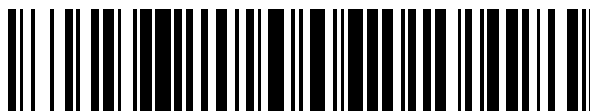


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 859**

51 Int. Cl.:

H01M 10/08 (2006.01)

H01M 4/14 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2011 PCT/US2011/067137**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.07.2012 WO12094180**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2011 E 11854723 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2661785**

54 Título: **Aditivo de grafito avanzado para mejorar el ciclo de vida útil de las baterías de plomo-ácido**

30 Prioridad:

04.01.2011 US 984023

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

11.10.2018

73 Titular/es:

**EXIDE TECHNOLOGIES (100.0%)
13000 Deerfield Parkway, Building 200
Alpharetta, GA 30004, US**

72 Inventor/es:

**JAGANNATHAN, SUDHAKAR y
GARCIA, MELCHOR FERNANDEZ**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 685 859 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aditivo de grafito avanzado para mejorar el ciclo de vida útil de las baterías de plomo-ácido

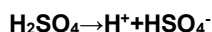
5 Campo Técnico

La presente descripción se refiere, generalmente, a baterías de plomo-ácido, y más particularmente a un aditivo de Grafito Avanzado para mejorar el ciclo de vida útil de las baterías de plomo-ácido.

10 Antecedentes de la invención

La batería de plomo-ácido es el tipo de dispositivo de almacenamiento de energía recargable más antiguo y popular, que se remonta a finales de la década de 1850 cuando inicialmente fue concebida por Raymond Gaston Planté. A pesar de tener una relación de energía con respecto al peso muy baja y una relación de energía con respecto al volumen baja, la batería de plomo-ácido puede suministrar corrientes de alta sobretensión, lo que permite a las celdas mantener una relación de potencia con respecto al peso relativamente grande. Estas características, junto con su bajo costo, hacen que las baterías de ácido de plomo sean atractivas para usar en vehículos de motor, que requieren una alta corriente para los motores de arranque. Generalmente, una batería de plomo-ácido se compone de un electrodo positivo y un electrodo negativo en un baño de electrolito. Típicamente, los electrodos se aíslan mediante un separador poroso cuyo papel principal es eliminar todo contacto entre los electrodos mientras que estos se mantienen dentro de una distancia mínima entre sí (por ejemplo, unos pocos milímetros). Un separador evita los cortocircuitos del electrodo que contienen dendritas (resistencia a la perforación) y reduce los depósitos de Pb en la parte inferior de la batería.

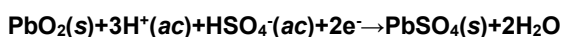
Típicamente, un electrodo positivo de la batería de plomo-ácido, completamente cargado es dióxido de plomo (PbO₂). El colector de corriente negativo es plomo (Pb) metálico y el electrolito es ácido sulfúrico (H₂SO₄). El ácido sulfúrico es un ácido fuerte que, típicamente, se disocia en iones antes de añadirse a la batería:



30 Como se indica en las siguientes dos reacciones de semicelda, cuando esta celda se descarga, el plomo metálico en la placa negativa reacciona con ácido sulfúrico para formar sulfato de plomo (PbSO₄), que después se deposita en la superficie de la placa negativa.

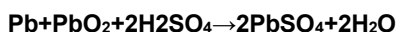


35 (media reacción de la placa negativa)



40 (media reacción de la placa positiva)

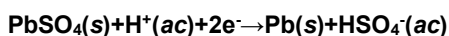
Durante la operación de descarga, se consume ácido y se produce agua; durante la operación de carga, se consume agua y se produce ácido. La adición de las dos reacciones de descarga de media celda produce la reacción de descarga de la celda completa:



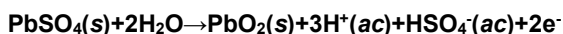
(ecuación de descarga de celda completa)

50 Cuando la batería de plomo-ácido está bajo carga, un campo eléctrico en el electrolito hace que los iones negativos (en este caso bisulfato) se desvíen hacia la placa negativa. El ion negativo se consume por la reacción con la placa. La reacción produce, además, un ion positivo (protón) que se aleja bajo la influencia del campo, y deja dos electrones atrás, en la placa, para entregarse al terminal.

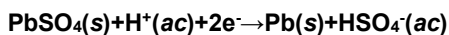
55 En el momento de recargar la batería, el PbSO₄ se convierte nuevamente en Pb mediante la disolución de los cristales de sulfato de plomo (PbSO₄) en el electrolito. La adición de las dos reacciones de carga de media celda produce la reacción de carga de la celda completa.



60 (media reacción de la placa negativa)

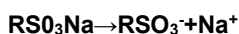


65 (media reacción de la placa positiva)



(ecuación de carga de celda completa)

- 5 Cuando la batería recicla repetidamente entre la carga y la descarga, la eficacia de la disolución de PbSO_4 y la conversión a Pb metálico disminuye con el tiempo. Como un resultado, la cantidad de PbSO_4 continúa incrementándose en la superficie de la placa negativa y con el tiempo forma una capa impermeable de PbSO_4 , por lo que restringe el acceso del electrolito al electrodo.
- 10 A través de los años, se han usado diversos aditivos, que incluyen los expansores, en un intento por disminuir el aumento de sulfato de plomo y mejorar el rendimiento de la batería. Los expansores actúan como agentes que evitan el encogimiento y son un componente importante de las baterías de plomo-ácido porque evitan las pérdidas de rendimiento en las placas negativas que de otra manera podrían ocasionarse por la pasivación y los cambios estructurales en el material activo. Para hacer una placa negativa esponjosa y evitar la solidificación del plomo, se desarrollaron expansores a partir de una mezcla de negro de carbón, derivados de lignina (por ejemplo, lignosulfato, lignosulfonatos) y sulfato de bario (BaSO_4). Estos expansores pueden incorporarse en las placas negativas de una batería de diversas maneras, que incluye la adición de los componentes individuales a una mezcla de pasta y la adición de una formulación premezclada.
- 15 Típicamente, el negro de carbón se añade al material activo negativo (NAM) para aumentar: (i) la conductividad eléctrica; (ii) el área de superficie del NAM; y (iii) la nucleación de los cristales de PbSO_4 . El negro de carbón es sustancialmente carbono elemental puro, típicamente, en la forma de partículas coloidales producidas por una combustión incompleta o descomposición térmica de hidrocarburos gaseosos o líquidos en condiciones controladas. Es un gránulo o polvo negro, finamente dividido.
- 20 La presencia de derivados de lignina (por ejemplo, lignosulfato, lignosulfonatos y otros poliéteres aromáticos complejos) ayuda a evitar la formación de una capa obstructiva de PbSO_4 sobre la superficie del electrodo y facilita la formación de una capa porosa formada por cristales individuales de PbSO_4 . Los derivados de lignina tienen la propiedad de ser fuertes antifloculantes (por ejemplo, evitan que los coloides salgan de la suspensión en forma de una masa floculenta o escamas) y se componen de una gran parte orgánica hidrófoba (R^*) y una pequeña fracción inorgánica hidrófila (SO_3^-). Como un resultado, los derivados de lignina son solubles en agua. Por ejemplo:
- 25
- 30



- 35 La parte hidrófoba del anión RSO_3^- se adsorberá en la superficie de las partículas de plomo, y por lo tanto, la parte hidrófila del anión se eliminará gradualmente a la fase acuosa del electrolito. Esto resulta en un aumento en el potencial de repulsión, que evita que las partículas se fusionen o sintericen. Muchos lignosulfonatos diferentes se han usado en los expansores; sin embargo, sus efectos sobre el rendimiento de las baterías de plomo-ácido varían drásticamente según la fórmula del expansor y el tipo de uso de la batería (por ejemplo, Arranque, Motriz, En espera).
- 40 El sulfato de bario, que es isomorfo al PbSO_4 , actúa como un agente de nucleación y asegura una distribución uniforme de los cristales de PbSO_4 en todo el volumen de masa activa. La capacidad del sulfato de bario para actuar como un sitio para la precipitación de sulfato de plomo se debe a las estructuras similares de los dos compuestos. El sulfato de estroncio ha demostrado, además, ser un expansor efectivo. El sulfato de bario inerte proporciona una gran cantidad de sitios para la precipitación de cristallitos de sulfato de plomo y de ese modo evita su deposición como una película de PbSO_4 delgada, impermeable y pasivante.
- 45 Una diferencia notable entre los expansores usados en aplicaciones automotrices e industriales es la relación de sulfato de bario con respecto al carbono. Por ejemplo, en las baterías automotrices, puede usarse una alta fracción de lignosulfonato (25 – 40 %), mientras que en las baterías industriales puede usarse un porcentaje menor de lignosulfonato (0 – 10 %). El porcentaje más alto de lignosulfonato en las placas automotrices puede ser útil en la producción de alta corriente de arranque en frío, mientras que una mayor cantidad de sulfato de bario en placas industriales puede ayudar a evitar la pasivación durante el ciclo profundo y proporcionar una mayor durabilidad.
- 50 Los aditivos conductivos en placas positivas, tales como BaPbO_3 (Metaplumbato de bario); Pb_3O_4 (Plomo rojo), compuestos a base de Titanio (por ejemplo, Ti_4O_7 , TiSi_2 , TiO_2), y grafito se han usado para mejorar la densidad de potencia y la resistencia a la corrosión en baterías de plomo-ácido. De manera similar, además, a la pasta negativa se han añadido aditivos de área de superficie más alta (por ejemplo, microsferas de vidrio, sílice particulada, zeolita y carbonos porosos) para mejorar el acceso del electrolito y mejorar el ciclo de vida útil.
- 55 Durante varias décadas, el carbono ha sido un aditivo popular para el NAM en baterías de plomo-ácido. Aunque generalmente, el papel del carbono en el NAM puede no estar dilucidado completamente, se han identificado diversos efectos beneficiosos. Por ejemplo, el carbono nuclea los cristales de PbSO_4 , lo que resulta en cristales más pequeños que pueden disolverse más fácilmente en el electrolito durante los procesos de carga. Esto restringe el progreso de la sulfatación de la placa (por ejemplo, la formación de una capa de PbSO_4) y aumenta el ciclo de vida útil de la batería durante el funcionamiento a alta velocidad, estado de carga parcial (HRPSoC). Los carbonos de alta área de superficie
- 60
- 65

pueden actuar como un depósito para el electrolito dentro del NAM, por lo tanto disminuye la posibilidad de que se sequen las placas.

5 En el NAM se usa con frecuencia una combinación de grafito altamente conductor, negro de carbón activado y/o carbón activado de alta área de superficie. En el grafito, los átomos se disponen, típicamente, en redes hexagonales planas (por ejemplo, capas de grafeno) unidas por fuertes enlaces sp^2 que resultan en una alta conductividad eléctrica en el plano del enlace. Típicamente, un carbono desordenado surge cuando una fracción de átomos de carbono se hibrida sp^3 en lugar de sp^2 . La conductividad eléctrica del carbono mixto depende de la distribución de carbono sp^3 en los dominios sp^2 . Aunque los aditivos de grafito en el material activo disminuyen la resistividad de la pasta mediante la formación de una vía conductiva alrededor de los cristales de $PbSO_4$, se reporta que tienen áreas de superficie más bajas (típicamente en el orden de 10 - 30 m^2/g). Generalmente se requiere un segundo aditivo de carbono para aumentar el área de superficie total del NAM para mejorar el acceso del electrolito. Para mejorar el área de superficie así como también la conductividad eléctrica pueden añadirse negro de carbón y carbones activados con superficies entre 200 - 2000 m^2/g junto con grafito. El carbón activado es una forma de carbono que se ha procesado para aumentar en gran medida la porosidad, por lo tanto aumenta grandemente su área de superficie (por ejemplo, 1 gramo de carbón activado puede tener un área de superficie superior a 500 m^2).

20 Se han realizado numerosos intentos para superar los problemas mencionados anteriormente. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos núm. 6,548,211 de Kamada, y otros, describe la adición de polvo de grafito que tiene un tamaño de partícula medio más pequeño que 30 μm que se adiciona en el intervalo de aproximadamente 0.3 % a 2 % en peso. La publicación de patente de Estados Unidos núm. 2010/0015531 de Dickinson, y otros, describe una pasta para una placa negativa de batería de plomo-ácido que tiene una carga del aditivo de carbón activado del 1.0 % a 2.0 % en peso. El aditivo de carbón activado, descrito por Dickinson, tiene un volumen de mesoporos mayor que aproximadamente 0.1 cm^3/g y un intervalo de tamaños de mesoporos de aproximadamente 20 - 320 angstroms (\AA) como se determina mediante el método de adsorción de nitrógeno DFT. La publicación de patente de Estados Unidos núm. 2010/0040950 de Buiel, y otros describe un electrodo negativo que tiene una mezcla de carbón activado (~ 5 - 95 % en peso), plomo (5 - 95 % en peso), y carbono conductivo (5 - 20 % en peso). La patente de Estados Unidos núm. 5,547,783 de Funato, y otros, describe diversos aditivos, que incluyen carbono, negro de acetileno, polianilina, polvo de estaño y polvo de compuesto de estaño que tienen un diámetro de partícula promedio de 100 μm o menos. La patente de Estados Unidos núm. 5,156,935 de Hohjo, y otros, describe filamentos electroconductores hechos de titanato de potasio, carbono, o grafito, útiles como aditivos para la placa negativa de una batería de plomo-ácido, que tienen un diámetro de 10 μm o menos, relación de aspecto de 50 o más, y un área de superficie específica de 2 m^2/g (21). Desafortunadamente, ninguno de estos intentos anteriores fue capaz de lograr el beneficio de un área de superficie más alta y una conductividad eléctrica más alta en un único material de carbono.

35 El negro de carbón y los carbones activados tienen la capacidad de aceptar una carga más alta debido a sus áreas de superficie más altas y al acceso mejorado del electrolito. Desafortunadamente, debido a sus estructuras porosas, el negro de carbón y los carbones activados tienen una retención deficiente en el tamaño de partícula durante la mezcla de la pasta y el reciclado. Como un resultado, el negro de carbón y los carbones activados con frecuencia se desintegran, lo que causa que el carbono salga de la placa durante un período de tiempo, que resulta en el desprendimiento del material activo desde las rejillas.

40 Por el contrario, los grafitos, con las estructuras ordenadas, son ventajosos porque son inertes a las reacciones electroquímicas durante los ciclos de carga y descarga, y resisten a la desintegración durante las pruebas de ciclo de vida útil en un período prolongado. Desafortunadamente, los grafitos tienen áreas de superficie más bajas, por lo que restringe el acceso del electrolito y resulta en un material activo con menor aceptación de carga.

45 A pesar de los numerosos aditivos de batería existentes, existe una necesidad de un aditivo de batería mejorado que (i) sea inerte a las reacciones electroquímicas durante los ciclos de carga y descarga; (ii) resista la desintegración durante las pruebas de ciclo de vida útil en un período prolongado; y (iii) produzca una mayor aceptación de carga.

Resumen de la invención

55 La invención se refiere a la batería de plomo-ácido descrita en las reivindicaciones. En la presente descripción se describe un carbono grafitico con un mayor grado de sitios defectuosos en capas regulares de grafeno. Una menor regularidad de las capas grafiticas resulta en un grafito con un área de superficie ventajosa de aproximadamente 300 m^2/g , en comparación con las típicas áreas de superficie de grafito, que están entre 10 y 30 m^2/g .

60 Como resultado de lo anterior, la potencia de aceptación de carga de una batería o dispositivo de almacenamiento de energía debe mejorar en un 50 % o más en todos los estados de carga, y la potencia de descarga debe mejorar hasta en un 35 % con mejoras mayores en los estados de menor carga en comparación con las baterías estándar, sin carbono. Los grupos que contienen Grafito Avanzado deben tener una corriente de carga del 50 % o más alta en la prueba de aceptación de carga dinámica microhíbrida (mDCAT) y duran, al menos, el doble de ciclos en comparación con las baterías estándar, sin carbono.

65

Descripción de las figuras

Estas y otras ventajas de la presente invención se comprenderán fácilmente con referencia a las siguientes especificaciones y dibujos adjuntos en donde:

- 5 La Figura 1a es un gráfico que representa la extensión de las capas periódicas de grafeno comparadas mediante la difracción de rayos X bidimensional de ángulo amplio;
- La Figura 1b es un gráfico que representa la extensión de las capas periódicas de grafeno comparadas mediante el análisis termogravimétrico para el grafito estándar de calidad de batería y el Grafito Avanzado usado en este trabajo;
- 10 La Figura 1c es un gráfico que representa los resultados de la difracción de rayos X de ángulo amplio y del análisis termogravimétrico del grafito estándar de calidad de batería y el Grafito Avanzado;
- La Figura 1d es un gráfico que representa la caracterización inicial de módulos espirales de 6V/25 Ah;
- La Figura 2a es un gráfico que representa la distribución del volumen de poros calculada mediante el método de la teoría funcional de la densidad (DFT) para el grafito estándar de calidad de batería;
- 15 La Figura 2b es un gráfico que representa la distribución del volumen de poros calculada mediante el método de la teoría funcional de la densidad (DFT) para el Grafito Avanzado;
- La Figura 3a es un gráfico de barras que representa la aceptación de carga regenerativa;
- La Figura 3b es un gráfico de barras que representa la potencia máxima para los módulos de 6V/24 Ah que contienen (i) mezcla negativa, estándar, sin carbono; (ii) mezcla negativa con 1 % en peso de grafito estándar y 1 % en peso de negro de carbón estándar; y (iii) mezcla negativa con 2 % en peso de carbono avanzado, a diferentes estados de cargas (SoC)
- 20 a 25 °C;
- La figura 4 es un gráfico que representa la corriente de carga en el microciclo 500 (unidad de fin de prueba) en la prueba de aceptación de carga dinámica microhíbrida (mDCAT) para (i) mezcla negativa, estándar, sin carbono; (ii) mezcla negativa con 1 % en peso de grafito estándar y 1 % en peso de negro de carbón estándar; y (iii) mezcla negativa con 2 % en peso de carbono avanzado, con las baterías al 80 % de SoC;
- 25 La Figura 5 es un gráfico que representa el voltaje final de descarga para (i) mezcla negativa con 1 % en peso de grafito estándar y 1 % en peso de negro de carbón estándar; y (ii) mezcla negativa con 2 % en peso de carbono avanzado a 60 % del estado de carga (SoC) y 2.5 % de profundidad de descarga (DoD) a 25° C en un ciclo de vida con suministro eléctrico ininterrumpido;
- La Figura 6 es un diagrama de un ejemplo de una batería de plomo-ácido prismática capaz de llevar a cabo la presente invención;
- 30 La Figura 7 es un diagrama de un ejemplo de una batería de plomo-ácido enrollada en espiral capaz de llevar a cabo la presente invención; y
- La Figura 8 es un diagrama que muestra un método para preparar una pasta de Grafito Avanzado y un electrodo de batería.

35 Descripción detallada

Las modalidades preferidas de la presente invención se describirán a continuación con referencia a los dibujos acompañantes. En la siguiente descripción, las funciones o construcciones bien conocidas no se describen en detalle porque opacarían la invención con detalles innecesarios.

45 En la presente descripción se describe un carbono grafitico con un mayor grado de sitios defectuosos en capas regulares de grafeno. Una menor regularidad de las capas grafiticas resulta en un Grafito Avanzado con un área de superficie altamente ventajosa, por ejemplo, aproximadamente 250 - 350 m²/g, en comparación con los números típicos entre 10 - 30 m²/g. Un aditivo basado en carbono (por ejemplo, el Grafito Avanzado) tendría, preferentemente, un área de superficie entre 20 y 750 m²/g con un intervalo más preferido de aproximadamente 20 - 450 m²/g o 20 - 550 m²/g. Sin embargo, un intervalo con la máxima preferencia sería aproximadamente de 250 - 350 m²/g. Un sustituto de Grafito Avanzado adecuado y listo para usar puede incluir, por ejemplo, HSAG 300 y HSAG 400. El HSAG 300, comercializado por Timcal AG (www.timcal.com), es un grafito de alta pureza (<0.22 % de cenizas) con un área de superficie específica de 280-300 m²/g.

50 Alternativamente, los nanotubos de carbono pueden usarse como un aditivo en la pasta basada en carbono. Los nanotubos de carbono son disposiciones formadas hexagonalmente de átomos de carbono que se han enrollado en tubos de carbono grafitico a escala molecular. Los nanotubos de carbono se han construido con una relación de longitud respecto al diámetro de hasta 132,000,000:1, por lo tanto, se produce una relación del área de superficie respecto al volumen, muy alta.

55 Durante la investigación y el desarrollo del Grafito Avanzado y de la pasta de Grafito Avanzado, se emplearon diversos métodos y dispositivos experimentales: (i) las estructuras de las muestras de polvo de grafito se analizaron mediante el uso de difracción de rayos X; (ii) el comportamiento de la degradación se examinó mediante el uso de un analizador termogravimétrico; y (iii) el área de superficie y la distribución del tamaño de poros se examinaron mediante el uso de un analizador de área de superficie. La difracción de rayos X del polvo se realizó mediante el uso de un difractor de rayos X Siemens D5000 operado a 20 kV, 5A. El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó mediante el uso de un instrumento TA TGA Q500 mediante el calentamiento de la muestra del polvo de grafito hasta 1,000 °C a una velocidad de 20 °C/min. El área de superficie y la distribución del tamaño de poros se midieron mediante el uso de la adsorción de gas nitrógeno en un Micromerítico Tristar 3020. Los datos se analizaron mediante los métodos Brunauer, Emmett, y Teller (BET) y la teoría de la función de densidad (DFT).

60

65

Con referencia primero a la Figura 2a, se muestra un gráfico que representa la distribución de volumen de poros calculada mediante el método DFT para un grafito estándar de calidad de batería, mientras que la Figura 2b representa la distribución de volumen de poros para el Grafito Avanzado.

- 5 La Figura 2a muestra que el volumen del poro para el grafito estándar es relativamente bajo (menos que $4.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$) para todo el intervalo de poros medidos por la adsorción de gas nitrógeno con una distribución amplia del intervalo de poros. Como un resultado, el área de superficie del grafito estándar es relativamente baja, por lo que restringe el acceso del electrolito, que resulta en un material activo con menor aceptación de carga.
- 10 La Figura 2b, por el contrario, muestra que el Grafito Avanzado tiene un volumen de poro mucho más alto para un ancho de poro (0 - 800 Å) con un pico de $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ con porosidad predominantemente micro (menos de 20 Å) y meso (20 - 500 Å). En dependencia del lote, el Grafito Avanzado puede contener, además, una cantidad trivial de anchos de poro macro (más de 500 Å), típicamente, entre 0 y 10 %. El Grafito Avanzado con porosidad predominantemente micro y meso tiene un volumen total de poros aproximadamente 3 veces mayor que el grafito estándar ($0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ para el Grafito Avanzado versus $0.065 \text{ cm}^3/\text{g}$ para el grafito estándar). Como un resultado, el área de superficie del grafito estándar es mucho mayor, por lo tanto, permite el acceso del electrolito, que resulta en un material activo con aceptación de carga más alta.
- 15 Para evaluar y comparar el Grafito Avanzado contra varias pastas negativas, se ensamblaron módulos en espiral de 6V/25 Ah y baterías prismáticas de estera de vidrio absorbido (AGM) 14.4V/78 Ah, de plomo-ácido regulada por válvulas (VRLA) con tres composiciones diferentes de pasta negativa que incluyen (i) un control negativo de mezcla que no tiene carbono adicional; (ii) una mezcla negativa con 1 % en peso de grafito estándar y 1 % en peso, de negro de carbón estándar; y (iii) una mezcla negativa con 2 % en peso de Grafito Avanzado. Las baterías AGM, en vez de usar un electrolito líquido o en gel, usan un separador de fibra de vidrio para mantener el electrolito en su lugar. La unión física entre las fibras del separador, las placas de plomo y el contenedor hace que las AGM sean a prueba de derrames y las baterías de plomo-ácido más resistentes a vibraciones e impactos, disponibles en la actualidad. Aún mejor, las baterías AGM usan casi los mismos puntos de ajuste de voltaje que las celdas inundadas y, por lo tanto, pueden usarse como reemplazos directos para las celdas inundadas.
- 20
- 25

La caracterización inicial de los módulos incluyó la capacidad de 20 horas (descarga a 1.2A a 5.25V a 25 °C), capacidad de reserva (descarga a 25A a 5.25V a 25° C) y arranque en frío (descarga a 400 A a 3.6V a -18° C). Después de cada prueba, los módulos se recargaron a 6A / 7.2V / 20h + 4h / 0.6A. En aras de la precisión durante la evaluación, el peso de la batería, la resistencia interna y las descargas de baja velocidad y alta velocidad para cada grupo fueron equivalentes a las del inicio. Los resultados promedio para las caracterizaciones iniciales de los módulos de los tres grupos de módulos se resumen en la Figura 1d. La Figura 1d muestra claramente que todas las baterías tenían parámetros de rendimiento iniciales comparables, por lo que sugiere que cualquier cambio en el rendimiento durante la evaluación se debería a los diversos aditivos de la pasta, y no a variaciones en la construcción de la batería.

30

35

En las aplicaciones de vehículos eléctricos híbridos, la potencia de descarga de una batería y la potencia de aceptación de carga son de gran importancia. La potencia de descarga determina el grado de impulso eléctrico que puede lograrse durante el período de aceleración, mientras que la aceptación de la carga afecta el grado de utilización de la energía de frenado regenerativo durante la etapa de desaceleración. Para simular las diferentes condiciones en las que la batería puede funcionar en el vehículo, las pruebas se realizaron en diferentes estados de carga (SoC) que varían desde 20 % a 100 %. Se usó un voltaje constante de 16V durante 5 segundos a 25° C para medir la potencia de aceptación de carga, mientras que se usó un voltaje de 10V durante 10 segundos a 25° C para medir la potencia de descarga.

40

La prueba de aceptación de carga dinámica microhíbrida (mDCAT) se realizó en baterías prismáticas a 80 % de SoC. El ciclo de prueba incluyó múltiples microciclos con diferentes corrientes de descarga (es decir, descarga a 48 A durante 60 segundos, descarga a 300 A durante 1 segundo, reposo durante 10 segundos, carga a 100 A a 100 % de SoC, descarga a 7 A durante 60 segundos y descanso durante 10 segundos) que incluye un alto pulso de corriente. El ciclo de prueba incluyó un total de 500 microciclos con un tiempo de descanso de 6 horas.

45

50

Además, se realizaron pruebas de ciclo de vida útil, con suministro eléctrico, para determinar la influencia de las tres formulaciones diferentes de placa negativa en la evolución de la capacidad, el voltaje y la resistencia interna bajo el ciclo de estado de carga parcial. El perfil usado para las evaluaciones se basó en el procedimiento del Consejo Europeo para I+D Automotriz (EUCAR) para Vehículos Eléctricos Híbridos (HEV) y tuvo que repetirse 10,000 veces (en una unidad) con la batería al 60 % de SoC y al 2.5 % de profundidad de descarga.

55

La evolución del voltaje final, la capacidad, la pérdida de peso y la resistencia interna se registraron cada 10,000 ciclos. La batería se dejó descansar durante 6 horas después de cada 10,000 ciclos para permitir que el electrolito se estabilice. Al final de la descarga, un voltaje de 5 V (por módulo de 6 V) alcanzado a lo largo del ciclo, o una capacidad de batería inferior al 50 % del valor inicial, se consideraron como criterio de fallo de la batería. Según los informes anteriores del Consorcio de Baterías Avanzadas de plomo-ácido (ALABC), se ha obtenido un ciclo de vida útil con suministro eléctrico en el intervalo de 200,000 a 220,000 ciclos para diferentes formulaciones del NAM, que incluyen adiciones de diferentes tipos de grafitos y combinación de negro de carbón y grafito en el intervalo de 1 % - 1.5 %. Se diseñó una prueba de ciclo de vida útil con suministro eléctrico ininterrumpido, en la que la batería se cicla de manera continua sin etapa de descanso a intervalos de 10,000 ciclos, para simular las condiciones de prueba de la vida real. Esta prueba ayuda a diferenciar las

60

65

calidades diversas de carbonos que produjeron una prueba similar en una prueba estándar, de ciclo de vida útil con suministro eléctrico, del EUCAR.

5 Los resultados muestran que la mezcla negativa con 2 % en peso de Grafito Avanzado tuvo un mejor funcionamiento, en gran medida, con respecto tanto a la mezcla negativa estándar como a la mezcla negativa con 1 % en peso de Grafito Estándar y 1 % en peso de Negro de Carbón Estándar. Al revisar los resultados, se usó una difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD) para determinar la regularidad de las estructuras de carbono. Los picos de difracción en un ángulo específico aparecieron debido a las interferencias constructivas de los rayos X difractados de las estructuras cristalinas periódicas. Para el grafito, la única estructura periódica es la disposición de las láminas de grafeno en la dirección z. La distancia entre estas capas de carbono es una constante de ~ 3.35 Å. La difracción de estas láminas de grafito (plano 002) resulta en un pico de difracción en $2\theta \sim 26^\circ$.

15 Un sólido cristalino consiste en átomos espaciados regularmente (electrones) que pueden describirse mediante el uso de planos imaginarios. La distancia entre estos planos se denomina espaciamiento d, donde la intensidad del patrón del espacio d es, típicamente, directamente proporcional al número de electrones (átomos) que se encuentran en los planos imaginarios. Cada sólido cristalino tendrá un patrón único de espaciamiento d (conocido, además, como el patrón del polvo), que puede ser análogo a una "huella digital" para un sólido. La posición del pico y el espaciamiento d se mantienen constantes para todas las calidades de grafito, mientras que la intensidad del pico varía en base a la cantidad de defectos presentes en la muestra que se cuantifican mediante el porcentaje de cristalinidad de la muestra. El negro de carbón (y el carbón activado) no tienen picos debido a la ausencia de estructura periódica. El ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) de un pico es una medida de la distribución del tamaño del cristal donde un FWHM más pequeño (pico estrecho) corresponde a una distribución más pequeña de los tamaños de cristal. En general, el área de superficie se relaciona inversamente a los porcentajes de cristalinidad (defectos más bajos en el carbono, área de superficie más baja).

25 Los resultados de WAXD y TGA para el grafito estándar de calidad de batería, así como también el Grafito Avanzado de la presente solicitud, se proporcionan en las Figuras 1a hasta 1d. La posición del pico de difracción ($2\theta \sim 26^\circ$) así como también el espaciamiento d (3.4 Å) para las dos calidades fueron consistentes con los patrones de difracción de las capas de grafeno. La intensidad máxima para el Grafito Avanzado descrito fue aproximadamente ~ 70 % del grafito estándar de calidad de batería, que indica mayores defectos en las estructuras de grafito. El gráfico de la Figura 1c representa una comparación de los resultados de los análisis de difracción de rayos X de ángulo amplio y termogravimétrico del grafito estándar de calidad de batería y el Grafito Avanzado.

35 Como se indica en la figura 1c, el Grafito Avanzado tiene, además, un porcentaje de cristalinidad menor (60 %) y un ancho completo más amplio a la mitad de su valor máximo (FWHM) (0.79) (es decir, mayor distribución de tamaño) en comparación con el grafito estándar, que produce sitios defectuosos de carbono más altos. El menor porcentaje de cristalinidad indica defectos más altos en la estructura del Grafito Avanzado, que proporcionan un área de superficie significativamente mayor. Se encontró que el área de superficie del Grafito Avanzado es diez veces mayor que el área de superficie del grafito estándar (330 m²/g versus 21m²/g). A pesar del área de superficie más alta, los atributos positivos del Grafito Avanzado se mantuvieron virtualmente sin cambios. Por ejemplo, de acuerdo con las pruebas de termogravimetría, el grafito estándar y el Grafito Avanzado tenían valores de degradación comparables, lo que indica que, a diferencia del negro de carbón y el carbón activado de alta área de superficie, el grafito no se degradará tanto con el tiempo. Esencialmente, el Grafito Avanzado combina la estabilidad del grafito estándar con el área de superficie alta de los negros de carbón y los carbonos activados en un único aditivo basado en carbono.

45 Aunque comparable, el Grafito Avanzado, además, inicia la degradación a una temperatura más baja en comparación con el grafito estándar, que resulta de la presencia de carbonos amorfos y/o sitios de carbonos defectuosos más altos (como se ve en la Figura 1b). La Figura 1a es un gráfico que representa la extensión de capas de grafeno periódicas comparadas mediante difracción de rayos X bidimensional de ángulo amplio, mientras que la Figura 1b representa la extensión de capas de grafeno periódicas comparadas mediante análisis termogravimétrico para el grafito estándar de calidad de batería y el Grafito Avanzado de la presente invención. Una ventana de degradación más amplia para el Grafito Avanzado es consistente con un resultado de FWHM más amplio obtenido a partir de WAXD, que indica una gran distribución de tamaño de cristal.

55 En las Figuras 3a y 3b se presentan la potencia de aceptación de carga y la potencia de descarga a diferentes SoC (a una temperatura constante de 25 °C) para los módulos que contienen (i) mezcla negativa estándar sin carbono; (ii) mezcla negativa con 1 % en peso de grafito estándar y 1 % en peso de negro de carbón estándar; y (iii) mezcla negativa con 2 % en peso de carbono avanzado. La Figura 3a es un gráfico de barras que representa la aceptación de la carga regenerativa (vatios), mientras que la Figura 3b es un gráfico de barras que representa la potencia máxima (vatios) para 6V/24 Ah. Los datos fueron recolectados a diferentes valores de estado de carga (SoC), que varían desde 20 % hasta 100 % con intervalos de 20 %. Como referencia, la Figura 1d es un gráfico que representa la caracterización inicial de tres módulos espirales de 6V/25 Ah comparables usados en la prueba.

65 Primero, con referencia a la Figura 3a, el gráfico indica que una mezcla estándar de grafito y carbono generalmente muestra una aceptación de carga más alta en comparación con la mezcla de control sin carbono y con la mezcla de Grafito Avanzado. El rendimiento de la mezcla estándar de grafito y carbono puede atribuirse a la presencia de negro de carbón de partículas más pequeñas, con gran área de superficie.

En la figura 3b, por el contrario, el gráfico indica claramente que la mezcla de Grafito Avanzado produce consistentemente la potencia de descarga más alta en todos los niveles de estado de carga. El gráfico muestra, además, la caída drástica en la potencia de descarga para la mezcla control estándar sin carbono, y la mezcla de grafito estándar y carbono a medida que el SOC disminuye del 100 % a 20 %. El excelente rendimiento de la mezcla de Grafito Avanzado puede atribuirse a la conductividad eléctrica más alta del Grafito Avanzado en comparación con la mezcla de grafito estándar/negro de carbón. Sorprendentemente, se observó una mejora máxima en el SoC al 20 %, donde la mezcla de Grafito Avanzado mostró una mejora de más del 35 % y 25 % sobre la batería de control (mezcla sin carbono) y la mezcla de grafito estándar y carbono, respectivamente.

Se realizó una prueba de aceptación de carga dinámica microhíbrida (mDCAT) en baterías prismáticas (por ejemplo, una batería que es prismática o rectangular, en forma y no cilíndrica) al 80 % del SoC para determinar la capacidad de aceptación de carga de las baterías en las aplicaciones de vehículos híbridos eléctricos (HEV) en condiciones de alta velocidad y estado de carga (SoC) parcial. En la Figura 4 se presenta la corriente de carga en el microciclo 500 o unidad de fin de prueba para diferentes baterías a 25 °C. Los resultados muestran una corriente de carga más alta que representa una aceptación de carga más alta para ambos grupos que contienen carbono en comparación con las baterías estándar sin carbono. Las baterías de control alcanzaron el estado de fin de la prueba después de 13 unidades de reciclado (6,500 ciclos), mientras que las baterías que contenían carbono continuaron ciclando más allá de 10,000 ciclos, lo que representa un ciclo de vida útil más largo.

La prueba del ciclo de vida útil, con suministro eléctrico, del EUCAR, es una prueba importante para las aplicaciones de vehículos eléctricos híbridos (HEV) que se realiza para simular el rendimiento de potencia de las baterías en reciclado con estado de carga parcial. El perfil usado para las pruebas contiene una unidad de prueba que se repite 10,000 veces con la batería al 60 % del SoC y 2.5 % de profundidad de descarga. Típicamente, la batería se deja descansar durante unas pocas horas después de 10,000 ciclos para que el electrolito se estabilice en la batería antes de realizar pruebas adicionales. Esta etapa de descanso en las pruebas de ciclo de vida de vida útil con suministro eléctrico no representa, típicamente, las condiciones de uso reales. Por lo tanto, se diseñó una prueba de ciclo de vida útil con suministro eléctrico ininterrumpido de manera que la batería se cicló sin descanso hasta que llegó a la condición de fallo. Además, la prueba de ciclo de vida útil con suministro eléctrico ininterrumpido ayuda a diferenciar diversos grupos de carbono que funcionan de manera similar cuando descansan después de cada 10,000 ciclos.

Los resultados de la prueba de ciclo de vida útil con suministro eléctrico ininterrumpido se presentan en la Figura 5, que muestra la mezcla grafito estándar-carbono (1 % en peso grafito estándar y 1 % en peso de negro de carbón estándar y una mezcla negativa con 2 % en peso de carbono avanzado) - el grupo con el mejor rendimiento de los resultados anteriores - que alcanza la condición de fallo por debajo de 20,000 ciclos. Se logró un ciclo de vida útil significativo e inesperado para la mezcla de Grafito Avanzado (Grafito Avanzado al 2 % en peso) donde la batería fue capaz de ciclar más de 145,000 ciclos por encima del voltaje de fallo de 9V. Este avance importante en el ciclo de vida útil es el resultado de combinar dos atributos importantes de los aditivos - área de superficie más alta y conductividad eléctrica más alta en un único grafito (es decir, el Grafito Avanzado).

La eliminación del negro de carbón, con su estabilidad mecánica inferior, de la mezcla de pasta negativa, un aditivo típico para mejorar el área de superficie y mejorar la aceptación de carga, resulta en una batería robusta que puede ciclarse eficazmente durante un período de tiempo prolongado.

El Grafito Avanzado con estructuras ordenadas que son inertes a las reacciones electroquímicas durante los ciclos de carga y descarga y con un área de superficie de al menos diez veces mayor que los grafitos típicos de calidad de batería, naturales o sintéticos, es un candidato ideal para la aplicación de baterías de plomo-ácido. El uso de este Grafito Avanzado mejorará las capacidades de la batería de plomo-ácido regulada por válvula para competir con otras químicas para la aplicación de HEV.

La Figura 6 ilustra una batería de plomo-ácido prismática 600 habilitada para usarse con una pasta de Carbono Avanzado. Como se ve en el diagrama, la batería de plomo-ácido se compone de una carcasa inferior 610 y una tapa 616. La cavidad formada por la carcasa inferior 610 y una tapa 616 aloja una serie de placas que forman colectivamente un paquete de placas positivo 612 (es decir, electrodo positivo) y un paquete de placas negativo 614 (es decir, electrodo negativo). Los electrodos positivo y negativo se sumergen en un baño del electrolito dentro de la carcasa. Las placas de electrodos se aíslan una de otra mediante un separador poroso 606 cuya función principal es eliminar todo contacto entre las placas positivas 604 y las placas negativas 608, a la vez que las mantienen dentro de una distancia mínima entre sí (por ejemplo, unos pocos milímetros). El paquete de placas positivo 612 y el paquete de placas negativas 614 cada uno tiene una barra conectiva eléctricamente que se desplaza perpendicular a la dirección de la placa que provoca que todas las placas positivas estén acopladas eléctricamente y las placas negativas estén acopladas eléctricamente, típicamente, mediante una lengüeta en cada placa. Acoplado eléctricamente a cada barra conectiva hay un poste o terminal de conexión (es decir, poste positivo 620 y negativo 618). La pasta de Carbono Avanzado de la presente solicitud puede presionarse en las aberturas de la placa de rejilla 602, que, en ciertas modalidades, pueden estrecharse ligeramente en cada lado para retener mejor la pasta. Aunque se representa una batería de plomo-ácido AGM prismática, el aditivo de Carbono Avanzado puede usarse con cualquier batería de plomo-ácido, que incluye, por ejemplo, celdas inundadas/húmedas y/o celdas de

gel. Como se ve en la Figura 7, la forma de la batería no necesita ser prismática, puede ser cilíndrica, o una serie de celdas cilíndricas dispuestas en diversas configuraciones (por ejemplo, un paquete de seis o un paquete distinto de seis).

5 Puede prepararse una pasta que contiene carbono que tiene una viscosidad óptima (260 - 310 gramos/pulgada cúbica) y penetración (38 - 50). Después, la pasta de carbono puede aplicarse a una rejilla de aleación de plomo que puede curarse a alta temperatura y humedad. En las celdas cilíndricas, las placas positivas y negativas se enrollan con un separador y/o papeles pegados en las celdas espirales antes del curado. Una vez curadas, las placas se secan aún más a una temperatura más alta y se ensamblan en la carcasa de la batería. El ácido de gravedad correspondiente puede usarse para llenar la carcasa de la batería. Después, las baterías se forman mediante el uso de un proceso optimizado de formación de baterías de carbono (es decir, el perfil). El proceso de formación puede incluir, por ejemplo, una serie de etapas de carga de corriente constantes o voltajes constantes realizados en una batería después del llenado del ácido para convertir el óxido de plomo en dióxido de plomo en la placa positiva y el óxido de plomo en plomo metálico en la placa negativa. En general, las placas negativas que contienen carbono tienen un material activo más bajo (óxido de plomo) en comparación con las placas de control. Por lo tanto, el proceso de formación (es decir, el perfil) para placas que contienen carbono es, típicamente, más corto.

La Figura 7 ilustra una batería de plomo-ácido enrollada en espiral 700 habilitada para usarse con una pasta de Carbono Avanzado. Al igual que en la batería de plomo-ácido prismática 600, una batería de plomo-ácido enrollada en espiral 700 está compuesta por una carcasa inferior 710 y una tapa 716. La cavidad formada por la carcasa inferior 710 y una tapa 20 716 aloja una o más celdas comprimidas apretadamente 702. Cada celda comprimida apretadamente 702 tiene una lámina de electrodo positivo 704, una lámina de electrodo negativo 708 y un separador 706 (por ejemplo, un separador de esterilla de vidrio absorbente). Las baterías AGM usan separadores de esterillas de vidrio absorbente, delgado, del tipo de esponjas 706, que absorben todo el electrolito líquido mientras aíslan las láminas de los electrodos. Puede prepararse una pasta que contiene carbono que tiene una viscosidad óptima (260 - 310 gramos/pulgada cúbica) y penetración (38 - 50). Después, la pasta de carbono puede aplicarse a una rejilla de aleación de plomo que puede curarse a alta temperatura y humedad. En las celdas cilíndricas, las placas positivas y negativas se enrollan con un separador y/o papeles pegados en las celdas espirales antes del curado. Una vez curadas, las placas se secan aún más a una temperatura más alta y se ensamblan en la carcasa de la batería. El ácido de gravedad correspondiente puede usarse para llenar la carcasa de la batería. Después, las baterías se forman mediante el uso de un proceso optimizado de formación de baterías de carbono.

La pasta de Grafito Avanzado puede prepararse mediante el uso de uno de muchos procesos conocidos. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos 6,531,248 de Zguris y otros describe diversos procedimientos conocidos para preparar pasta y aplicar la pasta a un electrodo. Por ejemplo, una pasta puede prepararse mediante la mezcla de ácido sulfúrico, agua y diversos aditivos (por ejemplo, Grafito Avanzado y/u otros expansores) donde la mezcla de la pasta se controla mediante la adición o reducción de fluidos (por ejemplo, H₂O, H₂SO₄, sulfato de plomo tetrabásico, etcétera) para lograr una densidad de pasta deseada. La densidad de la pasta puede medirse mediante el uso de una taza con una cavidad semiesférica, un penetrómetro (un dispositivo que se usa a menudo para evaluar la resistencia del suelo) y/u otro dispositivo de medición de la densidad. Diversos factores pueden afectar la densidad de la pasta, que incluyen, por ejemplo, la cantidad total de agua y ácido usado en la pasta, la identidad específica del óxido u óxidos usados, y el tipo de mezclador utilizado. Zguris describe, además, una serie de métodos para aplicar una pasta a un electrodo de batería. Por ejemplo, un curado "hidroset" implica someter placas pegadas a una temperatura (por ejemplo, entre 25 y 40 °C) durante 1 a 3 días. Durante la etapa de curado, el contenido de plomo del material activo se reduce mediante oxidación gradual de aproximadamente 10 a menos de 3 por ciento en peso. Además, el agua se evapora (es decir, aproximadamente 50 por ciento en volumen).

La Figura 8 es un diagrama de flujo que demuestra un método para preparar una pasta de Grafito Avanzado y aplicarla a un electrodo de batería. Para formar la pasta, los ingredientes de la pasta (por ejemplo, el Grafito Avanzado, grafito, negro de carbón, derivados de lignina, BaSO₄, H₂SO₄, H₂O, etcétera) se mezclan 800 hasta que se determina una densidad deseada (por ejemplo, 4.0 a 4.3 g/cc). La pasta que contiene carbono puede prepararse mediante la adición de óxido de plomo, uno o más expansores de carbono y fibras poliméricas a un recipiente de la mezcla, se realiza la mezcla de los materiales durante 5-10 minutos mediante el uso de un mezclador de tipo de paletas (800). Puede adicionarse agua (x % más de agua que a la mezcla de pasta negativa normal por cada 1 % de carbono adicional) y se continúa la preparación de la mezcla. Una pasta de carbono (por ejemplo, una pasta que contiene Grafito Avanzado) contendría, preferentemente, 0.5 - 6 % en peso del aditivo basado en carbono con un intervalo más preferido de aproximadamente 1 - 4 % o 1 - 3 %. Sin embargo, con la máxima preferencia, una pasta de carbono contendría aproximadamente 2 - 3 % en peso del aditivo basado en carbono.

Una vez que se ha preparado la pasta que contiene carbono, puede rociarse ácido sulfúrico en el recipiente de la mezcla con agitación constante y puede continuarse la mezcla durante 5 - 10 minutos adicionales (802). Puede medirse la viscosidad y la penetración de la pasta de carbono resultante y puede adicionarse agua a la pasta para lograr la viscosidad necesaria (804). Después, esta pasta que contiene carbono puede aplicarse a la rejilla de aleación de plomo (806) seguido de curado a alta temperatura y humedad (808). En las celdas cilíndricas, las placas positivas y negativas se enrollan con un separador y/o papeles pegados en las celdas espirales antes del curado. Las placas se secan aún más a una temperatura más alta. Las placas secas se ensamblan en la carcasa de la batería y el ácido de gravedad correspondiente

se introduce en la carcasa de la batería (810). Posteriormente, las baterías se conforman mediante el uso de un perfil de formación de baterías de carbono (812) optimizado.

5 Los componentes individuales mostrados en líneas generales o designados por bloques en los Dibujos adjuntos son bien conocidos en las técnicas de baterías, y su construcción y operación específicas no son críticas para la operación o el mejor modo para llevar a cabo la invención.

Reivindicaciones

- 5 1. Una batería de plomo-ácido, que incluye una placa negativa, que comprende un aditivo basado en carbono que tiene una superficie BET de al menos 3 m²/g cuando una cantidad del aditivo basado en carbono en una pasta es de 2 a 3 % en peso, en donde el aditivo basado en carbono se selecciona de un grupo que consiste en
 - un primer aditivo basado en carbono es un aditivo de carbono desordenado en el material activo negativo con (i) cristalinidad del 60 % o menor, (ii) temperatura de inicio de la degradación de 650 °C o inferior; y (iii) intervalo de temperatura de degradación de un mínimo de 170 °C o más alta; y
 - 10 - un segundo aditivo basado en carbono que tiene (i) entre un 20 y un 40 por ciento en peso de partículas de carbono microporoso de la cantidad total del aditivo basado en carbono; (ii) entre 60 y 70 por ciento en peso de partículas de carbono mesoporoso de la cantidad total del aditivo basado en carbono; y (iii) entre 0 y 10 por ciento en peso de partículas de carbono macroporoso de la cantidad total del aditivo basado en carbono, en donde el área de superficie BET y la distribución poro-volumen se midieron mediante el uso de la adsorción de gas nitrógeno en un Micromerítico Tristar 3020 y los métodos de teoría de densidad funcional (DFT), la cristalinidad se analizó mediante el uso de un difractómetro de rayos X Siemens D5000 operado a 20 kV y 5A y el comportamiento de degradación se examinó mediante el uso de un analizador termogravimétrico TGA Q500 mediante el calentamiento de la muestra de polvo de grafito hasta 1000 °C a una velocidad de 20 °C/min.
- 20 2. La batería de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho primer aditivo basado en carbono es un aditivo de grafito que tiene un área de superficie específica de 250 a 550 m²/g.
3. La batería de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho primer aditivo basado en carbono es un aditivo de grafito que tiene un área de superficie específica de 250 a 350 m²/g.
- 25 4. La batería de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho primer aditivo basado en carbono tiene un volumen total de poros mayor que 0.2 cm³/g con un tamaño de poro predominante menor que 2 nm (20 Å).
5. La batería de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho primer aditivo basado en carbono tiene un volumen total de poros mayor que 0.2 cm³/g con un tamaño de poro predominante de 2 nm - 50 nm (20 Å - 500 Å).
- 30 6. La batería de acuerdo con la reivindicación 1, que adicionalmente comprende:
 - un electrodo que comprende plomo;
 - un electrodo que comprende dióxido de plomo;
 - un separador entre el electrodo que comprende plomo y el electrodo que comprende dióxido de plomo;
 - 35 una solución acuosa del electrolito que contiene ácido sulfúrico; y
 - donde el aditivo basado en carbono se selecciona de un grupo que consiste en
 - el primer aditivo basado en carbono que tiene, además, un área de superficie específica de 250 a 550 m²/g,
 - el segundo aditivo basado en carbono que tiene, además, un área de superficie específica de 250 a 550 m²/g, y
 - 40 - un tercer aditivo basado en carbono que es un material de grafito que tiene un área de superficie específica de 250 a 550 m²/g, que se mezcla con una pasta negativa, seca, no formada que tiene un área de superficie BET mayor que 3 m²/g, y en donde la concentración del aditivo basado en carbono con relación a la pasta es de 2 a 3 % en peso, y en donde el material de grafito tiene (i) cristalinidad del 60 % o menor, (ii) temperatura de inicio de la degradación de 650 °C o menor; y (iii) intervalo de temperatura de degradación de un mínimo de 170 °C o más alta.
- 45 7. La batería de acuerdo con la reivindicación 6, en donde dicho primer o tercer aditivo basado en carbono tiene un área de superficie específica de 250 a 350 m²/g.
- 50 8. La batería de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la concentración de dicho primer aditivo basado en carbono es de 2 a 3 % en peso con relación a la pasta.
9. La batería de acuerdo con la reivindicación 6, en donde dicho primer aditivo basado en carbono es grafito.
- 55 10. La batería de acuerdo con la reivindicación 6, en donde dicho primer aditivo basado en carbono se usa en una pasta para una placa negativa de batería y tiene un volumen total de poros mayor que 0.2 cm³/g con un tamaño de poro predominante menor que 2 nm (20 Å).
- 60 11. La batería de acuerdo con la reivindicación 6, en donde dicho primer aditivo basado en carbono se usa en una pasta para una placa negativa de batería y tiene un volumen total de poros mayor que 0.2 cm³/g con un tamaño de poro predominante de 2 nm - 50 nm (20Å - 500Å).

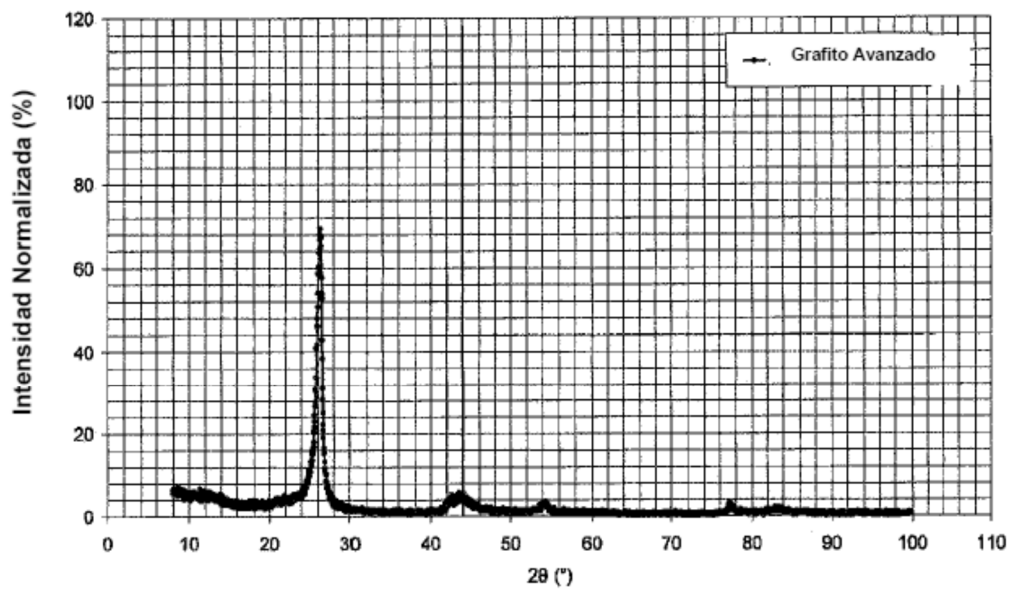
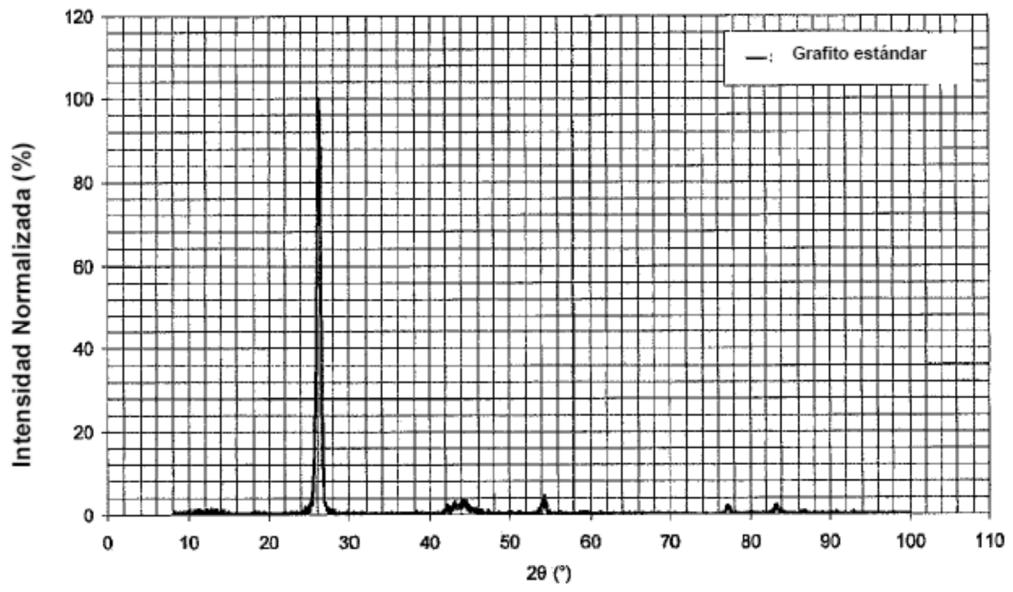


Figura 1a

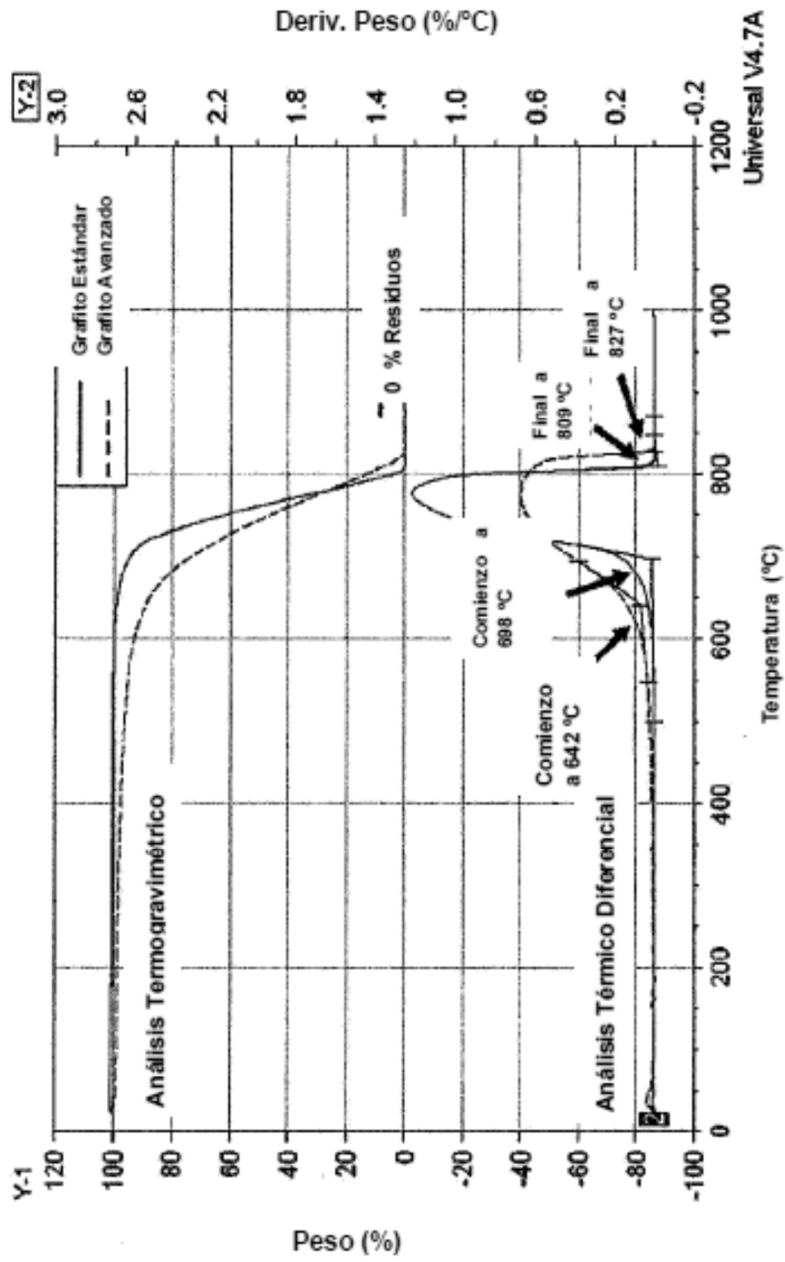


Figura 1b

Resultados de la Difracción de Rayos X de ángulo amplio y del análisis Termogravimétrico de las baterías de grafito estándar y Grafito Avanzado

Muestra	Difracción de Rayos X de ángulo amplio			Termogravimetría		Área de superficie BET (m ² /g)		
	Posición del pico 2 θ	FWHM Espaciamiento d A	Intensidad del pico Normalizada %	Cristalinidad %	Comienzo de la degradación (°C)		Final de la degradación (°C)	
Grafito Estándar	26.27	3.39	0.51	100	74	698	809	21
Grafito Avanzado	26.18	3.40	0.79	69	60	642	827	330

Figura 1c

Caracterización inicial de los módulos espirales de 6V/25 Ah

Muestra	Peso de la batería (Kg)	Resistencia interna (25 °C, 1 kHz) (mΩ)	C20 (1.2A/5.25V) (Ah)	Capacidad de Reserva (25A/5.25V) (min)	Descarga HR (-18 °C) (400 A / 3.6 V)		
					Resistencia interna (mΩ)	V _{10s} (V)	
Sin Carbono	4.68	2.22 ± 0.07	24.9 ± 0.9	40.3 ± 1.1	3.04	4.18 ± 0.07	32 ± 4
Mezcla Grafito Estándar Carbono	4.71	2.33 ± 0.06	24.6 ± 0.3	38.4 ± 0.8	2.94	4.19 ± 0.07	26 ± 4
Grafito Avanzado	4.77	2.21 ± 0.07	25.1 ± 0.9	42.7 ± 1.2	3.07	4.21 ± 0.05	34 ± 2

Figura 1d

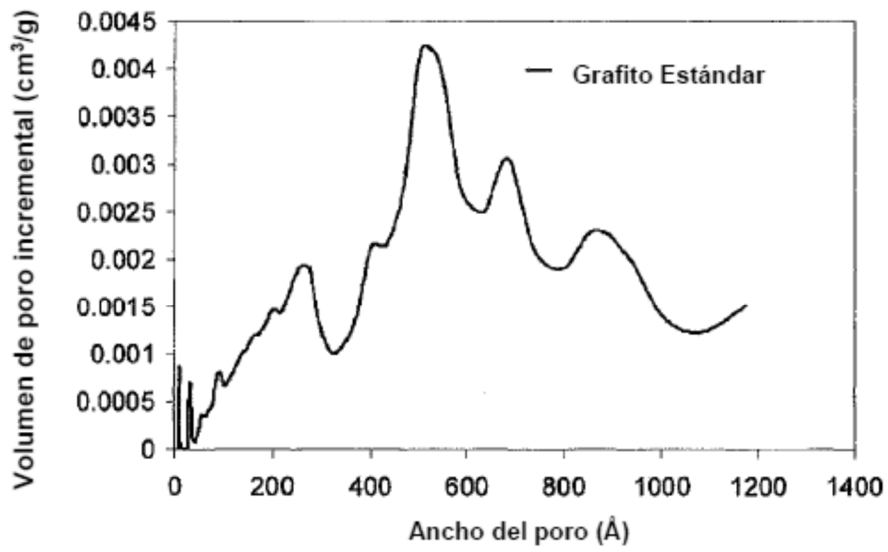


Figura 2a

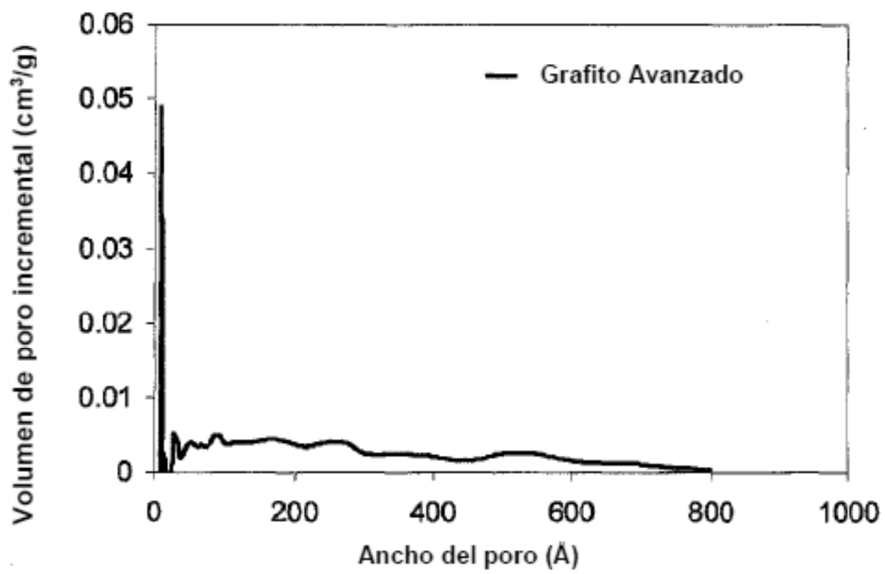


Figura 2b

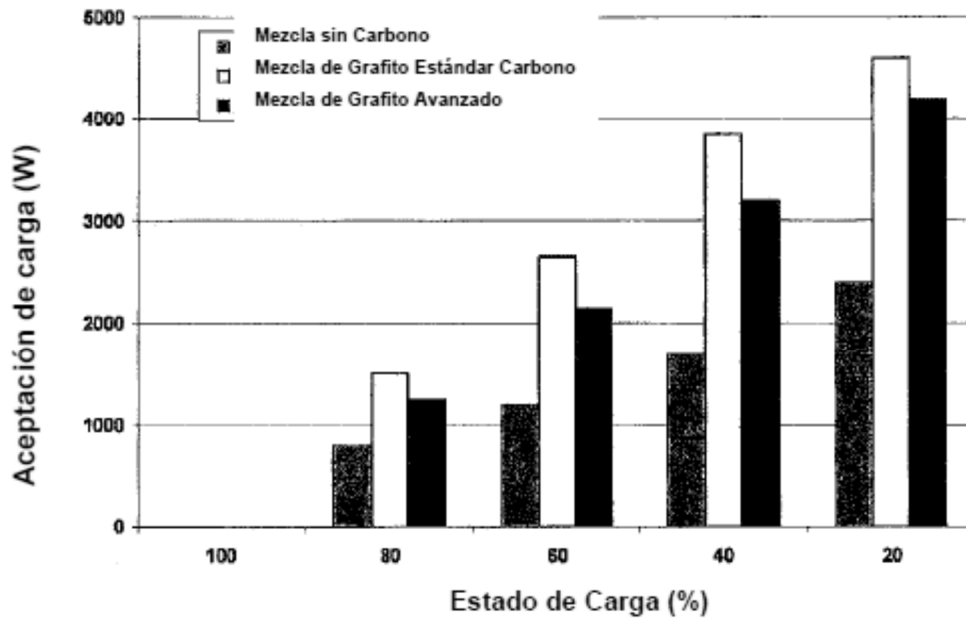


Figura 3 a

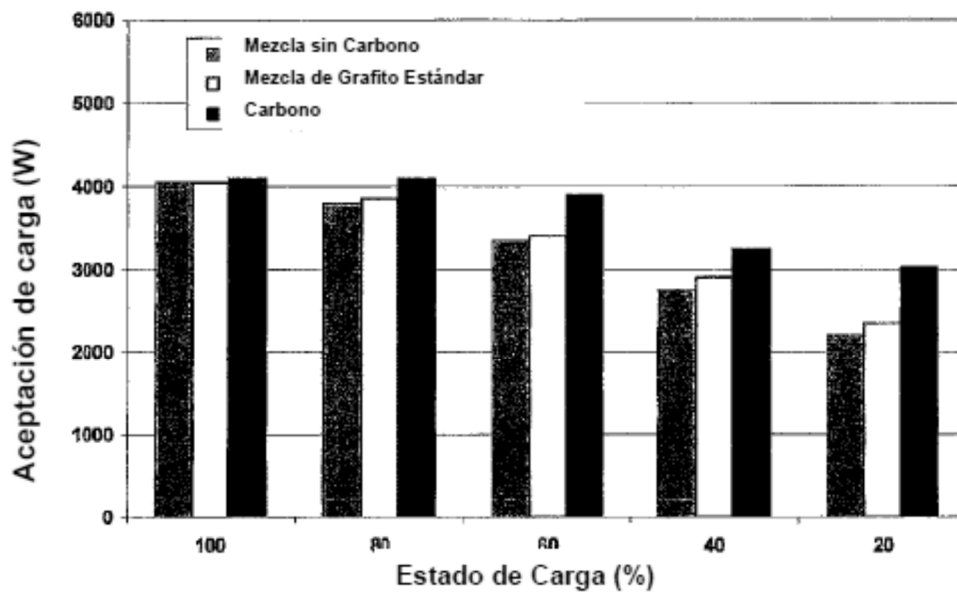


Figura 3 b

LN4-78 Ah- 14.4 V
mDCAT 25 °C Corriente de carga
en el microciclo 500

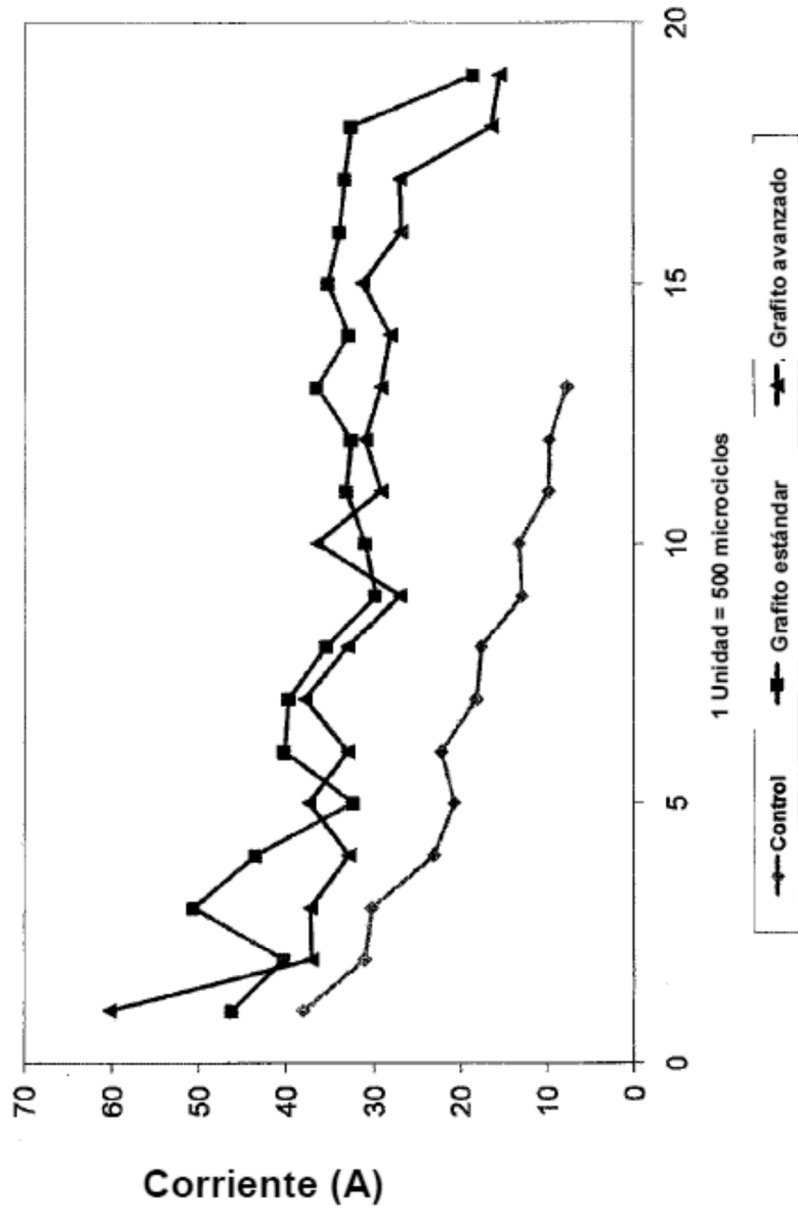


Figura 4

Prueba de suministro eléctrico ininterrumpido

60% SOC 2.5% DOD

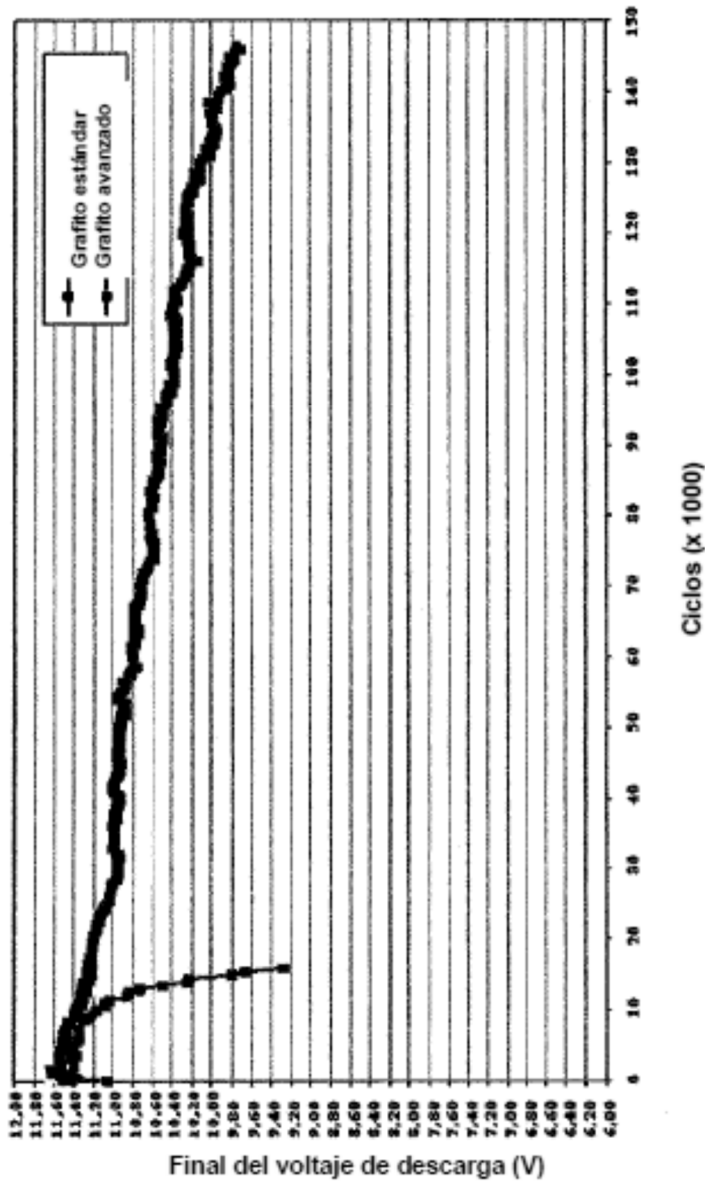


Figura 5

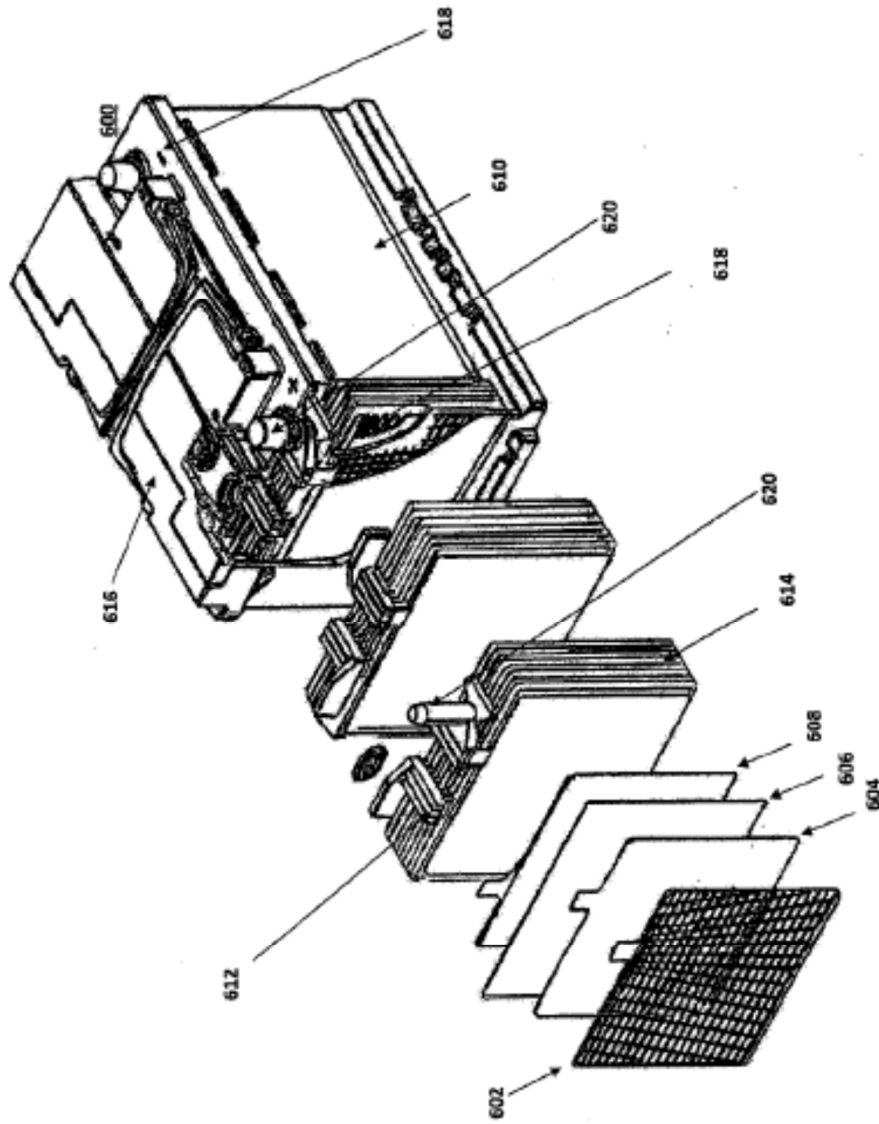


Figura 6

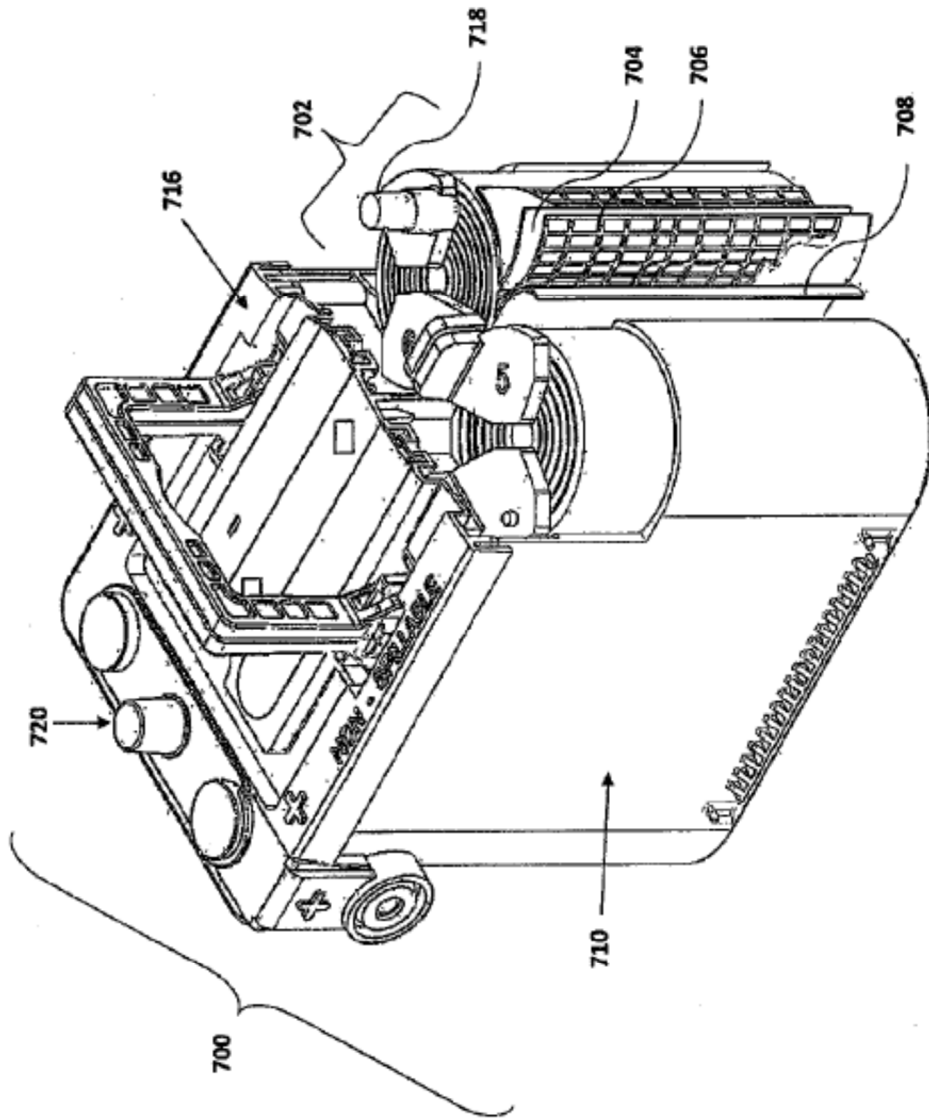


Figura 7

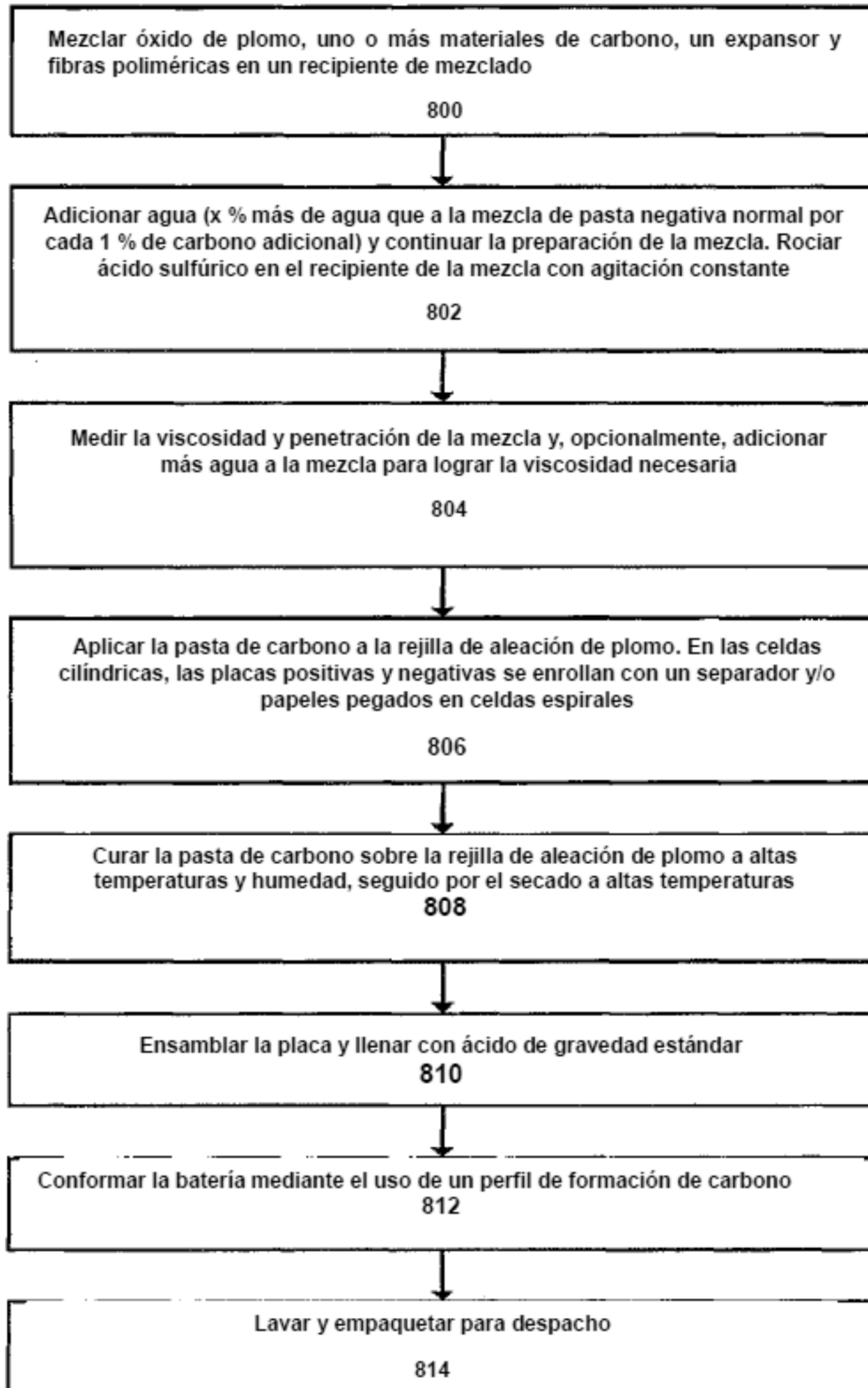


Figura 8