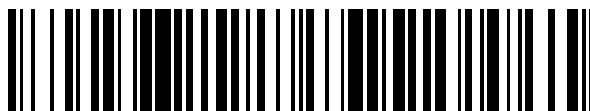


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 360**

51 Int. Cl.:

H01M 4/583 (2010.01)

C09C 1/56 (2006.01)

H01M 4/56 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.07.2016 PCT/US2016/042500**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.01.2017 WO17015111**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2016 E 16741817 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 3326224**

54 Título: **Negros de carbono oxidados y aplicaciones para baterías de plomo-ácido**

30 Prioridad:

17.07.2015 US 201562193844 P

22.09.2015 US 201562221824 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.02.2020

73 Titular/es:

CABOT CORPORATION (100.0%)

Two Seaport Lane, Suite 1300

Boston, MA 02210, US

72 Inventor/es:

KORCHEV, ANDRIY;

DUPASQUIER, AURELIEN L. y

ATANASSOVA, PAOLINA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 741 360 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

Negros de carbono oxidados y aplicaciones para baterías de plomo-ácido

Solicitud relacionada

5 Esta solicitud reivindica la prioridad en virtud del 35 U.S.C § 119 (e) para la Solicitud Provisional de EE.UU. No. 62/193,844, presentada el 17 de julio de 2015 y 61/221,824, presentada el 22 de septiembre de 2015.

Campo de la invención

En este documento se divulgan negros de carbono oxidados, que pueden ser útiles en aplicaciones de electrodos y baterías de plomo-ácido.

Antecedentes

- 10 Se ha incrementado el uso en la adición de materiales carbonáceos para composiciones de baterías de plomo-ácido (por ejemplo, composiciones de ánodos). Se ha descubierto que el carbono puede mejorar la aceptación de cargas y el ciclo de vida. Sin embargo, la presencia de carbono puede resultar en una mayor pérdida de agua durante condiciones de sobrecarga a alta temperatura relevantes para aplicaciones automotrices y aplicaciones estacionarias bajo voltaje de sobrecarga. De acuerdo con lo anterior, existe una necesidad continua de desarrollar nuevos aditivos
- 15 para baterías de plomo-ácido que logren una aceptación adecuada de la carga y un ciclo de vida, al tiempo que evitan una mayor pérdida de agua.

Resumen

Se divulga un negro de carbono oxidado que tiene las siguientes propiedades:

un área de superficie BET que varía de 650 a 2100 m²/g;

- 20 un número de absorción de aceite (OAN) que varía de 35 a 500 ml/100 g; y un contenido volátil de al menos 5.5% en peso relativo al peso total del negro de carbono oxidado, determinado por la pérdida de peso a 950 °C.

Se divulga un negro de carbono oxidado que tiene las siguientes propiedades:

un área de superficie BET que varía de 650 a 2100 m²/g;

un número de absorción de aceite (OAN) que varía de 35 a 500 ml/100 g; y

- 25 un contenido de oxígeno total de al menos 3.5% en peso relativo al peso total del negro de carbono oxidado.

Se divulga un negro de carbono oxidado que tiene las siguientes propiedades:

un área de superficie BET que varía de 650 a 2100 m²/g;

un número de absorción de aceite (OAN) que varía de 35 a 500 ml/100 g; y

- 30 un contenido de grupo ácido titulable total de al menos 0.5 nmol/m², según lo determinado por el método de titulación de Boehm.

Se divulga un negro de carbono oxidado que tiene las siguientes propiedades:

un área de superficie BET que varía de 650 a 2100 m²/g; y

un índice de absorción de aceite (OAN) que oscila entre 35 y 500 ml/100 g,

- 35 un contenido de grupo ácido titulable total de al menos 0.5 mmol/g, según lo determinado por el método de titulación de Boehm.

Se divulga un negro de carbono oxidado derivado de un negro de carbono base, en el que el negro de carbono base tiene las siguientes propiedades:

un área de superficie BET que varía de 650 a 2100 m²/g; y

un número de absorción de aceite (OAN) que oscila entre 35 y 500 ml/100 g,

- 40 en el que el negro de carbono oxidado tiene un contenido volátil de al menos 5.5% en peso con respecto al peso total del negro de carbono oxidado, según se determina por la pérdida de peso a 950 °C.

Se divulga un negro de carbono oxidado derivado de un negro de carbono de base, en el que el negro de carbono de base tiene las siguientes propiedades:

un área de superficie BET que varía de 650 a 2100 m²/g; y

Un número de absorción de aceite (OAN) que oscila entre 35 y 500 ml/100 g,

en el que el negro de carbono oxidado tiene un contenido total de oxígeno de al menos el 3.5% en peso relativo al peso total del negro de carbono oxidado.

- 5 Se divulga un negro de carbono oxidado derivado de un negro de carbono base, en el que el negro de carbono base tiene las siguientes propiedades:

un área de superficie BET que varía de 650 a 2100 m²/g; y

un número de absorción de aceite (OAN) que varía de 35 a 500 ml/100 g,

- 10 en el que el negro de carbono oxidado tiene un contenido total de grupos ácidos titulables de al menos 0.5 μmol/m², según lo determinado por el método de titulación de Boehm.

Se divulga un negro de carbono oxidado derivado de un negro de carbono base, en el que el negro de carbono base tiene las siguientes propiedades:

un área de superficie BET que varía de 650 a 2100 m²/g; y

un índice de absorción de aceite (OAN) que varía de 35 a 500 ml/100 g,

- 15 en el que el negro de carbono oxidado tiene un contenido total de grupos ácidos titulables de al menos 0.5 mmol/g, según lo determinado por el método de titulación de Boehm.

Se divulga una composición de electrodo que comprende:

el negro de carbono oxidado como se describe en este documento; y

al menos un material que contiene plomo.

- 20 Se divulga una composición de electrodo que comprende:

Un negro de carbono oxidado que tiene un área de superficie BET que varía de 80 a 2100 m²/g, en el que el negro de carbono oxidado tiene un contenido volátil de al menos 3% en peso relativo al peso total del negro de carbono oxidado, determinado por la pérdida de peso a 950 °C; y

al menos un material que contiene plomo.

- 25 Se divulga una composición de electrodo que comprende:

un negro de carbono oxidado que tiene un área de superficie BET que varía de 80 a 2100 m²/g, en la que el negro de carbono oxidado tiene un contenido total de oxígeno de al menos 3.5% en peso relativo al peso total del negro de carbono oxidado; y al menos un material que contiene plomo.

Se divulga una composición de electrodo que comprende:

- 30 un negro de carbono oxidado que tiene un área de superficie BET que varía de 80 a 2100 m²/g, en el que el negro de carbono oxidado tiene un contenido total de grupos ácidos titulables de al menos 0.5 μmol/m², según lo determinado por el método de titulación de Boehm; y al menos un material que contiene plomo.

Se divulga una composición de electrodo que comprende:

- 35 un negro de carbono oxidado que tiene un área superficial BET que varía de 80 a 2100 m²/g, en la que el negro de carbono oxidado tiene un contenido total de grupos ácidos titulables de al menos 0.5 mmol/g, según lo determinado por el método de titulación de Boehm; y al menos un material que contiene plomo.

Se divulgan electrodos que comprenden los negros de carbono oxidados o composiciones de electrodos descritos en el presente documento. Otra realización proporciona una batería de plomo-ácido o celda que comprende los electrodos descritos en este documento.

- 40 Se divulga un método para hacer un negro de carbono oxidado, que comprende:

oxidar un negro de carbono base, en el que el negro de carbono base tiene un área de superficie BET que varía de 650 a 2100 m²/g y un número de absorción de aceite (OAN) que varía de 35 a 500 ml/100 g;

en el que el negro de carbono oxidado tiene al menos una de las siguientes propiedades:

(a) un contenido volátil de al menos 5.5% en peso relativo al peso total del negro de carbono oxidado, determinado por la pérdida de peso a 950 °C;

(b) un contenido total de oxígeno de al menos 3.5% en peso relativo al peso total del negro de carbono oxidado;

5 (c) un contenido total de grupos ácidos titulables de al menos 0.5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, determinado por el método de titulación de Boehm; y

(d) un contenido de grupo ácido tituable total de al menos 0.5 mmol/g, según lo determinado por el método de titulación de Boehm.

Breve descripción de los dibujos

10 La figura 1 es un gráfico de la resistividad del polvo ($\Omega\text{-cm}$) frente a la densidad (g/cm^3) para las muestras del Ejemplo 4;

La figura 2 es un gráfico de la resistividad del polvo ($\Omega\text{-cm}$) frente al contenido de oxígeno normalizado ($[\text{oxígeno}]/\text{BET}$, $\mu\text{mol}/\text{m}^2$) para las muestras del Ejemplo 4;

La figura 3 es un gráfico de la resistividad del polvo ($\Omega\text{-cm}$) frente al contenido volátil normalizado, (contenido volátil/ BET , % g/m^2) para las muestras del Ejemplo 4;

15 La figura 4 es una gráfica de la corriente de reacción de evolución de hidrógeno normalizada (I HER) en mA/mA a -0.6V (vs. SCE), frente contenido de oxígeno (% en peso) para las composiciones del Ejemplo 5;

La figura 5 es un gráfico de la corriente de reacción de evolución de hidrógeno normalizada (I HER) en mA/mA a -0.6V (vs. SCE), frente al índice de conductividad del Ejemplo 5; y

20 La figura 6 es un gráfico de barras de aceptación de carga dinámica (DCA), manivela fría (CCA) y 3 semanas. Resultados de pérdida de agua del Ejemplo 6 para baterías de plomo ácido sin negro de carbono (control), con 0.5% en peso de negro de carbono (CB) y 0.5% en peso de negro de carbono oxidado (muestra "B oxidada").

Descripción detallada

25 Se ha descubierto que ciertos negros de carbono oxidados proporcionan una alta aceptación de carga dinámica al tiempo que reducen la pérdida de agua observada al agregar otros aditivos de carbono. De acuerdo con lo anterior, en el presente documento se divulgan materiales carbonáceos oxidados, que pueden incorporarse en electrodos para aplicaciones de baterías de plomo-ácido.

30 En general, la adición de carbono a una placa de electrodo negativo puede mejorar la aceptación de la carga y la vida útil de la batería de plomo-ácido. La aceptación de la carga y el ciclo de vida de las baterías de plomo-ácido están limitadas por la formación de grandes cristales de sulfato de plomo, que tienen una relación superficie/volumen termodinámicamente más favorable. A medida que disminuye la relación entre la superficie y el volumen de los cristales de sulfato de plomo formados, la capacidad del electrodo negativo para revertir la reducción de PbSO_4 al plomo se ve afectada, especialmente en las escalas de tiempo típicamente asociadas con la carga rápida y, por consiguiente, la aceptación de la carga se deteriora. La formación de grandes cristales de sulfato de plomo da como resultado una irreversibilidad cinética en las tasas de carga y descarga, una condición conocida como "sulfatación".

35 La acumulación excesiva de cristales de sulfato de plomo cinéticamente irreversibles a su vez da como resultado un deterioro de la estructura negativa de la placa/electrodo, lo que puede provocar un fallo prematuro y la pérdida de vida útil.

40 La adición de un material carbonoso (por ejemplo, negro de carbono, grafito, carbón activado u otras formas de carbono como grafenos o nanotubos de carbono) puede dar como resultado la modificación de la morfología del electrodo negativo para mejorar la reversibilidad cinética en la formación y disolución de Los cristales de sulfato de plomo y la estabilidad preservada del electrodo durante múltiples ciclos de carga y descarga, y por lo tanto pueden mejorar la aceptación de la carga y el ciclo de vida. Sin embargo, la morfología modificada del electrodo negativo puede resultar en una tasa elevada de electrólisis del agua y en una tasa global mayor de pérdida de agua, especialmente en condiciones de sobrecarga. En una realización, esta compensación se mitiga para mejorar el

45 beneficio de los aditivos de carbono en la mejora de la aceptación de la carga y el ciclo de vida, por ejemplo, reduciendo la pérdida de agua.

Como se divulga en el presente documento, se descubrió que se puede lograr una alta pérdida de agua y DCA con negros de carbono oxidados que tienen ciertas morfologías.

De acuerdo con lo anterior, se divulga un negro de carbono oxidado que tiene las siguientes propiedades:

50 un área de superficie BET que varía de 650 a 2100 m^2/g ; y

un número de absorción de aceite (OAN) que varía de 35 a 500 ml/100 g.

Como se usa en el presente documento, "negro de carbono oxidado" se refiere al negro de carbono que tiene un número apreciable de átomos de oxígeno. La presencia de átomos de oxígeno puede determinarse mediante una serie de métodos conocidos en la técnica, tales como pruebas de materia volátil, contenido de oxígeno por fusión con gas inerte o un contenido de grupo ácido titulable total según lo determinado por el método de titulación de Boehm, como se describe con mayor detalle en el presente documento.

Se divulga que, el negro de carbono oxidado tiene un contenido volátil mínimo. El contenido volátil de negro de carbono oxidado se relaciona con la pérdida de peso del material tras la exposición a 950 °C en la atmósfera inerte y se informa como peso%.

Se divulga que, el negro de carbono oxidado tiene un contenido volátil de al menos 5.5% en peso relativo al peso total del negro de carbono oxidado. En una realización, el contenido volátil se determina mediante un ensayo de materia volátil a 950 °C según DIN 53552. En una realización, el contenido volátil es al menos 6% en peso, al menos 8% en peso, al menos 10% en peso, al menos 12% en peso, al menos 15% en peso, al menos 20% en peso relativo al peso total del negro de carbono oxidado. En una realización, el contenido volátil varía de 5.5 a 25% en peso, por ejemplo, de 8 a 25% en peso, de 10 a 25% en peso, de 12 a 25% en peso, de 15 a 25% en peso, de 20 a 25% en peso, de 5.5 a 20% en peso, de 8 a 20% en peso, de 10 a 20% en peso, de 12 a 20% en peso, o de 15 a 20% en peso, relativo Al peso total del negro de carbono oxidado.

Se divulga que, el negro de carbono oxidado tiene un contenido mínimo de oxígeno, que puede determinarse mediante cualquier método conocido en la técnica. En una realización, el negro de carbono oxidado tiene un contenido total de oxígeno de al menos 3.5% en peso con respecto al peso total del negro de carbono oxidado, según lo determinado por la fusión de gas inerte. El contenido total de oxígeno por fusión de gas inerte se puede determinar exponiendo una muestra de carbono oxidado a temperaturas muy altas (por ejemplo, aproximadamente 3000 °C) en condiciones de gas inerte. El oxígeno en la muestra reacciona con el carbono para formar CO y CO₂, que se puede monitorear mediante una técnica infrarroja no dispersiva. El contenido total de oxígeno se informa en porcentaje en peso con respecto al peso total del carbono oxidado. Varios analizadores de oxígeno basados en los métodos de fusión de gas inerte son conocidos en la técnica y están disponibles comercialmente, por ejemplo, un analizador LECO® TCH600. En una realización, el contenido total de oxígeno es al menos 3.7% en peso, al menos 4% en peso, al menos 4.2% en peso, al menos 4.3% en peso, o al menos 4.5% en peso con respecto al peso total del negro de carbono oxidado. En una realización, el contenido total de oxígeno varía de 3.5 a 20% en peso, por ejemplo, de 3.7 a 20% en peso, de 4 a 20% en peso, de 4.2 a 20% en peso, de 4.3 a 20% en peso, o de 4.5 a 20% en peso con respecto al peso total del negro de carbono oxidado.

Se divulga que, el negro de carbono oxidado tiene un contenido mínimo de grupo ácido titulable total determinado por el método de titulación de Boehm. El método de titulación de Boehm es conocido en la técnica para medir la concentración de varios grupos ácidos de superficie en los carbonos oxidados (ver Boehm, HP, Angew. Chem. 10, 669, (1964); Boehm, HP, Carbon 32, 759 (1994)); Goertzen, SL, Carbon, 48, 1252 (2010); y Oickle, AM, Carbon, 48, 3313 (2010)). Este método se basa en la titulación ácido-base de carbonos oxidados con una o más bases, por ejemplo, tres bases de diferente concentración: NaOH, Na₂CO₃ y NaHCO₃, con el supuesto de que el NaOH neutraliza los grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos de la superficie del carbono oxidado, Na₂CO₃ neutraliza los grupos carboxílicos y lactónicos de la superficie, mientras que el NaHCO₃ neutraliza solo los grupos carboxílicos de la superficie. En una realización, el contenido total de grupos ácidos titulables es la suma del contenido de grupos carboxílicos, grupos lactona y grupos fenol, según se determina mediante el método de titulación de Boehm. En una realización, el contenido total de grupos ácidos titulables para el negro de carbono oxidado resulta de la titulación con NaOH de acuerdo con el método de Boehm.

Se divulga que, el contenido de grupo ácido titulable total del negro de carbono oxidado por el método de titulación de Boehm se determina sobre la base de un área de superficie, donde se utiliza el área de superficie BET del negro de carbono oxidado. En una realización, el contenido total de grupos ácidos titulables (por ejemplo, la suma de los grupos carboxílicos de superficie, lactona y fenoles) es al menos 0.5 nmol/m² según lo determinado por el método de titulación de Boehm, por ejemplo, al menos 0.7 nmol/m², al menos 1 μmol/m², al menos 1.1 nmol/m², o al menos 1.2 nmol/m². En otra realización, el contenido total de grupos ácidos titulables por el método de titulación de Boehm se determina sobre una base en peso, por ejemplo, al menos 0.5 mmol/g según lo determinado por el método de titulación de Boehm, por ejemplo, al menos 0.7 mmol/g, al menos 1.1 mmol/g, al menos 1.2 mmol/g, al menos 1.3 mmol/g, al menos 1.4 mmol /g, o al menos 1.5 mmol/g.

Se divulga que, el negro de carbono oxidado tiene una concentración de grupos carboxílicos superficiales que varía de 0.15 mmol/g a 1.5 mmol/g, según lo determinado por el método de titulación de Boehm. En otra realización, el negro de carbono oxidado tiene una concentración de grupos carboxílicos superficiales que van desde 0.1 μmol/m² a 1.2 μmol/m², según lo determinado por el método de titulación de Boehm.

En general, los negros oxidados presentan una superficie que tiene grupos que contienen oxígeno, como uno o más de fenoles, lactonas, carbonilos, ácidos carboxílicos, anhídridos, éteres y quinonas. El grado de oxidación del negro de carbono puede determinar la concentración superficial de tales grupos que contienen oxígeno. Los negros de carbono divulgados en el presente documento pueden oxidarse mediante una variedad de agentes oxidantes conocidos en la técnica. Agentes oxidantes de ejemplo para los negros de carbono incluyen oxígeno gaseoso, ozono,

óxidos de nitrógeno (N_xO_y , donde $x = 1-2$ e $y = 1-4$, por ejemplo, NO , NO_2 , incluidas mezclas con aire), persulfatos tales como persulfato de sodio, potasio y amonio, hipohalitos como hipoclorito, halitas, halatos o perhalatos de sodio (como clorito de sodio, clorato de sodio o perclorato de sodio), ácidos oxidantes como el ácido nítrico, y oxidantes que contienen metales de transición tales como sales de permanganato, tetróxido de osmio, óxidos de cromo, nitratos de amonio cérico y mezclas de los mismos, por ejemplo, mezclas de oxidantes gaseosos tales como oxígeno y ozono.

Se sabe que la oxidación de partículas de negro de carbono aumenta el contenido de material volátil y el contenido de oxígeno total debido a la formación de diversos grupos de superficie carbono-oxígeno. La mayoría de estos grupos se convierten en CO y/o CO_2 tras la exposición del negro de carbono oxidado a una temperatura elevada (como $950^\circ C$ o más) en la atmósfera inerte. Algunos de los grupos formados de carbono oxigenado de la superficie del negro de carbono oxidado son ionizables.

Se divulga que los negros de carbono oxidados tienen un área de superficie BET que varía de $650\text{ m}^2/\text{g}$ a $2100\text{ m}^2/\text{g}$, por ejemplo, de $650\text{ m}^2/\text{g}$ a $2000\text{ m}^2/\text{g}$, de $650\text{ m}^2/\text{g}$ a $1800\text{ m}^2/\text{g}$, de $650\text{ m}^2/\text{g}$ a $1600\text{ m}^2/\text{g}$, de $650\text{ m}^2/\text{g}$ a $1500\text{ m}^2/\text{g}$, de $650\text{ m}^2/\text{g}$ a $1450\text{ m}^2/\text{g}$, de $700\text{ m}^2/\text{g}$ a $2100\text{ m}^2/\text{g}$, de $700\text{ m}^2/\text{g}$ a $2000\text{ m}^2/\text{g}$, de $700\text{ m}^2/\text{g}$ a $1800\text{ m}^2/\text{g}$, de $700\text{ m}^2/\text{g}$ a $1600\text{ m}^2/\text{g}$, de $700\text{ m}^2/\text{g}$ a $1500\text{ m}^2/\text{g}$, de $700\text{ m}^2/\text{g}$ a $1450\text{ m}^2/\text{g}$, de $800\text{ m}^2/\text{g}$ a $2100\text{ m}^2/\text{g}$, de $800\text{ m}^2/\text{g}$ a $2000\text{ m}^2/\text{g}$, de $800\text{ m}^2/\text{g}$ a $1800\text{ m}^2/\text{g}$, de $800\text{ m}^2/\text{g}$ a $1600\text{ m}^2/\text{g}$, de $800\text{ m}^2/\text{g}$ a $1500\text{ m}^2/\text{g}$, de $800\text{ m}^2/\text{g}$ a $1450\text{ m}^2/\text{g}$, de $1000\text{ m}^2/\text{g}$ a $2100\text{ m}^2/\text{g}$, de $1000\text{ m}^2/\text{g}$ a $2000\text{ m}^2/\text{g}$, de $1000\text{ m}^2/\text{g}$ a $1800\text{ m}^2/\text{g}$, de $1000\text{ m}^2/\text{g}$ a $1600\text{ m}^2/\text{g}$, de $1000\text{ m}^2/\text{g}$ a $1500\text{ m}^2/\text{g}$, de $1000\text{ m}^2/\text{g}$ a $1450\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $2100\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $2000\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $1800\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $1600\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $1500\text{ m}^2/\text{g}$, o de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $1450\text{ m}^2/\text{g}$. El área de superficie BET (Brunauer, Emmett y Teller) se puede determinar de acuerdo con la norma ASTM-D6556. Se divulga que los negros de carbono oxidados son particulados. En una realización, las partículas de negro de carbono o negro de carbono oxidado se refieren al agregado de partículas primarias y no a las partículas primarias en sí mismas.

Se divulga que el negro de carbono oxidado tienen un número de absorción de aceite (OAN) de 35 a $500\text{ cm}^3/100\text{ g}$, por ejemplo, de 50 a $500\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 75 a $500\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 100 a $500\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 35 a $400\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 50 a $400\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 75 a $400\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 100 a $400\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 35 a $360\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 50 a $360\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 75 a $360\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 100 a $360\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 35 a $300\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 50 a $300\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 75 a $300\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 100 a $300\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 35 a $275\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 50 a $275\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 75 a $275\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 100 a $275\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 35 a $250\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 50 a $250\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 75 a $250\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 100 a $250\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 35 a $200\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 50 a $200\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 75 a $200\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 100 a $200\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 35 a $170\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 50 a $170\text{ cm}^3/100\text{ g}$, de 75 a $170\text{ cm}^3/100\text{ g}$, o de 100 a $170\text{ cm}^3/100\text{ g}$. OAN se puede determinar de acuerdo con la norma ASTM-D2414.

Se divulga que el negro de carbono oxidado tienen un área de superficie que varía de 650 a $1500\text{ m}^2/\text{g}$, por ejemplo, de 650 a $1450\text{ m}^2/\text{g}$, de 700 a $1500\text{ m}^2/\text{g}$, o de 700 a $1450\text{ m}^2/\text{g}$, y un OAN que varía de 35 a $170\text{ mL}/100\text{ g}$, de 50 a $200\text{ mL}/100\text{ g}$, de 50 a $170\text{ mL}/100\text{ g}$, de 100 a $200\text{ mL}/100\text{ g}$, o de 100 a $170\text{ mL}/100\text{ g}$.

Se divulga un negro de carbono oxidado derivado de una base de negro de carbono. En una realización, el negro de carbono base tiene las siguientes propiedades:

un área de superficie BET que varía de 650 a $2100\text{ m}^2/\text{g}$; y

un número de absorción de aceite (OAN) que varía de 35 a $500\text{ mL}/100\text{ g}$.

Los negros de carbono oxidados derivados de tales negros de carbono de base pueden tener un contenido volátil, un contenido de oxígeno total o un contenido de grupo ácido titulable total que tenga cualquiera de los valores divulgados en el presente documento. En una realización, "un negro de carbono oxidado derivado de un negro de carbono base" se refiere a un producto que resulta de la oxidación de un negro de carbono base que no tiene un contenido de oxígeno apreciable, por ejemplo, el negro de carbono base mantiene un contenido volátil, un contenido de oxígeno total, o contenido de grupo ácido titulable total menor que los valores divulgados en este documento. En una realización, el negro de carbono base tiene al menos una de las siguientes propiedades: un contenido volátil inferior al 5.5% en peso en relación con el peso total del negro de carbono base, determinado por la pérdida de peso a $950^\circ C$, un contenido total de oxígeno inferior al 3.5% en peso con relación al peso total del negro de carbono base, un contenido de grupo ácido titulable total de menos de $0.5\text{ mmol}/\text{m}^2$, según lo determinado por el método de titulación de Boehm, y un grupo ácido titulable total de menos de $0.5\text{ mmol}/\text{g}$, según lo determinado por el método de titulación de Boehm.

Se divulga que el negro de carbono oxidado se deriva de un negro de carbono base, en el que el negro de carbono base tiene un área de superficie BET que varía de $650\text{ m}^2/\text{g}$ a $2100\text{ m}^2/\text{g}$, por ejemplo, de $650\text{ m}^2/\text{g}$ a $2000\text{ m}^2/\text{g}$, de $650\text{ m}^2/\text{g}$ a $1800\text{ m}^2/\text{g}$, de $650\text{ m}^2/\text{g}$ a $1600\text{ m}^2/\text{g}$, de $650\text{ m}^2/\text{g}$ a $1500\text{ m}^2/\text{g}$, de $650\text{ m}^2/\text{g}$ a $1450\text{ m}^2/\text{g}$, de $700\text{ m}^2/\text{g}$ a $2100\text{ m}^2/\text{g}$, de $700\text{ m}^2/\text{g}$ a $2000\text{ m}^2/\text{g}$, de $700\text{ m}^2/\text{g}$ a $1800\text{ m}^2/\text{g}$, de $700\text{ m}^2/\text{g}$ a $1600\text{ m}^2/\text{g}$, de $700\text{ m}^2/\text{g}$ a $1500\text{ m}^2/\text{g}$, de $700\text{ m}^2/\text{g}$ a $1450\text{ m}^2/\text{g}$, de $800\text{ m}^2/\text{g}$ a $2100\text{ m}^2/\text{g}$, de $800\text{ m}^2/\text{g}$ a $2000\text{ m}^2/\text{g}$, de $800\text{ m}^2/\text{g}$ a $1800\text{ m}^2/\text{g}$, de $800\text{ m}^2/\text{g}$ a $1600\text{ m}^2/\text{g}$, de $800\text{ m}^2/\text{g}$ a $1500\text{ m}^2/\text{g}$, de $800\text{ m}^2/\text{g}$ a $1450\text{ m}^2/\text{g}$, de $1000\text{ m}^2/\text{g}$ a $2100\text{ m}^2/\text{g}$, de $1000\text{ m}^2/\text{g}$ a $2000\text{ m}^2/\text{g}$, de $1000\text{ m}^2/\text{g}$ a $1800\text{ m}^2/\text{g}$, de $1000\text{ m}^2/\text{g}$ a $1600\text{ m}^2/\text{g}$, de $1000\text{ m}^2/\text{g}$ a $1500\text{ m}^2/\text{g}$, de $1000\text{ m}^2/\text{g}$ a $1450\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $2100\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $2000\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $1800\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $1600\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $1500\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $1450\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $1300\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $1250\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $1200\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $1150\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $1100\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $1050\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $1000\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $950\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $900\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $850\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $800\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $750\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $700\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $650\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $600\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $550\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $500\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $450\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $400\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $350\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $300\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $250\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $200\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $150\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $100\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $50\text{ m}^2/\text{g}$, de $1200\text{ m}^2/\text{g}$ a $0\text{ m}^2/\text{g}$.

m²/g a 1500 m²/g, o de 1200 m²/g a 1450 m²/g. El área de superficie BET se puede determinar de acuerdo con ASTM-D6556.

Se divulga que los negros de carbono oxidados tienen un área de superficie BET inferior a la de los negros de carbono de base de los que se derivan.

- 5 En una realización, el negro de carbono oxidado se deriva de un negro de carbono base, en el que el negro de carbono base tiene un número de absorción de aceite (OAN) de 35 a 500 cm³/100 g, por ejemplo, de 50 a 500 cm³/100 g, de 75 a 500 cm³/100 g, de 100 a 500 cm³/100 g, de 35 a 400 cm³/100 g, de 50 a 400 cm³/100 g, de 75 a 400 cm³/100 g, de 100 a 400 cm³/100 g, de 35 a 360 cm³/100 g, de 50 a 360 cm³/100 g, de 75 a 360 cm³/100 g, de 100 a 360 cm³/100 g, de 35 a 300 cm³/100 g, de 50 a 300 cm³/100 g, de 75 a 300 cm³/100 g, de 100 a 300 cm³/100 g, de 35 a 275 cm³/100 g, de 50 a 275 cm³/100 g, de 75 a 275 cm³/100 g, de 100 a 275 cm³/100 g, de 35 a 250 cm³/100 g, de 50 a 250 cm³/100 g, de 75 a 250 cm³/100 g, de 100 a 250 cm³/100 g, de 35 a 200 cm³/100 g, de 50 a 200 cm³/100 g, de 75 a 200 cm³/100 g, de 100 a 200 cm³/100 g, de 35 a 170 cm³/100 g, de 50 a 170 cm³/100 g, de 75 a 170 cm³/100 g, o de 100 a 170 cm³/100 g. OAN se puede determinar de acuerdo con un ASTM-D2414.

- 15 Se divulga que el negro de carbono oxidado se deriva de un negro de carbono de base, en el que el negro de carbono de base tiene un área de superficie que varía de 650 a 1500 m²/g, por ejemplo, de 650 a 1450 m²/g, de 700 a 1500 m²/g, o de 700 a 1450 m²/g, y una OAN que varía de 35 a 170 ml/100 g, de 50 a 200 ml/100 g, de 50 a 170 ml/100 g, de 100 a 200 ml/100 g, o de 100 a 170 ml/100 g.

- 20 Se divulga que el negro de carbono oxidado se deriva de un negro de carbono base, en el que el negro de carbono base tiene un tamaño de partícula primaria que varía de 8 a 50 nm, por ejemplo, de 8 a 40 nm, de 8 a 30 nm, o de 8 a 20 nm. En una realización, los negros de carbono oxidados tienen un tamaño de partícula primaria que varía de 8 a 50 nm, por ejemplo, de 8 a 40 nm, de 8 a 30 nm, o de 8 a 20 nm.

- 25 Se divulga que el negro de carbono oxidado tiene un pH de 6 o menos, según lo determinado por ASTM D1512. Cuando los negros de carbono oxidados se dispersan en agua, el pH del sobrenadante resultante suele disminuir debido al aumento de los grupos ácido o fenol. En una realización, el negro de carbono oxidado tiene un pH que varía de 1.5 a 6 o un pH que varía de 2 a 6, según lo determinado por ASTM D1512.

- 30 El negro de carbono oxidado también se puede caracterizar a partir del análisis de energía de superficie (SEP) midiendo la adsorción de vapor de agua utilizando un instrumento gravimétrico (método de absorción dinámica de vapor de agua). En este método, la muestra se pesa en una cámara de humedad y se deja equilibrar en una serie de cambios de paso en la humedad relativa mientras se registra el cambio en la masa. El aumento de masa en equilibrio en función de la humedad relativa se puede utilizar para generar la isoterma de sorción de vapor. La presión de propagación (en mJ/m²) para una muestra se calcula como π_e/BET , en la que:

$$\pi_e = RT \int_0^{p_0} \Gamma d \ln p$$

- 35 y R es la constante de gas ideal, T es la temperatura, Γ son moles de agua adsorbida, p_0 es la presión de vapor y p es la presión parcial del vapor en cada paso incremental. La presión de propagación está relacionada con la energía superficial del sólido y es indicativa de las propiedades hidrófobas/hidrófilas del sólido, con una menor energía superficial (SE) correspondiente a una mayor hidrofobicidad. En una realización, el negro de carbono oxidado tiene una energía superficial de al menos 25 mJ/m², por ejemplo, una energía superficial que varía de 25 mJ/m² a 70 mJ/m², de 25 mJ/m² a 60 mJ/m², o de 25 mJ/m² a 50 mJ/m².

- 40 El tamaño de cristalita del negro de carbono oxidado se puede determinar mediante espectroscopia Raman, por ejemplo, al monitorizar dos bandas de "resonancia" principales de un espectro Raman a aproximadamente 1340 cm⁻¹ y 1580 cm⁻¹, denotadas como las bandas "D" y "G", respectivamente. El tamaño de la cristalita (L_a) se puede calcular en Angstroms a partir de la ecuación:

$$L_a = 43.5 \times (\text{área de banda G}/\text{área de banda D}).$$

- 45 Se divulga que el negro de carbono oxidado tiene un tamaño de cristalita (L_a) de al menos 16 Å, según lo determinado por espectroscopia de Raman. En otra realización, el negro de carbono oxidado tiene un tamaño de cristalita (L_a) que varía de 1.6 a 2.3 (16 Å a 23 Å), según lo determinado por espectroscopia Raman.

Se divulga que la resistencia del negro de carbono oxidado se caracteriza por su índice de conductividad, definido de acuerdo con la siguiente ecuación (véase la patente estadounidense No. 6,820,738):

$$\text{Índice de conductividad} = [BET \times OAN]^{1/2} / [1 + \text{contenido volátil}]$$

- 50 El índice de conductividad depende de la BET, OAN y el contenido volátil, que se describen en este documento. Cuanto menor sea BET y OAN, menor será el índice de conductividad y, por lo tanto, mayor será la resistencia, mientras que un contenido volátil más bajo llevaría a una menor resistencia del negro de carbono oxidado.

Se divulga que en una realización, el negro de carbono oxidado tiene un índice de conductividad que varía de 10 a 75, de 15 a 75, de 20 a 75, de 25 a 75, de 10 a 70, de 15 a 70, de 20 a 70, de 25 a 70, de 10 a 60, de 15 a 60, de 20 a 60, de 25 a 60, de 10 a 50, de 15 a 50, de 20 a 50, o de 25 a 50.

- 5 Se divulga que en otra realización, la resistencia eléctrica del negro de carbono oxidado se caracteriza por su resistividad al polvo. En una realización, la resistividad del polvo se obtiene a una compresión definida por métodos conocidos en la técnica. La resistividad eléctrica del volumen de polvo puede calcularse a una cierta presión usando la siguiente ecuación:

$$\rho = R \times A / l$$

- 10 donde ρ es la resistividad eléctrica volumétrica ($\Omega\text{-cm}$), R es la resistencia eléctrica del polvo en (Ω), A es el área de la sección transversal de la celda (cm^2) e l es la distancia entre dos electrodos (cm).

Se divulga que a una densidad de $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$, el negro de carbono oxidado tiene una resistividad del polvo de al menos $0.2 \text{ }\Omega\text{-cm}$ o al menos $0.25 \text{ }\Omega\text{-cm}$, por ejemplo, una resistividad del polvo que varía de 0.2 a $1.5 \text{ }\Omega\text{-cm}$, de 0.2 a $1.4 \text{ }\Omega\text{-cm}$, de 0.2 a $1.3 \text{ }\Omega\text{-cm}$, de 0.2 a $1.2 \text{ }\Omega\text{-cm}$, de 0.2 a $1.1 \text{ }\Omega\text{-cm}$, de 0.3 a $1.5 \text{ }\Omega\text{-cm}$, de 0.3 a $1.4 \text{ }\Omega\text{-cm}$, de 0.3 a $1.3 \text{ }\Omega\text{-cm}$, de 0.3 a $1.2 \text{ }\Omega\text{-cm}$, o de 0.3 a $1.1 \text{ }\Omega\text{-cm}$.

- 15 Se divulga un método para hacer un negro de carbono oxidado, que comprende:

oxidar un negro de carbono base, en el que el negro de carbono base tiene un área de superficie BET que varía de 650 a $2100 \text{ m}^2/\text{g}$ y un número de absorción de aceite (OAN) que varía de 35 a $500 \text{ ml}/100 \text{ g}$,

en el que el negro de carbono oxidado tiene al menos una de las siguientes propiedades:

- 20 (a) un contenido volátil de al menos 5.5% en peso relativo al peso total del negro de carbono oxidado, determinado por la pérdida de peso a $950 \text{ }^\circ\text{C}$;

(b) un contenido total de oxígeno de al menos 3.5% en peso relativo al peso total del negro de carbono oxidado;

(c) un contenido total de grupos ácidos titulables de al menos $0.5 \text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$, según lo determinado por el método de titulación de Boehm; y

- 25 (d) un contenido total de grupos ácidos titulables de al menos $0.5 \text{ mmol}/\text{g}$, según lo determinado por el método de titulación de Boehm.

Se divulga que la oxidación comprende someter el negro de carbono base a al menos un agente seleccionado de oxígeno, gas, ozono, óxidos de nitrógeno de fórmula N_xO_y donde $x = 1-2$ e $y = 1-4$ (por ejemplo, NO , NO_2 , incluidas mezclas con aire), persulfatos como el persulfato de sodio, potasio y amonio, hipohalitos como hipoclorito de sodio, halitos, halatos, perhalatos como clorito de sodio, clorato de sodio o perclorato de sodio, ácidos oxidantes como el ácido nítrico y oxidantes que contienen metales de transición, como sales de permanganato, tetróxido de osmio, óxidos de cromo, nitratos de amonio cérico. En una realización, el al menos un agente comprende al menos dos o más agentes, por ejemplo, oxígeno y ozono, etc. En otra realización, la oxidación comprende someter el negro de carbono base a al menos un agente que se mezcla con aire.

- 35 Se divulga una composición de electrodo. La composición del electrodo puede recubrir una placa de electrodo o colector de corriente. La composición se puede combinar con otros componentes para formar electrodos para baterías de plomo-ácido. De acuerdo con lo anterior, se divulga una composición de electrodo que comprende:

un negro de carbono oxidado que tiene un área de superficie BET que varía de 80 a $2100 \text{ m}^2/\text{g}$, en el que el negro de carbono oxidado tiene un contenido volátil de al menos 3% en peso relativo al peso total del negro de carbono oxidado; y

- 40 al menos un material contiene plomo.

Se divulga que la composición del electrodo comprende:

un negro de carbono oxidado que tiene un área de superficie BET que varía de 80 a $2100 \text{ m}^2/\text{g}$, en el que el negro de carbono oxidado tiene un contenido total de oxígeno de al menos 3.5% en peso relativo al peso total del negro de carbono oxidado; y

- 45 al menos un material que contiene plomo.

Se divulga que la composición del electrodo comprende:

un negro de carbono oxidado que tiene un área de superficie BET que varía de 80 a $2100 \text{ m}^2/\text{g}$, en el que el negro de carbono oxidado tiene un contenido de grupo ácido tituable total de al menos $0.5 \text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$, según lo determinado por el método de titulación de Boehm; y

al menos un material que contiene plomo.

Se divulga que la composición del electrodo comprende:

un negro de carbono oxidado que tiene un área superficial BET que varía de 80 a 2100 m²/g, en el que el negro de carbono oxidado tiene un contenido total de grupos ácidos titulables de al menos 0.5 mmol/g, según lo determinado por el método de titulación de Boehm; y

al menos un material que contiene plomo.

Se divulga que la composición puede comprender además uno o más componentes adicionales como se describe en el presente documento, por ejemplo, uno o más de un expansor de moléculas orgánicas, BaSO₄ y/o H₂SO₄.

Se divulga, la composición del electrodo comprende el negro de carbono oxidado que tiene un área de superficie BET que varía en una realización, los negros de carbono oxidados tienen un área de superficie BET que varía de 80 m²/g a 2100 m²/g, por ejemplo, de 80 m²/g a 2000 m²/g, de 80 m²/g a 1800 m²/g, de 80 m²/g a 1600 m²/g, de 80 m²/g a 1500 m²/g, de 80 m²/g a 1450 m²/g, de 200 m²/g a 2100 m²/g, de 200 m²/g a 2000 m²/g, de 200 m²/g a 1800 m²/g, de 200 m²/g a 1600 m²/g, de 200 m²/g a 1500 m²/g, de 200 m²/g a 1450 m²/g, de 300 m²/g a 2100 m²/g, de 300 m²/g a 2000 m²/g, de 300 m²/g a 1800 m²/g, de 300 m²/g a 1600 m²/g, de 300 m²/g a 1500 m²/g, de 300 m²/g a 1450 m²/g, de 400 m²/g a 2100 m²/g, de 400 m²/g a 2000 m²/g, de 400 m²/g a 1800 m²/g, de 400 m²/g a 1600 m²/g, de 400 m²/g a 1500 m²/g, de 400 m²/g a 1450 m²/g, de 500 m²/g a 2100 m²/g, de 500 m²/g a 2000 m²/g, de 500 m²/g a 1800 m²/g, de 500 m²/g a 1600 m²/g, de 500 m²/g a 1500 m²/g, de 500 m²/g a 1450 m²/g, de 600 m²/g a 2100 m²/g, de 600 m²/g a 2000 m²/g, de 600 m²/g a 1800 m²/g, de 600 m²/g a 1600 m²/g, de 600 m²/g a 1500 m²/g, de 600 m²/g a 1450 m²/g, de 650 m²/g a 2100 m²/g, de 650 m²/g a 2000 m²/g, de 650 m²/g a 1800 m²/g, de 650 m²/g a 1600 m²/g, de 650 m²/g a 1500 m²/g, de 650 m²/g a 1450 m²/g, de 700 m²/g a 2100 m²/g, de 700 m²/g a 2000 m²/g, de 700 m²/g a 1800 m²/g, de 700 m²/g a 1600 m²/g, de 700 m²/g a 1500 m²/g, de 700 m²/g a 1450 m²/g, de 800 m²/g a 2100 m²/g, de 800 m²/g a 2000 m²/g, de 800 m²/g a 1800 m²/g, de 800 m²/g a 1600 m²/g, de 800 m²/g a 1500 m²/g, de 800 m²/g a 1450 m²/g, de 1000 m²/g a 2100 m²/g, de 1000 m²/g a 2000 m²/g, de 1000 m²/g a 1800 m²/g, de 1000 m²/g a 1600 m²/g, de 1000 m²/g a 1500 m²/g, de 1000 m²/g a 1450 m²/g, de 1200 m²/g a 2100 m²/g, de 1200 m²/g a 2000 m²/g, de 1200 m²/g a 1800 m²/g, de 1200 m²/g a 1600 m²/g, de 1200 m²/g a 1500 m²/g, o de 1200 m²/g a 1450 m²/g.

Se divulga una composición de electrodo que comprende un negro de carbono oxidado derivado de un negro de carbono base, en el que el negro de carbono base tiene un área de superficie BET que varía de 80 a 2100 m²/g y al menos un material que contiene plomo. Los negros de carbono oxidados derivados de tales negros de carbono de base pueden tener un contenido volátil, un contenido de oxígeno total, o un contenido de grupo ácido titulable total que tenga cualquiera de los valores divulgados en el presente documento.

Se divulga que la composición del electrodo comprende un negro de carbono oxidado derivado de un negro de carbono base, en el que el negro de carbono base tiene un área de superficie BET que varía de 80 m²/g a 2100 m²/g, por ejemplo, de 80 m²/g a 2000 m²/g, de 80 m²/g a 1800 m²/g, de 80 m²/g a 1600 m²/g, de 80 m²/g a 1500 m²/g, de 80 m²/g a 1450 m²/g, de 200 m²/g a 2100 m²/g, de 200 m²/g a 2000 m²/g, de 200 m²/g a 1800 m²/g, de 200 m²/g a 1600 m²/g, de 200 m²/g a 1500 m²/g, de 200 m²/g a 1450 m²/g, de 300 m²/g a 2100 m²/g, de 300 m²/g a 2000 m²/g, de 300 m²/g a 1800 m²/g, de 300 m²/g a 1600 m²/g, de 300 m²/g a 1500 m²/g, de 300 m²/g a 1450 m²/g, de 400 m²/g a 2100 m²/g, de 400 m²/g a 2000 m²/g, de 400 m²/g a 1800 m²/g, de 400 m²/g a 1600 m²/g, de 400 m²/g a 1500 m²/g, de 400 m²/g a 1450 m²/g, de 500 m²/g a 2100 m²/g, de 500 m²/g a 2000 m²/g, de 500 m²/g a 1800 m²/g, de 500 m²/g a 1600 m²/g, de 500 m²/g a 1500 m²/g, de 500 m²/g a 1450 m²/g, de 600 m²/g a 2100 m²/g, de 600 m²/g a 2000 m²/g, de 600 m²/g a 1800 m²/g, de 600 m²/g a 1600 m²/g, de 600 m²/g a 1500 m²/g, de 600 m²/g a 1450 m²/g, de 650 m²/g a 2100 m²/g, de 650 m²/g a 2000 m²/g, de 650 m²/g a 1800 m²/g, de 650 m²/g a 1600 m²/g, de 650 m²/g a 1500 m²/g, de 650 m²/g a 1450 m²/g, de 700 m²/g a 2100 m²/g, de 700 m²/g a 2000 m²/g, de 700 m²/g a 1800 m²/g, de 700 m²/g a 1600 m²/g, de 700 m²/g a 1500 m²/g, de 700 m²/g a 1450 m²/g, de 800 m²/g a 2100 m²/g, de 800 m²/g a 2000 m²/g, de 800 m²/g a 1800 m²/g, de 800 m²/g a 1600 m²/g, de 800 m²/g a 1500 m²/g, de 800 m²/g a 1450 m²/g, de 1000 m²/g a 2100 m²/g, de 1000 m²/g a 2000 m²/g, de 1000 m²/g a 1800 m²/g, de 1000 m²/g a 1600 m²/g, de 1000 m²/g a 1500 m²/g, de 1000 m²/g a 1450 m²/g, de 1200 m²/g a 2100 m²/g, de 1200 m²/g a 2000 m²/g, de 1200 m²/g a 1800 m²/g, de 1200 m²/g a 1600 m²/g, de 1200 m²/g a 1500 m²/g, o de 1200 m²/g a 1450 m²/g.

Se divulga que la composición del electrodo comprende el negro de carbono oxidado que tiene un número de absorción de aceite que varía de 35 a 500 cm³/100 g, por ejemplo, de 50 a 500 cm³/100 g, de 75 a 500 cm³/100 g, de 100 a 500 cm³/100 g, de 35 a 400 cm³/100 g, de 50 a 400 cm³/100 g, de 75 a 400 cm³/100 g, de 100 a 400 cm³/100 g, de 35 a 360 cm³/100 g, de 50 a 360 cm³/100 g, de 75 a 360 cm³/100 g, de 100 a 360 cm³/100 g, de 35 a 300 cm³/100 g, de 50 a 300 cm³/100 g, de 75 a 300 cm³/100 g, de 100 a 300 cm³/100 g, de 35 a 275 cm³/100 g, de 50 a 275 cm³/100 g, de 75 a 275 cm³/100 g, de 100 a 275 cm³/100 g, de 35 a 250 cm³/100 g, de 50 a 250 cm³/100 g, de 75 a 250 cm³/100 g, de 100 a 250 cm³/100 g, de 35 a 200 cm³/100 g, de 50 a 200 cm³/100 g, de 75 a 200 cm³/100 g, de 100 a 200 cm³/100 g, de 35 a 170 cm³/100 g, de 50 a 170 cm³/100 g, de 75 a 170 cm³/100 g, o de 100 a 170 cm³/100 g.

se divulga que la composición del electrodo comprende el negro de carbono oxidado que tiene un contenido volátil de al menos 3% en peso en relación con el peso total del negro de carbono oxidado, según lo determinado por un ensayo de materia volátil a 950 °C según DIN 53552. En una realización, el contenido volátil es de al menos 3.5% en peso, al

menos 4% en peso, al menos 4.5% en peso, al menos 5% en peso, al menos 5.5% en peso, al menos 6% en peso, al menos 8% en peso, al menos 10% en peso, al menos 12% en peso, al menos 15% en peso, al menos 20% en peso relativo al peso total del negro de carbono oxidado. En una realización, el contenido volátil varía de 3 a 25% en peso, por ejemplo, de 3.5 a 25% en peso, del 4 al 25% en peso, del 5 al 25% en peso, del 5.5 al 25% en peso, del 6 al 25% en peso, de 8 a 25% en peso, del 10 al 25% en peso, del 12 al 25% en peso, de 15 a 25% en peso de 20 a 25% en peso, del 3 al 20% en peso, del 3.5 al 20% en peso, del 4 al 20% en peso, del 5 al 20% en peso, desde el 5.5 hasta el 20% en peso, del 6 al 20% en peso, de 8 a 20% en peso, del 10 al 20% en peso, de 12 a 20% en peso, o del 15 al 20% en peso, relativo al peso total del negro de carbono oxidado.

Se divulga que el al menos un material que contiene plomo se selecciona de plomo, PbO , óxido de plomo, Pb_3O_4 y $PbSO_4$, hidróxidos de los mismos, ácidos de los mismos, otros complejos de plomo polimetálicos de los mismos. En una realización, el al menos un material que contiene plomo puede ser óxido de plomo, que comprende principalmente PbO y plomo. Durante la fabricación de la composición del electrodo, se genera $PbSO_4$ en una reacción entre el óxido de plomo y H_2SO_4 .

Se divulga que el negro de carbono oxidado está presente en la composición en una cantidad (carga) que varía de 0.05% a 3% en peso, con respecto al peso total de la composición, por ejemplo, una cantidad que varía de 0.05% a 2.5%, de 0.05% a 2%, de 0.05% a 1.5%, de 0.05% a 1%, de 0.05% a 0.5%, de 0.1% a 3%, de 0.1% a 2.5%, de 0.1% a 2%, de 0.1% a 1.5%, de 0.1% a 1%, de 0.1% a 0.5%, de 0.2% a 3%, de 0.2% a 2.5%, de 0.2% a 2%, de 0.2% a 1.5%, de 0.2% a 1% de 0.2% a 0.5%, de 0.5% a 3%, de 0.5% a 2.5%, de 0.5% a 2%, de 0.5% a 1.5%, de 0.5% a 1%, de 1% a 3%, de 1% a 2.5%, de 1% a 2%, de 1% a 1.5%, de 1.5% a 3%, de 1.5% a 2.5%, de 1.5% a 2%, de 2% a 3%, o de 2% a 2.5%, en peso, con respecto al peso total de la composición.

Se divulga que los negros de carbono oxidados se pueden mezclar con otras formas de carbono, que incluyen pero no se limitan a negro de carbono, carbón activado, grafito expandido, grafeno, grafeno de pocas capas, nanotubos de carbono, fibras de carbono, nanofibras de carbono y grafito, siempre que la cantidad de negro de carbono oxidado esté presente en las cantidades divulgadas en el presente documento, por ejemplo, que oscilen entre 0.05 y 3% en peso relativo al peso total de la composición.

La composición puede comprender además otros componentes que incluyen uno o más de al menos un expansor de molécula orgánica, H_2SO_4 y $BaSO_4$. En una realización, la composición del electrodo comprende al menos el material que contiene plomo y el negro de carbono oxidado intercalados (por ejemplo, intercalados homogéneamente) entre sí, por ejemplo, el negro de carbono oxidado y el que contiene plomo son partículas. Se divulga que ninguno de los componentes de la mezcla se proporciona como capas o recubrimientos. En una realización, otros componentes de la composición del electrodo (por ejemplo, $BaSO_4$ y/o H_2SO_4) se intercalan homogéneamente con el material que contiene plomo y el negro de carbono oxidado.

"Expansor de moléculas orgánicas" como se define en este documento es una molécula capaz de adsorber o unirse covalentemente a la superficie de una especie que contiene plomo para formar una red porosa que evita o disminuye sustancialmente la velocidad de formación de una capa lisa de $PbSO_4$ en la superficie de la especie que contiene plomo. En una realización, el expansor de moléculas orgánicas tiene un peso molecular mayor que 300 g/mol. Expansores de moléculas orgánicas de ejemplo incluyen lignosulfonatos, ligninas, harina de madera, pulpa, ácido húmico y productos de madera, y derivados o productos de descomposición de los mismos. En una realización, el expansor se selecciona de lignosulfonatos, una molécula que tiene una porción sustancial que contiene una estructura de lignina. Las ligninas son especies poliméricas que comprenden principalmente grupos fenilpropano con un cierto número de metoxi, fenólico, Azufre (orgánico e inorgánico), y grupos de ácido carboxílico. Típicamente, los lignosulfonatos son moléculas de lignina que han sido sulfonadas. Los lignosulfonatos típicos incluyen los productos Borregard Lignotech UP-393, UP-413, UP-414, UP-416, UP-417, M, D, VS-A (Vanisperse A), VS-HT, y similares. Otros lignosulfonatos de ejemplo útiles se enumeran en "Lead Acid Batteries", Pavlov, Elsevier Publishing, 2011.

Se divulga que el expansor de moléculas orgánicas está presente en la composición del electrodo en una cantidad que varía de 0.1% a 1.5% en peso con respecto al peso total de la composición, por ejemplo, de 0.2% a 1.5% en peso, de 0.2% a 1% en peso, de 0.3% a 1.5% en peso, de 0.3% a 1% en peso, o de 0.3% a 0.8% en peso con respecto al peso total de la composición.

Se divulga que tanto el negro de carbono oxidado como el expansor de moléculas orgánicas están presentes en la composición del electrodo en una cantidad que varía de 0.1 a 5% en peso con respecto al peso total de la composición, por ejemplo, de 0.1% a 4%, del 0.1% al 3%, del 0.1% al 2%, del 0.1% al 1.5% en peso. En otra realización, el negro de carbono oxidado está presente en una cantidad que varía de 0.2% a 1.5% en peso con respecto al peso total de la composición, por ejemplo, de 0.3% a 1.5% en peso, y el expansor de moléculas orgánicas está presente en una cantidad que varía de 0.2% a 1.5% en peso, de 0.3% a 1.5% en peso, de 0.2% a 1% en peso, o de 0.3% a 1% en peso con respecto al peso total de la composición.

Se divulga un método para fabricar una composición de electrodo. En una realización, el método comprende combinar el negro de carbono oxidado con el material que contiene plomo, el expansor y, opcionalmente, otros componentes (por ejemplo, $BaSO_4$) como una mezcla seca con la posterior adición de ácido sulfúrico y/o agua (ya sea simultánea o secuencialmente en cualquier orden) a esta mezcla seca. En otra realización, el método comprende combinar un

material que contiene plomo, un expansor de moléculas orgánicas, BaSO_4 , y posteriormente ácido sulfúrico y/o agua (ya sea simultánea o secuencialmente en cualquier orden), para formar una suspensión. Independientemente del método utilizado, el resultado es un intermedio en forma de pasta o suspensión que puede usarse para recubrir un sustrato.

- 5 Se divulga que la pasta o suspensión se deposita sobre un sustrato, por ejemplo, una placa de electrodo o un colector de corriente, tal como una rejilla, y se deja secar sobre el sustrato para formar el electrodo. En una realización, la rejilla es una estructura metálica que viene en una gran variedad de diseños y formas (por ejemplo, perforadas o expandidas desde hojas), que funcionan como soporte permanente sólido para el material activo. La red también conduce electricidad o electrones hacia y desde el material activo. Las rejillas pueden comprender metales puros (por ejemplo, Pb) o aleaciones de los mismos. Los componentes de esas aleaciones pueden comprender Sb, Sn, Ca, Ag, entre otros metales descritos en "Lead Acid Batteries", Pavlov, Elsevier Publishing, 2011.

- 10 Se divulga que después de la deposición sobre el sustrato, la pasta intermedia se seca. En una realización, el secado se logra mediante un curado lento, como en condiciones de humedad controlada y una cantidad moderada de calor (por ejemplo, de 30 °C a 80 °C o de 35 °C a 60 °C) bajo humedad controlada, dando como resultado un sólido poroso. Luego, la etapa de curado puede continuar con una segunda etapa de calentamiento (secado) a una temperatura elevada (por ejemplo, de 50 °C a 140 °C o de 65 °C a 95 °C) a una humedad extremadamente baja, o incluso humedad cero. En una realización, la composición es un monolito. Otros procedimientos de pegado, curado y formación se describen en "Lead Acid Batteries", Pavlov, Elsevier Publishing, 2011.

- 20 Se divulga un electrodo que comprende los negros de carbono oxidados descritos en el presente documento. En una realización, un electrodo que comprende el negro de carbono oxidado se refiere a una placa de electrodo recubierta con una composición que comprende el negro de carbono oxidado. El electrodo puede ser un ánodo. Otra realización comprende una celda o batería de plomo-ácido que comprende el electrodo o la composición descrita en el presente documento, por ejemplo, una placa de electrodo revestida con una composición que comprende el negro de carbono oxidado. La batería ácida de plomo puede comprender además un electrolito que comprende al menos un aditivo de electrolito seleccionado de iones de zinc, sodio y potasio. Se divulga que el al menos un aditivo de electrolito está presente en el electrolito en una cantidad que varía de 0.1 a 3% en peso, relativo al peso total del electrolito.

- 25 El control de la pérdida de agua es una consideración en el diseño de baterías de plomo-ácido de bajo mantenimiento o sin mantenimiento. La pérdida de agua en las baterías de plomo y ácido ocurre en gran medida durante la carga y la sobrecarga, y generalmente resulta de la evolución y/o corrosión de la rejilla del hidrógeno en la placa negativa y la evolución del oxígeno en la placa positiva. La adición de un material carbonoso en las placas negativas generalmente conduce a una mayor pérdida de agua, dependiendo en gran medida la cantidad y el tipo de carbono (por ejemplo, área de superficie y morfología). En términos generales, una relación entre la tasa de evolución del hidrógeno y el potencial negativo de la placa se puede ilustrar con la ecuación de Butler-Vollmer:

$$I = -A \cdot i_0 \cdot \exp[-\alpha_c n F / RT (E - E_{eq})] \quad (1)$$

- 35 donde la tasa de evolución del hidrógeno está dada por la corriente (catódica) I ; el área superficial (electroquímicamente activa) está dada por A ; i_0 es la densidad de corriente de intercambio; n representa el número de electrones intercambiados en la reacción; α_c es el factor de simetría para la reacción; E_{eq} representa el potencial de equilibrio para la reacción; y E es el potencial del electrodo durante las condiciones de sobrecarga.

- 40 En la ecuación (1), se puede ver que hay dos parámetros específicos del material que afectan la tasa de evolución del hidrógeno: (i) la actividad inherente específica del material del componente del electrodo hacia la evolución del hidrógeno, como lo indica el intercambio densidad de corriente (i_0) y (ii) propiedades morfológicas del material que influyen en el área de la superficie (electroquímicamente activa) A . En el caso de electrodos negativos que contienen materiales carbonáceos, la evolución del hidrógeno puede ocurrir tanto en la superficie de plomo como en la de carbono. Las contribuciones relativas de los componentes individuales se determinarán por su actividad intrínseca (que es una combinación de actividad catalítica inherente y área de superficie) a un potencial de electrodo dado.

- 45 Se divulga que una celda o batería que comprende un electrodo que comprende los negros de carbono oxidados divulgados en el presente documento, por ejemplo, una placa de electrodo recubierta con una composición que comprende el negro de carbono oxidado descrito en el presente documento, en la cual la celda o batería tiene una pérdida de agua reducida (por ejemplo, al menos el 10%) en comparación con una celda o batería que tiene un electrodo que comprende la base de negro de carbono. La pérdida de agua puede medirse como pérdida de peso después de sobrecargar una batería a 14.4 V durante un período de tiempo, por ejemplo, al menos 3, 4 o 6 semanas en un baño de agua a 60 °C. El alcance de la pérdida de agua puede depender de factores inherentes al material del electrodo, por ejemplo, el área de la superficie del negro de carbono oxidado y la carga en la formulación de la pasta, además de otros factores como los potenciales de placa positivos y negativos durante la (sobrecarga), y la presencia de ciertas impurezas metálicas en el electrolito ácido, rejillas y otros componentes del electrodo. Una celda o batería que tiene un electrodo que comprende el negro de carbono base generalmente resulta en una mayor pérdida de agua en comparación con una celda o batería sin el negro de carbono base. La presente composición, cuando se incorpora en un electrodo para una batería de ácido y una batería de plomo, reduce el nivel de pérdida de agua en al menos un 10%, al menos un 25%, al menos un 50%, al menos un 75% o al menos un 90%, en comparación con una celda o

batería que tiene un electrodo que comprende la base de negro de carbono. En una realización, la batería que tiene un electrodo que comprende el negro de carbono oxidado logra una pérdida de agua reducida durante un período de al menos 3 semanas en al menos un 10% (por ejemplo, al menos un 25%, al menos un 50%, al menos un 75%, o al menos 90%, en comparación con una batería que tiene un electrodo que comprende el negro de carbono base.

- 5 Sin querer limitarse a ninguna teoría, la adición de carbono a la placa negativa altera la morfología del electrodo. Esta alteración típicamente resulta en un área de superficie aumentada de la placa A negativa, que de acuerdo con la ecuación (1), resulta además en una mayor tasa de evolución de hidrógeno y una pérdida de agua acelerada. Sin querer limitarse a ninguna teoría, el área de superficie aumentada podría resultar de la simple adición física de carbono, que puede ser un componente de área de superficie alta, o de una mayor área de superficie de la fase de plomo
- 10 facilitada por la adición de partículas de carbono a la placa negativa. En ausencia de otras interacciones (por ejemplo, la densidad de corriente de intercambio (i_0) de los componentes individuales no cambia como resultado de la mezcla), la tasa de evolución del hidrógeno total y la pérdida de agua concomitante pueden determinarse en gran medida por la división del área A de superficie activa total (electroquímicamente) entre dos fases, plomo y carbono. Sin embargo, también es posible que las partículas formadas por la fase de plomo y carbono puedan tener diferentes tasas
- 15 inherentes de evolución del hidrógeno. La mitigación de la pérdida de agua por lo tanto podría proceder a través de varias rutas diferentes. Sin desear estar limitado por ninguna teoría, la mitigación de la pérdida de agua podría lograrse mediante la modificación de la actividad inherente del carbono después de formar grupos que contienen oxígeno-carbono en la superficie como resultado de la etapa de oxidación. Alternativamente, la interacción entre el plomo y el carbono podría modificarse en presencia de grupos de superficie de carbono-oxígeno en el negro de carbono. Esta
- 20 modificación puede ser dirigida selectivamente en la reducción del área A de superficie activa electroquímicamente, o en modificación selectiva de actividad (electrocatalítica) inherente de superficies de carbono para evolución de hidrógeno.

Se divulga un negro de carbono oxidado que tiene al menos una de las siguientes propiedades:

- 25 (a) un contenido volátil de al menos 5.5% en peso relativo al peso total del negro de carbono oxidado, determinado por la pérdida de peso a 950 °C;
- (b) un contenido total de oxígeno de al menos 3.5% en peso relativo al peso total del negro de carbono oxidado;
- (c) un contenido total de grupos ácidos titulables de al menos 0.5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, según lo determinado por el método de titulación de Boehm; y
- 30 (d) un contenido total de grupos ácidos titulables de al menos 0.5 mmol/g, según lo determinado por el método de titulación de Boehm,
- en el que el negro de carbono oxidado tiene un área de superficie que varía de 650 a 2100 m^2/g , y un número de absorción de aceite (OAN) que varía de 35 a 200 ml/100 g.

- Se divulga un negro de carbono oxidado que tiene un área superficial que varía de 650 a 1500 m^2/g , por ejemplo, de 650 a 1450 m^2/g , de 700 a 1500 m^2/g , o de 700 a 1450 m^2/g . En una realización, el negro de carbono oxidado tiene
- 35 una OAN que varía de 35 a 170 ml/100 g, de 50 a 200 ml/100 g, de 50 a 170 ml/100 g, de 100 a 200 ml/100 g, o de 100 a 170 ml/100 g. En una realización, el negro de carbono oxidado tiene un índice de conductividad que varía de 10 a 70 o de 20 a 70.

Se divulga un negro de carbono oxidado que tiene al menos una de las siguientes propiedades:

- 40 (a) un contenido volátil de menos de 5.5 peso% relativo al peso total del negro de carbono oxidado, determinado por la pérdida de peso a 950 °C;
- (b) un contenido total de oxígeno de al menos 3.5% en peso relativo al peso total del negro de carbono oxidado;
- (c) un contenido total de grupos ácidos titulables de al menos 0.5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, según lo determinado por el método de titulación de Boehm; y
- 45 (d) un contenido total de grupos ácidos titulables de al menos 0.5 mmol/g, según lo determinado por el método de titulación de Boehm, en
- en el que el negro de carbono oxidado tiene un área de superficie que varía de 650 a 2100 m^2/g , y un índice de conductividad que va de 10 a 70 (por ejemplo, de 20 a 70).

- Se divulga que el negro de carbono oxidado tiene un área superficial que varía de 650 a 1500 m^2/g , por ejemplo, de 650 a 1450 m^2/g , de 700 a 1500 m^2/g , o de 700 a 1450 m^2/g . En una realización, el negro de carbono oxidado tiene
- 50 una OAN que varía de 35 a 170 ml/100 g, de 50 a 200 ml/100 g, de 50 a 170 ml/100 g, de 100 a 200 ml/100 g, o de 100 a 170 ml/100 g.

Ejemplos

Ejemplo 1

Este Ejemplo describe la preparación de negros de carbono oxidados a partir de un proceso de peróxido de hidrógeno ("A oxidado").

- 5 Se cargó un mezclador de arado de 4 l (Processall, mezclador 4H/V Tilt-A-Mix®) con 200 g de negro de carbono PBX™ 51 (disponible en Cabot Corporation; área de superficie BET de 1540 m²/g y OAN de 160 mL/100 g). La temperatura se ajustó a 65 °C. Con el arado giratorio, 300 g de 35% en peso de peróxido de hidrógeno (Fisher Scientific) se añadió lentamente al mezclador. El producto se mezcló durante 30 minutos a 65 °C a 100 rpm y se descargó en una bandeja Pyrex®. El material se colocó en un horno y se secó a 100 °C durante 2 horas.

10 Ejemplo 2

Este ejemplo describe la preparación de negros de carbono oxidados con 5% en peso de ácido nítrico (muestra "B oxidado").

- El negro de carbono del Ejemplo 1 (50 g) se puso en contacto con 50 ml de ácido nítrico (solución acuosa al 5% en peso) en un tubo de centrifuga. El tubo de la centrifuga se agitó para humedecer todo el negro de carbono, luego se mezcló durante 1 minuto con un mezclador de vórtice. Después de 24 horas, la mezcla se centrifugó a 3000 rpm durante 2 minutos. El sobrenadante se vertió y el tubo de centrifuga se rellenó con agua nano-pura hasta un volumen de 50 ml como un lavado con agua. El mezclador de vórtice se usó para romper el tapón de la etapa de centrifugación y dispersar parcialmente el negro de carbono en agua. La mezcla se centrifugó luego a 3000 rpm durante 2 minutos. La etapa de lavado con agua se repitió dos veces más y la muestra resultante se secó a 100 °C durante la noche.

20 Ejemplo 3

Este ejemplo describe la preparación de negros de carbono oxidados con 70% en peso de ácido nítrico (muestras "CF oxidadas").

- El negro de carbono del Ejemplo 1 (50 g) se colocó en una taza mezcladora de teflón (0.5 l). Se añadió gota a gota ácido nítrico (concentración al 70%, grado de reactivo de ACS de Sigma Aldrich) al negro de carbono con una mezcla realizada con un agitador de pasador a 20 rpm, donde se varió la carga de ácido nítrico para generar negros de carbono oxidados en la superficie con varios Niveles de oxidación superficial. Por ejemplo, se preparó "C oxidado" con 49 g de solución de ácido nítrico por 50 g de negro de carbono; La "D oxidada" se preparó con 67 g de ácido nítrico por 50 g de negro de carbono, y la "E oxidada" se preparó con 81 g de ácido nítrico por 50 g de negro de carbono.

- 30 Un negro de carbono con un área de superficie BET de 500 m²/g y un OAN de 100 ml/100 g se sometió a un proceso similar con 50 g de solución de ácido nítrico por 50 g de negro de carbono ("F oxidado").

- Después de la adición de ácido nítrico, se continuó mezclando durante 30 minutos, después de lo cual la mezcla se descargó cuidadosamente en una bandeja de Pyrex®. La muestra se colocó en un horno a 200 °C durante 2 horas. Para probar los nitratos residuales para confirmar la finalización completa de la reacción de oxidación, se realizó una extracción Soxhlet en 5 g de las partículas de negro de carbono oxidado resultantes con agua durante un período de 16 h, seguido de un análisis de cromatografía iónica de la solución del extracto. Típicamente, los niveles de nitrato estaban por debajo de 250 ppm.

Ejemplo 4

Este ejemplo describe la caracterización de las muestras de negro de carbono oxidado de los ejemplos 1-3.

- 40 El área de superficie BET se determinó de acuerdo con ASTM-D6556. El pH se determinó dispersando una cantidad conocida de negro de carbono en agua y midiendo el pH de la fase acuosa utilizando una sonda de pH (ASTM D1512). El número de adsorción de aceite (OAN) se midió mediante un método de prueba estándar ASTM D2414. La materia volátil (contenido volátil) se determinó a 950 °C de acuerdo con la norma DIN 53552. La energía de la superficie se midió por absorción dinámica de vapor con un instrumento DVS1 de Surface Measurement Systems (SMS Instruments, Monarch Beach, California). Se pueden encontrar más detalles sobre la medición de la energía de superficie en la publicación PCT No. WO 2006/124773 (por ejemplo, párrafos [0021] y [0022]), cuya descripción se incorpora aquí como referencia.

- 50 El negro de carbono a analizar (100 mg) se secó en un horno a 125 °C durante 30 minutos. Después de asegurarse de que la incubadora en el instrumento DVS1 de Surface Measurement Systems (suministrado por SMS Instruments, Monarch Beach, California) se mantuvo estable a 25 °C durante 2 horas, se cargaron copas de muestra tanto en la cámara de muestras como en la de referencia. La HR deseada se estableció en 0% durante 10 minutos para secar las copas y establecer una línea de base de masa estable. Después de descargar la estática y tarar la balanza, se agregaron aproximadamente 8 mg de negro de carbono a la copa en la cámara de muestras. Después de sellar la cámara de muestra, la muestra se dejó equilibrar a 0% de HR. Después del equilibrado, se registró la masa inicial de la muestra. La humedad relativa de la atmósfera de nitrógeno se incrementó secuencialmente a niveles de

aproximadamente 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 78, 87 y 92% de HR, se permitió equilibrar el sistema durante 20 minutos en cada nivel de HR. Se registró la masa de agua adsorbida en cada nivel de humedad, a partir de la cual se calculó la presión de propagación del agua (ver arriba). La medición se realizó dos veces en dos muestras separadas y se informa el valor promedio.

- 5 El tamaño de cristalita del negro de carbono (tamaño de los dominios ordenados del negro de carbono microcristalino) puede determinarse mediante espectroscopia Raman de acuerdo con Gruber et al., "Raman studies of heat-treated carbon blacks", Carbon Vol. 32 (7), pp. 1377-1382, 1994. El espectro Raman de carbono incluye dos bandas principales de "resonancia" a aproximadamente 1340 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} , denotadas como las bandas "D" y "G", respectivamente. En general, se considera que la banda D se atribuye al carbono sp^2 desordenado y la banda G al
- 10 carbono sp^2 gráfico u ordenado. Usando un enfoque empírico, la relación de las bandas G/D y el tamaño de la cristalita medida por difracción de rayos X (XRD) están altamente correlacionadas, y el análisis de regresión proporciona la relación empírica:

$$L_a = 43.5 \times (\text{área de la banda G} / \text{área de la banda D}),$$

- 15 en la que L_a es el tamaño de cristalita calculado en Angstroms. Por lo tanto, un valor de L_a más alto corresponde a una estructura cristalina más ordenada.

El contenido de Oxígeno Total se determinó mediante un método estándar de fusión con gas inerte utilizando un analizador LECO®TCH600 y se informó en porcentaje en peso. Las muestras de negro de carbono se secaron a 125°C durante 1 hora antes del análisis. Las mediciones se realizaron en una cápsula de níquel utilizando un crisol LECO® (modelo No. 782-720). La muestra se colocó en un horno de impulsión donde la cápsula que contenía la muestra se lavó primero con helio durante unos 20 segundos y luego se calentó a 3000°C en la atmósfera inerte de helio. El

20 oxígeno evolucionado en formas de CO y CO_2 se determinó mediante un analizador de gas infrarrojo no dispersivo. Se utilizó un estándar de oxígeno (LECO 502-399 con 1.09% en peso de oxígeno total) como control para las mediciones.

- 25 Los datos para las muestras de AF oxidado en comparación con el negro de carbono PBX™ 51 ("CB") se enumeran en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Muestras	BET, m^2/g	pH	SEP, mJ/m^2	L_a , Å	Oxígeno Total, % en peso	Contenido de Volátiles, % en peso
CB	1540	9.1	11.4	19	1.3	2.2
A Oxidado	1520	7.1	22.4	20	3.1	5.28
B Oxidado	1415	5.2	28.4	20	4.8	9.5
C Oxidado	1382	2.45	36.2	18	9.8	12
D Oxidado	1340	2.13	41.4	18	12.2	15.5
E Oxidado	1287	1.98	42.5	18	14.4	16
F Oxidado	560	2.4	55.1	19	8.2	9.8

- 30 Se prepararon muestras de negro de carbono con diferentes niveles de oxidación. La muestra oxidada A tuvo el menor contenido de oxígeno entre el negro de carbono oxidado en el estudio. Las muestras oxidadas con ácido nítrico mostraron cambios pronunciados en el pH del producto, contenido volátil, contenido total de oxígeno, SEP y BET como resultado de la oxidación de la superficie. Finalmente, se puede observar que la energía de la superficie aumenta al aumentar la oxidación, lo que es consistente con la mayor hidrofiliidad de la superficie del carbono oxidado.

- 35 El contenido total de grupos ácidos titulables en negro de carbono oxidado se determinó mediante el método de titulación de Boehm en el que se equilibraron por separado 0.3 gramos de negro de carbono con 50 ml de soluciones acuosas de bases NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 en una botella de 60 ml de Nalgene durante 24 horas. Cada mezcla se filtró luego utilizando filtros desechables de $0.2\text{ }\mu\text{m}$, y se añadió una cantidad en exceso de HCl a una cantidad conocida del filtrado. Cada solución se hirvió luego durante 30 minutos para eliminar todo el CO_2 adsorbido. Luego, cada solución se tituló "de nuevo" con NaOH 0.05 M. La cantidad de la base original restante se calculó restando la cantidad original de ácido clorhídrico agregada de la cantidad de hidróxido de sodio utilizado para la titulación. Se
- 40 tomaron precauciones adicionales para minimizar la contaminación de CO_2 de las tres bases. Todas las diluciones de bases se manejaron en una bolsa de guantes llena de nitrógeno y las diluciones se realizaron con agua que se había

hervido y desgasificado con nitrógeno. A cada base se le asignó su propia unidad de dosificación Metrohm y estas unidades de dosificación se llenaron y se sellaron dentro de la bolsa de guantes, evitando así la exposición al aire para las soluciones básicas. El procedimiento detallado para la titulación de Boehm ha sido bien descrito, por ejemplo, ver Goertzen, SL, Carbon, 48, 1252 (2010); y Oickle, AM, Carbon, 48, 3313 (2010). La cantidad de ácido carboxílico en la superficie, lactonas y grupos fenol de negro de carbono oxidado se calculó a partir de los resultados de la valoración siguiendo el método de Boehm (por ejemplo, ver Boehm, HP, Angew. Chem. 10, 669, (1964); Boehm, HP, Carbon 32), 759 (1994). El contenido total de grupos ácidos titulables se calculó como una suma de ácido carboxílico, lactona y fenoles. Por definición, el contenido total de grupos ácidos titulables también es equivalente a la cantidad de NaOH utilizada para la neutralización del negro de carbono oxidado (determinado como mmol de NaOH utilizado para la neutralización de una masa dada de negro de carbono oxidado con el método de Boehm).

El contenido de grupos funcionales para muestras de FA oxidada se indica en la Tabla 2 como mmol/g y como $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ y se compara con el negro de carbono PBXTM 51 ("CB").

Tabla 2

Muestras	Ácidos carboxílicos		Lactonas		Fenoles		Contenido de grupo ácido Titulable Total	
	mmol/g	$\mu\text{mol}/\text{m}^2$	mmol/g	$\mu\text{mol}/\text{m}^2$	mmol/g	$\mu\text{mol}/\text{m}^2$	mmol/g	$\mu\text{mol}/\text{m}^2$
CB	0.04	0.026	0.07	0.046	0.03	0.02	0.15	0.097
A Oxidado	0.11	0.072	0.14	0.092	0.07	0.046	0.32	0.21
C Oxidado	0.70	0.51	0.56	0.41	0.40	0.29	1.67	1.21
D Oxidado	0.93	0.69	0.71	0.53	0.41	0.31	2.05	1.53
E Oxidado	1.11	0.86	0.76	0.59	0.46	0.36	2.34	1.82
F Oxidado	0.5	0.89	0.3	0.54	0.21	0.38	1.01	1.8

El método de titulación de Boehm muestra una tendencia similar al método de fusión con gas inerte, en el sentido de que la muestra A Oxidada tiene el contenido de oxígeno total más bajo de los negros de carbono oxidados ensayados en este documento, ya sea por peso o por superficie. Se observó un nivel cada vez mayor de grupos ácidos superficiales, en línea con los datos de contenido volátil disponibles y los resultados de oxígeno total para estas muestras. Para "F Oxidada", la normalización de la concentración del área superficial del grupo ácido a material (BET) mostró un nivel de tratamiento de superficie muy similar al de la muestra de "E Oxidada".

Las mediciones de resistividad eléctrica del polvo se realizaron bajo compresión utilizando una configuración de cuatro sondas. Los procedimientos para el negro de carbono y los polvos carbonáceos se describen en J. Sanchez-Gonzales et al., Carbon 43 (2005), 741-747, y A. Celzard et al., Carbon 40 (2002), 2801].

En este caso, las muestras de polvo se secaron previamente a 125 °C durante 30 min. Las muestras se colocaron en una celda cilíndrica HDPE hueca con un diámetro interno de 1.13 cm y se pesaron. Cada muestra se comprimió entre dos pistones de latón en el tubo utilizando una prensa digital de celdas de carga (Load Cell EZ Press, International Crystal Laboratories).

La presión de compresión se reguló aplicando la carga de hasta 2000 lbs con incrementos de 100 lb en la celda que se fijó verticalmente en la prensa. En cada compresión, se midió la caída de voltaje entre dos electrodos (a una corriente de fuente de 1 mA, Keithley 2601A Source Meter) y se calculó la resistencia eléctrica. Las mediciones se realizaron a varios valores actuales para asegurarse de que la conducción era óhmica.

El cálculo de la densidad del polvo comprimido con masa conocida requiere el conocimiento de su volumen. Se utilizó un catetómetro para medir el desplazamiento del pistón superior en cada ajuste de presión, lo que permitió calcular el volumen (V) de la muestra comprimida de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$V = A \times h$$

donde A es el área de la sección transversal de la celda (cm^2) y h es la altura del polvo comprimido (cm) obtenido por catetómetro. La figura 1 es un gráfico de la resistividad del polvo frente a la densidad del polvo comprimido en el que la resistividad disminuyó al aumentar la densidad.

La Tabla 3 a continuación enumera los resultados de las mediciones de resistividad del polvo, así como el índice de conductividad para las muestras de la Tabla 1. Los valores de resistividad del polvo se enumeran a una densidad de 0.8 cm³/g.

Tabla 3

Muestras	Índice de conductividad	Resistividad de Polvo a 0.8 cm ³ /g, Ω-cm
CB	165	0.095
A Oxidado	83	0.15
B Oxidado	48	0.3
C Oxidado	38	0.46
D Oxidado	30	0.47
E Oxidado	28	0.83
F Oxidado	22	1.08

5

Se puede ver que, al aumentar los niveles de oxidación, la resistividad del polvo aumenta con la disminución concurrente en el índice de conductividad. Esta tendencia se ilustra con más detalle en las gráficas de resistividad del polvo (PR) frente al contenido de oxígeno normalizado (figura 2), o el contenido volátil normalizado (figura 3). Los datos de contenido de oxígeno normalizados de la figura 2 se calcularon a partir de los datos de área de superficie de contenido de oxígeno total/BET de la Tabla 1 y se informó en unidades de μmol/m². El contenido volátil normalizado de la figura 3 se calculó a partir de los valores de área de superficie de contenido volátil/BET de la Tabla 1 y se informó en unidades de % g/m². En ambas figuras 2 y 3, una curva ajustada muestra una relación lineal entre la resistividad del polvo en función de la concentración de oxígeno y el contenido volátil.

10

Ejemplo 5

Este ejemplo describe las mediciones de voltametría cíclica (CV) para muestras de AF oxidado en comparación con el negro de carbono PBX™ 51 ("CB").

15

20

25

Para cada muestra, se preparó una suspensión de sólidos de 5% en peso mezclando el negro de carbono o el negro de carbono oxidado (0.45 g), con polivinilidifluoruro (PVDF, 0.5 g de solución al 10% en peso en N-metilpirrolidinona (NMP)) y NMP (9 g) durante 20 minutos en un mezclador planetario THINKY™ ARE-310. Las barras de grafito se recubrieron con 40 μl de la suspensión, lo que resultó en una cantidad de recubrimiento de 2.75 ±0.05 mg. La evaporación del NMP a 80 °C durante 1 h dio como resultado un recubrimiento seco que contenía 90% en peso de negro de carbono, y 10% en peso de PVDF. Las barras de grafito recubiertas se utilizaron como electrodo de trabajo en una celda electroquímica con camisa de tres electrodos usando una barra de grafito sin recubrimiento como contraelectrodo y electrodo de calomel estándar (SCE) como electrodo de referencia. La temperatura de la celda se mantuvo a 60 °C mediante circulación de agua, y se realizaron experimentos de voltametría (CV) cíclica al escanear el electrodo de trabajo a 10 mV/s desde el potencial de equilibrio hasta + 0.4 V, luego -0.8 V frente a SCE durante 3 ciclos. Las gráficas se normalizaron a la corriente capacitiva a + 0.4 V para permitir una comparación de todas las corrientes en la misma área de superficie electroquímica. Esto elimina el efecto de las variaciones en el peso del recubrimiento o el área de superficie específica BET de los negros de carbono.

30

La tabla 4 a continuación muestra los valores para la corriente de la reacción de evolución del hidrógeno a -0.6 V vs. SCE para el tercer ciclo CV (I HER, mA/mA) para muestras de A-F Oxidado en comparación con el negro de carbono PBX™ 51 ("CB").

Tabla 4

Muestras	I HER I HER Normalizado a -0.6V vs. SCE, mA/mA
CB	2.25
A Oxidado	2.23
B Oxidado	1.74

C Oxidado	1.57
D Oxidado	1.33
E Oxidado	1.32
F Oxidado	1.66

Los resultados de la Tabla 4 se representan gráficamente en la figura 4, que muestra la normalización de I HER en función del contenido de oxígeno. Se puede observar que la corriente de reducción de hidrógeno disminuye al aumentar el contenido de oxígeno, lo que indica una disminución en la evolución del hidrógeno. Se esperaría que la pérdida de agua disminuyera correspondientemente incorporando negros de carbono oxidados de mayor contenido de oxígeno. Esto se ilustra en la figura 5, que es una gráfica del índice de conductividad I HER normalizado (ver tabla 3). Se puede ver que las muestras con mayor contenido de oxígeno (muestras B-F oxidadas) tienen un valor de índice de conductividad más pequeño y generan un I HER inferior figura 5, que se esperaría para reducir la pérdida de agua. Estas muestras ocupan un cuadrante distinto, como lo indica el área delimitada en la figura 5. En contraste, las muestras con un contenido de oxígeno más bajo (muestra A Oxidada y negro de carbono de control "CB") tienen un índice de conductividad más alto y generan una corriente de reducción de hidrógeno alta que está fuera del cuadrante claramente diferente definido para las muestras con un índice de conductividad bajo y pérdida de agua reducida. Por lo tanto, se espera que las muestras de "CB" A oxidadas y negro de carbono de control den como resultado una mayor pérdida de agua.

Ejemplo 6

Este ejemplo describe la preparación de celdas individuales que contienen la muestra B Oxidada en comparación con el negro de carbono PBX™ 51 ("CB") y una celda de control sin ningún negro de carbono. Las celdas individuales se probaron en cuanto a sobrecarga, aceptación de carga dinámica (DCA) y prueba de arranque en frío.

La mezcla de pasta de masa activa negativa (NAM) se realizó a escala de 1 kg. Se añadió PbO (1 kg) a un mezclador Eirich EL1 y se mezcló durante 1 minuto, seguido de la adición de lignosulfonato de sodio (Vanisperse A, 2 g para 0.2% en peso) y sulfato de bario (8 g para 0.8% en peso). Todo el % en peso de carga son vs. PbO. El negro de carbono (5 g durante 0.5% en peso), prehumedecido con 12 g de agua, se añadió luego al mezclador y se mezcló durante 3 minutos, seguido de la adición de agua (140 ml) y se mezcló durante 10 minutos. Finalmente, se añadió lentamente ácido sulfúrico (80 ml, 1.4 g/cm³) durante un período de 13 minutos con la adición de agua adicional según sea necesario para ajustar la consistencia. La pasta se mezcló luego durante 25 min. Se realizó una pasta de electrodo positiva según el mismo procedimiento, pero sin negro de carbono, sulfato de bario o lignosulfonato de sodio.

Los electrodos se pegaron a mano con 22 g de pasta húmeda en una rejilla de aleación Pb-Sn-Ca de 5.5 × 5 cm² (98.86% de plomo, 1.1% de estaño y 0.04% de calcio). Los electrodos se curaron en un horno con control de humedad Tenney TR2C. El protocolo de curado fue el mismo para placas positivas y negativas: 72 horas a 35 °C, 95% de HR, seguido de 24 horas a 60 °C, 10% de HR. El peso de NAM después del curado fue típicamente de 20 g por placa.

Las celdas se ensamblaron mediante soplete soldando dos placas negativas y tres positivas. Las placas positivas se envolvieron en un separador de polietileno-caucho para automóviles comercialmente disponible (Daramic DRCM-200A328). Las pilas de electrodos y separadores se insertaron en estuches de polimetilmetacrilato y se comprimieron con cuñas de malla de nylon. Las tapas de las cajas se atornillaron con aberturas de ventilación de 2 mm de diámetro. Las celdas completadas fueron 2 V, capacidad nominal de 4.6 Ah, celdas individuales.

La formación se realizó en el caso de 1.18 g/cc de ácido sulfúrico (típicamente 85 ml). El algoritmo de formación incluyó 9 pasos de carga, con una duración total de 65 h y una capacidad total de 26.76 Ah. El objetivo de densidad del electrolito después de la formación fue de 1.28 g/cc.

Después de la formación, las celdas se acondicionaron previamente mediante la siguiente secuencia: carga completa, capacidad de C20, carga completa, prueba de arranque en frío, carga completa, capacidad de C20, carga completa y prueba de arranque en frío. C20 es una descarga de corriente baja de 0.05 × Cn a 25 °C, y el arranque en frío es una descarga de corriente alta de 5 × Cn a -18 °C. Cn es la capacidad nominal. La prueba de arranque en frío se realizó descargando celdas completamente cargadas con una corriente de 5 × Cn a -18 °C. Los datos de arranque en frío reportados (CCA) es el tiempo para alcanzar 1 V, en segundos. La aceptación de carga dinámica es la corriente medida después de 5 s de carga de 2.4V a 25 °C y 80% del estado de carga (SOC) alcanzado al descargar la celda con corriente Cn. Los datos se informan en A/Ah, donde Ah es la capacidad nominal de la celda. Cn es la corriente de descarga de 1 h basada en la capacidad nominal de la celda.

Después del preacondicionamiento, el volumen del electrolito se reajustó con 1.28 g/cc de ácido sulfúrico. Las celdas se pesaron y se colocaron en un baño de agua calentado a 60 °C. El voltaje de la celda se reajustó a 2.4 V con una corriente de 0.5 A y se mantuvo a 2.4 V durante 3 semanas. La pérdida de peso celular se midió semanalmente y se

monitoreó la corriente de sobrecarga celular durante toda la prueba. La capacidad de sobrecarga de las celdas se calculó integrando la corriente de sobrecarga durante el tiempo de sobrecarga. Los datos de capacidad de sobrecarga se recogieron durante 3 semanas.

5 Los datos para celdas individuales que contienen muestras de A-F Oxidado en comparación con el negro de carbono PBX[™] 51 ("CB") y un control (sin carbono) se enumeran en la Tabla 5.

Tabla 5

Muestras	% en peso de carbono	Lignosulfonato de sodio, % en peso	3 sem. Pérdida de agua, g/Ah	3 sem. Capacidad de sobrecarga, Ah	DCA, A/Ah (5s, 80% SOC)	CCA, s
Control	0	0.2	1.74	23.1	0.64	135
CB	0.5	0.2	5.14	99.81	2.18	89.9
CB	0.5	0.4	3.66	72.10	2.44	119.2
B Oxidado	0.5	0.2	2.36	83.44	2.46	114.0
B Oxidado	0.5	0.4	2.61	59.22	2.22	130.5

10 Se puede ver que la adición de negro de carbono al electrodo negativo aumenta el DCA en comparación con la celda que no contiene negro de carbono. Sin embargo, el CCA disminuye y la pérdida de agua aumenta, lo que es altamente indeseable. En contraste, las celdas que contienen el negro de carbono oxidado descrito dan como resultado un aumento de DCA y CCA al tiempo que reducen la capacidad de sobrecarga de 3 semanas y la pérdida de agua de 3 semanas en comparación con las celdas que contienen negro de carbono base. Estas tendencias se ilustran en el gráfico de barras de la figura 6, que muestra los resultados de la evolución de pérdida de agua de DCA, CCA y 3 semanas de las baterías con y sin carbón como parte del material activo negativo a una concentración constante de lignosulfonato de sodio del 0.2%.

15 Como se divulgó en el presente documento, se puede lograr una mejor aceptación de la carga dinámica y una pérdida de agua minimizada incorporando un negro de carbono oxidado que tiene las morfologías de partículas y el nivel de oxidación divulgadas.

20 El uso de los términos "un" y "uno" y "el" deben interpretarse de modo que cubran tanto el singular como el plural, a menos que se indique lo contrario en el presente documento o se contradiga claramente con el contexto. Los términos "que comprende", "que tiene", "que incluye" y "que contiene" deben interpretarse como términos abiertos (es decir, que significa "que incluyen, pero no están limitados a") a menos que se indique lo contrario. La mención de los rangos de valores en el presente documento pretende servir simplemente como un método abreviado para referirse individualmente a cada valor separado que cae dentro del rango, a menos que se indique lo contrario en el presente documento, y cada valor separado se incorpora a la especificación como si se hubiera mencionado individualmente en el presente documento. Todos los métodos descritos en el presente documento pueden realizarse en cualquier orden adecuado a menos que se indique lo contrario en el presente documento o el contexto lo contradiga claramente. El uso de cualquiera y todos los ejemplos, o un lenguaje de ejemplo (por ejemplo, "tal como") proporcionado en este documento, está destinado simplemente a iluminar mejor la invención y no plantea una limitación en el alcance de la invención a menos que se indique lo contrario. Ningún lenguaje en la especificación debe interpretarse como que indica que cualquier elemento no reivindicado es esencial para la práctica de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de electrodo que comprende:

un negro de carbono oxidado que tiene un área de superficie BET que varía de 80 a 2100 m²/g, en donde el negro de carbono oxidado tiene al menos una de las siguientes propiedades:

- 5 (a) un contenido volátil de al menos 3% en peso con respecto al peso total del negro de carbono oxidado, como se determina por la pérdida de peso a 950 °C;
 - (b) un contenido total de oxígeno de al menos el 3.5% en peso en relación con el peso total del negro de carbono oxidado;
 - 10 (c) un grupo ácido titulable total de al menos 0.5 μmol/m², según lo determinado por el método de titulación de Boehm; y
 - (d) un grupo ácido titulable total de al menos 0.5 mmol/g, según lo determinado por el método de titulación de Boehm.
2. La composición del electrodo de la reivindicación 1, en donde el negro de carbono oxidado tiene un número de absorción de aceite (OAN) que varía de 35 a 360 ml/100 g.
3. La composición de electrodo de la reivindicación 1 o 2, en donde el negro de carbono oxidado tiene una concentración de grupos carboxílicos superficiales que varía de 0.15 mmol/g a 1.5 mmol/g, según lo determinado por el método de titulación de Boehm.
- 15 4. La composición de electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde comprende adicionalmente un material que contiene plomo seleccionado de plomo, PbO, óxido de plomo, Pb₃O₄ y PbSO₄, hidróxidos, ácidos y complejos metálicos de los mismos.
- 20 5. La composición de electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además al menos un expansor de molécula orgánica.
6. La composición de electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1, que comprende además BaSO₄.
7. La composición de electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el negro de carbono oxidado tiene un pH de 6 o menos, según lo determinado por ASTM D1512.
- 25 8. La composición del electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el negro de carbono oxidado tiene una energía de superficie que varía desde 25 mJ/m² hasta 50 mJ/m².
9. La composición de electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el negro de carbono oxidado tiene un tamaño de cristalita (L_a) que varía de 1.6 nm a 2.3 nm (16 Å a 23 Å), según se determina mediante espectroscopia de Raman.
- 30 10. La composición de electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 anteriores, en donde el negro de carbono oxidado tiene un índice de conductividad que varía de 10 a 75, donde el índice de conductividad se deriva de la siguiente ecuación:
- $$\text{Índice de Conductividad} = [\text{BET} \times \text{OAN}]^{1/2} / [1 + \text{contenido de volátiles}].$$
- 35 11. La composición de electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el negro de carbono oxidado tiene una resistividad al polvo de al menos 0.2 Ω-cm.
12. La composición de electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1, en donde el negro de carbono oxidado se hace oxidando un negro de carbono base que tiene un área de superficie BET que varía de 650 a 2100 m²/g y un número de absorción de aceite (OAN) que varía de 35 a 500 ml/100 g sometiendo el negro de carbono base a al menos un agente seleccionado de gas oxígeno, ozono, óxidos de nitrógeno de fórmula N_xO_y donde x = 1-2 e y = 1-4, persulfatos, hipohalitos, perhalatos, oxidantes ácidos, y oxidantes que contienen metales de transición.
- 40 13. Un electrodo que comprende la composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

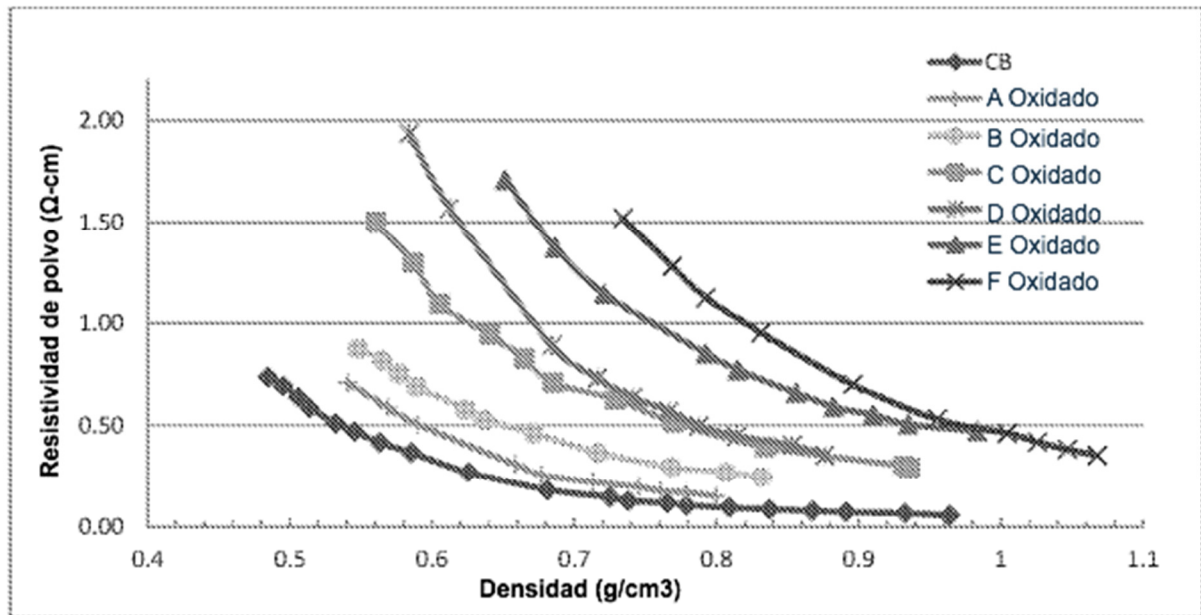
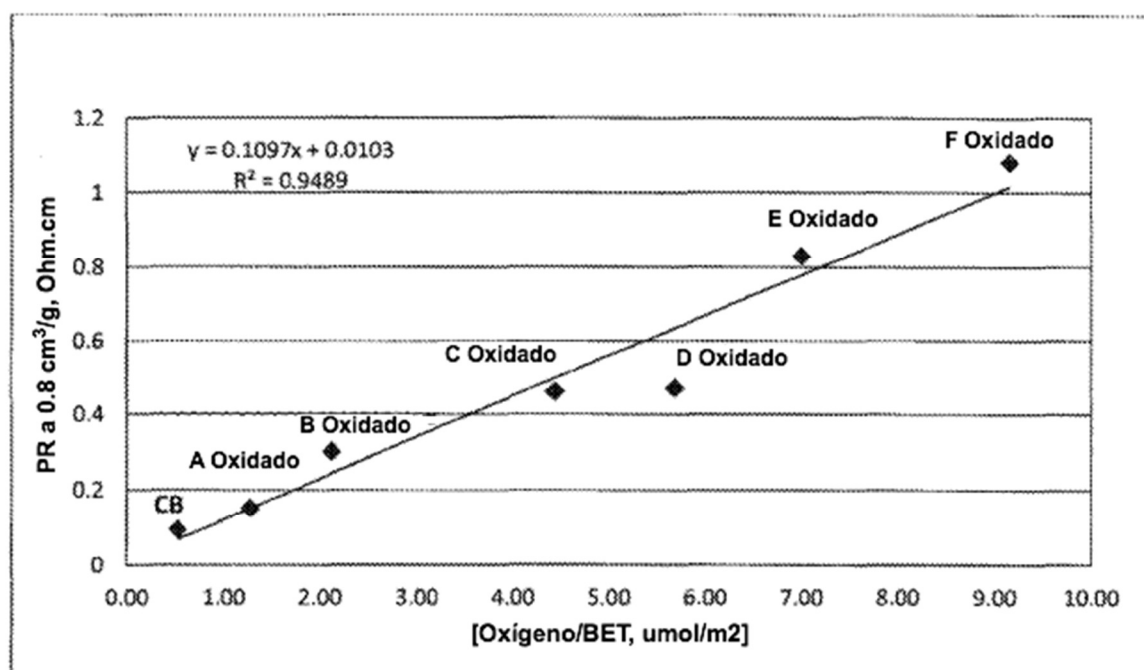
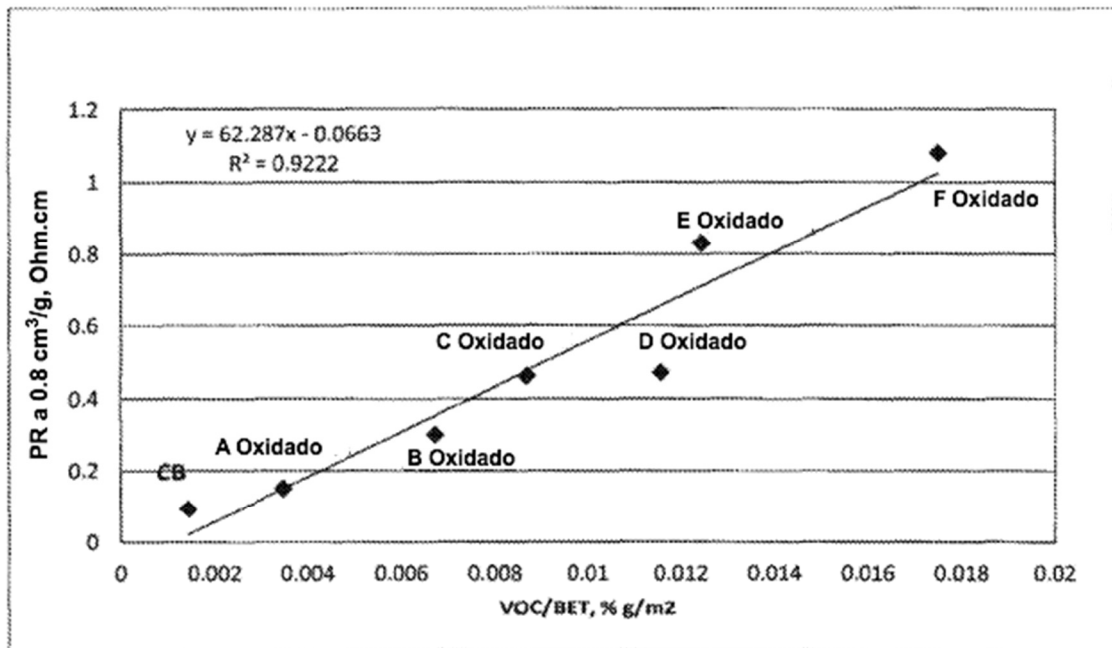
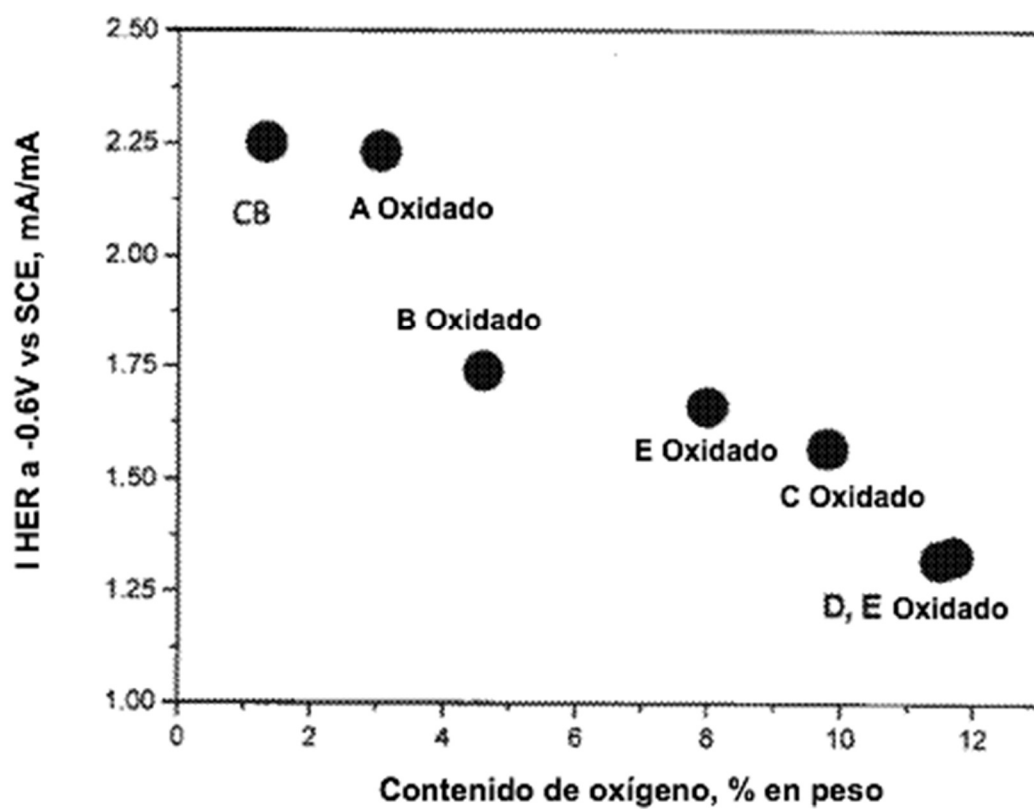


FIG. 1

**FIG. 2**

**FIG. 3**

**FIG. 4**

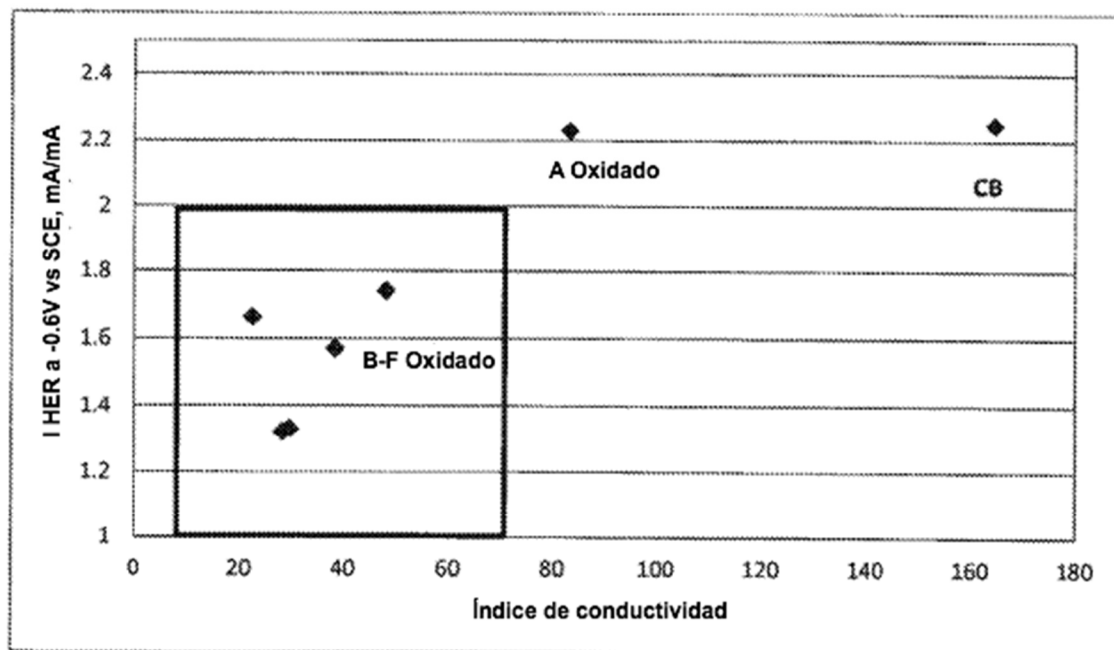
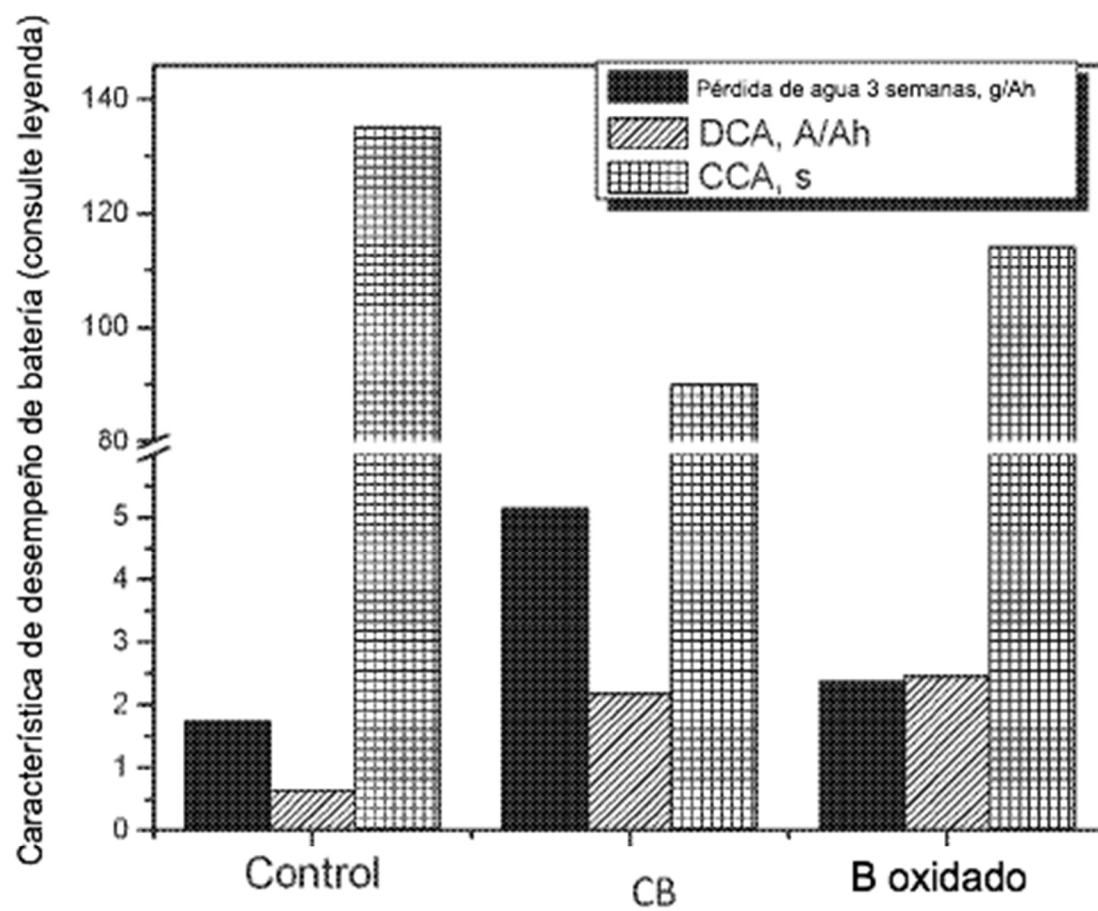


FIG. 5

**FIG. 6**