

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 118**

51 Int. Cl.:

H01M 10/08	(2006.01)
H01M 10/12	(2006.01)
H01M 4/04	(2006.01)
H01M 4/62	(2006.01)
H01M 4/22	(2006.01)
H01M 4/14	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2012 PCT/US2012/027972**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2012 WO12122213**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2012 E 12754221 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2019 EP 2684244**

54 Título: **Dispositivos de almacenamiento de energía que comprenden aditivos basados en carbono y sus métodos de fabricación**

30 Prioridad:
07.03.2011 US 201161449885 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.04.2019

73 Titular/es:
**EXIDE TECHNOLOGIES (100.0%)
13000 Deerfield Parkway Building 200
Milton, GA 30004, US**

72 Inventor/es:
JAGANNATHAN, SUDHAKAR

74 Agente/Representante:
SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 710 118 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

Dispositivos de almacenamiento de energía que comprenden aditivos basados en carbono y sus métodos de fabricación

5 Reivindicación de prioridad

La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de Estados Unidos núm. de serie 61/449,885, bajo 35 U.S.C. § 119(e), presentada el 7 de marzo de 2011.

10 Campo Técnico

La presente invención se dirige a dispositivos de almacenamiento de energía, tales como baterías de plomo-ácido, y métodos para mejorar el rendimiento de estos, a través de la incorporación de uno o más aditivos basados en carbono.

15 Antecedentes

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 plomo-ácido 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 cuya función 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:



35 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.



40 (reacción de la semiplaca negativa)



45 (reacción de la semiplaca 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)

55 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.

60 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.



65 (reacción de la semiplaca negativa)



(reacción de la semiplaca positiva)

5



(ecuación de carga de celda completa)

10 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.

15 Los aditivos basados en carbono con gran área superficial, buena conductividad electrónica, alta pureza y buenas propiedades humectantes se usan cada vez más para mitigar la acumulación de sulfato de plomo (PbSO_4) en el material activo negativo (NAM).

20 Una variedad de materiales de carbono están disponibles comercialmente con estructura, morfología, nivel de pureza, tamaño de partículas, áreas superficiales, tamaños de poros, métodos de fabricación y grupos funcionales variables. El presente inventor encontró que la adición de ciertos aditivos basados en carbono al material activo negativo (NAM) de las baterías VRLA aumenta la conductividad electrónica y la integridad mecánica del NAM, lo que logra obtener así una serie de propiedades ventajosas. Por ejemplo, el presente inventor ha encontrado que la adición de ciertos aditivos basados en carbono aumenta el área superficial del NAM, lo que reduce así la densidad de corriente, que puede resultar en potenciales de placa negativos por debajo del valor crítico para el desprendimiento de H_2 . Además, los aditivos basados en carbono estudiados por los presentes inventores resultan en rutas de puentes conductores alrededor de los cristalitas de PbSO_4 que acortan la ruta conductora y mejoran la eficiencia de carga. El carbono puede restringir el tamaño de los poros (volumen) en que podrían crecer los cristalitas de PbSO_4 . Las partículas de carbono pueden servir como sitios potenciales para la nucleación de los cristalitas de PbSO_4 . El carbono puede mejorar el acceso del electrolito al interior de la placa. La presencia de carbono reduce las reacciones parásitas como la producción de hidrógeno y aumenta la capacitancia de doble capa o no faradaica. Aunque se conocen varios beneficios de la adición de carbono, el mecanismo exacto para el aumento en la aceptación de carga y otras ventajas no se comprenden completamente.

35 M. Fernandez en The Journal of Power Sources, vol. 195, núm. 14, 15 de julio de 2010, páginas 4458-4469, describe una batería VRLA y un carbono activo que comprende una combinación de grafito y negro de carbón conductor (3. Parte 2. Pruebas con bajo contenido de carbono SSA y grafitos, párrafo 1, tablas 4 y 5, Figuras 7 y 8), en donde el grafito tiene un área superficial específica de $24 \text{ m}^2/\text{g}$ y el negro de carbón conductor tiene un área superficial específica de $80 \text{ m}^2/\text{g}$.

Breve resumen de la invención

40

El alcance de la presente invención se define en las reivindicaciones anexas.

Descripción de las figuras

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

La Figura 1 es un diagrama de un ejemplo de una batería de plomo-ácido prismática capaz de llevar a cabo la presente invención;

50 La Figura 2 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 3 es un diagrama que muestra un método para preparar una pasta de NAM con aditivo de carbono y un electrodo de batería.

55 La Figura 4a es un gráfico que representa una receta de mezcla de pasta estándar para placas positivas de control, para negativas de control y para negativas que contienen carbono;

La Figura 4b es un gráfico que representa un perfil de formación estándar para una celda de prueba de 2V con 3 positivos 2 negativos;

60 La Figura 5 es un gráfico que representa diversos aditivos basados en carbono con área superficial, estructura, distribución de tamaño de poro, tamaño de partícula, grupos funcionales, partículas compuestas y sus áreas superficiales de BET variables

La Figura 6 es un gráfico que representa la densidad aparente del material activo y el porcentaje del contenido de sulfato de plomo en una placa negativa seca no formada que contiene carbono;

La Figura 7 es un gráfico que representa áreas superficiales experimentales y teóricas para placas negativas secas, no formadas para el control, así como también diferentes placas que contienen carbono;

65 La Figura 8 comprende imágenes que muestran la calidad de adhesión de la pasta negativa a las rejillas después de la formación para el control, así como también para una mezcla negativa con 6 % en peso de carga de carbono.

La Figura 9 es un gráfico de barras que representa el incremento en la capacidad de descarga mediante el uso de una modalidad de la presente invención.

La Figura 10 es un gráfico de barras que representa el incremento en la aceptación de carga estática mediante el uso de una modalidad de la presente invención.

5 La Figura 11 es un gráfico de barras que representa el incremento en la potencia de descarga mediante el uso de una modalidad de la presente invención.

La Figura 12 es un gráfico de barras que representa el incremento en la potencia de carga mediante el uso de una modalidad de la presente invención.

10 La Figura 13 es un gráfico de barras que representa el incremento en la capacidad de descarga mediante el uso de una modalidad de la presente invención.

La Figura 14 es un gráfico de barras que representa el incremento en la aceptación de carga estática mediante el uso de una modalidad de la presente invención.

La Figura 15 es un gráfico de barras que representa el incremento en la potencia de descarga mediante el uso de una modalidad de la presente invención.

15 La Figura 16 es un gráfico de barras que representa el incremento en la potencia de carga mediante el uso de una modalidad de la presente invención.

La Figura 17 es un gráfico de barras que representa el incremento en la capacidad de descarga mediante el uso de una modalidad de la presente invención.

20 La Figura 18 es un gráfico de barras que representa el incremento en la aceptación de carga estática mediante el uso de una modalidad de la presente invención.

La Figura 19 es un gráfico de barras que representa el incremento en la potencia de descarga mediante el uso de una modalidad de la presente invención.

La Figura 20 es un gráfico de barras que representa el incremento en la potencia de carga mediante el uso de una modalidad de la presente invención.

25 La Figura 21 comprende imágenes que muestran imágenes en sección transversal de: una placa negativa de control después de la formación y después de la prueba de la vida útil; negro de carbón 2 que contiene placa negativa después de la prueba de la vida útil; y carbón activado 1 que contiene placa negativa después de la prueba de la vida útil.

30 La Figura 22 es un gráfico que representa los cambios en la densidad de la pasta y la penetración de la pasta, con cantidades variables de contenido de agua para óxido de plomo puro, una mezcla negativa estándar y una mezcla negativa con 6% en peso de carga de carbono.

La Figura 23 es un gráfico que representa los cambios en el estado parcial a alta intensidad de la prueba de vida útil realizada al 60 % del SoC para el control así como también de las celdas que contienen carbono.

35 Descripción detallada

La presente invención se dirige a dispositivos de almacenamiento de energía que comprenden 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, una solución acuosa de electrolito que contiene ácido sulfúrico, un primer aditivo basado en carbono y un segundo aditivo basado en carbono. En algunas modalidades, un primer aditivo basado en carbono adecuado para usar en la presente invención comprende de forma predeterminada una estructura, un área superficial, una distribución de tamaño de partícula, una distribución de volumen de poros, un grupo funcional, un componente compuesto o combinaciones de estos. En algunas modalidades, un segundo aditivo basado en carbono adecuado para usar en la presente invención comprende de forma predeterminada una estructura, un área superficial, una distribución de tamaño de partícula, una distribución de volumen de poros, un grupo funcional, un componente compuesto o combinaciones de estos.

En algunas modalidades, la presente invención se dirige a un dispositivo de almacenamiento de energía. En algunas modalidades, un dispositivo de almacenamiento de energía incluye una batería de plomo-ácido. Por ejemplo, en algunas modalidades, una batería de plomo-ácido incluye, pero no se limita a una batería de plomo-ácido regulada por válvula, una batería inundada y una batería de gel. En algunas modalidades, la presente invención se refiere a la adición de ciertos aditivos basados en carbono a un dispositivo de almacenamiento de energía para mejorar una o más propiedades del dispositivo, que incluyen, pero sin limitarse a la capacidad de descarga, la aceptación de carga estática, la potencia de carga, la potencia de descarga, vida útil, capacidad de reserva repetida, pérdida de soporte, amperios de arranque en frío, prueba de descarga profunda, prueba de resistencia a la corrosión, capacidad de reserva, prueba de consumo de agua, prueba de vibración o combinaciones de estas. Aunque no se vincule a alguna teoría particular, la introducción de ciertos aditivos basados en carbono en un dispositivo de almacenamiento de energía mejora las propiedades antes mencionadas principalmente a través de la nucleación de cristales de sulfato de plomo y formación de una red conductora alrededor de las partículas de material activo negativo. La adición de ciertos aditivos basados en carbono a un electrodo negativo de una batería de plomo-ácido aumenta la conductividad electrónica de la mezcla de pasta, que a su vez, aumenta la densidad de potencia de la batería para permitir la carga y descarga a intensidades de corriente más altas. En algunas modalidades, ciertos aditivos basados en carbono aumentan el área superficial del NAM, lo que reduce así la densidad de corriente, que puede resultar en potenciales de placa negativos por debajo del valor crítico para el desprendimiento de H₂. Cuando se reduce el desprendimiento de H₂, las baterías son capaces de durar ciclos más largos en varias pruebas de vida útil. Además, el aumento del área superficial del NAM con ciertos aditivos basados en carbono se traduce además en un área superficial disponible mayor para el almacenamiento de carga o una mayor aceptación de carga. En algunas modalidades, ciertos aditivos basados en carbono pueden servir como sitios potenciales para la

5 nucleación de los cristallitos de PbSO_4 . Este efecto de nucleación del carbono resulta en muchos cristales pequeños de PbSO_4 en lugar de cristales más grandes observados en las baterías de plomo-ácido tradicionales. Aunque no se vincule a una teoría particular, los cristales de PbSO_4 más pequeños se disuelven más fácilmente en ácido durante la carga en las pruebas típicas de vida útil de carga y descarga. Por ejemplo, como se aprecia en la Figura 21, los cristales de PbSO_4 son marcadamente más pequeños en el material activo que contiene ciertos aditivos basados en carbono adecuados para usar en la presente invención. Por lo tanto, estas baterías duran ciclos más largos en varias pruebas de vida útil. En algunas modalidades, la introducción de ciertos aditivos basados en carbono en el NAM mejora además el acceso de los electrolitos al interior de la placa, lo que mejora la utilización efectiva de la pasta y las capacidades mejoradas de descarga.

10 En una modalidad, la presente invención se dirige a un dispositivo de almacenamiento de energía tal como una batería de plomo-ácido prismática como se representa en la Figura 1. De acuerdo con la Fig. 1, la batería de plomo-ácido 600 se configura para usarse con uno o más de los aditivos basados en carbono de acuerdo con la presente invención. Como se aprecia 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
15 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 positivas 612 y el paquete de placas negativas 614 tiene cada uno una
20 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). De acuerdo con la presente invención, se proporcionan ciertos aditivos basados en carbono a la pasta, como se discutió anteriormente, por ejemplo, que se presionan en las aberturas de las placas de las rejillas 602, que, en ciertas modalidades, pueden ahusarse ligeramente en cada lado para mejor retención de la pasta. Aunque se representa una batería de plomo-ácido AGM prismática, ciertos aditivos basados en carbono adecuados para usar en la presente invención pueden 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 2, 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
30 un paquete distinto de seis).

La Figura 2 ilustra una batería de plomo-ácido enrollada en espiral 700 configurada para usarse con ciertos aditivos basados en carbono. 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 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 (AGM)). Las baterías que contienen separadores de AGM usan separadores de esterillas de vidrio absorbente, delgados, del tipo de esponja 706, que absorben todos los electrolitos líquidos mientras aíslan las láminas de los electrodos. Puede prepararse una pasta que contiene carbono y después aplicarse a una rejilla de aleación
40 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 de empaste dentro de las celdas en espiral previo al 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.

45 De acuerdo con algunas modalidades de la presente invención, un aditivo basado en carbono adecuado para usar en la presente invención comprende una o más propiedades físicas que incluyen, pero sin limitarse a, estructura de carbono, área superficial, tamaño de partícula, distribución de ancho de poros, distribución de volumen de poros, funcionalidad superficial, contenido de componentes compuestos o combinaciones de estas. Como se describió anteriormente, de acuerdo con algunas modalidades, la presente invención se refiere a dispositivos de almacenamiento de energía que comprenden un primer y segundo aditivos basados en carbono.

En algunas modalidades, un primer aditivo basado en carbono comprende una estructura predeterminada. En algunas modalidades, el primer aditivo basado en carbono es un aditivo basado en carbono de estructura alta o baja. Por ejemplo, una partícula primaria de negro de carbón es una esfera sólida o similar a una esfera de precursor de carbono pirolizado, típicamente una gota de aceite. Cuando se introduce una carga superficial en las partículas primarias, comenzarán a conectarse unas con otras, lo que forma una estructura acoplada. Las cargas superficiales más altas resultarán en negros de carbón acoplados más largos o negros de carbono de estructura alta. Las cargas superficiales más bajas resultarán en negros de carbón acoplados más cortos o negros de carbono de estructura baja. En algunas modalidades, un primer aditivo basado en carbono comprende un número de absorción de aceite de 30 ml/100 g a 500 ml/100 g, 100 ml/100 g a 300 ml/100 g, o 125 ml/100 g a 175 ml/100 gramos. En algunas modalidades, un primer aditivo basado en carbono comprende una estructura baja, en donde el primer aditivo basado en carbono tiene un número de absorción de aceite menor que 300 ml/100 g, menor que 250 ml/100 g, menor que 100 ml/100 g, o menor que 50 ml/100 g. En otras modalidades, un primer aditivo basado en carbono comprende una estructura alta, en donde el primer aditivo basado en carbono tiene un número de absorción de aceite mayor que 300 ml/100 g, mayor que 350 ml/100 g, 300 ml/100 g a 400 ml/100 g, mayor que 400 ml/100 g, o mayor que 500 ml/100 g. Aunque no se vinculen a una teoría particular, ciertos
65 ml/100 g, mayor que 400 ml/100 g, o mayor que 500 ml/100 g. Aunque no se vinculen a una teoría particular, ciertos

aditivos basados en carbono que tienen una estructura baja se dispersan más efectivamente en el NAM que el carbono estructurado más alto, lo que resulta en una mezcla de pasta negativa más homogénea. El logro de una mezcla de pasta negativa más homogénea proporciona mejores propiedades a una carga de carbono mucho menor, lo que reduce la cantidad de material requerido para lograr una salida de energía deseada.

Las áreas superficiales de un primer carbono del aditivo basado en carbono son de 100 m²/g a 2000 m²/g, más preferentemente, 500 m²/g a 1800 m²/g, aún con mayor preferencia 1300 m²/g a 1600 m²/g, y con la máxima preferencia 1400 m²/g a 1500 m²/g. El segundo aditivo basado en carbono adecuado para usar en la presente invención comprende un área superficial de 3 m²/g a 50 m²/g, de 5 m²/g a 30 m²/g, o de 10 m²/g a 25 m²/g. Aunque no se vincule a alguna teoría particular, la inclusión de aditivos basados en carbono aumenta el área superficial del NAM, lo que resulta en potenciales de placa negativos por debajo del valor crítico para el desprendimiento de H₂. Cuando se reduce el desprendimiento de H₂, las baterías son capaces de durar ciclos más largos en varias pruebas de vida útil. Además, el aumento del área superficial del NAM a través de la inclusión de ciertos aditivos basados en carbono se traduce además en un área superficial disponible mayor para el almacenamiento de carga o una mayor aceptación de carga.

En algunas modalidades, un aditivo basado en carbono comprende una distribución del ancho de poros, distribución de volumen de poros, o combinaciones de estas. Como se usa en la presente descripción, el término "distribución del ancho de poros" se refiere al intervalo de ancho de poros en el aditivo basado en carbono. Por ejemplo, en algunas modalidades, un aditivo basado en carbono adecuado para usar en la presente invención comprende una distribución de ancho de poros de 0 Å a 20 Å, 20 Å a 8000 Å, o una mezcla de ambos. De acuerdo con la invención, un primer aditivo basado en carbono adecuado para usar en la presente invención se clasifica como microporoso y mesoporoso. Como se usa en la presente descripción, "microporoso" se refiere a un aditivo basado en carbono que tiene un ancho de poros de menos de 2 nm. Como se usa en la presente descripción, "mesoporoso" se refiere a un aditivo basado en carbono que tiene un ancho de poros de 2 nm a 50 nm. En algunas modalidades, la distribución del tamaño de poros para un aditivo basado en carbono adecuado para usar en la presente invención comprende un tamaño de poro de 0 nm a 2 nm, 2 nm a 800 nm, o una mezcla de 0 nm a 2 nm y de 2 nm a 800 nm. En algunas modalidades, el volumen de poros de un aditivo basado en carbono adecuado para su uso con la presente invención es de 0.01 cc/g a 3.0 cc/g, de 0.5 cc/g a 2.5 cc/g, o 1.0 cc/g a 2.0 cc/g. En algunas modalidades, la relación entre el volumen de microporos y el volumen total de poros, así como la proporción de meso con respecto al volumen total de poros de un aditivo basado en carbono adecuado para su uso con la presente invención, es de 0.01 a 0.99, de 0.3 a 0.7, o de 0.4 a 0.6. Aunque no se vincule a una teoría particular, la inclusión de aditivos basados en carbono que tienen anchos de poro ligeramente mayores que el tamaño de un ión de electrolito, proporcionará una batería que se carga y descarga de manera más efectiva. Además, un mayor ancho de poros permite que los iones de electrolito se muevan libremente dentro y fuera de los poros del electrodo con la menor resistencia, lo que resulta en un mejor rendimiento en las pruebas de densidad de potencia, así como también en descargas de alta intensidad.

Como se usa en la presente descripción, el término "distribución del volumen de poros" se refiere al intervalo de volúmenes de poros en el aditivo basado en carbono. Por ejemplo, en algunas modalidades, un primer aditivo basado en carbono adecuado para usar en la presente invención comprende una distribución de volumen de poros de 0.01 cc/g a 3.0 cc/g, 0.5 cc/g a 2.5 cc/g, o 1.0 cc/g a 2.0 cc/g. En algunas modalidades, un primer aditivo basado en carbono adecuado para usar en la presente invención puede clasificarse como microporoso, mesoporoso o combinaciones de estos. Aunque no se vincule a una teoría particular, la introducción en el NAM de un aditivo basado en carbono que tiene un volumen de poros aumentado reduce la densidad aparente del NAM, que a su vez reduce el peso total de la batería. Además, el aumento del volumen de poros ayuda a aumentar los volúmenes totales de electrolitos en los electrodos, lo que resulta en una mayor capacidad de descarga.

En algunas modalidades, un aditivo basado en carbono adecuado para su uso con la presente invención comprende una funcionalidad superficial, en donde el aditivo basado en carbono se le añadió uno o más grupos funcionales. En algunas modalidades, los grupos funcionales adecuados para la presente invención incluyen, pero sin limitarse a grupos -SO₃, -COOH, lignina o lignosulfato, azufre orgánico, grupos funcionales metálicos que incluyen, pero sin limitarse a, plata, antimonio y combinaciones de estos. Aunque no se vincule a alguna teoría particular, la inclusión de ciertos aditivos basados en carbono que tienen grupos funcionalizados que son compatibles con aditivos de mezcla de pasta puede mejorar la interacción con el material de la matriz (plomo en el caso de una batería de plomo-ácido). Estas interacciones aumentadas, mejoran la dispersión del aditivo basado en carbono en la matriz durante la etapa de procesamiento y ayudan a lograr propiedades uniformes en toda la sección transversal. Además pueden haber algunas razones funcionales para unir un grupo específico al carbono en la batería de plomo-ácido, así como también en otras aplicaciones. Por ejemplo, la unión de grupos funcionales que experimentan reacciones electroquímicas en la ventana operativa del dispositivo de almacenamiento de energía, puede mejorar la capacidad de descarga del dispositivo de almacenamiento de energía. Los aditivos basados en carbono que tienen grupos funcionales mejoran además la compatibilidad del aditivo basado en carbono y el material activo. En algunas modalidades, la cantidad de grupo funcional unido a un aditivo basado en carbono puede ser de 0.1 % en peso a 95 % en peso, de 1 % en peso a 50 %, o de 5 % en peso a 25 % en peso. Los aditivos basados en carbono que tienen grupos funcionales mejoran la interacción entre la partícula de carbono y la matriz de óxido de plomo, lo que ayuda a que el aditivo basado en carbono se disperse efectivamente en el NAM que con los carbonos sin grupos funcionales unidos, lo que resulta en una mezcla de pasta negativa más homogénea y mejores propiedades a una carga de carbono mucho menor.

En algunas modalidades, la presente invención se dirige a un dispositivo de almacenamiento de energía tal como una batería de gel. Como se usa en la presente descripción, "batería de gel" se refiere a una clase de baterías de plomo-ácido reguladas con válvulas de bajo mantenimiento que usan electrolito de ácido sulfúrico combinado con partículas de sílice. La sílice con una mayor funcionalidad de superficie hidrófila se dispersa en ácido sulfúrico para formar un gel que actúa como un depósito de electrolito para una vida útil más larga. Por consiguiente, en algunas modalidades, un primer aditivo basado en carbono comprende un componente compuesto, que incluye pero sin limitarse a sílice, zeolita. En algunas modalidades, un aditivo basado en carbono adecuado para su uso con la presente invención comprende de 0.1 % en peso a 95 % en peso, de 10 % en peso a 70 % en peso, o de 30 % en peso a 60 % en peso de componente compuesto. La cantidad de componente compuesto incluido en el aditivo basado en carbono puede comprender de 0.5 % a 6 % en peso de la mezcla, de 1 % a 4 %, o de 1.5 % a 3 %. Aunque no se vincule a alguna teoría particular, ciertos aditivos basados en carbono que comprenden un componente compuesto, si se dispersan en pasta negativa, pueden proporcionar el beneficio de una mayor conductividad electrónica de la parte de carbono de la partícula para una mayor aceptación de carga, y las zonas de gel actúan como depósito local en placas negativas lo que permite una vida útil más larga. Un aditivo basado en carbono que tiene un componente compuesto ha demostrado mejorar la conductividad electrónica de las placas negativas y conduce a un aumento de la nucleación de los cristales de PbSO_4 . Por ejemplo, en algunas modalidades, un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende aditivos basados en carbono que tienen partículas de sílice ha demostrado retener el ácido durante un tiempo prolongado, debido a su funcionalidad hidrofílica, lo que resulta en mayores capacidades de descarga así como también en una vida útil más larga. En otras modalidades, un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende un aditivo basado en carbono que tiene partículas de zeolita mejora aún más la vida útil al restringir el crecimiento de los cristales de PbSO_4 mientras simultáneamente proporcionan un aumento del suministro de ácido sulfúrico a la placa.

En algunas modalidades, la presente invención comprende un dispositivo de almacenamiento de energía que tiene un aditivo basado en carbono. En otras modalidades, la presente invención comprende un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende uno o más aditivos basados en carbono. Por ejemplo, en algunas modalidades, un dispositivo de almacenamiento de energía de la presente invención comprende un primer aditivo basado en carbono y un segundo aditivo basado en carbono. En algunas modalidades, un primer aditivo basado en carbono tiene una propiedad física, tal como las descritas anteriormente, que pueden ser iguales, o diferentes, de una propiedad física del segundo aditivo basado en carbono. En algunas modalidades, la inclusión de un primer aditivo basado en carbono proporciona una característica de producción de energía mejorada tales como las descritas anteriormente, en donde un segundo aditivo basado en carbono proporciona un resultado físico deseado de una parte componente de un dispositivo de almacenamiento de energía que incluye, pero sin limitarse a la reducción del escurrimiento de la pasta.

Los ejemplos de aditivos basados en carbono disponibles en el mercado incluyen, pero sin limitarse a, materiales NC2-1D, NC2-3, PC2-3, NC2-1E, M2-13, M2-23, M2-33 disponibles de Energ2 Inc, Norit Azo disponible de Norit Netherland BV, WV E 105 disponible de Mead Westvaco. Vulcan XC-72, Regal 300R PBX 51 o BP 2000 disponible de Cabot Corporation, Printex L6, Printex XE - 2B disponible de Evonik industries, Raven 2500, Raven 3500 disponible de Columbian Productos químicos, ABG 1010, LBG 8004, 2939 APH de grafito superior, MX 6, MX 15, HSAG 300 de grafito y carbono Timcal.

Como se discutió anteriormente, ciertos aditivos basados en carbono pueden introducirse en la pasta antes del ensamblaje del dispositivo de almacenamiento de energía. Una pasta de este tipo 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, Carbono y/u otros expansores) donde la mezcla de la pasta se controla mediante la adición o reducción de fluidos (por ejemplo, H_2O , H_2SO_4 , 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 usado. Zguris describe, además, una serie de métodos para aplicar una pasta a un electrodo de batería. Por ejemplo, un curado "hidroset" implica someter placas empastadas 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 3 representa un diagrama de flujo que muestra un método para preparar una pasta que comprende ciertos aditivos basados en carbono y aplicarla a un electrodo de batería. Para formar la pasta, los ingredientes de la pasta (por ejemplo, Carbono, grafito, negro de carbón, derivados de lignina, BaSO_4 , H_2SO_4 , H_2O , etc.) 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. Como se demuestra en los cambios de la Figura 22 en la densidad de la pasta y la penetración de la pasta, con cantidades variables de contenido de agua para óxido de plomo puro, una mezcla negativa estándar y una mezcla negativa con 6 % en peso de carga de carbono.

5 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). La viscosidad y la penetración de la pasta de carbono resultante puede medirse y puede adicionarse agua a la pasta para lograr la viscosidad necesaria (804). En algunas modalidades, una pasta que contiene uno o más de los aditivos basados en carbono descritos a continuación puede prepararse con una viscosidad óptima (260 - 310 gramos/pulgada cúbica) y penetración (38 - 50 mm/10). 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 de empaste dentro de las celdas en espiral antes del curado. Las placas se secan adicionalmente 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. 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.

En algunas modalidades, la presente invención se dirige a un dispositivo de almacenamiento de energía que 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; una solución acuosa de electrolito que contiene ácido sulfúrico; un primer aditivo basado en carbono que tiene una o más de las propiedades descritas anteriormente y un segundo aditivo basado en carbono que tiene una o más propiedades descritas anteriormente, en donde el primer y segundo aditivos basados en carbono mejoran la capacidad de descarga, la aceptación de carga estática, el poder de carga, y la potencia de descarga del dispositivo de almacenamiento de energía.

30 Como se usa en la presente descripción, los términos comparativos tales como "mejorar", "mayor que", "menor que", etc. describen la relación entre un dispositivo de almacenamiento de energía de la presente invención y un dispositivo de almacenamiento de energía estándar, de referencia o de control. Como se usa en la presente descripción, los términos "estándar" "referencia" o "control" se refieren a un dispositivo de almacenamiento de energía, o parte componente de este, que comprende sustancialmente los mismos componentes, dispuestos sustancialmente de la misma manera que un dispositivo de almacenamiento de energía de la presente invención, pero que carece del primer y segundo aditivos basados en carbono. Por ejemplo, si un primer dispositivo de almacenamiento de energía que comprende un primer y segundo aditivos basados en carbono comprende una capacidad de descarga X% mayor que el estándar, el término "estándar" se refiere a un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende partes componentes sustancialmente similares, dispuestas de manera sustancialmente similar como el primer dispositivo de almacenamiento de energía, pero que carece del primer y segundo aditivos basados en carbono del primer dispositivo de almacenamiento de energía. Por ejemplo, la Figura 4a representa una receta de mezcla de pasta estándar para una pasta de control/referencia negativa que comprende componentes sustancialmente similares a una pasta negativa que comprende un aditivo basado en carbono adecuado con la presente invención.

45 En algunas modalidades, la presente invención se dirige a un dispositivo de almacenamiento de energía que tiene una capacidad de descarga mejorada en comparación con el estándar. Como se usa en la presente descripción, la capacidad de descarga de un dispositivo de almacenamiento de energía es la capacidad del dispositivo para entregar energía al equipo a diferentes intensidades horarias. La capacidad de descarga se calcula mediante multiplicación de la intensidad a la que se descarga el dispositivo de almacenamiento de energía y el tiempo de descarga. Por lo tanto, un aumento en la capacidad de descarga proporciona dispositivos de almacenamiento de energía de mayor duración o dispositivos que se descargan a intensidades más altas. En algunas modalidades, un dispositivo de almacenamiento de energía de la presente invención comprende una batería de plomo-ácido que tiene una capacidad de descarga de 2% a 20%, 5% a 15%, o 7% a 10% mayor que el estándar a una intensidad de descarga C/20 durante 20 horas. Aunque no se vincule a alguna teoría particular, una mejor capacidad de descarga se debe a la mejor utilización de la pasta a través de la incorporación de uno o más aditivos basados en carbono descritos anteriormente.

En algunas modalidades, la presente invención se dirige a un dispositivo de almacenamiento de energía que tiene una mejor aceptación de carga estática en comparación con el estándar. La aceptación de carga estática de un dispositivo de almacenamiento de energía es la capacidad del dispositivo para aceptar carga a baja temperatura cuando está completamente descargado o en estado de descarga parcial. Por lo tanto, un aumento en la aceptación de carga estática mejora la capacidad del dispositivo para aceptar cargas en condiciones de estado de carga parcial que de lo contrario se perderían como calor. La aceptación mejorada de la carga estática proporciona además una recarga más rápida del dispositivo. En algunas modalidades, el dispositivo de almacenamiento de energía comprende una batería de plomo-ácido que tiene una aceptación de carga estática de 40 % a 190 %, de 50 % a 150 %, o de 75 % a 100% mayor que el estándar cuando se carga a 2.4 V/celda durante 10 min a -17.8 °C (0 °F).

En algunas modalidades, la presente invención se dirige a un dispositivo de almacenamiento de energía que tiene una mejor potencia de carga en comparación con el estándar. La potencia de carga de un dispositivo de almacenamiento de energía es la capacidad del dispositivo para aceptar gran carga por pulsos en varios estados de carga parcial, por lo tanto, un aumento en la potencia de carga mejora la capacidad de un dispositivo para aceptar cargas en condiciones de estado de carga parcial que de otro modo se desperdiciaría como calor. En algunas modalidades, el dispositivo de almacenamiento de energía comprende una batería de plomo-ácido que tiene una potencia de carga de 75% a 100%, de 100% a 175%, o de 125% a 150%, o de 75% a 200% mayor que el estándar en 40% a 80%, 50% a 70%, o 60% a 70%, del estado de la carga. Como se usa en la presente descripción, "estado de carga" se refiere a la capacidad disponible del dispositivo expresada como un porcentaje de la capacidad máxima del dispositivo o la capacidad nominal del dispositivo.

En algunas modalidades, la presente invención se dirige a un dispositivo de almacenamiento de energía que tiene una mejor potencia de descarga en comparación con el estándar. La potencia de descarga de un dispositivo de almacenamiento de energía es la capacidad de un dispositivo para descargar toda la capacidad de la batería dentro de un tiempo especificado. Por ejemplo, en donde el dispositivo de almacenamiento de energía es una batería de plomo-ácido de automóvil, un aumento en 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. En algunas modalidades, el dispositivo de almacenamiento de energía comprende una batería de plomo-ácido que tiene una potencia de descarga de 10% a 500%, de 20% a 400%, de 50% a 300%, o de 100% a 200% mayor que el estándar en 40% a 100%, 50% a 90%, o 60% a 80% del estado de la carga.

En algunas modalidades, la presente invención se dirige a un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende un área superficial de placa negativa no formada seca de 2 m²/g a 10 m²/g. Como se usa en la presente descripción, el término "área superficial de la placa seca no formada" se refiere al área superficial de la placa negativa curada antes del proceso de formación. Un área superficial aumentada con adición de carbono aumenta la capacidad del electrodo para aceptar más carga. Además, un aumento del área superficial de la placa seca no formada resulta en aumento de los puntos de acceso entre el electrodo y el electrolito, lo que aumenta la vida útil del dispositivo.

En algunas modalidades, la presente invención se dirige a un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende una batería de plomo-ácido que proporciona de 20% a 500%, de 50% a 400%, de 70% a 300%, de 100% a 200% o de 100% a 500% más de ciclos que el estándar en una prueba de vida útil del ciclo HRPSoC. Como se usa en la presente descripción, el término "vida útil del HRPSoC" se refiere a una prueba de vida útil del estado de carga parcial de alta intensidad realizada para replicar el uso real de un dispositivo de almacenamiento de energía. El dispositivo se descarga inicialmente a un estado de carga parcial y se realiza un ciclo mediante el uso de un ciclo de carga-descarga dado. Se llega al final de la prueba cuando el dispositivo alcanza el voltaje mínimo. Cuando los dispositivos de almacenamiento de energía, como las baterías, funcionan en condiciones de HRPSoC, una causa importante de falla en una placa negativa es la acumulación progresiva de PbSO₄. La acumulación de PbSO₄ restringe el acceso del electrolito al electrodo, reduce la aceptación de carga y disminuye el área superficial efectiva de la masa activa disponible, lo que a su vez reduce la capacidad de las celdas para suministrar potencia y energía. Aunque no se vincule a alguna teoría particular, la introducción de ciertos aditivos basados en carbono, como se describió anteriormente, mitiga la acumulación de PbSO₄ en el NAM, lo que proporciona de ese modo un mejor rendimiento.

Los presentes inventores han descubierto que la incorporación de ciertos aditivos basados en carbono en el material activo de los dispositivos de almacenamiento de energía puede aumentar la cantidad de desprendimiento de pasta experimentado durante la operación. Como se usa en la presente descripción, el término "desprendimiento de pasta" se refiere a la pérdida de pasta de una placa durante el funcionamiento del dispositivo. En algunas modalidades, la presente invención se dirige a un método para reducir el desprendimiento de un material activo negativo en una batería de plomo-ácido que comprende las etapas de proporcionar un material activo negativo adecuado para usar en una batería de plomo-ácido; adicionar al material activo negativo de 0.5 % en peso a 3 % en peso de un aditivo basado en carbono que tiene un área superficial de 5 m²/g a 30 m²/g, aplicar la pasta resultante a una celda; curar la pasta; y formar el conjunto de celdas mediante el uso de una corriente constante; en donde la pasta se retiene, o no muestra ninguna desfiguración para 100% a 500%, de 100% a 400%, o de 200% a 300% por más tiempo que los carbonos de gran área superficial. Aunque no se vincule a alguna teoría particular, un primer aditivo basado en carbono se incorpora a una mezcla de pasta para proporcionar un mejor rendimiento a un dispositivo de almacenamiento de energía, y un segundo aditivo basado en carbono, como el descrito anteriormente, aumenta la duración de los beneficios del rendimiento a través de la reducción del desprendimiento de la pasta. En algunas modalidades, un aditivo basado en carbono adecuado para reducir el desprendimiento de pasta en un dispositivo de almacenamiento de energía es MX 15, NC2-3, PBX 51 HSAG 300 o ABG 1010 como se describió anteriormente.

EJEMPLOS

Se realizó un estudio sistemático fundamental para comprender la influencia de la estructura de los carbonos, el área superficial, el tamaño de las partículas, la distribución del tamaño de los poros, la funcionalidad superficial, las partículas de carbono compuestas y otras propiedades, para identificar los tipos óptimos de carbono para usar en el material activo negativo de los dispositivos de almacenamiento de energía para identificar su función en la mejora del electrodo negativo

en baterías VRLA. La Figura 5 describe una matriz para un grupo de prueba de aditivos basados en carbono probados a continuación. Se realizaron las siguientes pruebas para cada material probado.

5 Protocolos experimentales

5 Construcción de celdas

10 Se usó una celda prismática de 2V con una dimensión de placa de 2 pulg x 3 pulg x .01 pulg como plataforma para evaluar diversos aditivos basados en carbono en el grupo de estudio. Se adoptó una configuración de 3 positivas y 2 negativas para hacer que la celda se limite por las negativas. Se usó para el estudio un separador de esterilla de vidrio avanzado estándar (Gramaje: $307 \pm 9 \text{ g/m}^2$, Densidad: $151 \pm 9 \text{ g/m}^2/\text{mm}$, Grosor: 2.03 mm, Compresión: 20 %) y 1.255 de ácido sulfúrico SG antes de la formación con una gravedad objetivo de 1.29 - 1.30. Los aditivos basados en carbono se incorporaron en la pasta negativa mediante los procesos estándar de mezcla de pasta descritos anteriormente. La receta de la mezcla de pasta y el perfil de formación de las celdas se describen en las Figuras 4a y 4b, respectivamente. La pasta de carbono después se pegó sobre las rejillas de aleación de plomo, se curó y se secó a humedad y temperatura elevadas. La pasta negativa seca no formada (DUF) se analizó además para la densidad aparente así como también para el contenido de PbSO_4 en por ciento.

20 Las densidades aparentes del material activo, así como también su contenido de PbSO_4 son interdependientes. Los NAM se evaluaron por su densidad aparente y los resultados se presentan en la Figura 6. Todas las mezclas de pasta que contienen aditivos basados en carbono tenían densidades aparentes más bajas que la densidad de la mezcla de pasta de control. Este resultado confirma la posibilidad de reducir el peso total de la batería con la adición de carbono en la mezcla de pasta. La Figura 6 muestra además que el contenido de PbSO_4 en por ciento es cercano al objetivo de 13 - 15 % para la receta para todos los grupos de prueba estudiados. Estos resultados se ilustran para mostrar que la adición de carbono adicional no altera significativamente la mezcla de la pasta, así como también el proceso de curado para las placas negativas.

30 La pasta negativa no formada seca se examinó para el área superficial para determinar la calidad de la dispersión. Las áreas superficiales del NAM que contienen ciertos aditivos basados en carbono fueron hasta 4 veces más altas en comparación con la mezcla de control, lo que resultó en áreas superficiales más altas de $9.2 \text{ m}^2/\text{g}$. La Figura 7 muestra las áreas superficiales medidas, así como también las áreas superficiales teóricas calculadas, para cada mezcla negativa probada.

35 Capacidad de descarga

40 La capacidad de descarga de la celda se determinó mediante descarga de una celda completamente cargada a varias intensidades - C/20, C/8, C/4, C, 2C y 5C. Estas pruebas se realizaron para determinar la respuesta de la celda a varias intensidades de descarga para determinar una aplicación adecuada para cada grupo de carbono en estudio. Durante la descarga, la temperatura de la celda se mantuvo en el rango de $23.9 \text{ }^\circ\text{C}$ (75°F) a $32.2 \text{ }^\circ\text{C}$ (90°F), y el voltaje límite final fue de 1.75 V/celda. El tiempo de descarga se usó para calcular la capacidad de descarga a una intensidad de descarga determinada.

Aceptación de carga estática

45 La aceptación de carga estática se define por la capacidad de la celda para aceptar carga en un estado de carga parcial (SoC). La celda se descargó inicialmente durante 4 horas a una intensidad de C/20 para llevar la celda a un 80 % de SoC. Al final de la descarga, la celda se colocó inmediatamente en una cámara fría hasta que la temperatura del electrolito de una celda central alcanzó y se estabilizó a $17.8 \text{ }^\circ\text{C}$ (0°F). Con las celdas estabilizadas a $-17.8 \text{ }^\circ\text{C}$ (0°F), la celda se cargó a un voltaje constante (lectura en los terminales de la celda) de 2.40 voltios. La intensidad de carga en amperios se midió y registró al final de los 15 minutos. Esta intensidad se tomó como la intensidad de aceptación actual de carga.

Potencia de Carga

55 Se realizó una prueba de asistencia de potencia EUCAR en las celdas para determinar la potencia de carga y de descarga en las celdas. La prueba comenzó con un período de descanso en una batería completamente cargada, seguido de cuatro pulsos de corriente durante 10 segundos, con períodos de descanso intermedios. Los primeros dos eran pulsos 1-C; los dos últimos pulsos fueron pulsos de corriente alta de valores positivos y negativos. Entre el tercer y cuarto pulsos, la batería se descargó a una intensidad de C/20 para alcanzar un SoC sucesivo de 80 %. Este ciclo de prueba se repitió hasta que la celda alcanzó un 0 % de SoC. Se estableció un límite de voltaje de seguridad de 2.67 V en la carga y 1.5 V en la descarga para el experimento. Si las celdas alcanzaran este límite de seguridad durante la etapa de pulsos de alta corriente, la celda cambiaría a un modo de carga o descarga de voltaje constante con voltajes de 2.6 V/1.5 V, respectivamente. La potencia de la celda registrada al final de 5 segundos durante la carga de alta corriente o la etapa de descarga se normalizó por el peso total de la celda para calcular las densidades de potencia.

65 Potencia de Descarga

Se realizó una prueba de asistencia de potencia EUCAR en las celdas para determinar la potencia de carga y de descarga en las celdas. La prueba comenzó con un período de descanso en una batería completamente cargada, seguido de cuatro pulsos de corriente durante 10 segundos, con períodos de descanso intermedios. Los primeros dos eran pulsos 1-C; los dos últimos pulsos fueron pulsos de corriente alta de valores positivos y negativos. Entre el tercer y cuarto pulsos, la batería se descargó a una intensidad de C/20 para alcanzar un SoC sucesivo de 80 %. Este ciclo de prueba se repitió hasta que la celda alcanzó un 0 % de SoC. Se estableció un límite de voltaje de seguridad de 2.67 V en la carga y 1.5 V en la descarga para el experimento. Si las celdas alcanzaran este límite de seguridad durante la etapa de pulsos de alta corriente, la celda cambiaría a un modo de carga o descarga de voltaje constante con voltajes de 2.6 V/1.5 V, respectivamente. La potencia de la celda registrada al final de 5 segundos durante la carga de alta corriente o la etapa de descarga se normalizó por el peso total de la celda para calcular las densidades de potencia.

Prueba de vida útil en HRPSoC

La prueba de vida útil del ciclo HRPSoC se realiza para simular el rendimiento de las baterías en uso real. La primera etapa en este perfil de ciclo fue descargar a una intensidad de 1C hasta 60% de SoC. Después de eso, las celdas se sometieron a ciclos de acuerdo con la siguiente programación: carga a intensidad 2C durante 60 s, reposo durante 10 s, descarga a intensidad 2C durante 60 s, reposo durante 10 s. La prueba en HRPSoC simulada se detuvo cuando el voltaje de final de carga alcanzó los 2.8 V o cuando el voltaje de final de descarga disminuyó a 0.5 V. Estos límites preestablecidos determinan el tiempo útil de las celdas dentro del primer ajuste de ciclo de la prueba.

Prueba de escurrimiento de la pasta

Las celdas de control y las celdas que comprenden aditivos basados en carbono se construyeron en una configuración inundada mediante el uso de una lámina de plomo como una placa positiva y se formaron continuamente con el uso de una corriente constante de 2 A (10X más aporte de Ah durante la formación). Cuando se usaron los positivos de control en lugar de la lámina de plomo, la formación de corriente constante hace que la placa positiva falle antes que los negativos. Para hacer que el electrodo negativo sea un electrodo limitante y diferencie varios grupos de carbono, se usó una lámina de plomo como electrodo positivo. Las placas negativas se fotografiaron cada 24 horas para determinar el desprendimiento de la pasta y los cambios en la morfología de la superficie de la placa. La Tabla 1 a continuación describe algunos aditivos basados en carbono probados. La reducción del desprendimiento de pasta para cada muestra analizada se observa en la Figura 8.

Tabla 1:

Tipo de muestra	Área Superficial de BET (m ² /g)
Grafito 1	5-30
Grafito 2	1-20
Carbón Activado 3	500-800
Negro de Carbón 2	1300-1600
Grafito 3	200-500

Ejemplo 1

Como se representa en la Figura 5, las Muestras núms. 2 y 3 comprenden dos negros de carbón obtenidos de un proveedor estadounidense de negro de carbón bien conocido, que se adicionaron al material activo negativo junto con el grafito expandido de grado de batería comercial ABG 1010 de Superior Graphite. Las muestras se probaron contra una muestra de control (Muestra núm. 1) con el uso de los protocolos experimentales anteriores para determinar la influencia de la estructura de los carbonos y el área superficial en el rendimiento de la batería.

Los resultados de la prueba se representan en las Tablas 2-5 a continuación y las Figuras 9-12.

Tabla 2: Capacidad de Descarga

Muestra núm.	ID de la muestra	C/20 (Ahr)	C/8 (Ahr)	C/4 (Ahr)	C (Ahr)
1	Control	3.58	2.89	2.37	1.52
2	Negro de Carbón 1	4.17	3.82	3.17	1.93
3	Negro de Carbón 2	3.67	3.22	2.58	1.86

Tabla 3: Aceptación de Carga Estática

Muestra núm.	ID de la muestra	Corriente a los 15 min (A)	% de Cambio comparado con el Control
1	Control	0.078	0
2	Negro de Carbón 1	0.123	58
3	Negro de Carbón 2	0.149	91

Tabla 4: Densidad de Potencia

Potencia de Descarga					
Muestra núm.	ID de la muestra	100% de SoC (W/Kg)	80% de SoC (W/Kg)	60% de SoC (W/Kg)	40% de SoC (W/Kg)
1	Control	58.8	39.3	21.3	11.07
2	Negro de Carbón 1	71.98	58.82	42.75	28.60
3	Negro de Carbón 2	86.39	77.15	65.77	54.94
Potencia de Carga					
Muestra núm.	ID de la muestra	80% de SoC (W/Kg)	60% de SoC (W/Kg)	40% de SoC (W/Kg)	
1	Control	32.95	42.67	48.01	
2	Negro de Carbón 1	57.88	87.22	97.27	
3	Negro de Carbón 2	63.89	82.36	94.12	

Como se muestra por estos datos, las placas negativas que contienen carbón muestran un pequeño aumento en las capacidades de descarga, posiblemente debido a una mayor utilización de la pasta. Los grupos de carbón muestran además una mayor aceptación de la carga estática debido a una conductividad electrónica del carbono más alta en comparación con los cristales de PbSO₄. Las celdas de prueba con aditivos basados en carbono de baja estructura mostraron una mayor aceptación de carga, posiblemente debido a una mejor compactación en la pasta y una conductividad electrónica más alta. Todos los grupos de carbono mostraron un aumento en las densidades de potencia.

Ejemplo 2

Como se repesnetra en la Figura 5, las Muestras núms. 4-8 comprenden carbón activado de un proveedor estadounidense de carbón activado bien conocido que se eligieron para explorar la influencia que tienen el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de poro de los carbonos en el rendimiento de las baterías de plomo-ácido. Estas muestras se usaron en combinación con el grafito expandido de grado comercial ABG 1010 de Superior Graphite.

Los resultados de la prueba se representan en las Tablas 5-7 a continuación y las Figuras 13-16.

Tabla 5: Capacidad de Descarga

Muestra núm.	ID de la muestra	C/20 (Ahr)	C/8 (Ahr)	C/4 (Ahr)	C (Ahr)	2C (Ahr)	5C (Ahr)
1	Control	3.58	2.89	2.37	1.52	0.99	0.28
4	Carbón Activado 1	3.67	3.52	3.36	2.60	1.97	0.57
5	Carbón Activado 2	3.54	3.39	2.83	2.12	1.46	0.38
6	Carbón Activado 3	4.07	4.11	3.44	2.55	1.93	1.14
7	Carbón Activado 4	3.82	3.54	2.95	1.66	1.06	0.52
8	Carbón Activado 5	4.27	3.46	2.81	1.71	0.95	0.37

Tabla 6: Aceptación de Carga Estática

Muestra núm.	ID de la muestra	Corriente a los 15 min (A)	% de Cambio comparado con el Control
1	Control	0.078	0
4	Carbón Activado 1	0.133	71
5	Carbón Activado 2	0.154	97
6	Carbón Activado 3	0.177	127
7	Carbón Activado 4	0.207	165
8	Carbón Activado 5	0.225	188

Tabla 7: Densidad de Potencia

Potencia de Descarga					
Muestra núm.	ID de la muestra	100% de SoC (W/Kg)	80% de SoC (W/Kg)	60% de SoC (W/Kg)	40% de SoC (W/Kg)
1	Control	58.8	39.3	21.3	11.07
4	Carbón Activado 1	172.58	148.77	134.62	113.91
5	Carbón Activado 2	136.77	123.80	101.70	87.68
6	Carbón Activado 3	63.55	57.69	57.90	61.76
7	Carbón Activado 4	70.67	58.74	45.59	27.71
8	Carbón Activado 5	145.89	113.62	87.11	61.26
Potencia de Carga					
Muestra núm.	ID de la muestra	80% de SoC (W/Kg)	60% de SoC (W/Kg)	40% de SoC (W/Kg)	
1	Control	32.95	42.67	48.01	
4	Carbón Activado 1	100.06	121.12	126.39	
5	Carbón Activado 2	92.03	101.67	107.01	
6	Carbón Activado 3	79.14	82.24	70.42	
7	Carbón Activado 4	58.32	59.39	51.90	
8	Carbón Activado 5	121.03	117.32	105.06	

Como lo demuestran estos datos, los carbones activados muestran aceptación de carga, densidad de potencia, área superficial del NAM y utilización de pasta mejores. Las placas negativas que contienen carbón muestran un pequeño aumento en las capacidades de descarga para algunos grupos de carbón activado, posiblemente debido a una mayor utilización de la pasta. Todos los grupos activados muestran además una mayor aceptación de la carga estática debido al aumento de la conductividad electrónica de la matriz con la adición de carbono. Los aditivos mesoporosos basados en carbono mostraron la más alta capacidad de descarga, aumento de la aceptación de carga y de las densidades de potencia de los grupos de control. La presencia de meso poros más grandes permite que los iones de electrolito se muevan libremente dentro y fuera de los poros del electrodo con la menor resistencia, lo que resulta en un mejor rendimiento en las pruebas de densidad de potencia, así como también en descargas de alta intensidad. Los aditivos basados en carbono con una mezcla de micro y meso poros mostraron un aumento de las densidades de potencia, debido a la contribución de los meso poros, mientras que los aditivos basados en carbono con microporos principalmente mostraron mejoras en la aceptación de la carga debido a mayor área superficial.

Ejemplo 3

ES 2 710 118 T3

Como se representa en la Figura 5, las Muestras núms. 9-12 comprenden aditivos basados en carbono adecuados para usar en la presente invención que contienen componentes compuestos y/o aditivos basados en carbono funcionalizados, para explorar la influencia que tienen los componentes compuestos en el rendimiento de las baterías de plomo-ácido. Estas muestras se usaron en combinación con el grafito expandido de grado comercial ABG 1010 de Superior Graphite.

Los resultados de la prueba se representan en las Tablas 8-10 a continuación y las Figuras 17-20

Tabla 8: Capacidad de Descarga

Muestra núm.	ID de la muestra	C/20 (Ahr)	C/8 (Ahr)	C/4 (Ahr)	C (Ahr)	2C (Ahr)	4C (Ahr)
1	Control	7.38	5.29	3.75	2.16	1.34	0.61
9	Compuesto de Carbono 1	6.98	5.19	3.62	2.09	1.26	0.58
10	Compuesto de Carbono 2	7.67	6.02	3.95	2.76	1.82	0.90
11	Compuesto de Carbono Funcionalizado 1	8.00	6.39	4.74	3.16	2.18	1.15
12	Compuesto de Carbono 4	8.80	6.90	4.38	3.25	2.19	1.08

Tabla 9: Aceptación de Carga Estática

Muestra núm.	ID de la muestra	Corriente a los 15 min (A)	% de Cambio comparado con el Control
1	Control	0.176	0
9	Compuesto de Carbono 1	0.262	49
10	Compuesto de Carbono 2	0.423	140
11	Compuesto de Carbono Funcionalizado 1	0.256	45
12	Compuesto de Carbono 4	0.379	115

Tabla 10: Densidad de Potencia

<u>Potencia de Descarga</u>			
Muestra núm.	ID de la muestra	80% de SoC (W/Kg)	60% de SoC (W/Kg)
1	Control	149.43	79.37
9	Compuesto de Carbono 1	73.17	41.55
10	Compuesto de Carbono 2	165.92	96.803
11	Compuesto de Carbono Funcionalizado 1	189.70	125.06
12	Compuesto de Carbono 4	196.42	137.87

Potencia de Carga			
Muestra núm.	ID de la muestra	80% de SoC (W/Kg)	60% de SoC (W/Kg)
1	Control	41.54	47.22
9	Compuesto de Carbono 1	27.38	29.84
10	Compuesto de Carbono 2	73.05	82.11
11	Compuesto de Carbono Funcionalizado 1	80.49	93.63
12	Compuesto de Carbono 4	81.81	101.30

Como lo demuestran estos datos, las partículas compuestas muestran aceptación de carga, densidad de potencia, área superficial del NAM y utilización de pasta mejorados. Se observó mayor aceptación de la carga estática debido al aumento del área superficial y de la conductividad electrónica de la matriz con la adición de carbono. Los carbonos con menor conductividad y área superficial mostraron aceptación de carga y características de potencia inferiores. La parte de carbono conductor de la partícula compuesta aumenta la potencia característica de la batería, aumenta el área superficial mejora la aceptación de carga estática y mientras la parte de sílice higroscópica de la partícula compuesta mejora las capacidades de descarga.

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.

Aunque la presente invención se ha descrito con respecto a lo que actualmente se considera que son las modalidades preferidas, debe entenderse que la invención no se limita a las modalidades descritas. Por el contrario, la invención pretende abarcar diversas modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas dentro del espíritu y alcance de las reivindicaciones adjuntas. Al alcance de las siguientes reivindicaciones se le debe otorgar la interpretación más amplia a fin de abarcar todas estas modificaciones y estructuras y funciones equivalentes.

Reivindicaciones

1. Un dispositivo de almacenamiento de energía (600; 700), que comprende:
- 5 un electrodo que comprende plomo (608, 614; 708);
 un electrodo que comprende dióxido de plomo (604, 612; 704);
 un separador (606; 706) entre el electrodo que comprende plomo y el electrodo que comprende dióxido de plomo;
 y
 una solución acuosa del electrolito que contiene ácido sulfúrico;
 10 en donde el material activo negativo de dicho dispositivo de almacenamiento de energía comprende
- un primer aditivo basado en carbono que tiene un área superficial de 100 m²/g a 2000 m²/g medido de acuerdo con el método BET, el primer aditivo basado en carbono que comprende anchos de poros microporosos inferiores a 2 nanómetros y anchos de poros mesoporosos entre 2 y 50 nanómetros; y
 15 un segundo aditivo de carbono que tiene un área superficial de 3 m²/g a 50 m²/g, medido de acuerdo con el método BET.
2. El dispositivo de almacenamiento de energía de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el primer aditivo de carbono tiene un área superficial de 150 m²/g a 350 m²/g medido de acuerdo con el método BET.
- 20 3. El dispositivo de almacenamiento de energía de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el primer aditivo de carbono tiene un área superficial de 1300 m²/g a 1600 m²/g medida de acuerdo con el método BET.
4. El dispositivo de almacenamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el dispositivo de almacenamiento de energía es una batería de plomo-ácido (600; 700).
- 25 5. El dispositivo de almacenamiento de energía de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la batería de plomo-ácido comprende un área superficial de placa negativa no formada seca de 5 m²/g a 10 m²/g medida de acuerdo con el método BET.
- 30 6. El dispositivo de almacenamiento de energía de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5, en donde la parte del segundo aditivo de carbono en dicha pasta activa negativa es de 0.5 % en peso a 3 % en peso.
7. Un método para reducir el desprendimiento de un material activo en una batería de plomo-ácido (600; 700) que comprende las etapas de:
- 35 a. Proporcionar un material activo negativo adecuado para usar en una batería de plomo-ácido;
 b. Adicionar al material activo un primer aditivo basado en carbono que tiene un área superficial de 100 m²/g a 2000 m²/g medido de acuerdo con el método BET, el primer aditivo basado en carbono comprende anchos de poros microporosos inferiores a 2 nanómetros y anchos de poros mesoporosos entre 2 y 50 nanómetros; y de 0.5 % en peso a 3 % en peso de un segundo aditivo basado en carbono que tiene un área superficial de 3 a 50 m²/g medida de acuerdo con el método BET;
 40 c. Aplicar la pasta resultante a una celda;
 d. Curar la pasta;
 45 e. Integrar el conjunto de celdas con el uso de una corriente constante.

50

55

60

65

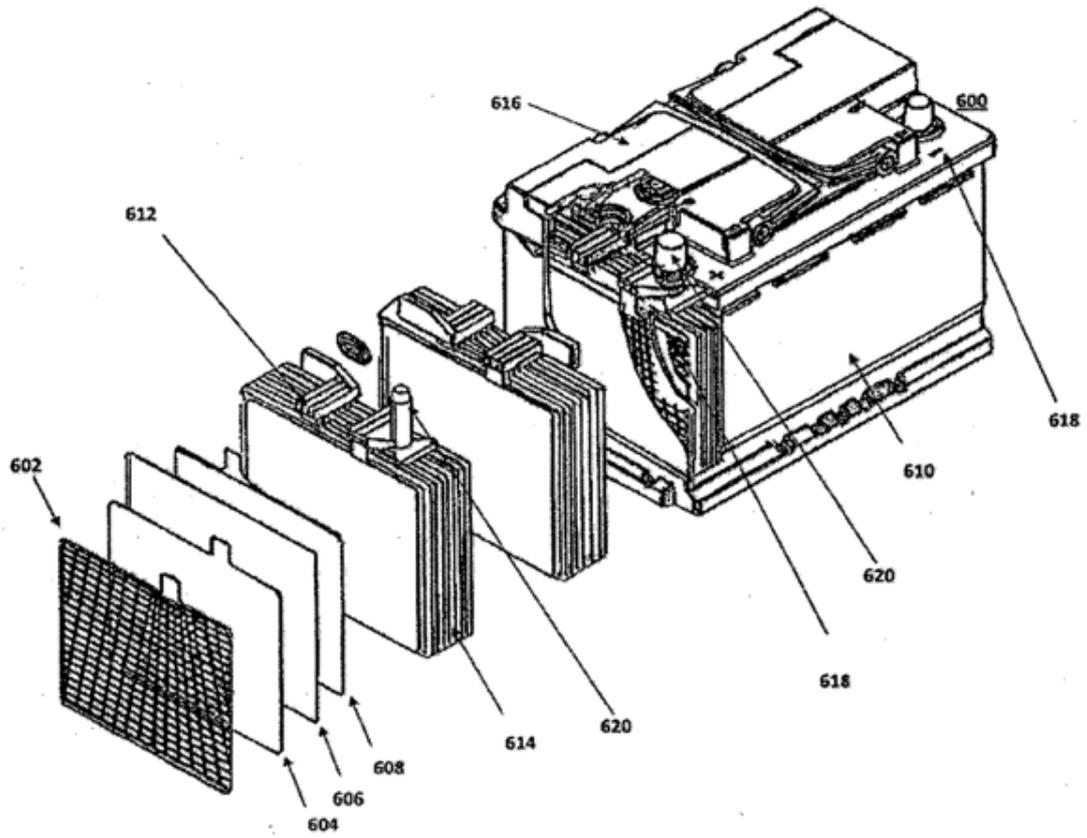


Figura 1

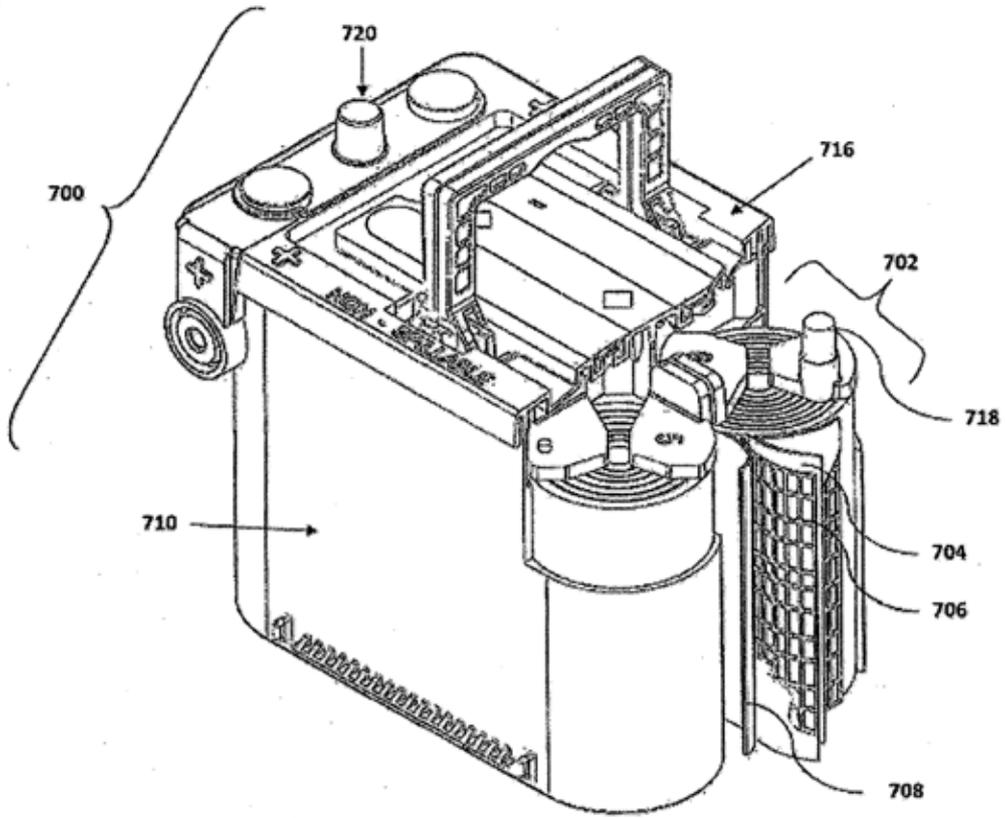


Figura 2

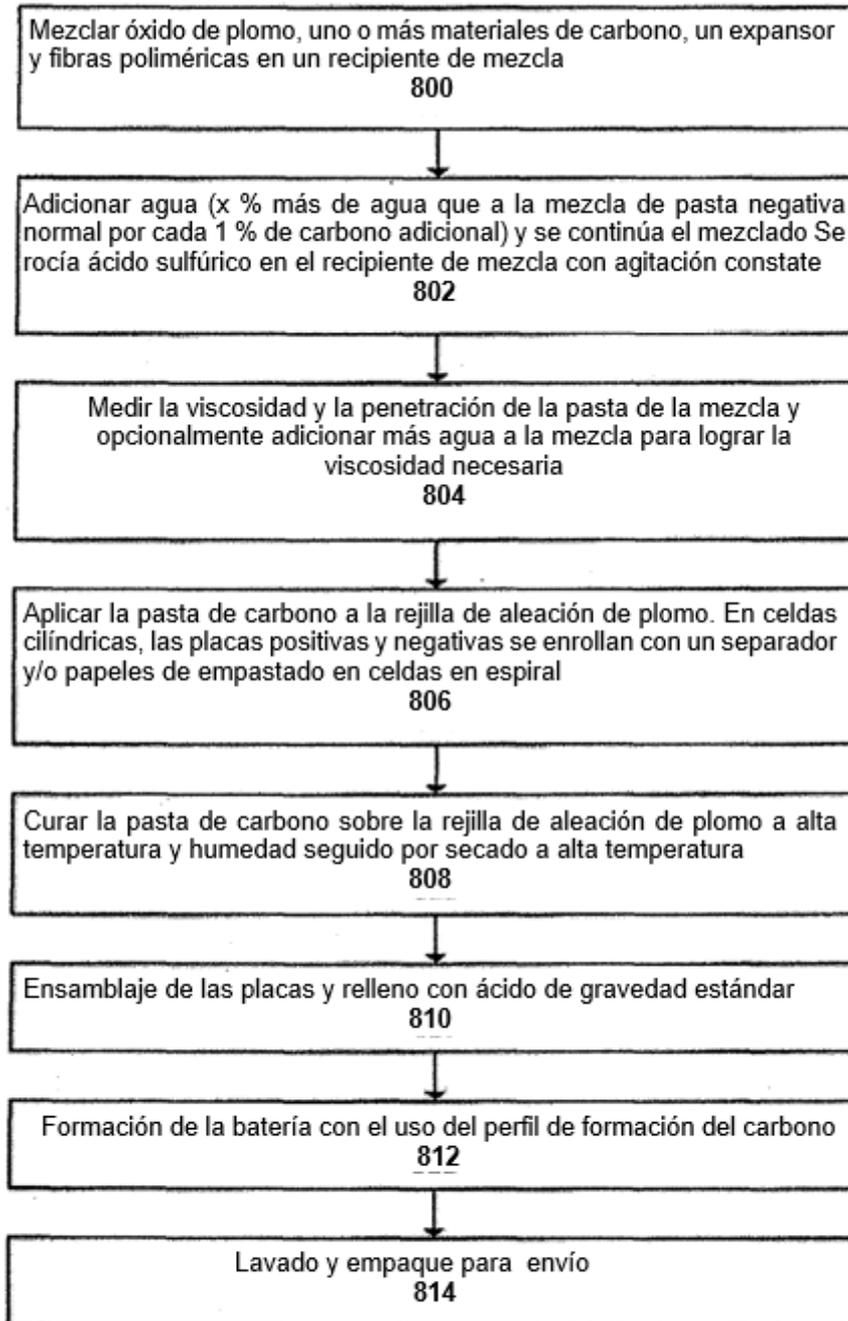


Figura 3

ES 2 710 118 T3

Receta de mezcla de pasta estándar para placas que contienen carbono y de control

* 4.54 gramos por 1 % en peso de cada carbono

Aditivo	Pasta positiva de control	Pasta negativa de control	Pasta negativa con carbono
Oxido de plomo de fábrica Barton (g)	453.6	453.6	453.6
Cristal semilla (g)/carbono	1.5	-	4.54 + 4.54*
Aglutinante (Fibra) (g)	0.43	0.27	0.27
Expansor (g)	-	6.30	6.30
Agua (g)	59.22	58.64	60.39
Ácido sulfúrico (g)	41.58	42.59	42.59
Peso del cubo (g/pulg ³)	68-71	74-78	74-78
Sulfato de plomo objetivo (%)	13.6	12.6	12.6
AMAD objetivo (g/cc)	4.2-4.3	4.0-4.1	3.7-4.0

** Formulaciones de pasta a base de 1 lb del lote

Figura 4a

Perfil de formación estándar para una celda de prueba de 2V con 3 placas positivas y 2 negativas

Etapa	mA/cm ²	Ahr/etapa	Corriente (A)	Tiempo (min)	Ahr Total
1	2.9	0.1	0.45	16	0.1
2	5.8	0.2	0.90	16	0.4
3	5.7	6.0	0.88	409	6.4
4	7.7	6.0	1.19	302	12.4
5	6.1	3.6	0.94	229	16.0
6	4.6	7.8	0.71	657	23.8
7	3.1	5.3	0.48	658	29.0

*Celda con configuración de 3 positivos y 2 negativos

**Ahr total calculado en base al requerimiento de 220 Ahr/lb para el material activo positivo

Figura 4b

Muestra Núm.	ID de la Muestra	Área Superficial de BET del primer aditivo basado en carbono (m ² /g)	Área Superficial de BET del segundo aditivo basado en carbono (m ² /g)
1	Control	n/a	n/a
2	Negro de carbón 1	1300-1600	5-30
3	Negro de carbón 2	1300-1600	5-30
4	Carbón activado 1	150-350	5-30
5	Carbón activado 2	1700-2000	5-30
6	Carbón activado 3	500-800	5-30
7	Carbón activado 34	1700-2000	5-30
8	Carbón activado 5	1500-1700	5-30
9	Compuesto de carbono 1	500-1000	5-30
10	Compuesto de carbono 2	700-1200	5-30
11	Compuesto de carbono funcionalizado 1	n/a	5-30
12	Compuesto de carbono 4	700-1200	5-30

Figura 5

Densidad aparente del material activo y contenido de sulfato de plomo en por ciento en placas secas no formadas negativas de carbono

Muestra núm.	ID de la muestra	AMAD	% de PbSO ₄
1	Control	4.22	15.6%
2	Negro de carbón 1	3.42	12.6%
3	Negro de carbón 2	3.51	13.2%
4	Carbón activado 1	3.96	12.7%
5	Carbón activado 2	3.70	15.6%
6	Carbón activado 3	4.04	15.4%
7	Negro de carbón funcionalizado 1	3.68	16.1%
8	Compuesto de carbono 1	3.95	15.9%
9	Compuesto de carbono 2	3.70	13.5%

Figura 6

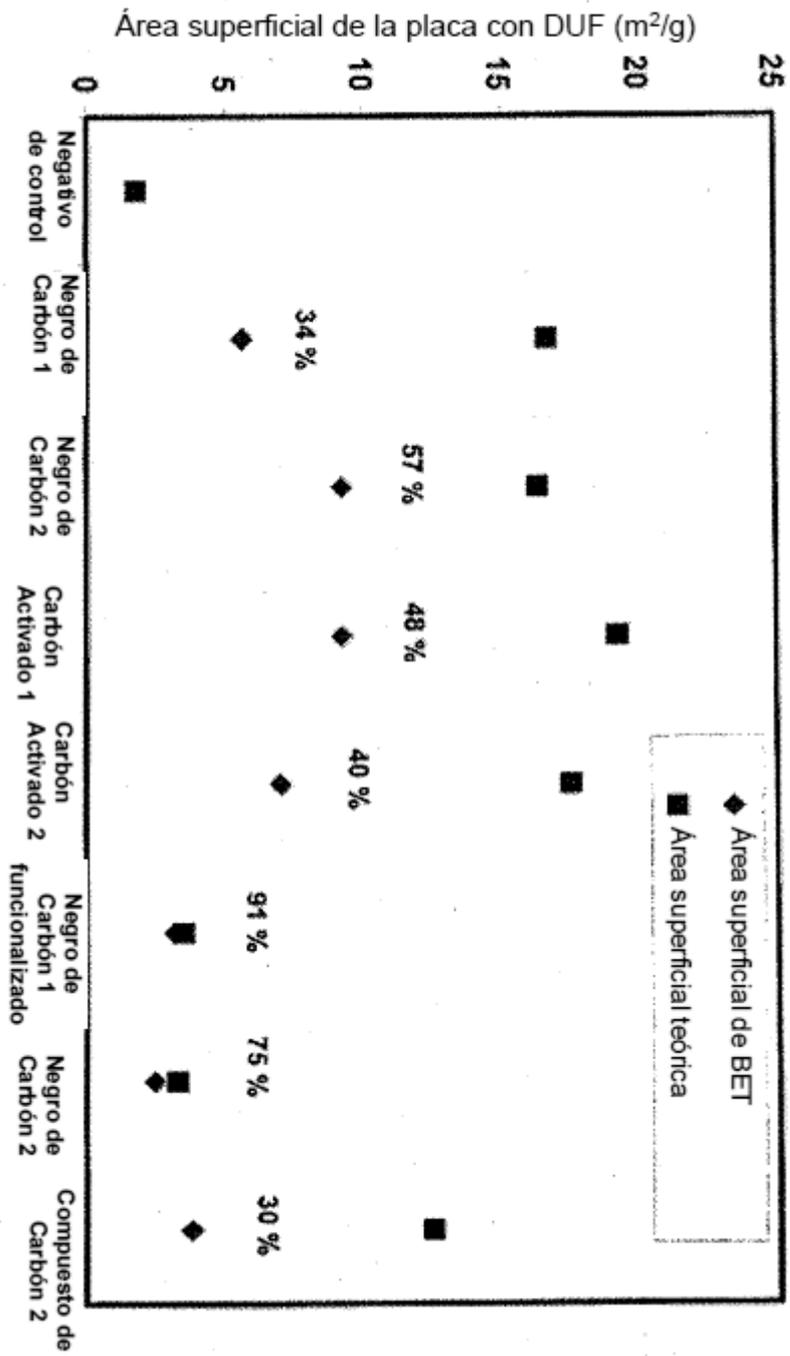
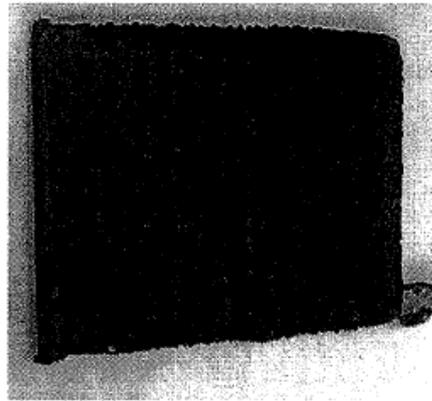
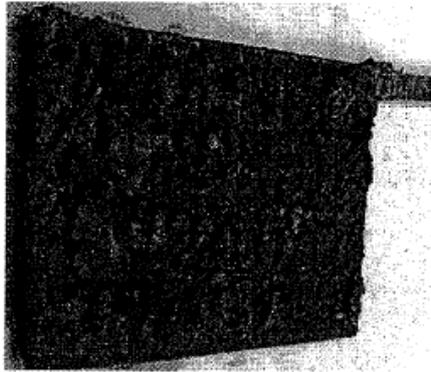


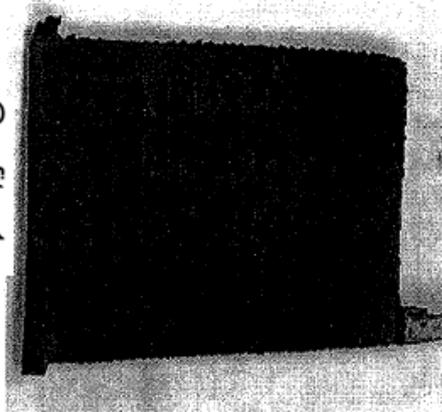
Figura 7



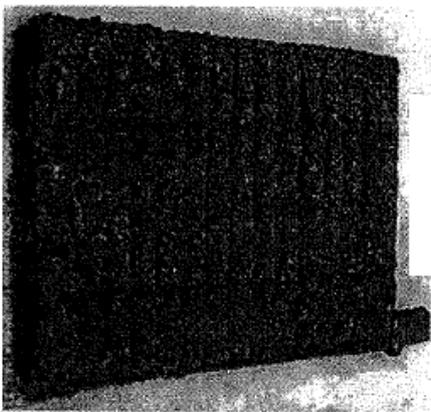
Control



Carbón activado 3

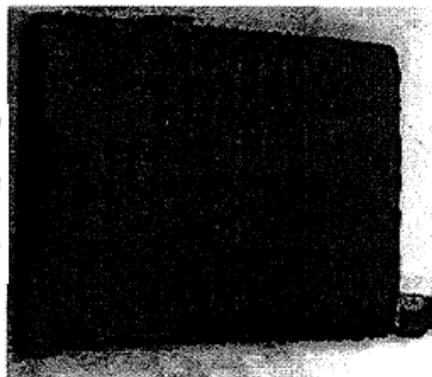


Grafito 1

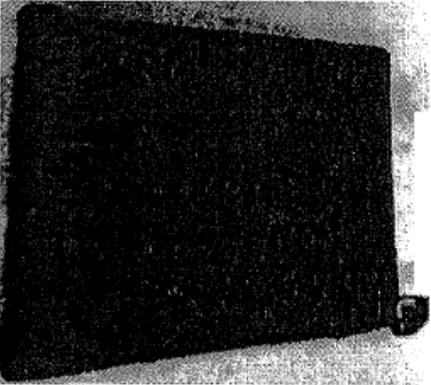


Negro de carbón 2

Figura 8



Grafito 2



Grafito 3

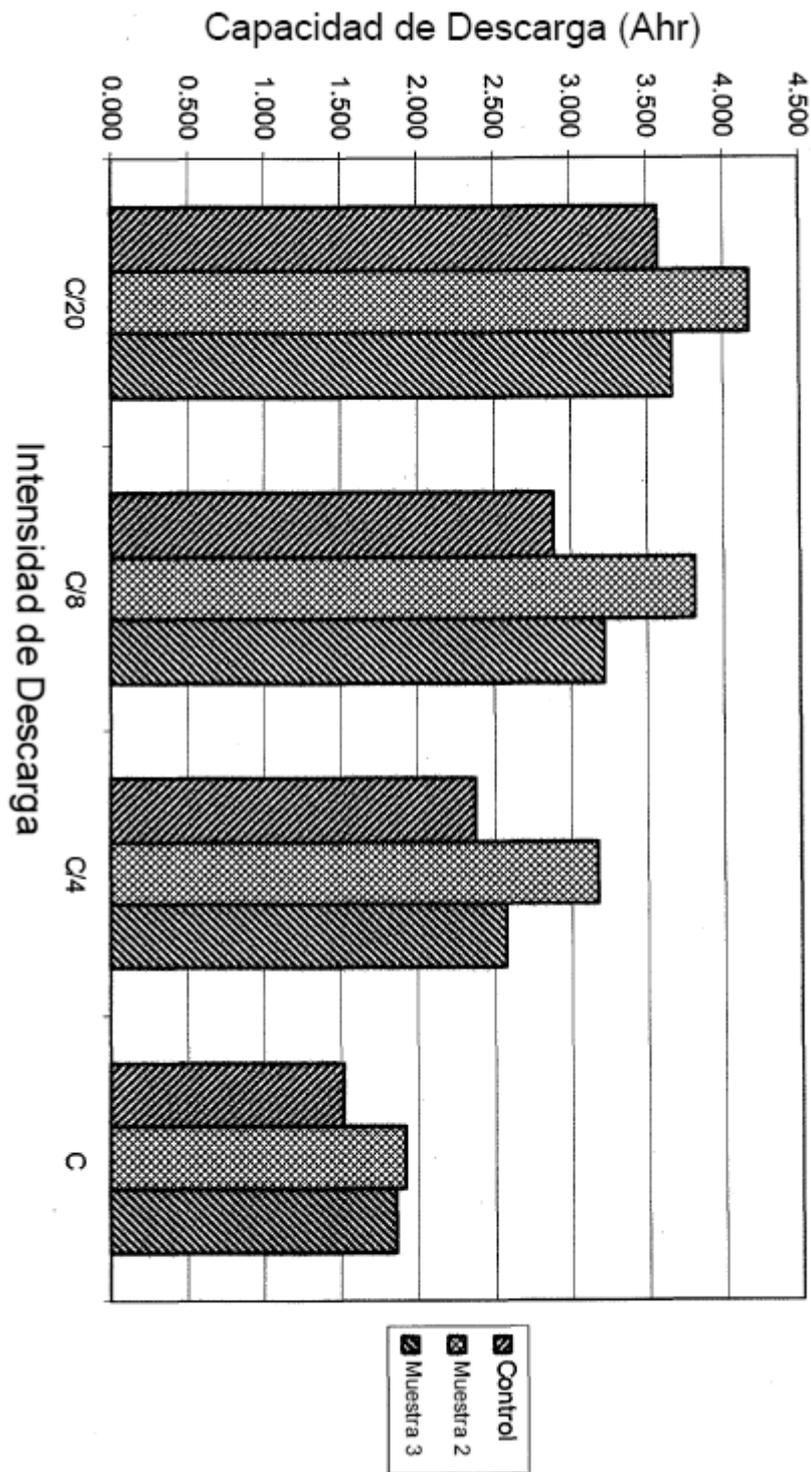


Figura 9

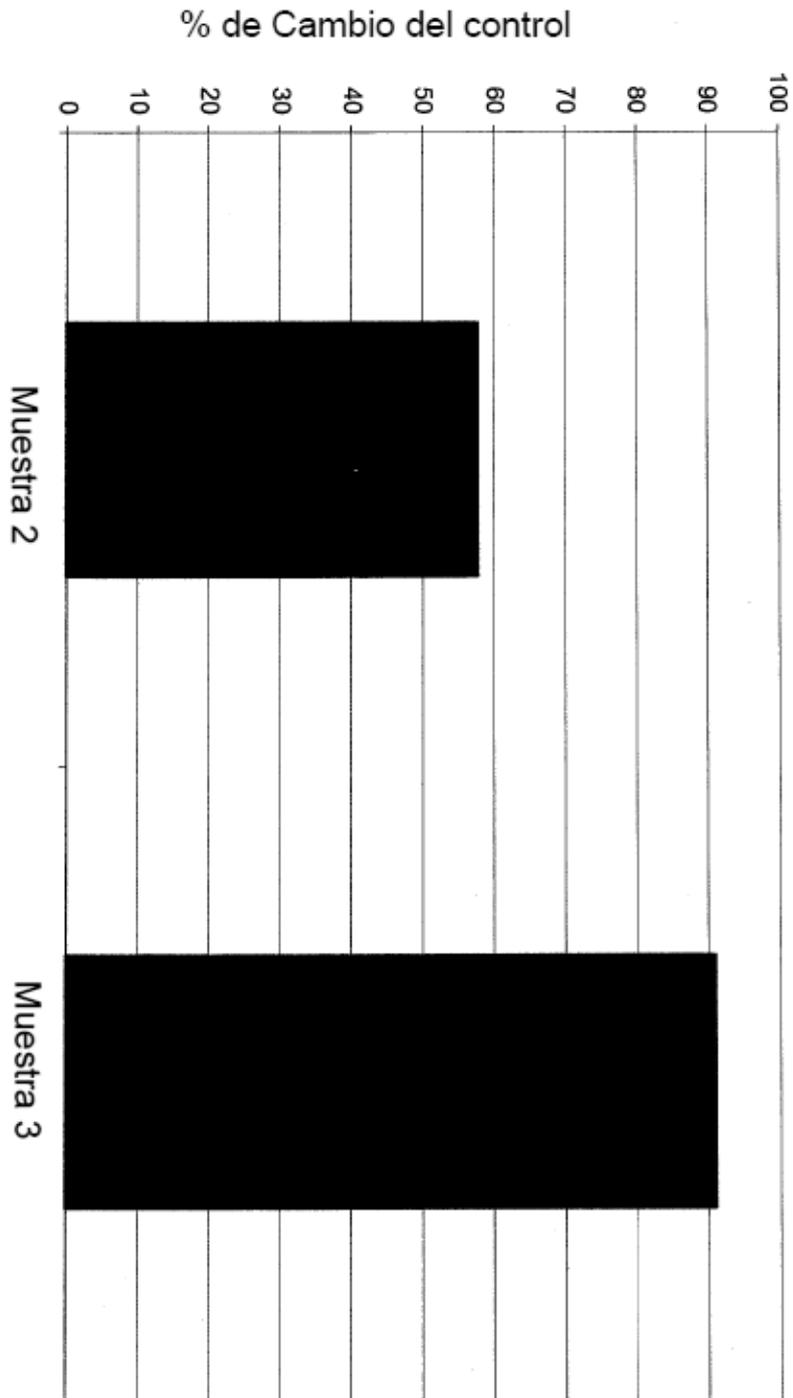


Figura 10

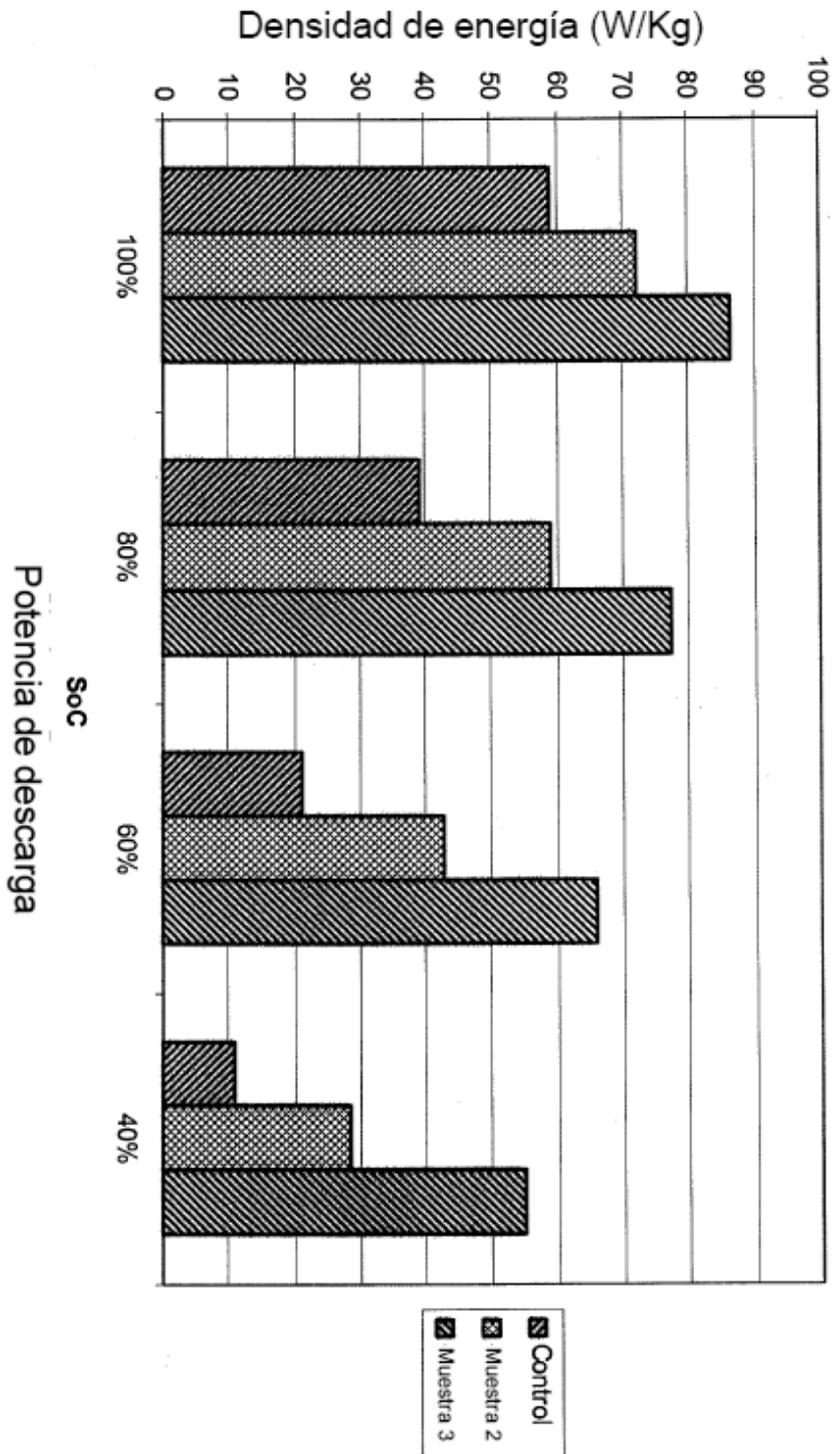


Figura 11

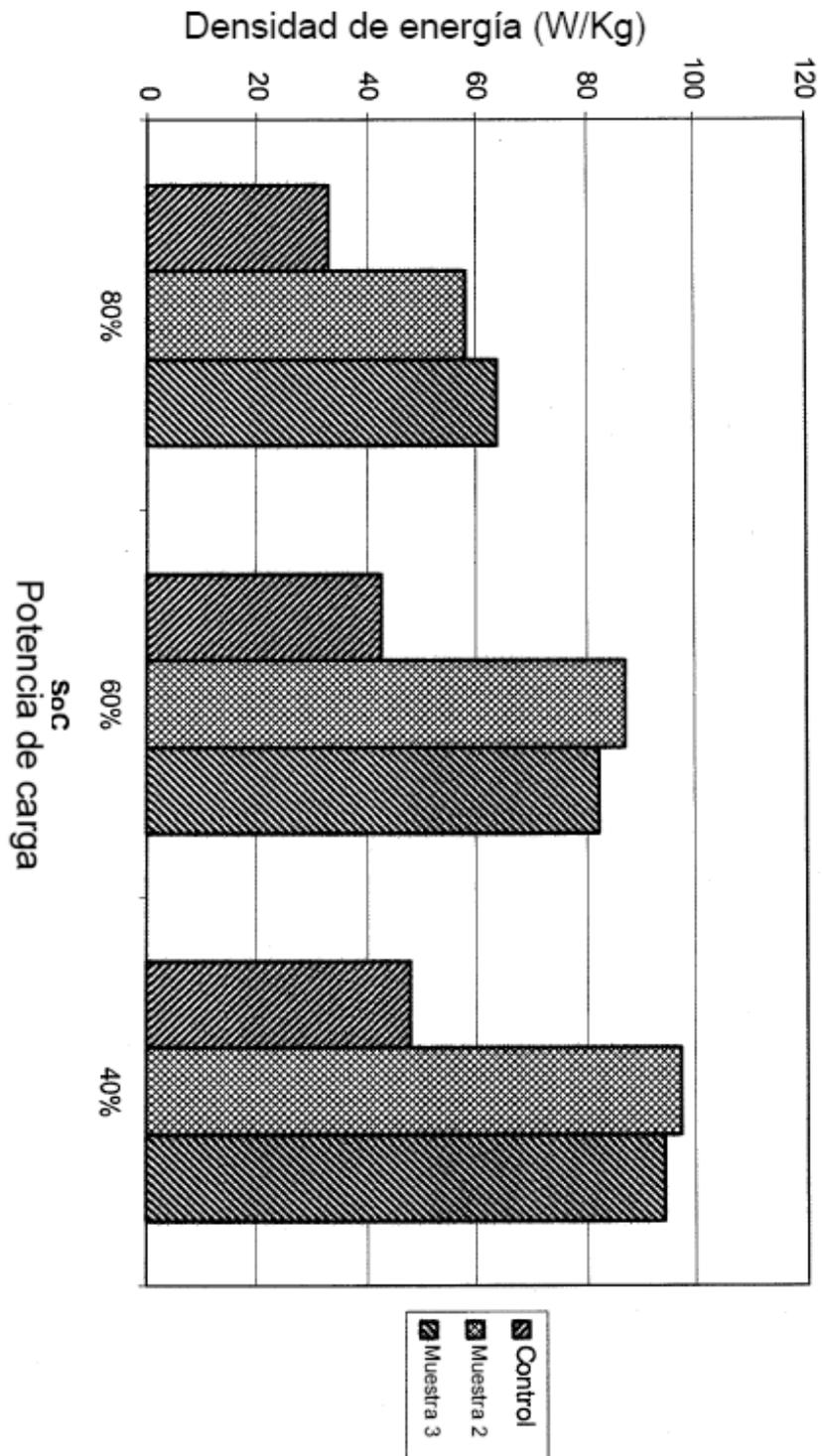


Figura 12

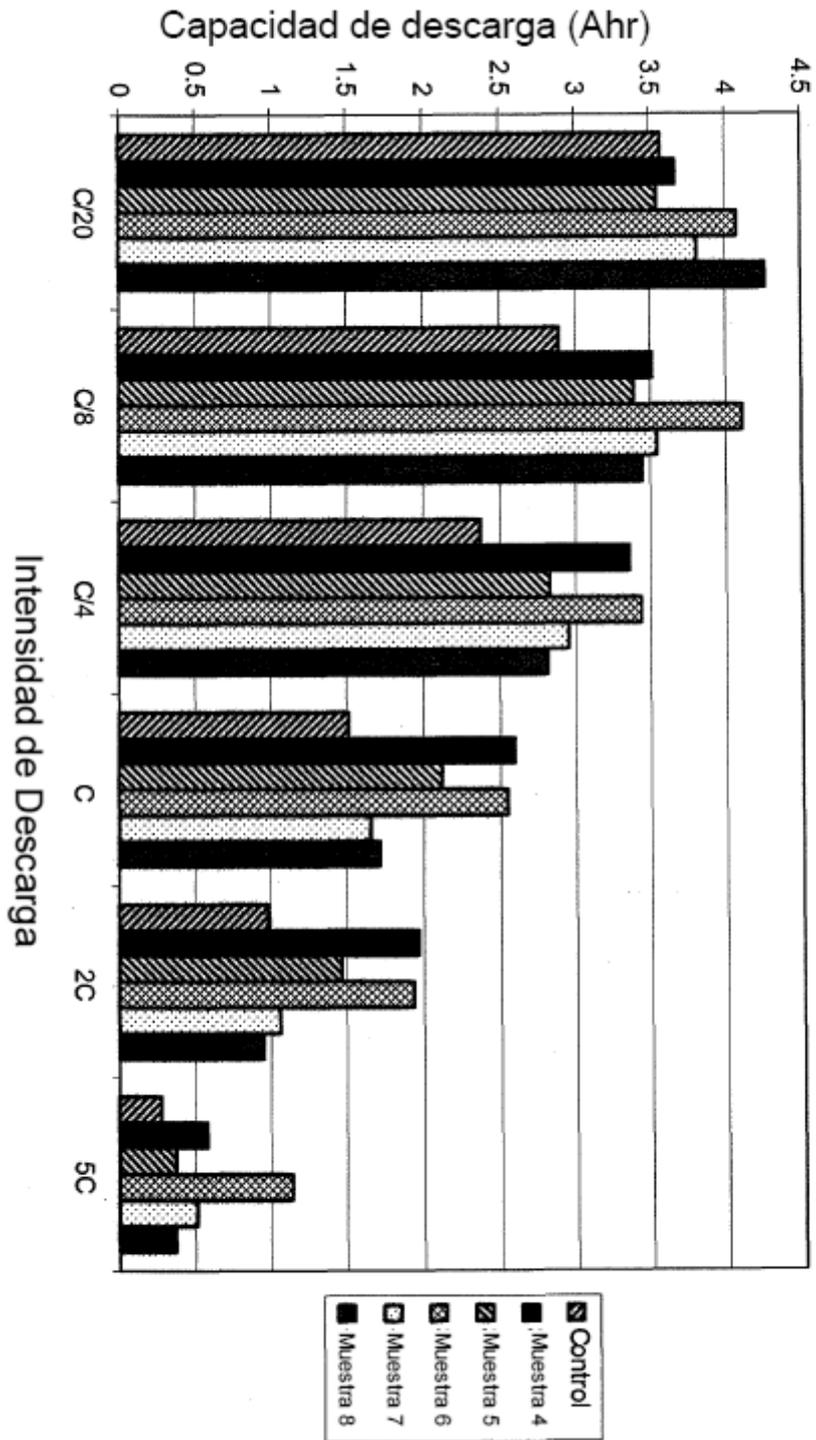


Figura 13

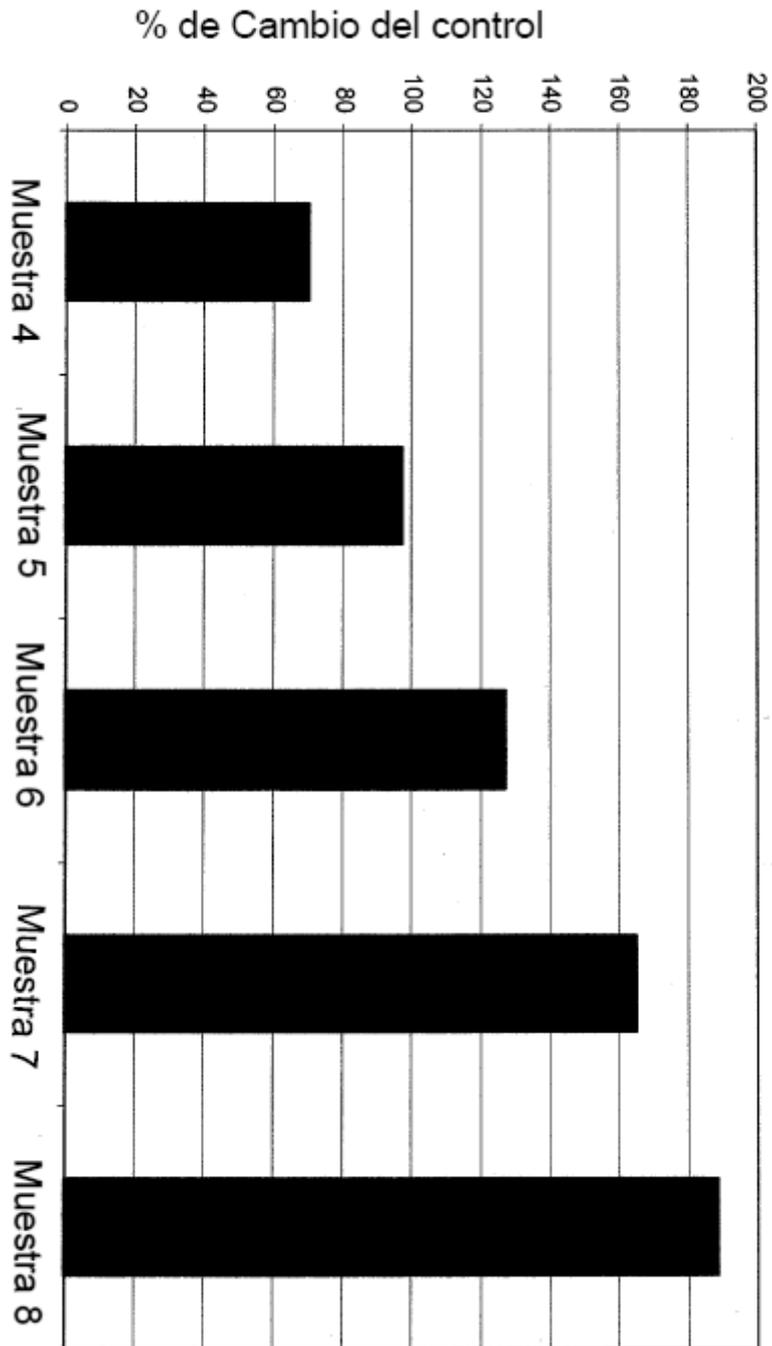


Figura 14

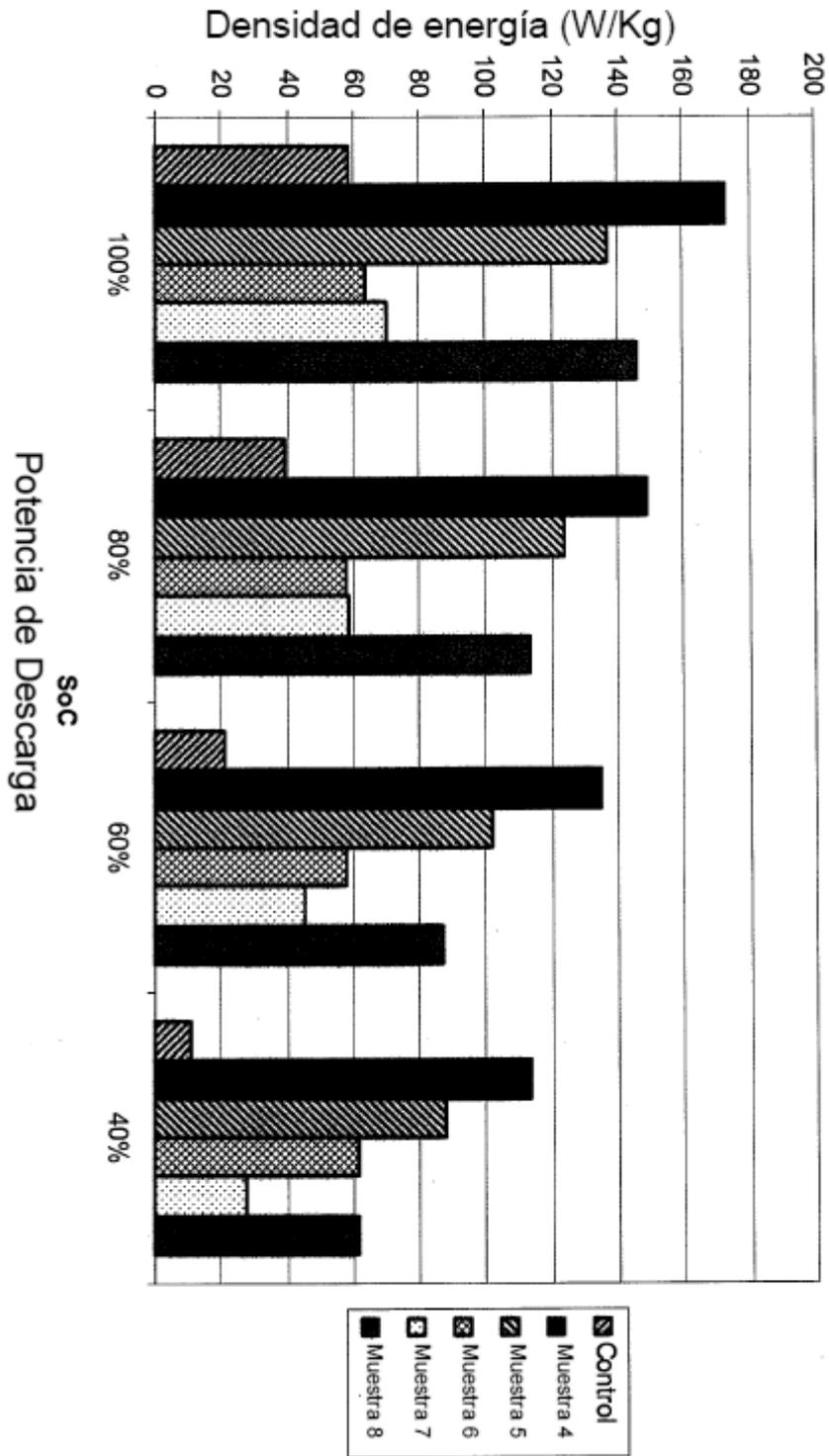


Figura 15

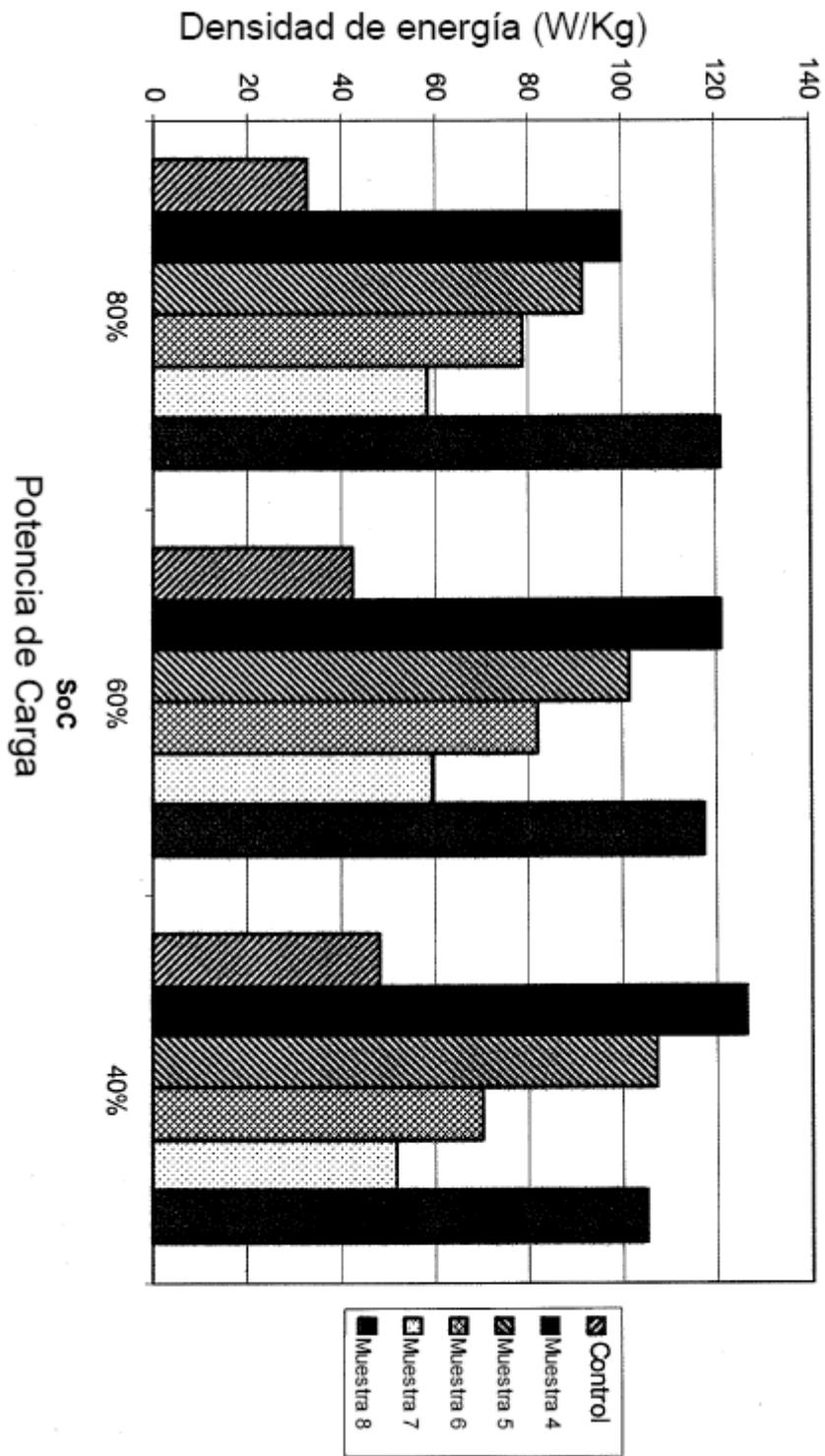


Figura 16

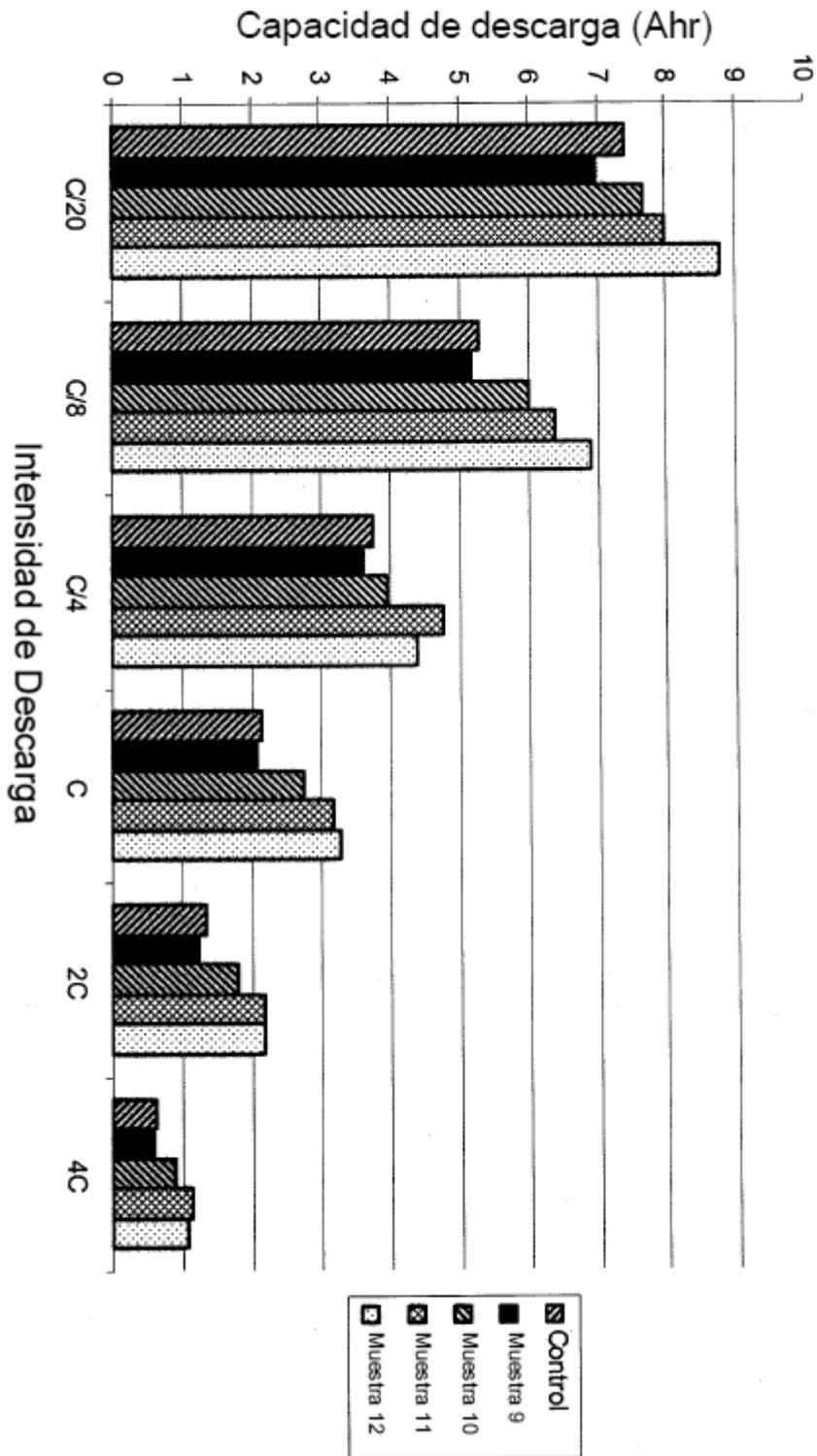


Figura 17

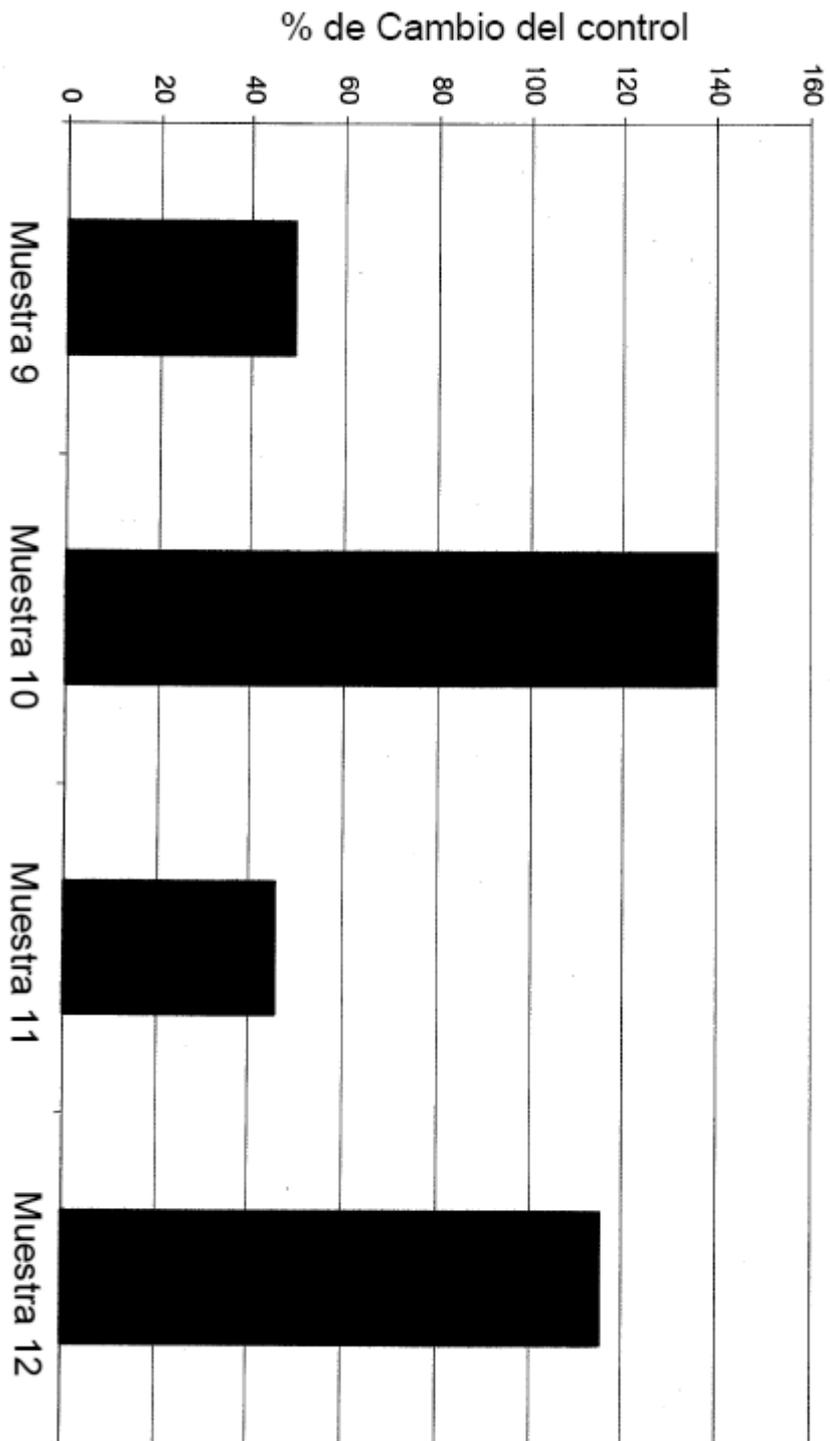


Figura 18

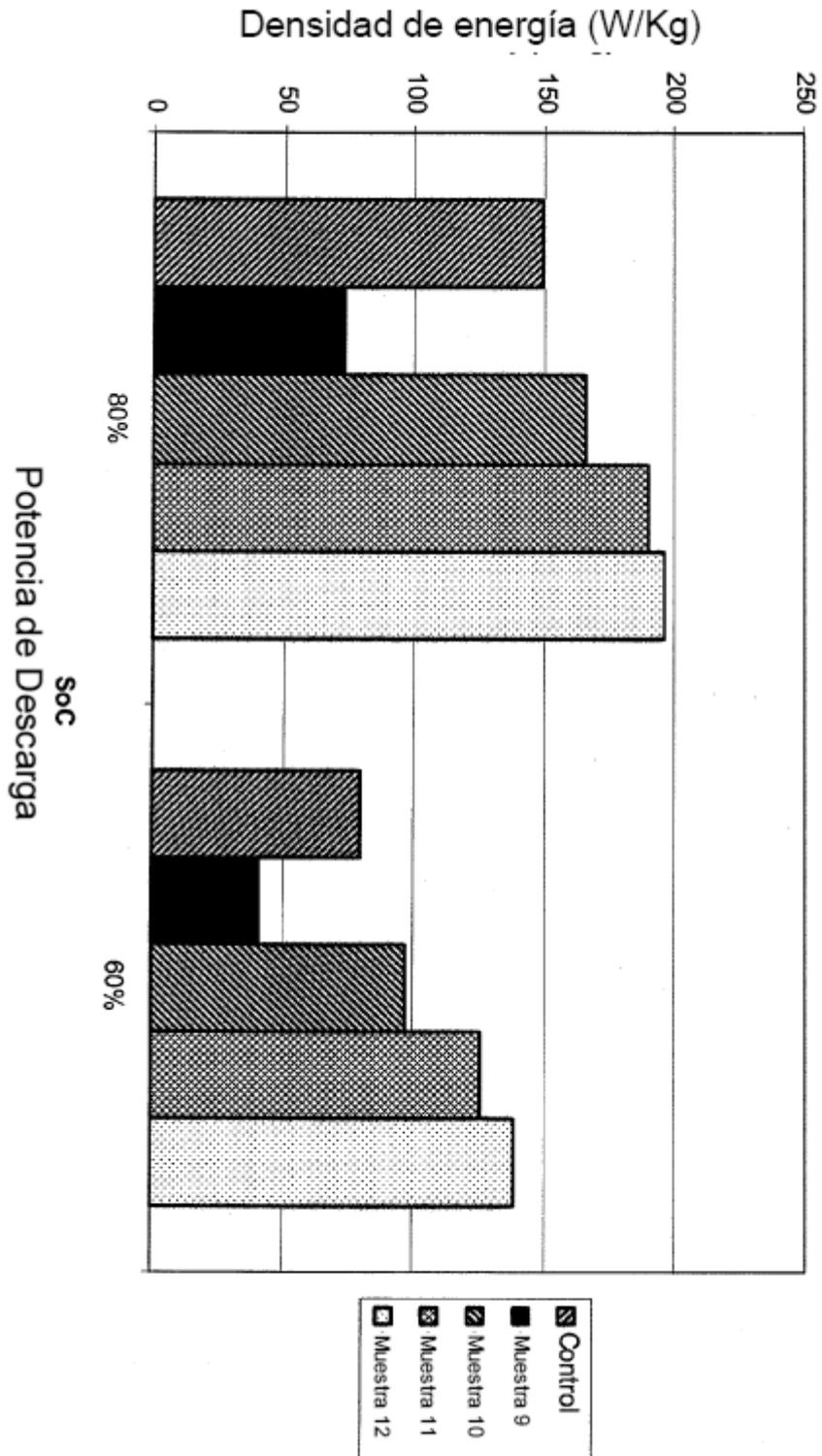


Figura 19

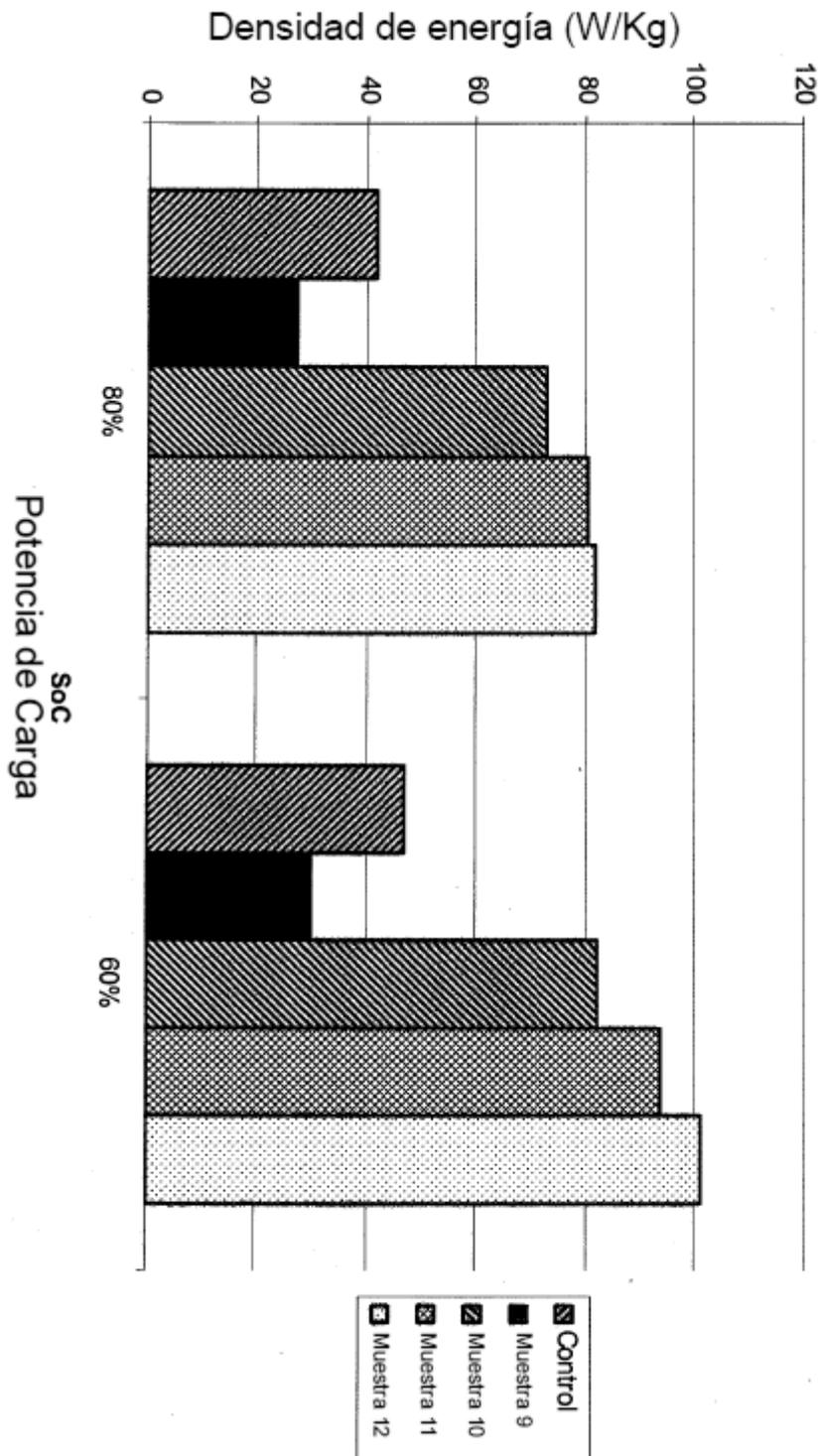


Figura 20

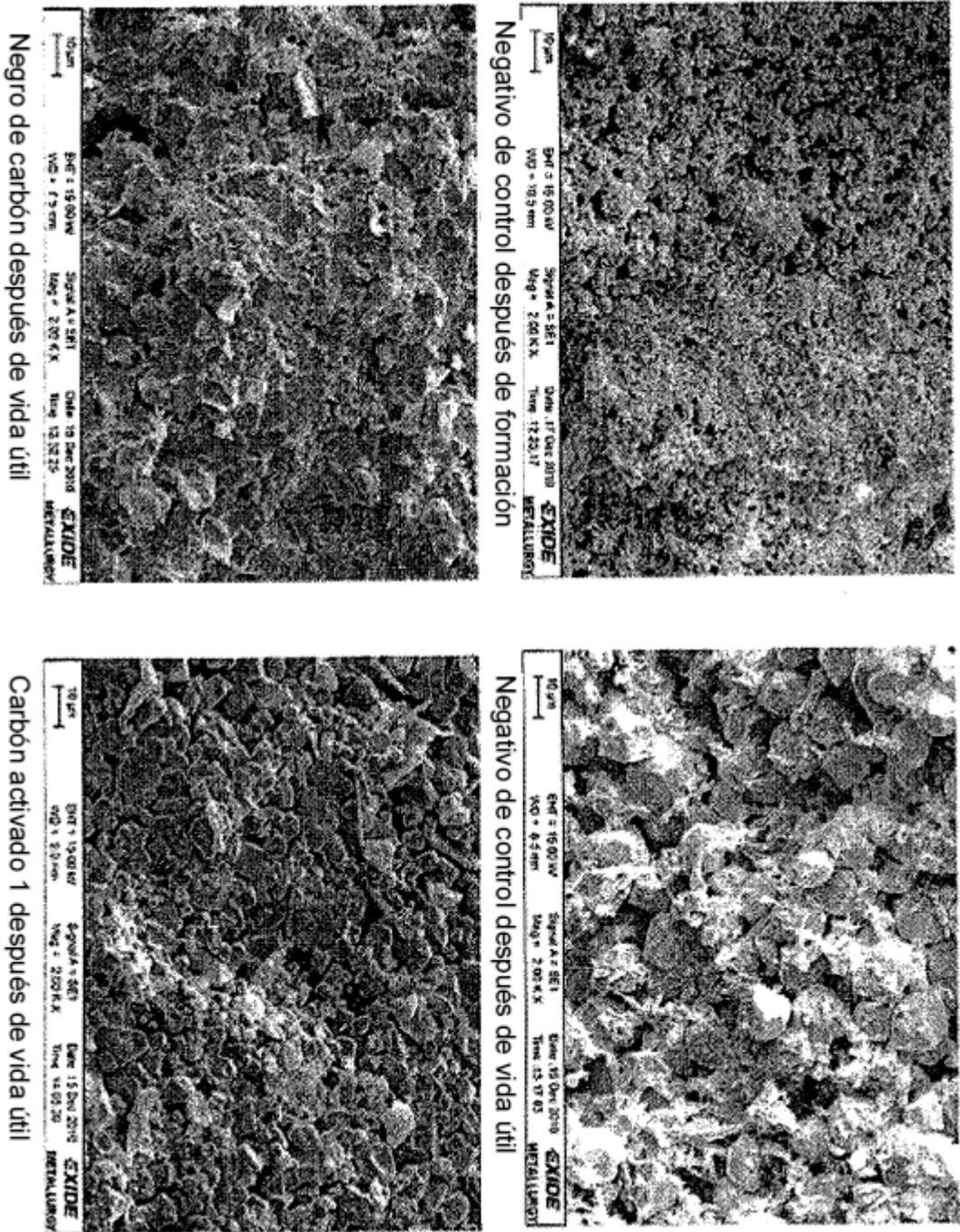


Figura 21

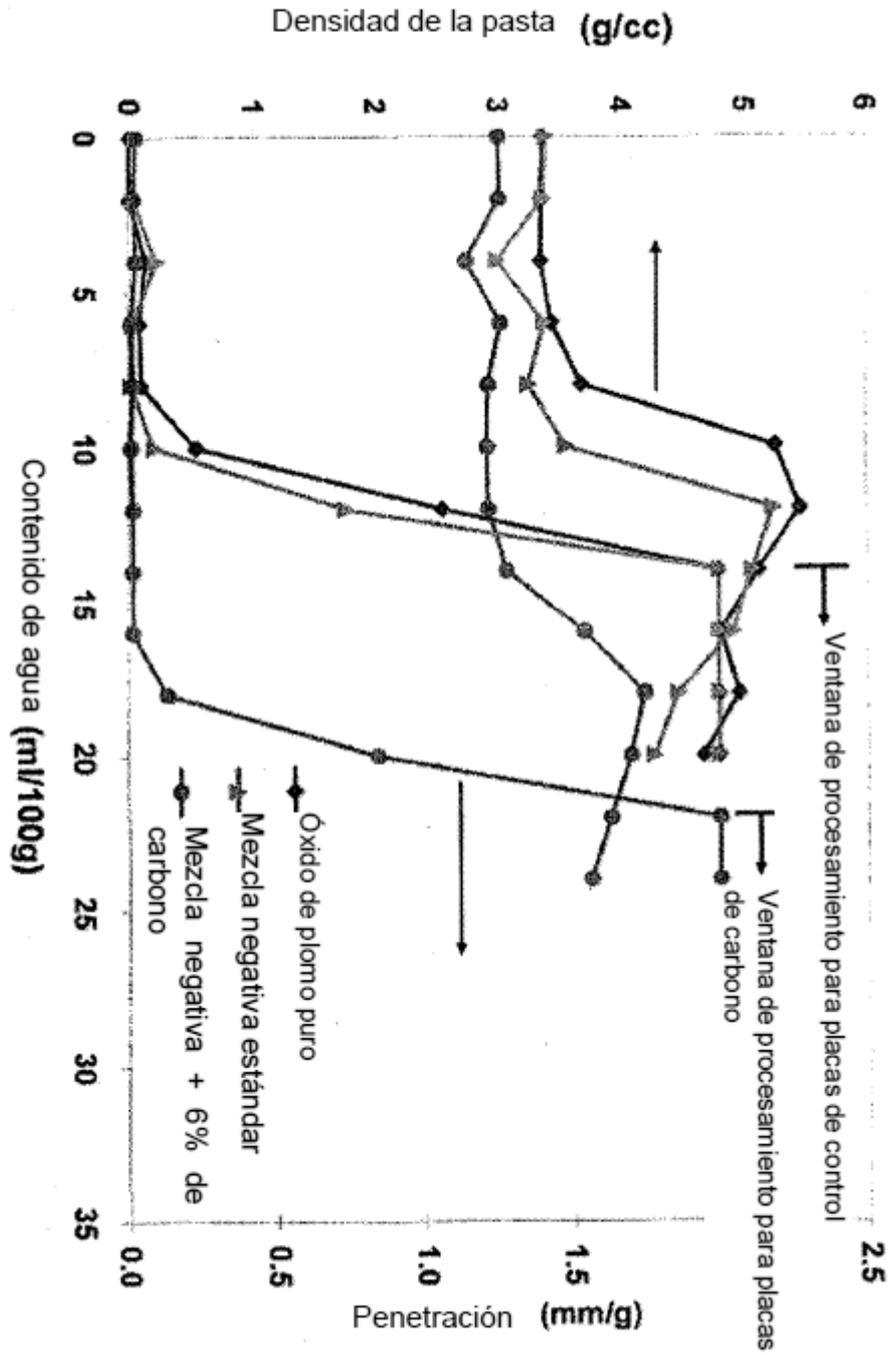


Figura 22

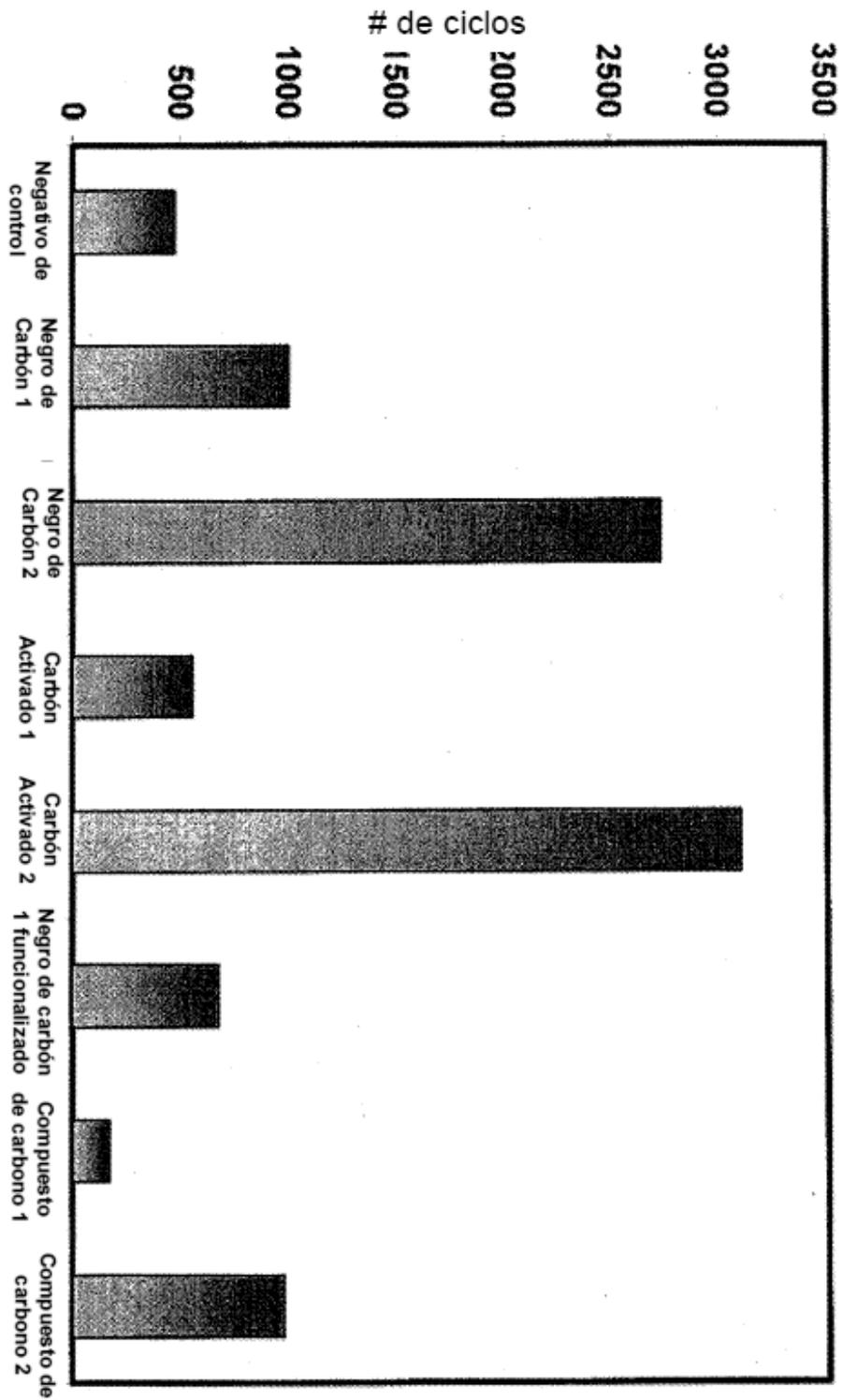


Figura 23