieltro en un arco eléctrico en general de la manera descrita más arriba con referencia a las Figuras 8 y 9. Antes del tratamiento con arco, el fieltro tenía un peso específico de 248 g/m^2, un grosor de 2,6 mm y una fracción volúmica de carbono de ~6%. Después del tratamiento con arco, el material tenía un peso específico de 197 g/m^2, 2,33 mm de grosor y ~6% de fracción volúmica de carbono.

Se utilizaron como colector adicional de corriente para el electrodo precedente alambres de Cu revestidos de plomo, de 0,38 mm de diámetro. Se tendieron manualmente estos alambres en la superficie del fieltro, en zigzag por toda la longitud del fieltro, con tramos verticales uniformemente espaciados a lo ancho, antes de inyectar el terminal. Se inyectó el terminal sobre el fieltro de manera que la parte superior de cada vuelta del alambre de Cu quedó sumergida en el terminal y unida al terminal.

Método de empastado:

Se preparó pasta con 23 g de óxido plomoso (lote de óxido plomoso adquirido de Exide en 2009), 1,5 g de ácido sulfúrico diluido, 0,023 g de Vanisperse A (expansor) para conseguir 0,1% de expansor en la pasta y 0,184 g de sulfato de bario. Se siguió el mismo procedimiento de mezcla para la preparación de la pasta y el empastado que se ha explicado en los ejemplos N363 y N364 precedentes. Se activó la vibración por ultrasonidos durante ~1,30 minutos en el empastado (se utilizó una placa vibratoria por ultrasonidos fabricada por Skymen Cleaning Equipment Shenzhen Co. Ltd, la intensidad de corriente empleada, según la placa de características para EE. UU., fue 1,75 A, y se colocó el electrodo cubriendo una punta transductora de la placa). Se volteó un par de veces el electrodo empastado, mientras estaba funcionando el ultrasonido, hasta que se observó una distribución uniforme de la pasta en la superficie y la mayoría de la pasta había penetrado en el fieltro.

La cantidad total de masa húmeda cargada en el electrodo ascendió a 24,62 g, siendo la capacidad alcanzada (descarga con poca corriente) 3,077 Ah (es decir, 62% de la capacidad teórica). Las dimensiones (empastadas) de la zona activa del electrodo empastado eran una longitud de 59 mm, una anchura de 45 mm y un grosor de 2,7 mm. La carga de plomo alcanzada por volumen (densidad empastada del electrodo, basada en la masa cargada en el electrodo) era 2,63 g/cm^3. En el estado de carga eléctrica completa del electrodo, la relación volúmica de masa activa de Pb con respecto a carbono era 4,52. La separación media entre fibras de carbono era aproximadamente 40 micrómetros.

Después de esto se secó al aire el electrodo durante 24 horas a temperatura ambiente (18°C - 24°C) y luego se montó el electrodo empastado en una celda que contenía electrólito de H_2SO_4 de densidad relativa 1,15, con un electrodo positivo (SOC 40%) a cada lado. Se dejó recalar la celda durante 24 horas a temperatura ambiente (18°C - 24°C). Después se llevaron a cabo la carga para formación y la estabilización de manera similar a lo descrito en el Ejemplo 1.

Ensayos y resultados: Luego se transfirieron las celdas para realizar ensayos estándar de arranque (CCA), tanto a temperatura ambiente como a -18°C, aplicando el ensayo SAE J537 como es conocido en la industria.

Ejemplo 5 - Electrodo no compuesto de fieltro de carbono tratado con arco, con un colector adicional de corriente en la superficie del fieltro, constituido por alambres de cobre revestidos de plomo (longitud total aproximadamente 1 m) y relación volúmica de masa activa/carbono ~3,63 - N411 - véanse las Figuras 1 y 13

Método: Se construyó un electrodo de capas fibrosas de carbono constituidas por fieltro de carbono tratado con arco (Sigracell KFD2.5 EA fabricado por SGL Carbon Company, Alemania). Se trató el fieltro en un arco eléctrico en general de la manera descrita más arriba con referencia a las Figuras 8 y 9. Antes del tratamiento con arco, el fieltro tenía un peso específico de 248 g/m^2, un grosor de 2,5 mm y una fracción volúmica de carbono de ~7%. Después del tratamiento con arco, el material tenía un peso específico de 190 g/m^2, 2,24 mm de grosor y ~6% de fracción volúmica de carbono.

Se utilizaron como colector adicional de corriente para el electrodo precedente alambres de Cu revestidos de plomo, de 0,38 mm de diámetro. Se tendieron manualmente estos alambres en la superficie del fieltro, en zigzag por toda la longitud del fieltro, estando los tramos verticales uniformemente espaciados a lo ancho.

La preparación de la pasta y el empastado se realizaron como se ha descrito más arriba para N363, salvo por que se empleó un tiempo de ultrasonidos de 1 minuto y 17 segundos.

La cantidad total de masa húmeda cargada en el electrodo ascendió a 17,08 g, siendo la capacidad alcanzada (descarga con poca corriente) 2,15 Ah (es decir, 67,7% de la capacidad teórica). Las dimensiones (empastadas) de la zona activa del electrodo empastado eran una longitud de 60,5 mm, una anchura de 44,1 mm y un grosor de 3,6 mm. La carga de plomo alcanzada por volumen (densidad empastada del electrodo, basada en la masa cargada en el electrodo) era 1,28 g/cm^3. En el estado de carga eléctrica completa del electrodo, la relación volúmica de masa activa de Pb con respecto a carbono era 3,63. La separación media entre fibras de carbono era aproximadamente 40 micrómetros.

Después de esto se secó al aire el electrodo durante 24 horas a temperatura ambiente (18°C - 24°C) y luego se

montó el electrodo empastado en una celda que contenía electrólito de H_2SO_4 de densidad relativa 1,15, con un electrodo positivo (SOC 40%) a cada lado. Se dejó recalar la celda durante 24 horas a temperatura ambiente (18°C - 24°C). Después se llevaron a cabo la carga para formación y la estabilización de manera similar a lo descrito en el Ejemplo 1.

Ensayos y resultados: Luego se transfirió la celda para realizar ensayos de amperaje de arranque a temperatura ambiente, antes de someterla al ensayo de consumo de agua (Tafel). El ensayo estándar de Tafel está descrito en Fernández, M., Atanassova, P., Proyecto ALABC refª. 1012M, informe nº. 1, marzo-agosto de 2011.

Ejemplo 6 - Electrodo no compuesto de fibra de carbono tejida tratada con arco, relación volúmica de masa activa/carbono ~0,88 - N305 - véase la Figura 14

Método: Con cinta de fibra de carbono basada en PAN [poliacrilonitrilo] (fabricada por TaiCarbon, Taiwán) se construyó un electrodo de género tejido de fibra de carbono. Se trató el género en un arco eléctrico, en general de la manera descrita más arriba con referencia a las Figuras 8 y 9. Este tejido tratado con arco tenía un peso específico de 181 g/m^2, un grosor de 0,58 mm y una fracción volúmica de carbono de ~18,4%. Se cortaron cuatro piezas de género tratado con arco, de un tamaño de 44 mm x 70 mm.

Antes del tratamiento con arco se humedeció por completo el material con solución acuosa de $Pb(NO_3)_2$ y se secó durante una noche, de manera que se depositó 2% en masa de Pb.

Se ensamblaron una debajo de otra cuatro de estas capas, de manera que estaban todas ellas unidas a una cuña de plomo para formar un terminal de conexión en uno de sus extremos. Se colocaron trozos de soldadura (50% Sn, 50% Pb) de 15 mm x 44 mm en los tres intersticios entre las cuatro capas y además dos sobre las dos superficies externas. Después se enrolló una banda de plomo metálico de 25 mm de ancho (0,6 mm de grosor) en torno al exterior de los extremos de las cuatro capas, cubriendo la zona de 10 mm superior de cada capa. Se dispuso esta construcción en una caja metálica en condiciones de atmósfera inerte (caja llena de nitrógeno) y se introdujo en un horno durante ~1 hora a 200°C. Se apretaron las cubiertas de plomo después de sacarlas del horno, proporcionando un buen contacto entre las fibras de carbono y la soldadura fundida y el plomo. De esta manera, se formó en el extremo superior del electrodo un terminal que conectaba y sujetaba las capas de género de carbono de manera que se podían mover de manera flexible para el tratamiento ulterior.

Para preparar el material activo se mezcló $PbSO_4$ en polvo (tamaño medio de 4-5 micrómetros después de la molienda) con ácido sulfúrico de baja concentración (densidad relativa <1,05) para formar una pasta con 77,3% en masa de $PbSO_4$. Se colocó en una placa plana el terminal descrito más arriba. El terminal se colocó en la placa de empastar sujetando las tres capas superiores alzadas con respecto a la placa, mientras que la cuarta descansaba en la placa. Se aplicó pasta sobre la cuarta capa, dispuesta en la placa plana. Después se soltó la siguiente capa sobre la primera capa. Se distribuyó pasta en la superficie de la segunda capa hasta lograr una superficie lisa. Se repitió el procedimiento precedente para las siguientes dos capas. Después se volteó en la placa toda la construcción y se la sometió a vibración por ultrasonidos, lo que hizo que la pasta penetrase y se distribuyera uniformemente hasta que se llenaron todos los huecos de la fibra. Esto se logró con un período de ultrasonidos de aproximadamente 30 segundos.

La cantidad total de masa húmeda cargada en el electrodo ascendió a 15,6 g, siendo la capacidad alcanzada (descarga con poca corriente) 2,33 Ah (es decir, 62% de la capacidad teórica).

Las dimensiones (empastadas) de la zona activa del electrodo empastado eran una longitud de 61 mm, una anchura de 44,7 mm y un grosor de 2,22 mm. La carga de plomo alcanzada por volumen (densidad empastada del electrodo, basada en la masa cargada en el electrodo) era 1,402 g/cm^3. En el estado de carga eléctrica completa del electrodo, la relación volúmica de masa activa de Pb con respecto a carbono era 0,88. La separación media entre fibras de carbono era aproximadamente 17 micrómetros.

Después de esto se secó al aire el electrodo durante 24 horas a temperatura ambiente (18°C - 24°C) y luego montó el electrodo empastado en una celda que contenía electrólito de H_2SO_4 de densidad relativa 1,15, con un electrodo positivo (SOC 40%) a cada lado. Se dejó recalar la celda durante 24 horas a temperatura ambiente (18°C - 24°C). Después se llevaron a cabo la carga para formación y la estabilización de manera similar a lo descrito en el Ejemplo 1.

Ensayos y resultados: Luego se transfirió la celda para realizar ensayos de amperaje de arranque a temperatura ambiente, antes de someterla al ensayo de consumo de agua (Tafel) como en el caso del electrodo 411. El ensayo estándar de Tafel está descrito en Fernández, M., Atanassova, P., ALABC Project, refª. 1012M, informe nº. 1, marzo-agosto de 2011.

Ejemplo 7 - Electrodo no compuesto de fieltro de carbono tratado con arco, relación volúmica de masa activa/carbono ~2,63 - N356 - véase la Figura 16

Método: Se construyó un electrodo de capas fibrosas de carbono constituidas por fieltro de carbono tratado con arco (Sigracell KFD2.5 EA fabricado por SGL Carbon Company, Alemania). Se trató el fieltro en un arco eléctrico en

general de la manera descrita más arriba con referencia a las Figuras 7 y 8. Antes del tratamiento con arco, el fieltro tenía un peso específico de 248 g/m^2, un grosor de 2,5 mm y una fracción volúmica de carbono de ~7%. Después del tratamiento con arco, el material tenía un peso específico de 217 g/m^2, 2,47 mm de grosor y ~6,3% de fracción volúmica de carbono.

La preparación de la pasta y el empastado se realizaron como se ha descrito más arriba para N363, salvo por que se empleó un tiempo de ultrasonidos de 1 minuto y 26 segundos.

La cantidad total de masa cargada en el electrodo ascendió a 15,60 g, siendo la capacidad alcanzada (descarga con poca corriente) 1,93 Ah (es decir 67% de la capacidad teórica). Las dimensiones (empastadas) de la zona activa del electrodo empastado eran una longitud de 61,02 mm, una anchura de 44,77 mm y un grosor de 2,34 mm. La carga de plomo alcanzada por volumen (densidad empastada del electrodo, basada en la masa cargada en el electrodo) era 1,75 g/ cm^3. En el estado de carga eléctrica completa del electrodo, la relación volúmica de masa activa de Pb con respecto a carbono era 2,63. La separación media entre fibras de carbono era aproximadamente 37 micrómetros.

Después de esto se secó al aire el electrodo durante 24 horas a temperatura ambiente (18°C - 24°C) y luego se montó el electrodo empastado en una celda que contenía electrólito de H_2SO_4 de densidad relativa 1,15, con un electrodo positivo (SOC 40%) a cada lado. Se dejó recalar la celda durante 24 horas a temperatura ambiente (18°C - 24°C). Después se llevaron a cabo la carga para formación y la estabilización de manera similar a lo descrito en el Ejemplo 1.

Ensayos y resultados: Luego se transfirió la celda para realizar ensayos de amperaje de arranque tanto a temperatura ambiente como a -18°C, antes de someterla al ensayo de HR-DCAT. Los resultados están expuestos en la Tabla 2 y en la Figura 16.

Ejemplo 8 - Electrodo no compuesto de fieltro de carbono tratado con arco, relación volúmica de masa activa/carbono ~3,68 - N409

Método: Se construyó un electrodo de capas fibrosas de carbono constituidas por fieltro de carbono tratado con arco (Sigracell KFD2.5 EA fabricado por SGL Carbon Company, Alemania). Se trató el fieltro en un arco eléctrico, en general de la manera descrita más arriba con referencia a las Figuras 8 y 9. Antes del tratamiento con arco, el fieltro tenía un peso específico de 248 g/m^2, un grosor de 2,5 mm y una fracción volúmica de carbono de ~7%. Después del tratamiento con arco, el material tenía un peso específico de 183 g/m^2, 1,98 mm de grosor y ~6,6% de fracción volúmica de carbono.

Se utilizaron como colector adicional de corriente para el electrodo precedente alambres de cobre revestidos de plomo, de 0,38 mm de diámetro. Se tendieron manualmente estos alambres en la superficie del fieltro, en zigzag por toda la longitud del fieltro, de manera que los tramos verticales estaban uniformemente espaciados a lo ancho, antes de inyectar el terminal. Se inyectó el terminal sobre el fieltro de manera que la parte superior de cada vuelta del alambre quedó unida al terminal.

La preparación de la pasta y el empastado se realizaron como se ha descrito más arriba para N363, salvo por que se empleó un tiempo de ultrasonidos de 1 minuto y 10 segundos.

La cantidad total de masa húmeda cargada en el electrodo ascendió a 17,79 g, siendo la capacidad alcanzada (descarga con poca corriente) 2,03 Ah (es decir, 61% de la capacidad teórica). Las dimensiones (empastadas) de la zona activa del electrodo eran una longitud de 63,5 mm, una anchura de 44,85 mm y un grosor de 2,71 mm. La carga de plomo alcanzada por volumen (densidad empastada del electrodo, basada en la masa cargada en el electrodo) era 1,66 g/cm^3. En el estado de carga eléctrica completa del electrodo, la relación volúmica de masa activa de Pb con respecto a carbono era 3,68. La separación media entre fibras de carbono era aproximadamente 45 micrómetros.

Después de esto se secó al aire el electrodo durante 24 horas a temperatura ambiente (18°C - 24°C) y luego se montó el electrodo empastado en una celda que contenía electrólito de H_2SO_4 de densidad relativa 1,15, con un electrodo positivo (SOC 40%) a cada lado. Se dejó recalar la celda durante 24 horas a temperatura ambiente (18°C - 24°C). Después se llevaron a cabo la carga para formación y la estabilización de manera similar a lo descrito en el Ejemplo 1.

Ensayos y resultados: Luego se transfirieron las celdas para realizar ensayos de amperaje de arranque a temperatura ambiente, antes de someterlas al ensayo de HR-DCAT. Los resultados están expuestos en la Tabla 2 y en la Figura 15.

Ejemplo 9 - Electrodo no compuesto de fieltro de carbono tratado con arco, con un colector adicional de corriente constituido por alambres de cobre revestidos de plomo en la superficie del fieltro (aproximadamente 1 m de longitud total), relación volúmica de masa activa/carbono ~3,797 - N410 - véase la Figura 18

Método: Se construyó un electrodo de capas fibrosas de carbono constituidas por fieltro de carbono tratado con arco

(Sigracell KFD2.5 EA fabricado por SGL Carbon Company, Alemania). Se trató el fieltro en un arco eléctrico en general de la manera descrita más arriba con referencia a las Figuras 8 y 9. Antes del tratamiento con arco, el fieltro tenía un peso específico de 248 g/m^2, un grosor de 2,5 mm y una fracción volúmica de carbono de ~7,1%. Después del tratamiento con arco, el material tenía un peso específico de 183 g/m^2, 1,98 mm de grosor y ~6,6% de fracción volúmica de carbono.

Se utilizaron como colector adicional de corriente para el electrodo precedente alambres de cobre revestidos de plomo, de 0,38 mm de diámetro. Se tendieron manualmente estos alambres en la superficie del fieltro, en zigzag por toda la longitud del fieltro, de manera que los tramos verticales estaban uniformemente espaciados a lo ancho, antes de inyectar el terminal. Se inyectó el terminal en el fieltro de manera que la parte superior de cada vuelta del alambre de Cu quedó unida al terminal.

La preparación de la pasta y el empastado se realizaron como se ha describió más arriba para N363, salvo por que se empleó un tiempo de ultrasonidos de 1 minuto y 11 segundos.

La cantidad total de masa húmeda cargada en el electrodo ascendió a 17,66 g, siendo la capacidad alcanzada (descarga con poca corriente) 2,11 Ah (es decir, 64,4% de la capacidad teórica). Las dimensiones (empastadas) de la zona activa del electrodo eran una longitud de 61,71 mm, una anchura de 44,34 mm y un grosor de 2,78 mm. La carga de plomo alcanzada por volumen (densidad empastada del electrodo, basada en la masa cargada en el electrodo) era 1,67 g/cm^3. En el estado de carga eléctrica completa del electrodo, la relación volúmica de masa activa de Pb con respecto a carbono era 3,797. La separación media entre fibras de carbono era aproximadamente 45 micrómetros.

Después de esto se secó al aire el electrodo durante 24 horas a temperatura ambiente (18°C - 24°C) y luego se montó el electrodo empastado en una celda que contenía electrólito de H_2SO_4 de densidad relativa 1,15, con un electrodo positivo (SOC 40%) a cada lado. Se dejó recalar la celda durante 24 horas a temperatura ambiente (18°C - 24°C). Después se llevaron a cabo la carga para formación y la estabilización de manera similar a lo descrito en el Ejemplo 1.

Ensayos y resultados: Se transfirieron las celdas para someterlas a ensayos de arranque estándar a temperatura ambiente, antes de someterlas al ensayo Axion para DCA.

Ejemplo 10 - Electrodo no compuesto de fieltro de carbono tratado con arco (grosor ~1,3 mm) con un colector adicional de corriente constituido por alambres de cobre revestidos de plomo en la superficie del fieltro (aproximadamente 1 m de longitud total), relación volúmica de masa activa/carbono ~4,893 - N441 - véase la Figura 1

Este electrodo se construyó con capas fibrosas de carbono utilizando fieltro tratado con arco JX-PCF, fabricado por Heilongjiang J&X Co., Ltd., China. El fieltro tenía un peso específico de 508 g/m^2, un grosor de 4 mm y una fracción volúmica de carbono de ~7,5%. Se hendió el material para obtener una tira más fina (mediante corte manual utilizando una cuchilla afilada) y se trató con arco como se ha explicado en los ejemplos precedentes. Después del tratamiento con arco tenía un peso específico de 144 g/m^2, un grosor de 1,3 mm y una fracción volúmica de carbono de ~6,4%.

Se utilizaron como colector adicional de corriente para el electrodo precedente alambres de Cu revestidos de plomo, de 0,38 mm de diámetro. Se tendieron manualmente estos alambres en la superficie del fieltro, en zigzag por toda la longitud del fieltro, de manera que los tramos verticales estaban uniformemente espaciados a lo ancho, antes de superponer un terminal. El terminal para este electrodo se construyó de la misma manera que se ha explicado en el Ejemplo 5 precedente, utilizando soldadura (50% de Sn y 50% de Pb) y asegurándose de que la parte superior de cada vuelta del alambre de Cu estuviera incrustada en el terminal y unida al mismo.

La preparación de la pasta y el empastado se realizaron como se ha descrito más arriba para N363, salvo por que se empleó un tiempo de ultrasonidos de 1 minuto y 48 segundos.

La cantidad total de masa húmeda cargada en el electrodo ascendió a 16,11 g, siendo la capacidad alcanzada (descarga con poca corriente) 2,052 Ah (es decir, 63% de la capacidad teórica). Las dimensiones (empastadas) de la zona activa del electrodo eran una longitud de 59,8 mm, una anchura de 44,9 mm y un grosor de 1,78 mm. La carga de plomo alcanzada por volumen (densidad empastada del electrodo, basada en la masa cargada en el electrodo) era 2,64 g/cm^3. En el estado de carga eléctrica completa del electrodo, la relación volúmica de masa activa de Pb con respecto a carbono era 4,893. La separación media entre fibras de carbono era aproximadamente 23 micrómetros.

Tabla 2

Electrodo	Material de electrodo	NAM cargado (g)	Carga de Pb por vol. (g/cm^3)	Fracción volúmica de C	Fracción volúmica de Pb	Fracción hueca del electrodo	Relación de fracciones volúmicas Pb:C	% de utilización de la capacidad descargada respecto a la capacidad teórica basada en el NAM cargado	
								1ª descarga	2ª descarga
N356	Fieltro tratado con arco	15,60	1,75	0,06	0,16	0,79	2,63	72 (2,09 Ah)	67 (1,93 Ah)
N363	Fieltro tratado con arco	19,50	1,91	0,06	0,17	0,77	2,70	72 (2,60 Ah)	66 (2,39 Ah)
N349	Tejido - tratado con arco	14,87	1,72	0,18	0,15	0,67	0,83	69 (1,91 Ah)	60 (1,65 Ah)
N439	Fieltro tratado con arco	24,62	2,63	0,05	0,23	0,72	4,52	67 (3,35 Ah)	62 (3,08 Ah)
N305	Tejido -tratado con arco	15,58	1,36	0,19	0,17	0,64	0,88	67 (1,43 Ah)	55 (1,2 Ah)
N409	Fieltro tratado con arco	17,79	1,66	0,04	0,15	0,81	3,68	65 (2,1 Ah)	61 (2,03 Ah)
N410	Fieltro tratado con arco	17,66	1,67	0,04	0,15	0,81	3,797	72 (2,36 Ah)	64 (2,11 Ah)
N411	Fieltro tratado con arco	17,68	1,33	0,03	0,11	0,86	3,63	74 (2,44 Ah)	65 (2,15 Ah)
N441	Fieltro tratado con arco	16,11	2,64	0,05	0,23	0,72	4,893	65 (2,12 Ah)	63 (2,05 Ah)

Ejemplo 11 - Electrodo no compuesto de fieltro de carbono tratado con arco, relación volúmica de masa activa/carbono ~2,53 - N387

Método: Se construyó un electrodo de capas fibrosas de carbono constituidas por fieltro de carbono tratado con arco (Sigracell KFD2.5 EA fabricado por SGL Carbon Company, Alemania). Se trató el fieltro en un arco eléctrico en general de la manera descrita más arriba con referencia a las Figuras 8 y 9. Antes del tratamiento con arco, el fieltro tenía un peso específico de 248 g/m^2, un grosor de 2,5 mm y una fracción volúmica de carbono de ~7%. Después del tratamiento con arco, el material tenía un peso específico de 203 g/m^2, 2,25 mm de grosor y ~6,4% de fracción volúmica de carbono.

La preparación de la pasta y el empastado se realizaron como se ha descrito más arriba para N363, salvo por que se preparó la solución de Vanisperse A™ para conseguir 0,07% en masa de Vanisperse A™ en la pasta final y se empleó un tiempo de ultrasonidos de 1 minuto y 23 segundos.

La cantidad total de masa húmeda cargada en el electrodo ascendió a 14,2 g, siendo la capacidad alcanzada (descarga con poca corriente) 1,68 Ah (es decir, 64% de la capacidad teórica).

Las dimensiones (empastadas) de la zona activa del electrodo empastado eran una longitud de 67,4 mm, una anchura de 44,8 mm y un grosor de 2,46 mm. La carga de plomo alcanzada por volumen (densidad empastada del electrodo, basada en la masa cargada en el electrodo) era 1,38 g/cm^3. En el estado de carga eléctrica completa del electrodo, la relación volúmica de masa activa de Pb con respecto a carbono era 2,53. La separación media entre fibras de carbono era aproximadamente 39 micrómetros.

Después de esto se secó al aire el electrodo, se montó en una celda, se dejó recalar la celda y después se llevó a cabo la carga para formación en la celda, todo ello como se ha descrito en el Ejemplo 1. Después se transfirió la celda para realizar los ensayos estándar de amperaje de arranque a temperatura ambiente y a -18°C.

Ejemplo 12 - Electrodo no compuesto de fieltro de carbono tratado con arco, relación volúmica de masa activa/carbono ~2,696 - N392

Método: Se construyó un electrodo de capas fibrosas de carbono constituidas por fieltro de carbono tratado con arco (Sigracell KFD2.5 EA fabricado por SGL Carbon Company, Alemania). Se trató el fieltro en un arco eléctrico, en general de la manera descrita más arriba con referencia a las Figuras 7 y 8. Antes del tratamiento con arco, el fieltro tenía un peso específico de 248 g/m^2, un grosor de 2,5 mm y una fracción volúmica de carbono de ~7%. Después del tratamiento con arco, el material tenía un peso específico de 203 g/m^2, 2,25 mm de grosor y ~6,4% de fracción volúmica de carbono.

La preparación de la pasta y el empastado se realizaron como se ha descrito más arriba para N363, salvo por que se preparó la solución de Vanisperse A™ para conseguir 0,25% en masa de Vanisperse A™ en la pasta final y se empleó un tiempo de ultrasonidos de 1 minuto y 23 segundos.

La cantidad total de masa húmeda cargada en el electrodo ascendió a 15,33 g, siendo la capacidad alcanzada (descarga con poca corriente) 1,83 Ah (es decir, 64% de la capacidad teórica).

Ejemplo 13 - Cantidad de ácido sulfúrico utilizado en la pasta

Se preparó un pequeño lote de pasta con una suspensión de partículas de monóxido de plomo (97% en masa) y plomo (3%) junto con agua, y se añadieron cantidades crecientes de ácido. Se suspendieron 13,0 g de sólido en 3,65 g de agua, consiguiendo una fracción másica de sólidos de 78% y una fracción volúmica de aproximadamente 27%. Se trataba de una lechada que se sedimentaba rápidamente, difícil de mantener homogéneamente suspendida y difícil de extender uniformemente sobre una capa de fieltro. La vibración (por ultrasonidos) no mejoró las propiedades y no indujo una penetración fácil. El pH del líquido en equilibrio con los sólidos tenía un valor de 10. Se añadieron pequeñas cantidades de ácido para llevar el ácido a aproximadamente 0,12% en masa, momento en que se observó una ligera cremosidad, y el pH tenía un valor de aproximadamente 9 a 9,5. Una adición ulterior hasta 0,5% dio como resultado una pasta cremosa y un pH de 8,5 a 9. La adición de más ácido redujo el pH hasta un valor tamponado de 8,0.

Se prepararon después varias mezclas distintas con la misma fracción de sólidos que antes, y se intentó la dispersión y penetración a través del fieltro por medio de ultrasonidos, para lograr concentraciones de ácido mayores. Con 0,24% en masa de ácido, la masa de pasta tenía poca estabilidad en una espátula, pero la pasta penetraba bien (apareció algo al otro lado de un fieltro de 2,3 mm de grosor). La adición óptima de ácido estaba en aproximadamente 1,0%, con la que era posible tanto la penetración como una elevada carga del fieltro. A medida que se incrementaba el ácido, la pasta se volvió más rígida, y una pasta con 2,28% se podía empastar con una espátula, pero gran parte permanecía en el exterior de la capa de fieltro después del tratamiento con ultrasonidos, penetrando deficientemente y secándose rápidamente.

Lo que antecede describe la invención, con inclusión de formas preferidas de la misma, y se pretende que alteraciones y modificaciones, que resultarán obvias para un experto en la técnica, estén incluidas dentro del

alcance de la misma tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una batería o celda de plomo-ácido que incluye:

al menos un electrodo que comprende como colector de corriente no compuesto un material de fibra conductora, y una masa activa en el material fibroso conductor, comprendiendo el material de fibra conductora, cuando la batería o celda está completamente cargada, una fracción hueca de al menos 0,3, siendo la fracción hueca el volumen ocupado por los poros entre el plomo y las fibras conductoras, dividido por el volumen total ocupado por los poros, el plomo y las fibras conductoras, y una relación másica de carga de plomo con respecto a la masa de fibras conductoras, si se convierte a una relación en volumen, en el intervalo de 0,7:1 a aproximadamente 15:1, y/o

al menos un electrodo que comprende como colector de corriente compuesto una rejilla metálica y un material de fibra conductora, y una masa activa en la rejilla metálica y material fibroso conductor con al menos 20% de la masa activa en el material fibroso conductor, comprendiendo el material de fibra conductora, cuando la batería o celda está completamente cargada, una fracción hueca de al menos 0,3, siendo la fracción hueca el volumen ocupado por los poros entre el plomo y las fibras conductoras, dividido por el volumen total ocupado por los poros, el plomo y las fibras conductoras, y una relación másica de carga de plomo con respecto a la masa de fibras conductoras, si se convierte a una relación en volumen, en el intervalo de 0,7:1 a aproximadamente 15:1.

2. La batería o celda de plomo-ácido según la reivindicación 1, en donde la relación másica de carga de plomo con respecto a la masa de fibras conductoras, si se convierte a una relación en volumen, se sitúa en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1.

3. La batería o celda de plomo-ácido según la reivindicación 1 o 2, en donde el material de fibra conductora comprende, cuando está cargado por completo, una fracción hueca entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,9.

4. La batería o celda de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la separación interfibra media entre fibras en el material de fibra conductora se sitúa entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 10 diámetros medios de fibra.

5. La batería o celda de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el material de fibra conductora comprende un material de fibra de carbono.

6. La batería o celda de plomo-ácido según la reivindicación 5, en donde el material de fibra de carbono comprende un material tejido o no tejido de fibra de carbono.

7. La batería o celda de plomo-ácido según la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en donde el material de fibra de carbono ha sido tratado térmicamente mediante descarga de arco eléctrico.

8. La batería o celda de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde se han formado cadenas conductoras de partículas a base de Pb unidas al material de fibra conductora impregnando una pasta que comprende partículas a base de Pb y ácido sulfúrico diluido en el material de fibra conductora y haciendo pasar una corriente de formación a través del electrodo.

9. La batería o celda de plomo-ácido según la reivindicación 8, en donde el ácido sulfúrico diluido de la pasta comprende entre más de 0% y aproximadamente 5% en peso.

10. La batería o celda de plomo-ácido según la reivindicación 9, en donde la pasta también comprende un expansor.

11. La batería o celda de plomo-ácido según la reivindicación 10, en donde el expansor comprende un lignosulfonato.

12. La batería o celda de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el electrodo comprende un terminal metálico para conexión externa a lo largo de al menos un borde.

13. La batería o celda de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el electrodo comprende en uno o ambos lados del material fibroso conductor un conductor metálico de escala macrométrica unido de manera eléctricamente conductora al material fibroso conductor y al terminal, o comprende dos capas de material fibroso conductor con un conductor metálico de escala macrométrica de manera eléctricamente conductora entre el material fibroso conductor y el terminal y unido a los mismos.

14. La batería o celda de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el material de fibra de carbono tiene dimensiones de longitud y anchura en un plano principal del material y un grosor medio en perpendicular a dicho plano principal del material inferior a 5 mm.

15. La batería o celda de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde la rejilla metálica comprende una rejilla de Pb.

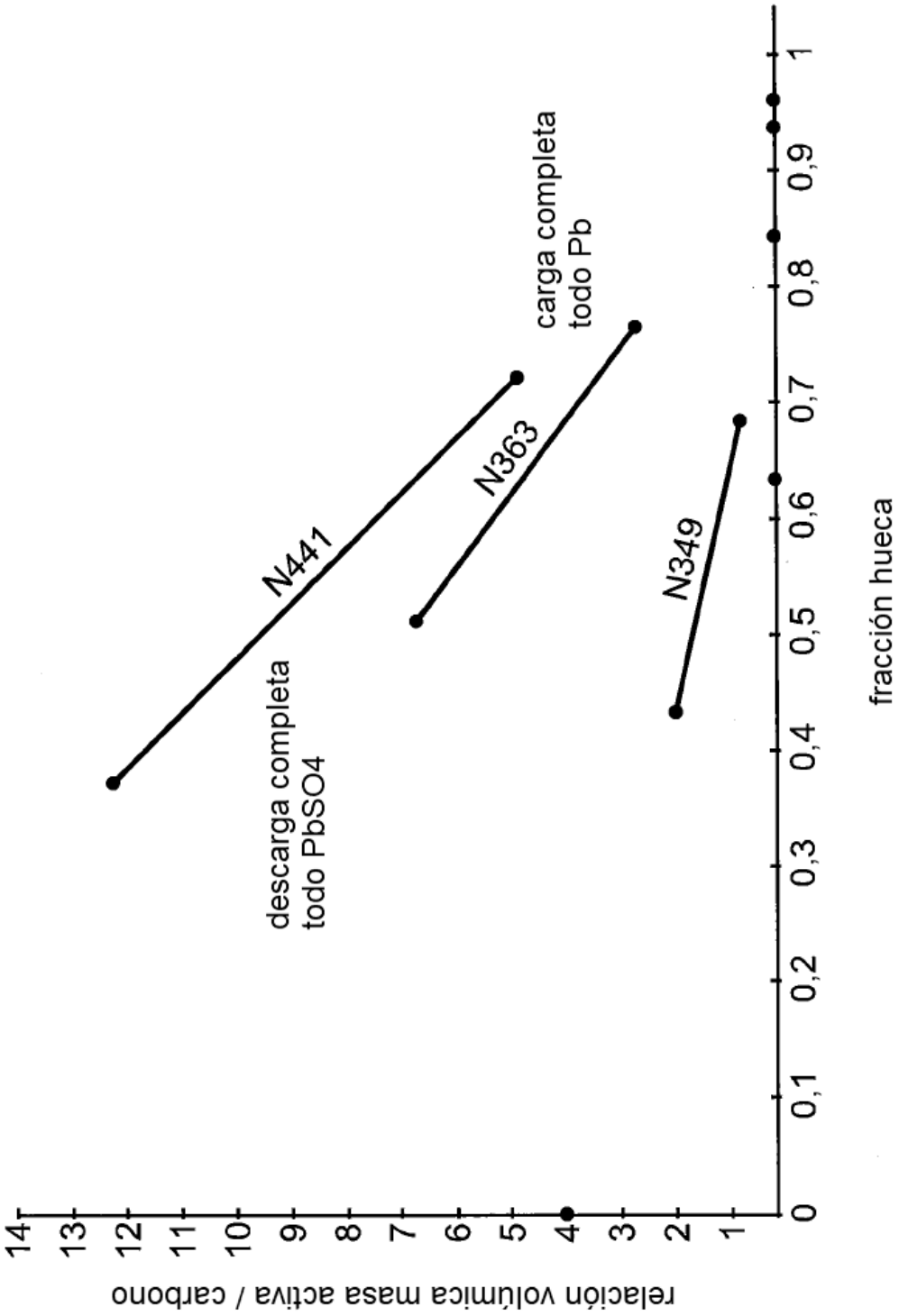

relación volúmica masa activa / carbono
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
fracción hueca
N441
N363
N349
descarga completa
todo PbSO4
carga completa
todo Pb

FIGURA 1

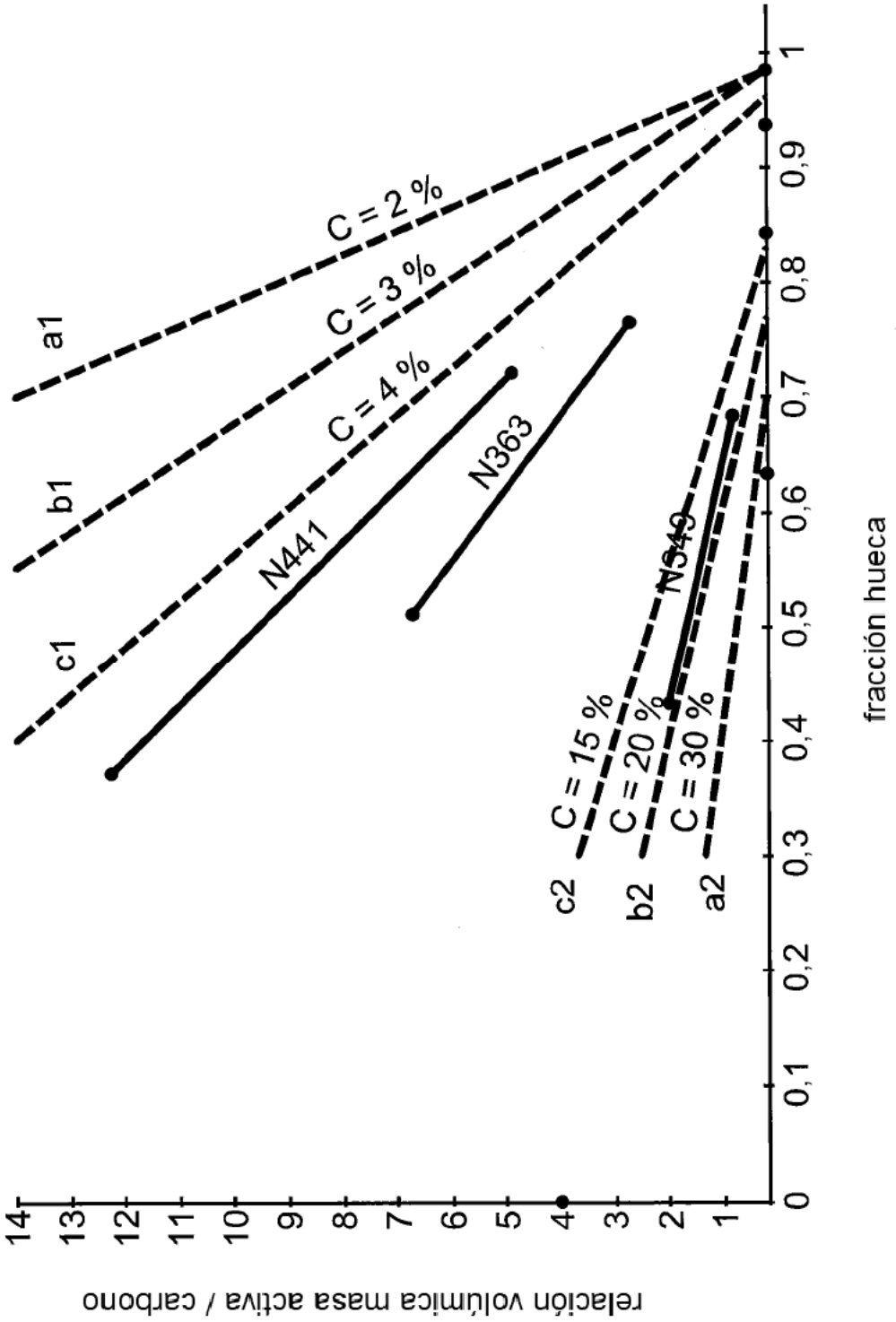

relación volúmica masa activa / carbono
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
fracción hueca
a1
b1
c1
C = 2 %
C = 3 %
C = 4 %
N441
N363
N549
C = 15 %
C = 20 %
C = 30 %
c2
b2
a2

FIGURA 2

FIGURA 3A

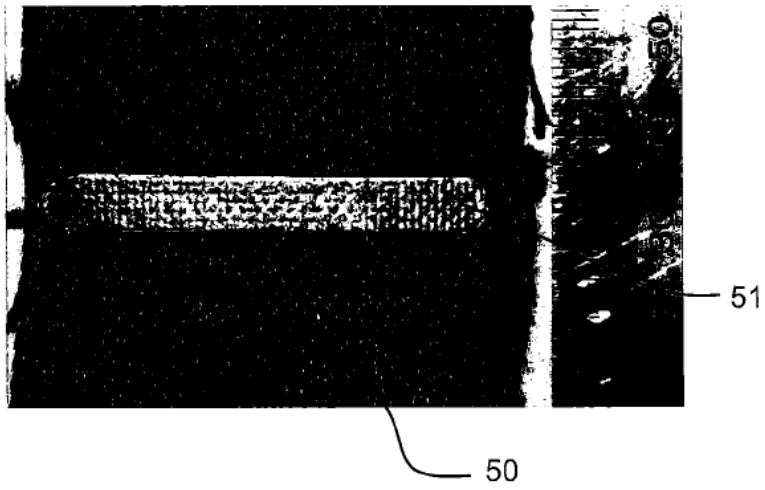


FIGURA 3B

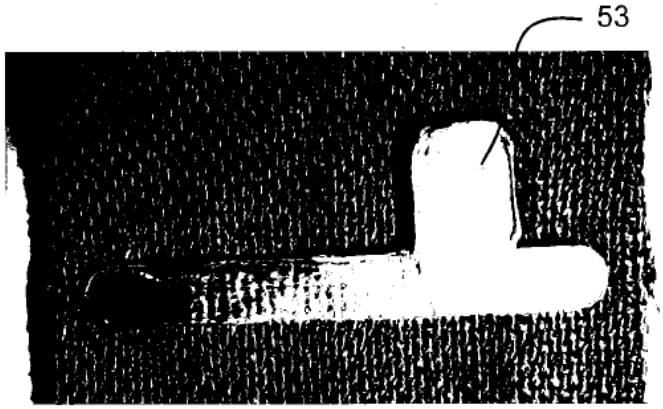
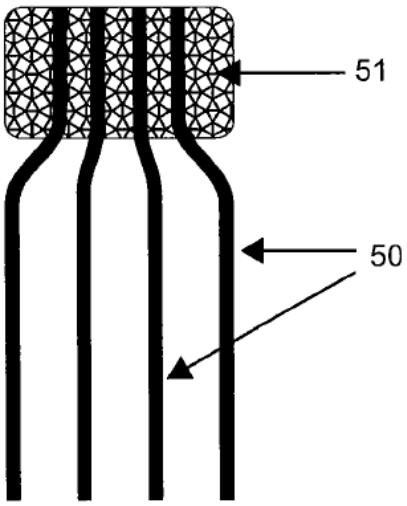


FIGURA 3C



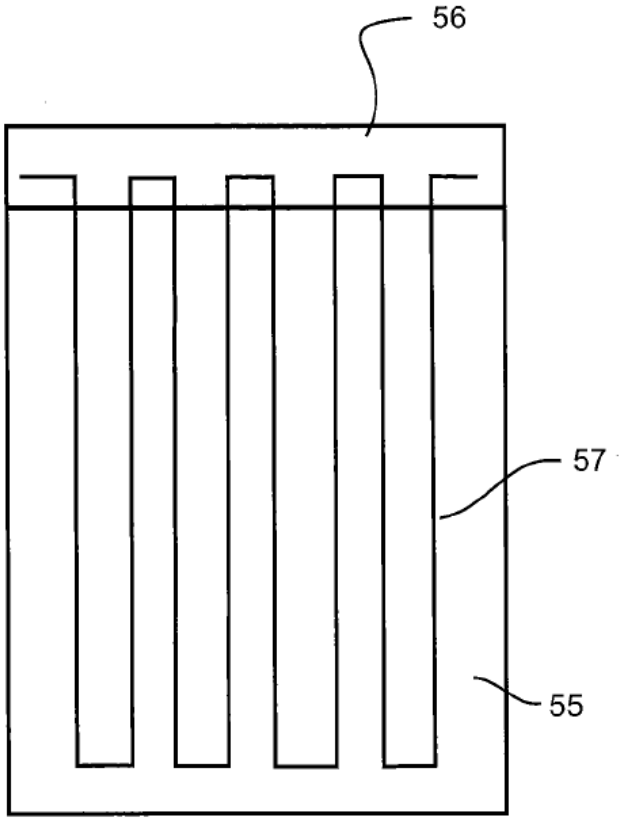


FIGURA 4

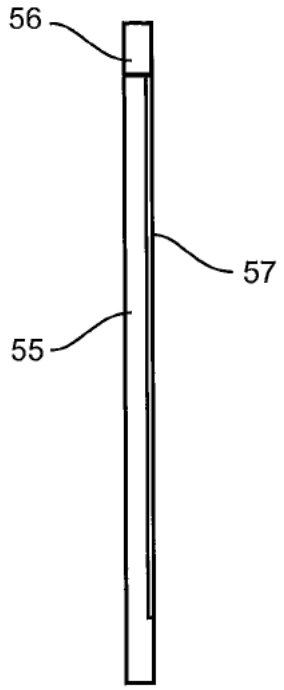


FIGURA 5

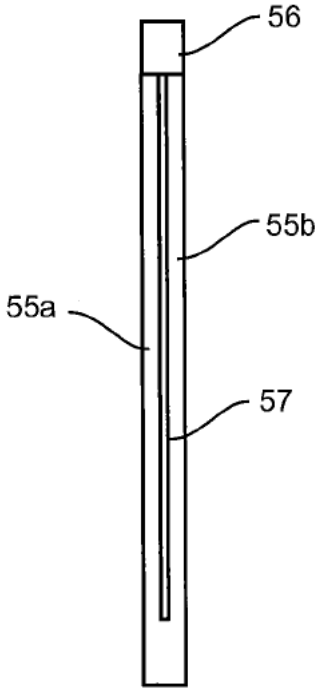


FIGURA 6

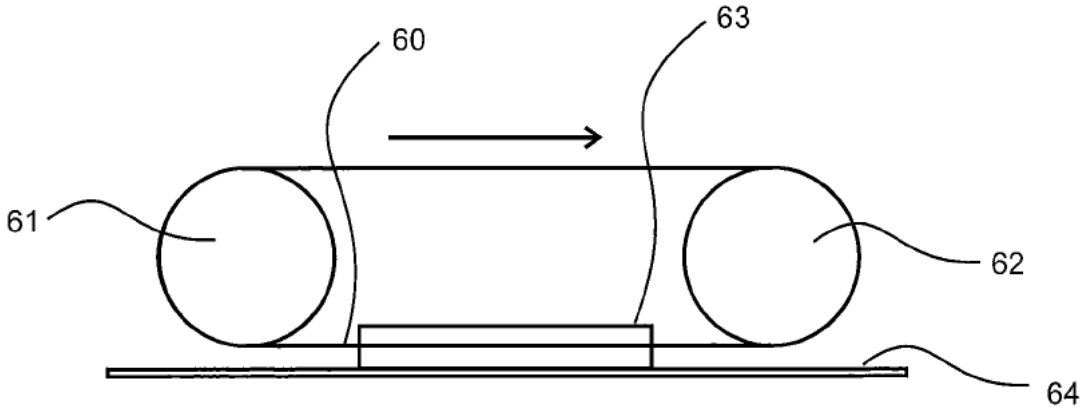


FIGURA 7

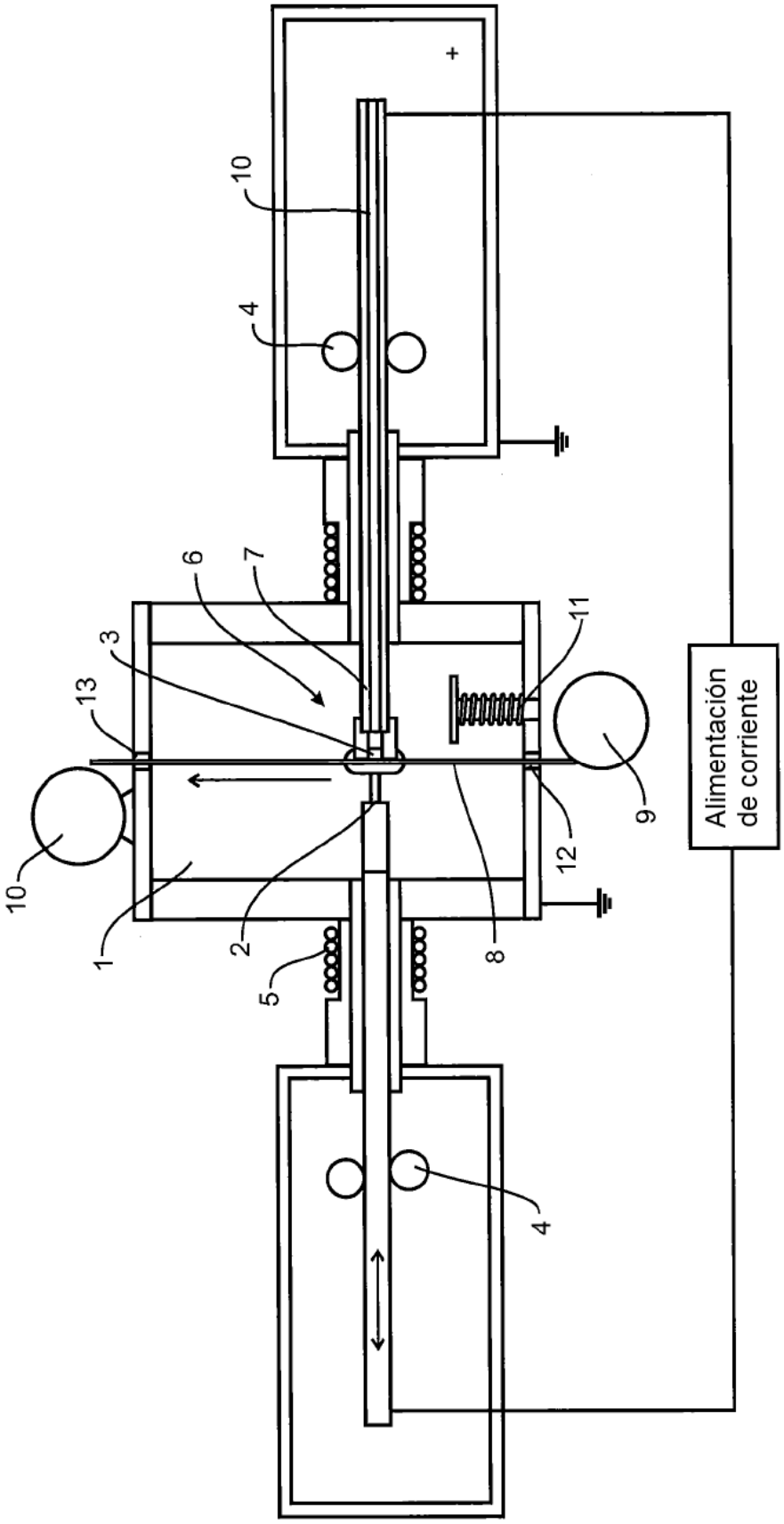


FIGURA 8

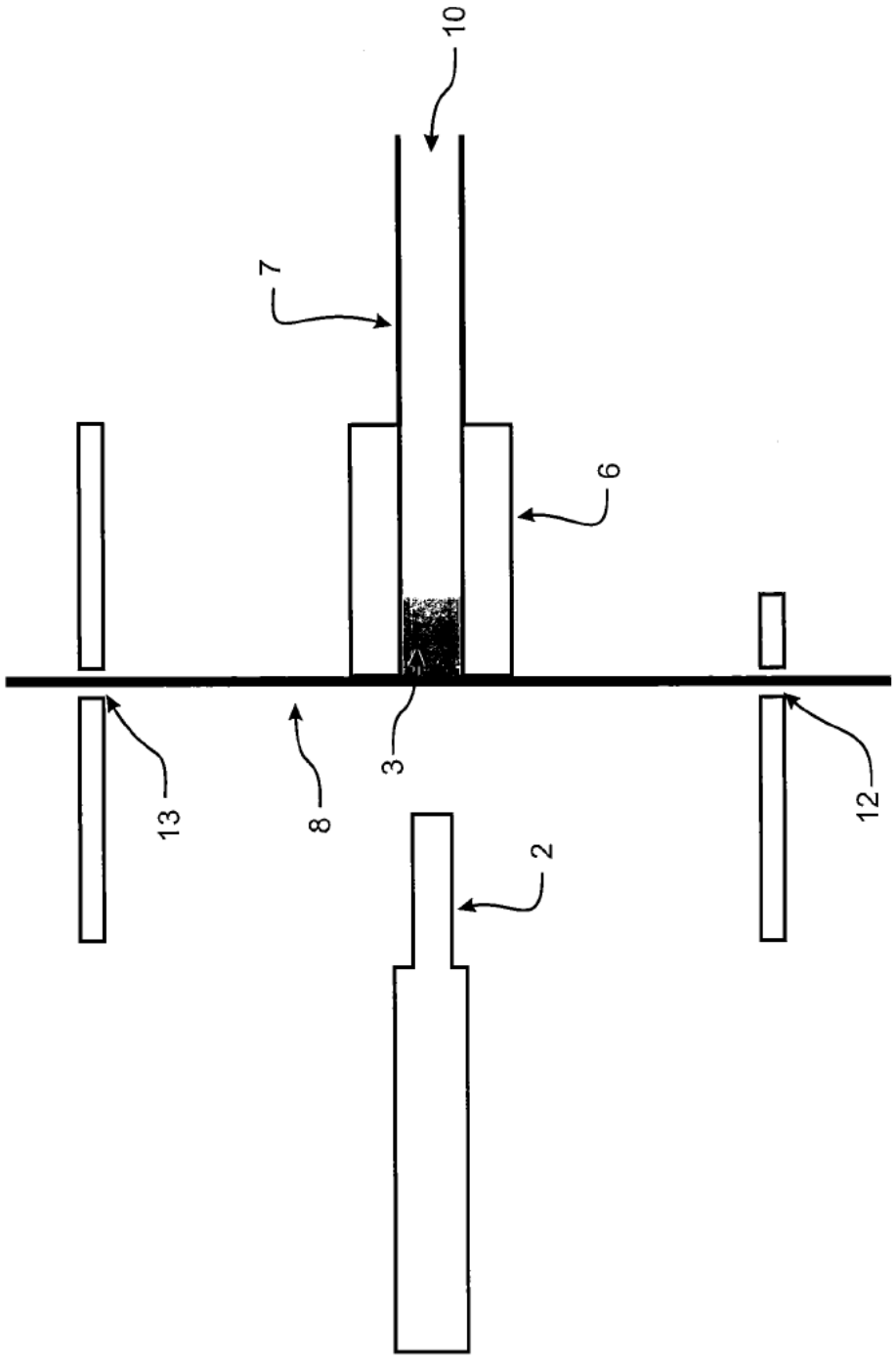


FIGURA 9

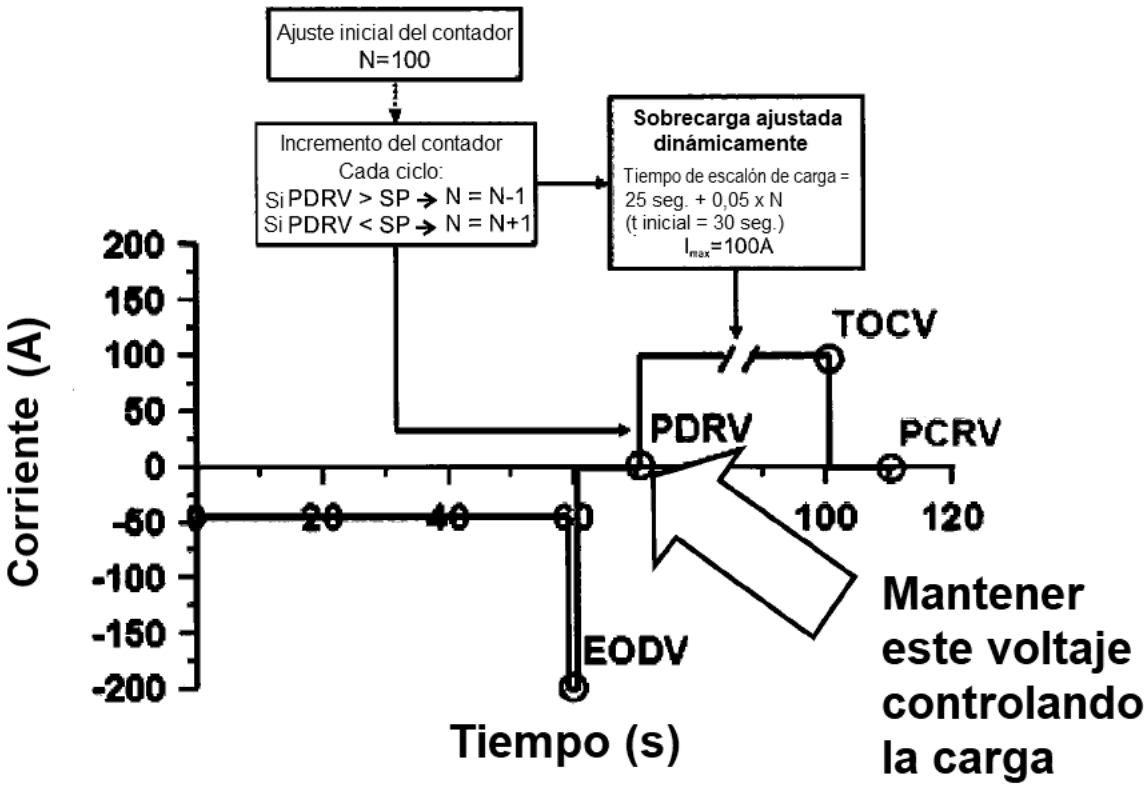

Ajuste inicial del contador
N=100
Incremento del contador
Cada ciclo:
Si PDRV > SP → N = N-1
Si PDRV < SP → N = N+1
Sobrecarga ajustada dinámicamente
Tiempo de escalón de carga =
25 seg. + 0,05 x N
(t inicial = 30 seg.)
Imax=100A
Corriente (A)
200
150
100
50
0
-50
-100
-150
-200
20
40
60
100
120
TOCV
PDRV
PCRV
EODV
Tiempo (s)
Mantener
este voltaje
controlando
la carga

FIGURA 10

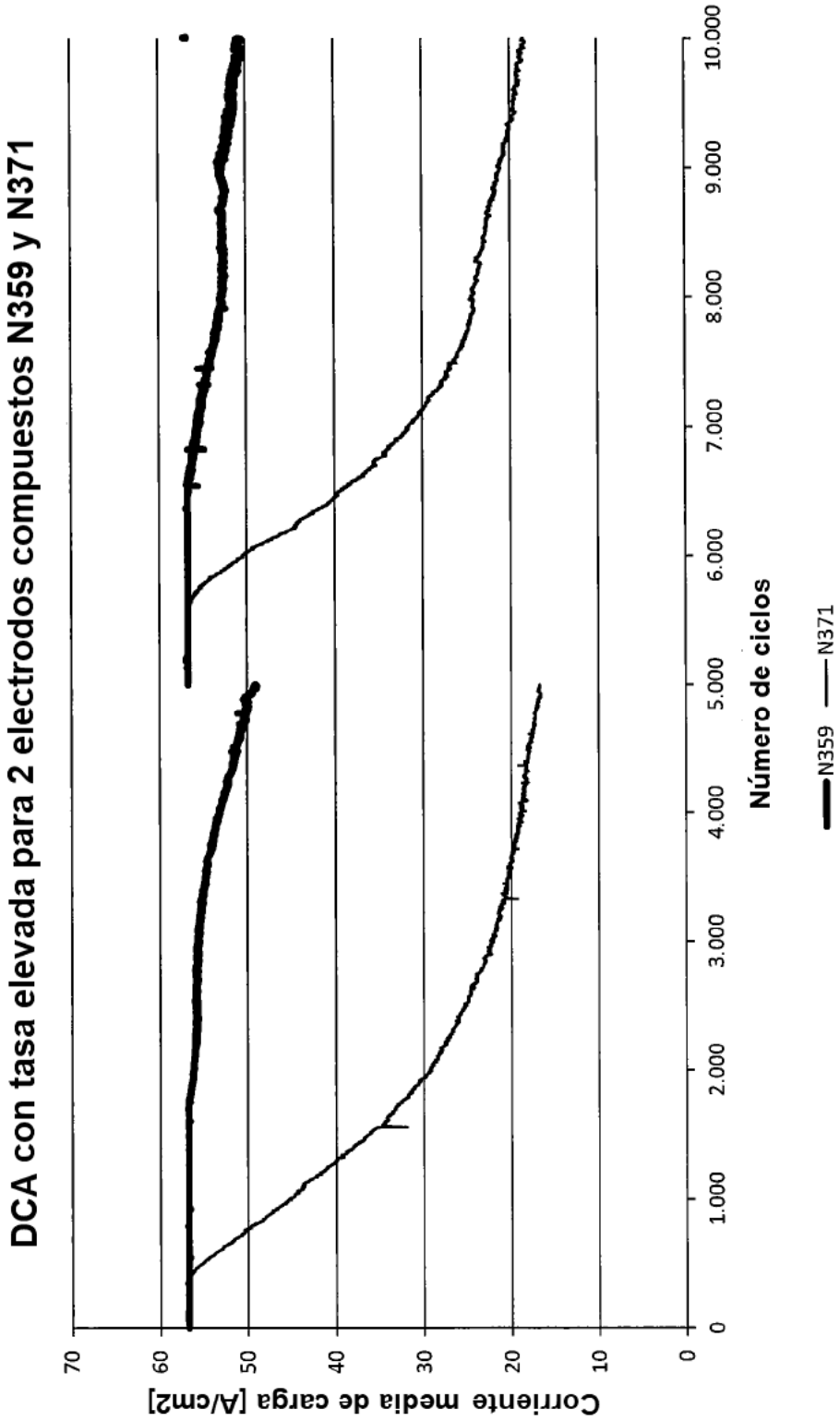

DCA con tasa elevada para 2 electrodos compuestos N359 y N371
Corriente media de carga [A/cm2]
70
60
50
40
30
20
10
0
0
1.000
2.000
3.000
4.000
5.000
6.000
7.000
8.000
9.000
10.000
Número de ciclos
N359
N371

FIGURA 11

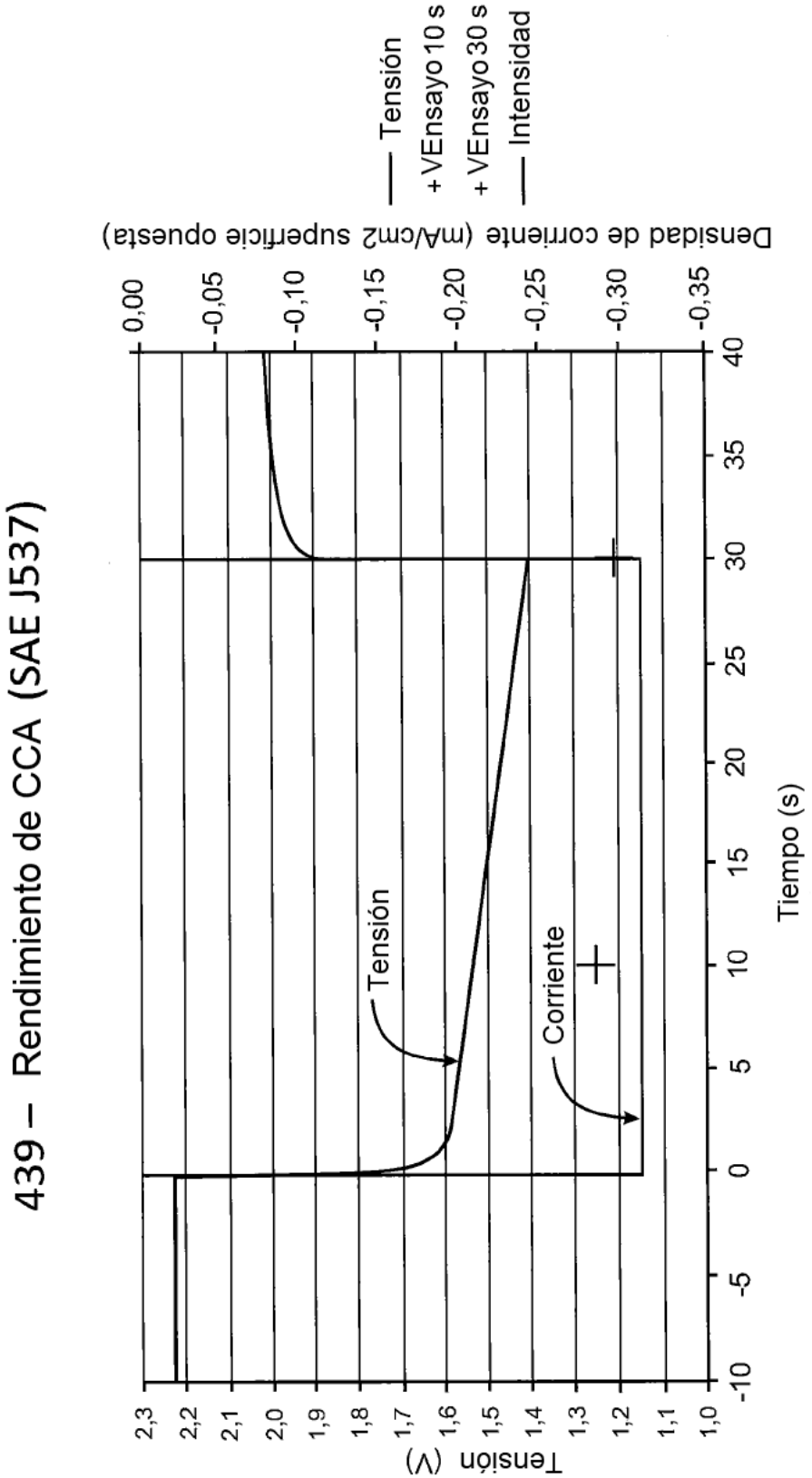

439 – Rendimiento de CCA (SAE J537)
Tensión
Corriente
Tiempo (s)
Tensión (V)
Densidad de corriente (mA/cm2 superficie opuesta)
Tensión
+VEnsayo 10 s
+VEnsayo 30 s
Intensidad
2,3
2,2
2,1
2,0
1,9
1,8
1,7
1,6
1,5
1,4
1,3
1,2
1,1
1,0
0,00
-0,05
-0,10
-0,15
-0,20
-0,25
-0,30
-0,35
-10
-5
0
5
10
15
20
25
30
35
40

FIGURA 12

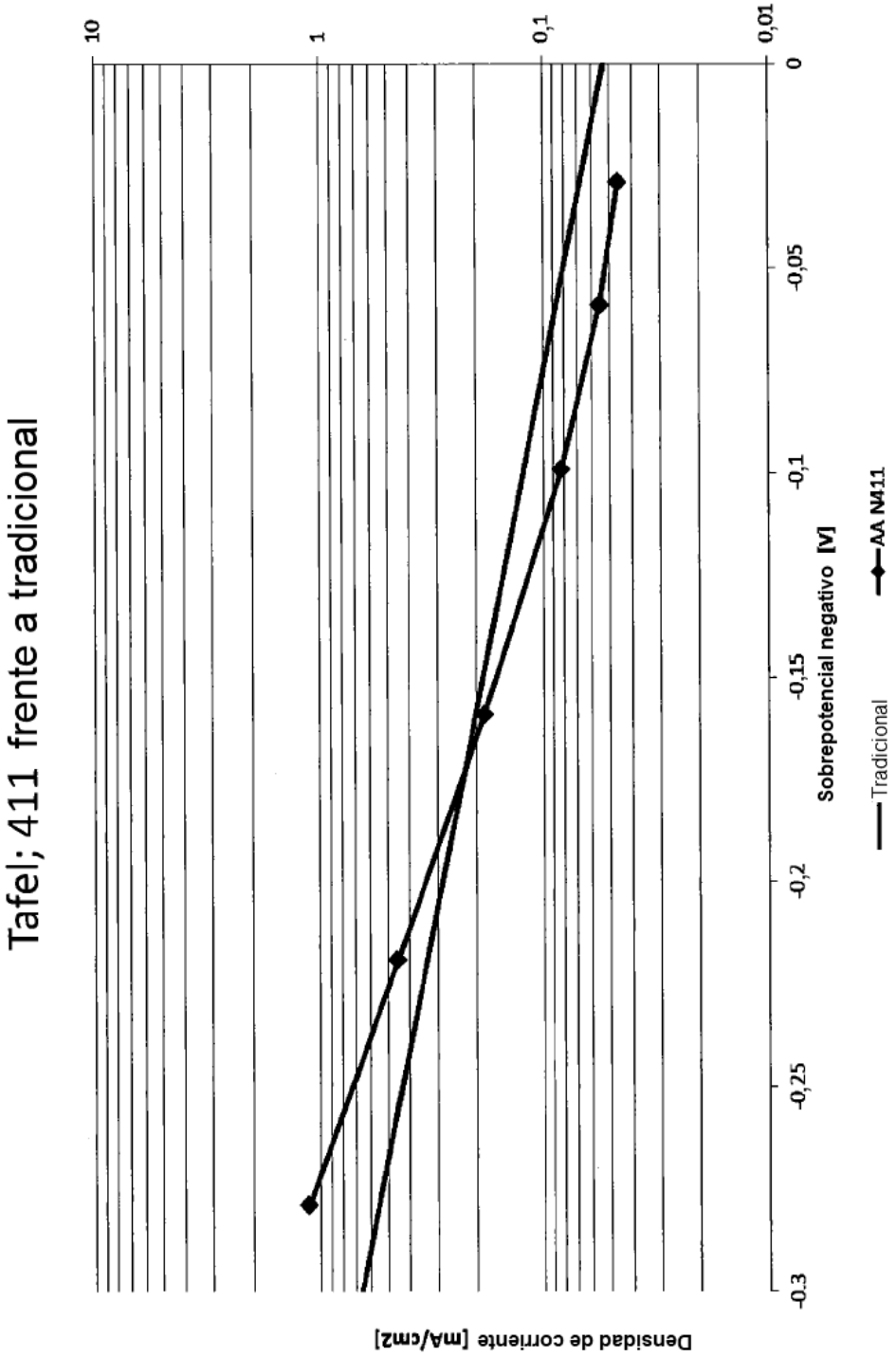

Tafel; 411 frente a tradicional
10
1
0,1
0,01
0
-0,05
-0,1
-0,15
-0,2
-0,25
-0,3
Sobrepotencial negativo [V]
Densidad de corriente [mA/cm2]
Tradicional
AA N411

FIGURA 13

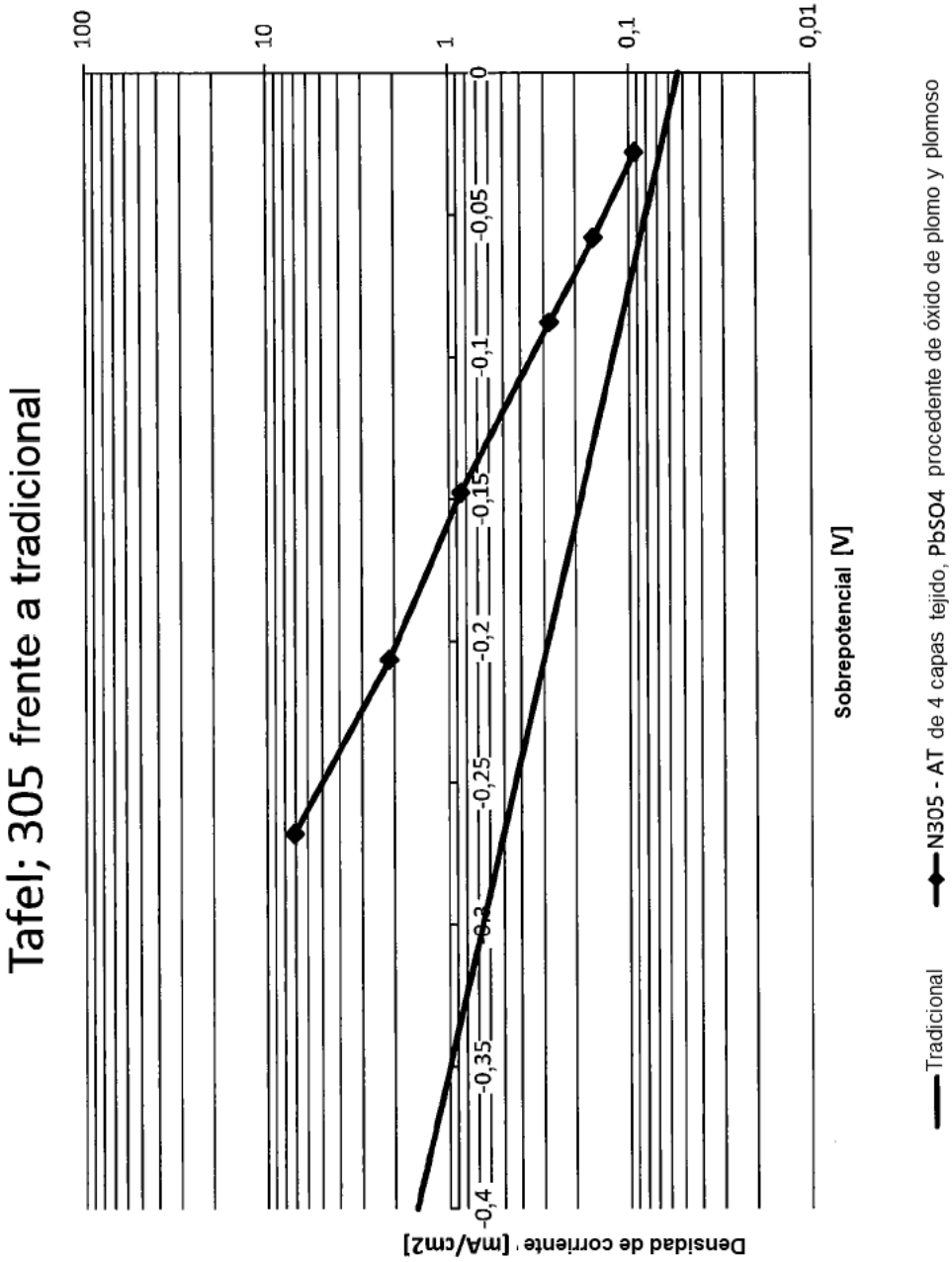

Tafel; 305 frente a tradicional
100
10
1
0,1
0,01
-0,4
-0,35
-0,3
-0,25
-0,2
-0,15
-0,1
-0,05
0
Densidad de corriente [mA/cm2]
Sobrepotencial [V]
Tradicional
N305 - AT de 4 capas tejido, PbSO4 procedente de óxido de plomo y plomoso

FIGURA 14

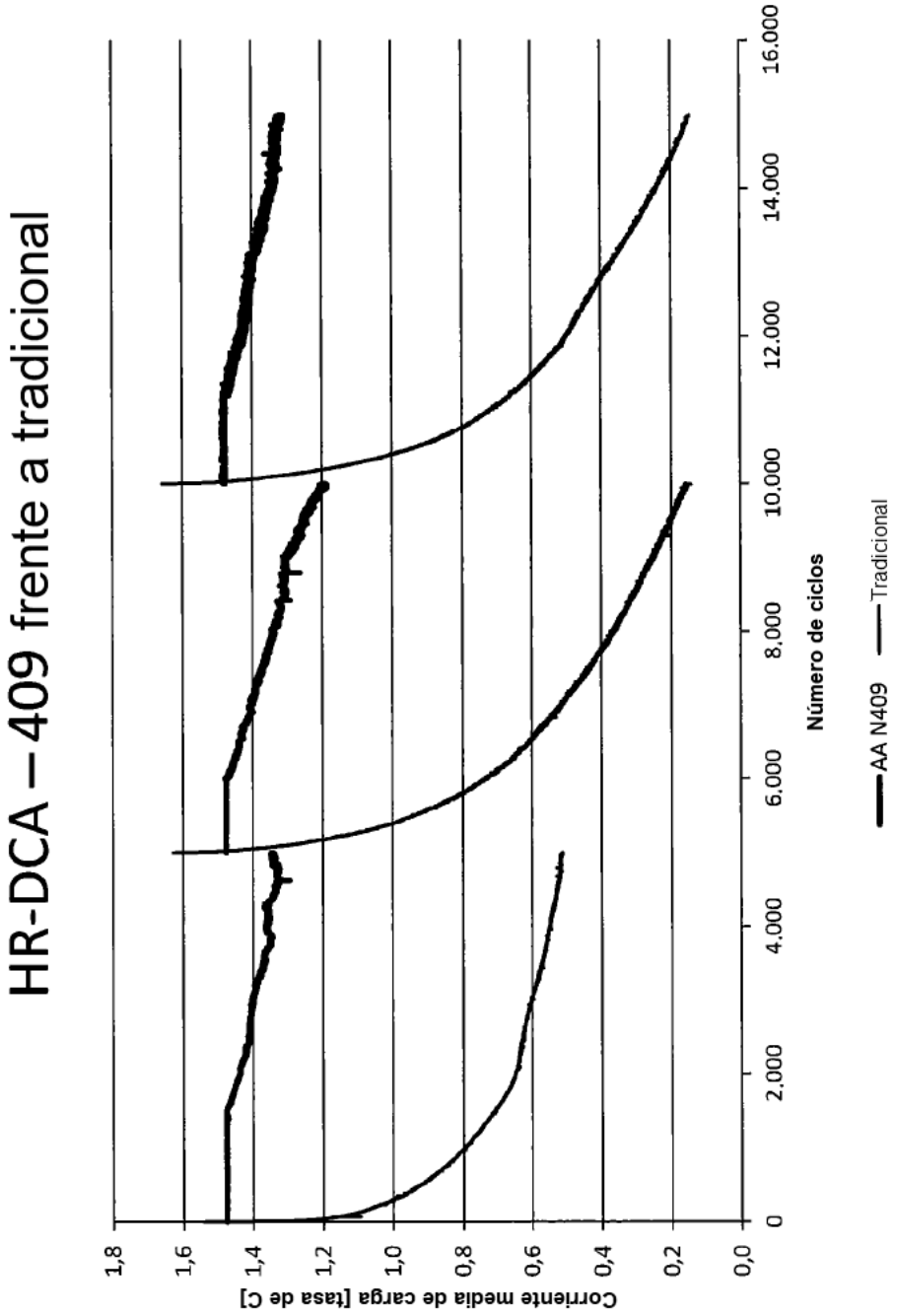

HR-DCA – 409 frente a tradicional
Corriente media de carga [tasa de C]
1,8
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
0
2.000
4.000
6.000
8.000
10.000
12.000
14.000
16.000
Número de ciclos
AA N409
Tradicional

FIGURA 15

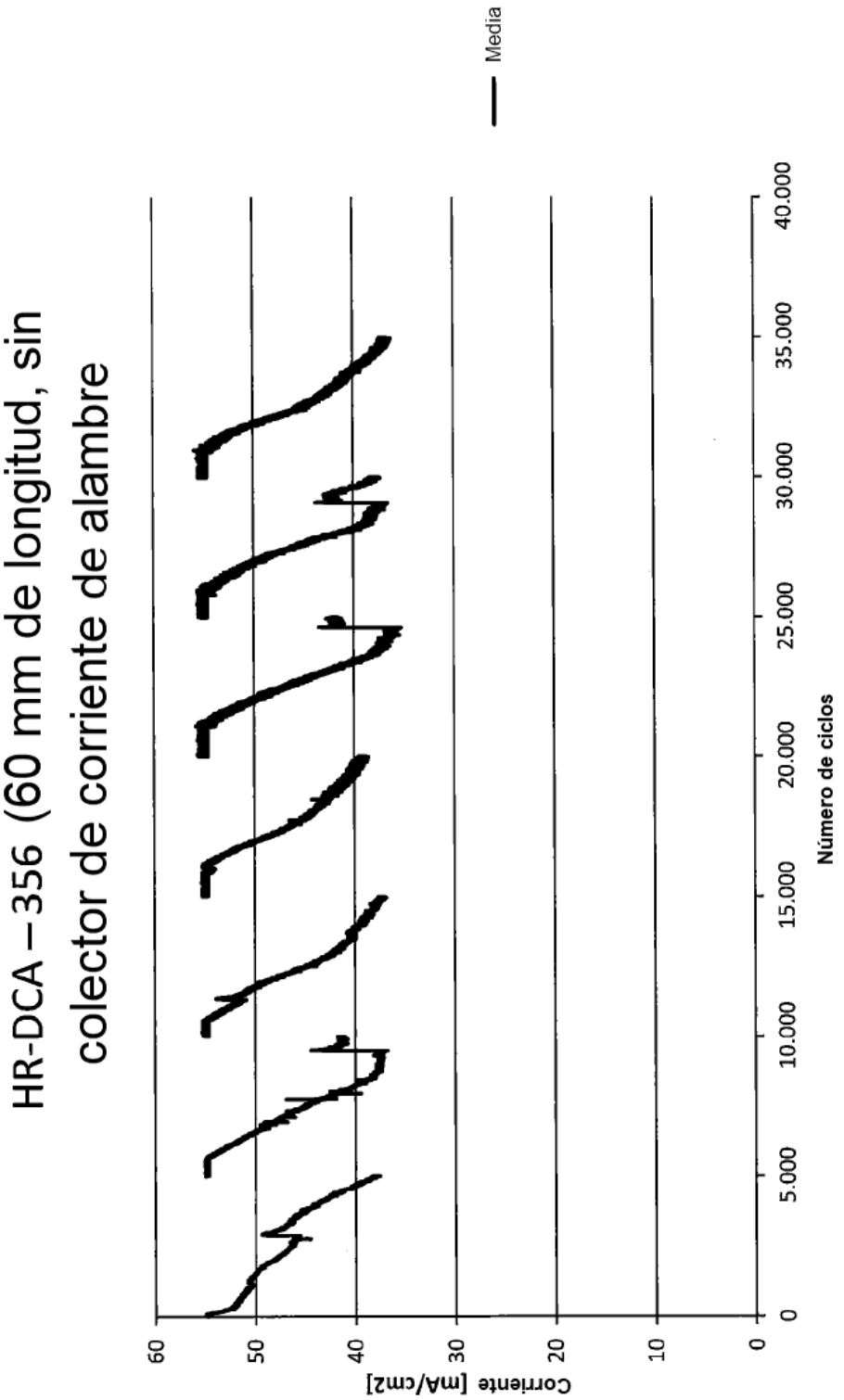

HR-DCA – 356 (60 mm de longitud, sin colector de corriente de alambre
Media
Corriente [mA/cm2]
60
50
40
30
20
10
0
0
5.000
10.000
15.000
20.000
25.000
30.000
35.000
40.000
Número de ciclos

FIGURA 16

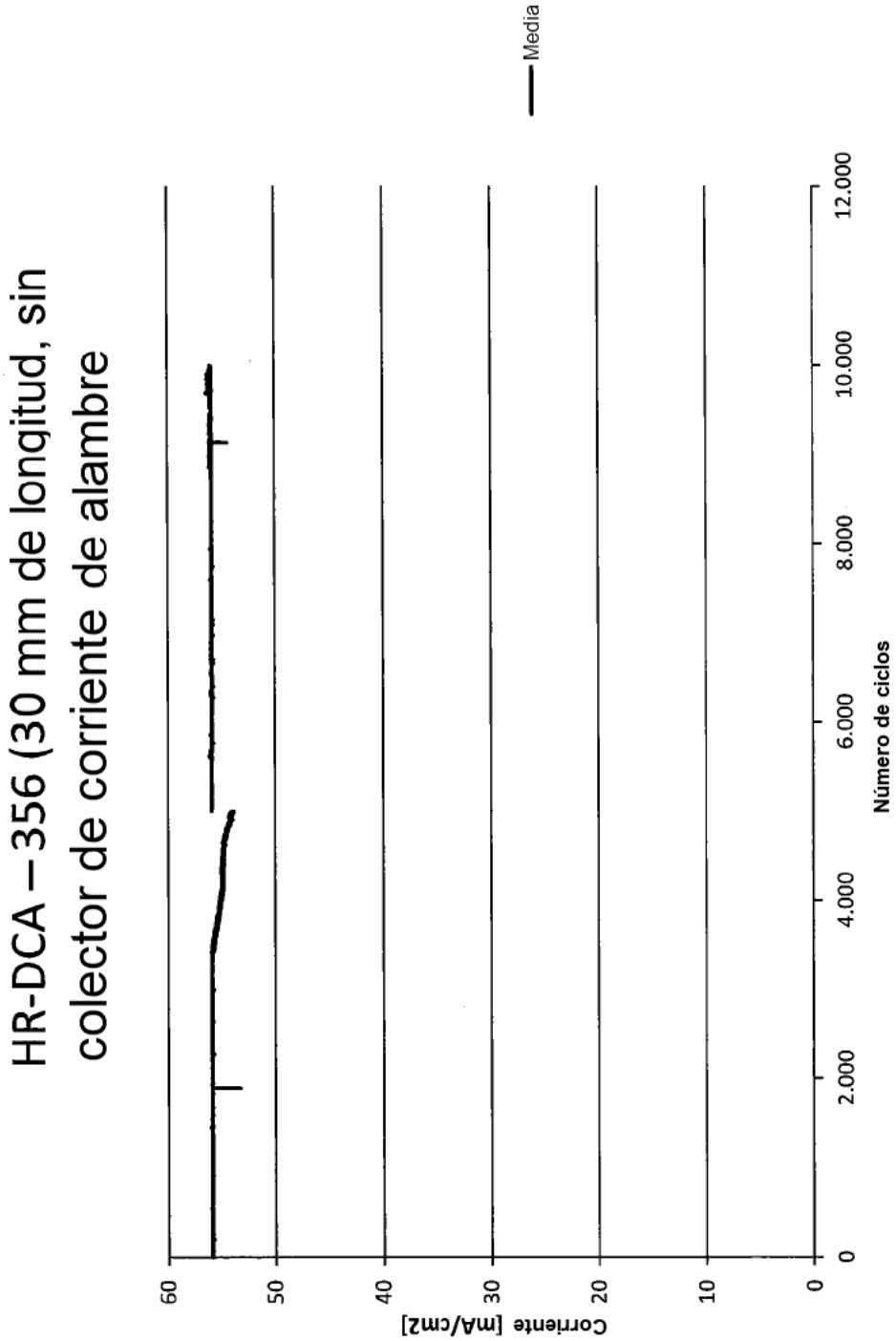

HR-DCA – 356 (30 mm de longitud, sin colector de corriente de alambre
Media
Corriente [mA/cm2]
60
50
40
30
20
10
0
0
2.000
4.000
6.000
8.000
10.000
12.000
Número de ciclos

FIGURA 17

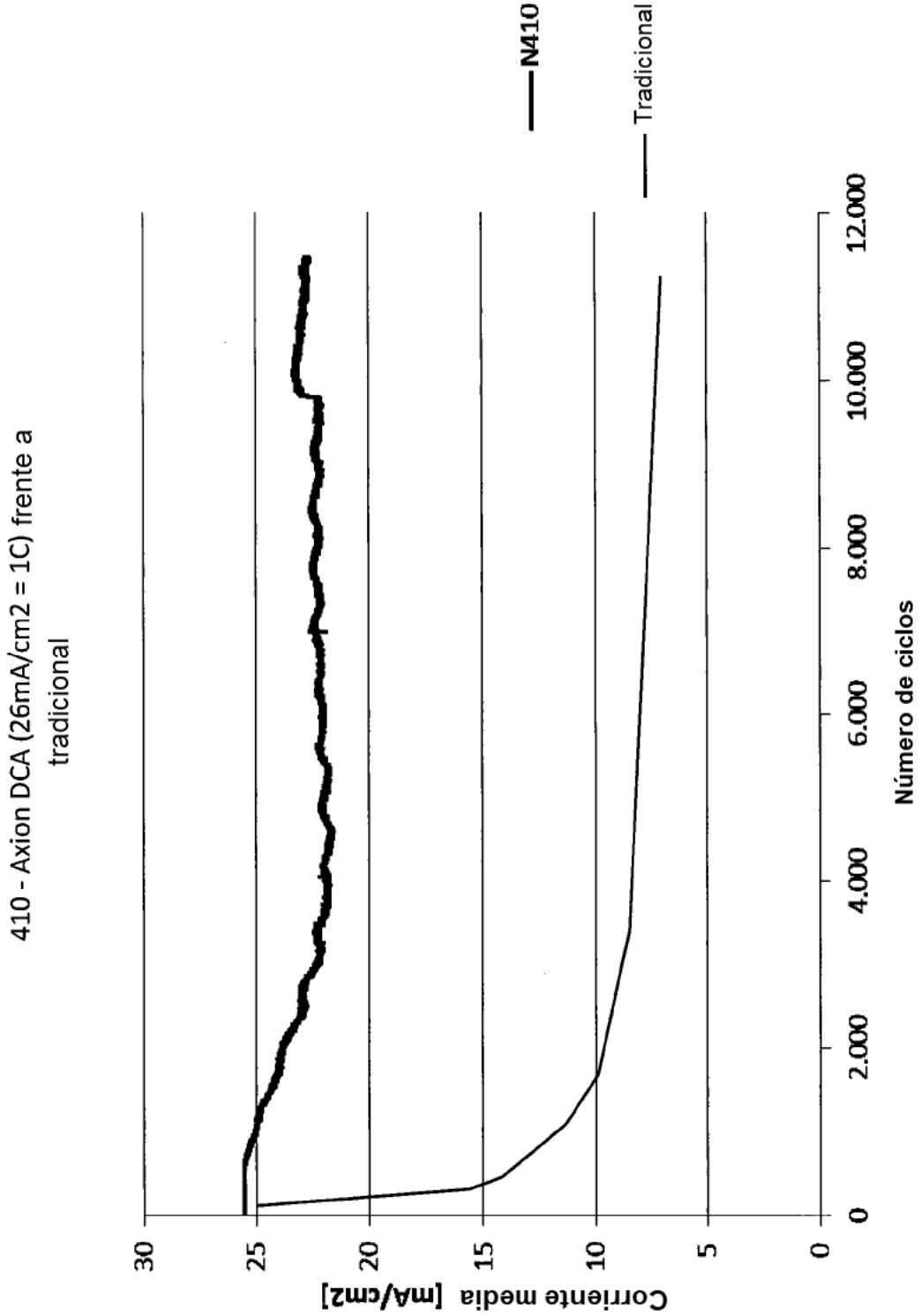

410 - Axion DCA (26mA/cm2 = 1C) frente a tradicional
Corriente media [mA/cm2]
30
25
20
15
10
5
0
0
2.000
4.000
6.000
8.000
10.000
12.000
Número de ciclos
N410
Tradicional

FIGURA 18