

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 809**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/20** (2006.01)

**H01M 10/06** (2006.01)

**H01M 4/62** (2006.01)

**H01M 4/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.09.2013 PCT/US2013/062176**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014 WO14052753**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2013 E 13773575 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 2901515**

54 Título: **Método para preparar composiciones de material activo que comprenden materiales carbonosos de alta área superficial**

30 Prioridad:

**28.09.2012 US 201261707155 P**

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

**17.02.2020**

73 Titular/es:

**CABOT CORPORATION (100.0%)  
Two Seaport Lane, Suite 1300  
Boston, MA 02210, US**

72 Inventor/es:

**HARDMAN, NED, J.;  
ATANASSOVA, PAOLINA;  
OLJACA, MIODRAG;  
BLIZANAC, BERISLAV;  
KOEHLERT, KENNETH C. y  
DUPASQUIER, AURELIEN L.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 742 809 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

Método para preparar composiciones de material activo que comprenden materiales carbonosos de alta área superficial

### Campo de la invención

- 5 En el presente documento se desvelan métodos para preparar composiciones de material activo negativo que comprenden negros de humo de alta área superficial, que se pueden utilizar como materiales de electrodo en baterías de plomo-ácido.

### Antecedentes

- 10 Existe una necesidad continua de mejorar el rendimiento de las baterías de plomo-ácido. Las métricas para el rendimiento de la batería incluyen la vida útil por ciclo, la aceptación de carga dinámica (DCA), la pérdida de agua y la capacidad de arranque en frío. La capacidad de arranque en frío se puede medir como "tiempo de arranque en frío" y se determina de la siguiente manera: después de reducir la temperatura de la batería a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas, la batería se descarga entonces a una alta velocidad (5-14C). El tiempo necesario para que la tensión de la batería disminuya de los 14,4 V iniciales a 6 V se define como el tiempo de arranque en frío. Debido a las  
15 aplicaciones cada vez más amplias para las baterías de plomo-ácido, sigue habiendo una necesidad de mejorar el rendimiento de la batería, incluyendo mejorar la DCA y la vida útil por ciclo mientras se mantiene o mejora la capacidad de arranque en frío y/o se disminuye la pérdida de agua.

- El documento JP 2008-152955 A desvela un método para preparar una composición de material activo de electrodo negativo que comprende negro de humo que tiene un área superficial de  $250\text{ m}^2/\text{g}$  o mayor y un expansor de  
20 moléculas orgánicas.

- El documento JP H05-174825 A describe un método para preparar una composición de material activo de electrodo negativo que comprende 0,2 % en peso de negro de humo que tiene un área superficial de 240 a  $800\text{ m}^2/\text{g}$ ; y 0,2 % en peso de lignina, comprendiendo dicho método las etapas de combinar un óxido de plomo, el expansor de moléculas orgánicas, y  $\text{BaSO}_4$  para formar una mezcla de polvo seco; combinar la mezcla de polvo seco con agua, a  
25 la que posteriormente se añade ácido sulfúrico, para formar una suspensión; añadir a la suspensión el negro de humo y formar una pasta intermedia de la composición de material activo negativo.

### Sumario

- La presente invención proporciona un método para preparar una composición de material activo de electrodo negativo para una batería de plomo-ácido que comprende un negro de humo que tiene un área superficial de al  
30 menos  $250\text{ m}^2/\text{g}$  y un expansor de moléculas orgánicas, en donde la relación de negro de humo a expansor varía de 5:1 a 1:1, comprendiendo dicho método:

combinar un óxido de plomo, un expansor de moléculas orgánicas, y  $\text{BaSO}_4$  para formar una mezcla de polvo seco;

- 35 añadir un negro de humo prehumedecido que tiene un área superficial de al menos  $250\text{ m}^2/\text{g}$  a la mezcla de polvo seco;

combinar ácido sulfúrico y agua con la mezcla que contiene el negro de humo para formar una suspensión;

formar una pasta intermedia de la composición de material activo de electrodo negativo; y

secar la pasta intermedia para formar una composición de material activo de electrodo negativo sólido,

- 40 en donde la composición de material activo de electrodo negativo es un sólido poroso que tiene un tamaño medio de poro que varía de  $0,8\text{ }\mu\text{m}$  a  $4\text{ }\mu\text{m}$ .

Se exponen en las reivindicaciones dependientes las realizaciones preferidas de la presente invención.

### Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1A (técnica anterior) ilustra esquemáticamente la estructura de una superficie de una especie que contiene plomo para un material NAM;

La FIG. 1B ilustra esquemáticamente la estructura de una superficie de una especie que contiene plomo para las composiciones de material activo de electrodo negativo como se desvela en este documento; y

La FIG. 2 es un gráfico que representa la correlación del método de mezclado de negro de humo con lignosulfonato y la cantidad de negro de humo (eje x, % p.) con el tamaño de poro (eje y, radio medio de poro (volumen,  $\mu\text{m}$ )).

### Descripción detallada

En el presente documento se desvelan métodos para preparar composiciones de material activo de electrodo negativo (por ejemplo, masa activa negativa o NAM), que se puede utilizar en electrodos para baterías de plomo-ácido.

Al descargarse una batería de plomo-ácido, se puede formar una capa lisa de  $\text{PbSO}_4$  sobre el electrodo negativo de plomo. Esta capa pasiva el electrodo bloqueando la liberación de iones  $\text{Pb}^{2+}$  necesarios para el flujo de corriente, dando como resultado una reducción en la capacidad de la batería y la potencia de salida. El problema se puede aliviar mediante la adición de expansores (por ejemplo, moléculas orgánicas como el lignosulfonato) que pueden retardar el crecimiento de la película de  $\text{PbSO}_4$  por adsorción sobre y recubrimiento de la superficie de plomo. El lignosulfonato promueve la formación de un  $\text{PbSO}_4$  sólido poroso y evita el crecimiento de una capa lisa de  $\text{PbSO}_4$ . Además, si el lignosulfonato no está presente en la superficie de plomo durante el curado y la formación, el plomo puede sinterizarse para formar un monolito no poroso/de baja porosidad, lo que da como resultado una baja capacidad de arranque en frío.

También suelen añadirse materiales de carbono a la composición del expansor para mejorar la conductividad, el control de crecimiento de cristalitas y los procesos de transferencia de electrones en el NAM: la carga y la descarga también pueden ocurrir en la superficie del carbono. Sin embargo, el lignosulfonato tiene una tendencia a recubrir la superficie del carbono, reduciendo su disponibilidad para recubrir la superficie de plomo que ayuda a prevenir la formación de la capa de pasivación de  $\text{PbSO}_4$ . Además, las partículas pequeñas de carbono pueden rellenar los poros de la composición, lo que reduce el tamaño medio de poro.

Controlar la pérdida de agua es otra consideración en el diseño de baterías de plomo-ácido de bajo mantenimiento o sin mantenimiento. La pérdida de agua en las baterías de plomo-ácido se produce durante la carga y la sobrecarga, y se debe al desprendimiento de hidrógeno en la placa negativa y el desprendimiento de oxígeno en la placa positiva. La pérdida de agua en las baterías de plomo-ácido se ve afectada por los potenciales de placa positivos y negativos durante la carga, y puede verse afectada por la presencia de ciertas impurezas metálicas en el electrolito ácido, las rejillas y los componentes de electrodo. La adición de carbono en las placas negativas conduce a una mayor pérdida de agua, que depende de la cantidad y tipo de carbono (área superficial y morfología). Una relación entre el área superficial del electrodo y el potencial negativo de la placa se puede ilustrar con la ecuación de Butler-Vollmer para la reducción de hidrógeno, mostrada como ecuación (1) a continuación:

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

donde,  $I$  = corriente catódica;  $A$  = área superficial del electrodo;  $E$  = potencial de la placa negativa.

Si bien el mecanismo exacto del efecto del carbono sobre la pérdida de agua en las baterías de plomo-ácido aún está bajo investigación, a partir de la ecuación (1) se deduce un efecto probable de que la adición de carbono a la placa negativa puede conducir a un aumento del área superficial del electrodo negativo y, por lo tanto, a la despolarización del electrodo negativo. La despolarización del electrodo negativo puede conducir entonces a valores más bajos en el potencial del electrodo y, por lo tanto, puede aumentar las tasas de desprendimiento de hidrógeno tanto de las superficies de plomo como de carbono. La despolarización de la placa negativa puede conducir a la polarización de la placa positiva y, por lo tanto, aumentar las tasas de desprendimiento de oxígeno en el electrodo positivo. Tanto el aumento del desprendimiento de hidrógeno en el electrodo negativo como el aumento del desprendimiento de oxígeno en la placa positiva pueden contribuir a aumentar la pérdida de agua.

El uso de un material activo negativo que comprende materiales carbonosos de alta área superficial da como resultado una mejora de la DCA y la vida útil por ciclo. Sin embargo, los materiales carbonosos de alta área superficial pueden reducir de manera nociva la capacidad de arranque en frío y/o aumentar la pérdida de agua por sobrecarga. Se ha descubierto que aumentar la concentración del expansor y/o aumentar la porosidad de los materiales activos negativos mejora la capacidad de arranque en frío y/o disminuye la cantidad de pérdida de agua. Las realizaciones desveladas en el presente documento pueden permitir la incorporación de materiales carbonosos de alta área superficial para aprovechar sus otras ventajas. Por consiguiente, la presente invención proporciona un método para preparar una composición de material activo de electrodo negativo de acuerdo con la reivindicación 1 adjunta.

El "negro de humo" incluye todas las formas del material, como el negro de lámpara, negro de horno, negro de acetileno, negro de conducto, etc.

"Expansor de moléculas orgánicas", como se define en el presente 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 previene o disminuye sustancialmente la velocidad de formación de una capa lisa de  $PbSO_4$  en la superficie de las especies que contienen plomo. En una realización, el expansor de moléculas orgánicas tiene un peso molecular superior a 300 g/mol. Expansores de moléculas orgánicas ejemplares incluyen lignosulfonatos, lignina, harina de madera, pasta, 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 grupos metoxi, fenólicos, azufre (orgánico e inorgánico) y ácido carboxílico. Típicamente, los lignosulfonatos son moléculas de lignina que han sido sulfonadas. Los lignosulfonatos típicos incluyen los productos de Borregard Lignotech UP-393, UP-413, UP-414, UP-416, UP-417, M, D, y VS-A (Vanisperse A). Otros lignosulfonatos ejemplares útiles se enumeran en, "Lead Acid Batteries", Pavlov, Elsevier Publishing, 2011.

En otra realización, el negro de humo tiene un área superficial (BET) que varía de 250  $m^2/g$  a 2100  $m^2/g$ , tal como un área superficial que varía de 400  $m^2/g$  a 1800  $m^2/g$ , de 700  $m^2/g$  a 1700  $m^2/g$ , de 1000  $m^2/g$  a 2600  $m^2/g$ , o de 1000  $m^2/g$  a 1700  $m^2/g$ .

En otra realización, la estructura del negro de humo se puede medir por DBP. En una realización, el DBP para estos negros de humo puede variar de 32 ml/100 g a 500 ml/100 g, tal como un DBP que varía de 80 a 350 ml/100 g, o de 110 a 250 ml/100 g.

Las baterías de plomo-ácido actuales emplean negros de humo de baja área superficial que pueden lograr tiempos de arranque en frío aceptables. En un intento de mejorar la DCA y la vida útil por ciclo, se incorporó un negro de humo de mayor área superficial utilizando la configuración convencional de la técnica anterior. Sin embargo, debido a que el expansor tiene una tendencia a adherirse al negro de humo, se descubrió que se disponía de menos expansor para la superficie de las especies que contienen plomo debido a la adsorción de competencia con el negro de humo de mayor área superficial. Posteriormente, había una cantidad menor de película de expansión sobre la superficie que contiene plomo para contrarrestar la formación de la película pasiva de  $PbSO_4$ , y la película de  $PbSO_4$  resultante formada tras la descarga presentaba tamaños medios de poro más bajos (o formación de película suave) impidiendo así la liberación de  $Pb^{2+}$ . Como resultado, los tiempos de arranque en frío disminuirían de manera nociva hasta en un 50-70 % en comparación con el valor alcanzado por la batería convencional. Se ha descubierto que las composiciones de material activo negativo desveladas en el presente documento pueden incorporar negros de humo de alta área superficial, permitiendo que una mayor cantidad de expansor se adhiera a la superficie que contiene plomo (a diferencia de la superficie de carbono), causando así la formación de una película porosa de  $PbSO_4$ . Las baterías que incorporan los materiales desvelados en el presente documento logran tiempos de arranque en frío comparables a los de la batería convencional al tiempo que exhiben una DCA y una vida útil por ciclo mejoradas.

Sin desear quedar ligados a teoría alguna, Las FIGs. 1A y 1B ilustran esquemáticamente la estructura de una superficie de una especie que contiene plomo (por ejemplo,  $Pb/PbO/PbSO_4$ ) para un material NAM que incorpora un material carbonoso de alta área superficial (negro de humo) (FIG. 1A) que tiene la configuración de la técnica anterior, y para la composición como se desvela en el presente documento (FIG. 1B). En las FIGs. 1A y 1B, adheridas a las superficies 2 y 2' que contienen plomo, respectivamente, hay expansores de moléculas orgánicas 4 y 4' (líneas discontinuas) y materiales carbonosos 6 y 6'. Sin embargo, en la FIG. 1A, una porción significativa del expansor 4 recubre el material carbonoso 6, dejando una porción sustancial de la superficie que contiene plomo 2 sin recubrir por el expansor 4, haciendo que la superficie sea vulnerable al crecimiento de una capa lisa de  $PbSO_4$  de baja o nula porosidad.

Los materiales desvelados se preparan de tal manera que incorporan los materiales carbonosos de alta área superficial 6', de manera que una porción significativa del expansor 4' está disponible para recubrir la superficie 2' que contiene plomo, evitando el crecimiento de la capa de pasivación de  $PbSO_4$  tras una descarga rápida. La presencia de una mayor concentración de expansor 4' puede permitir que una mayor porción de la superficie que contiene plomo 2' sea recubierta por el expansor 4'. Además, la composición tiene un tamaño medio de poro suficiente en presencia de un material carbonoso de alta área superficial externa. Típicamente, la presencia de un material carbonoso de alta área superficial externa dará como resultado un electrodo menos poroso que posee un tamaño medio de poro de menos de 1,0  $\mu m$  o menos de 1,5  $\mu m$ , medido por porosimetría de mercurio. En una realización, al menos el 20 % del expansor de moléculas orgánicas en la composición recubre una superficie de la especie que contiene plomo. En otra realización, al menos el 30 %, al menos el 40 %, o al menos el 50 % del expansor en la composición recubre una superficie de la especie que contiene plomo.

El material activo negativo obtenido tiene un tamaño medio de poro suficiente para lograr una capacidad de arranque en frío aceptable. Aunque una capa del expansor de moléculas orgánicas promueve la porosidad del material activo

negativo, las partículas de  $\text{PbSO}_4$  también pueden dificultar la liberación de  $\text{Pb}^{2+}$  bloqueando los poros. Por tanto, la presencia de poros más grandes evitará el bloqueo por partículas de  $\text{PbSO}_4$ . Por consiguiente, los materiales activos negativos desvelados en el presente documento tienen un tamaño medio de poro que varía de  $0,8 \mu\text{m}$  a  $4 \mu\text{m}$ , de  $0,8 \mu\text{m}$  a  $3,5 \mu\text{m}$ , o de  $0,8 \mu\text{m}$  a  $3,5 \mu\text{m}$ , tal como un tamaño medio de poro que varía de  $1,2 \mu\text{m}$  a  $4 \mu\text{m}$ , de  $1,2 \mu\text{m}$  a  $3,5 \mu\text{m}$ , de  $1,2 \mu\text{m}$  a  $3 \mu\text{m}$ , de  $1,5 \mu\text{m}$  a  $4 \mu\text{m}$ , de  $1,5 \mu\text{m}$  a  $3,5 \mu\text{m}$ , de  $1,5 \mu\text{m}$  a  $3 \mu\text{m}$ , de  $1,8 \mu\text{m}$  a  $4 \mu\text{m}$ , de  $1,8 \mu\text{m}$  a  $3,5 \mu\text{m}$ , o de  $1,8 \mu\text{m}$  a  $3 \mu\text{m}$ .

El uso de negro de humo de alta área superficial permite la formación de materiales activos negativos de alta área superficial (BET).

El material activo negativo descrito en el presente documento puede comprender, además, un material que contiene plomo y  $\text{BaSO}_4$ . El material que contiene plomo se puede seleccionar de plomo,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}$ , y  $\text{PbSO}_4$ , hidróxidos de los mismos, ácidos de los mismos, y otros complejos de plomo polimetálicos de los mismos. Una fuente del material que contiene plomo puede ser el óxido plumboso, que comprende principalmente  $\text{PbO}$  y plomo. Durante la fabricación del material activo negativo, se genera  $\text{PbSO}_4$  en una reacción entre el óxido plumboso y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Se ha descubierto que la cantidad de negro de humo y/o expansor de moléculas orgánicas puede afectar al tamaño de poro. La relación de negro de humo a expansor varía de 5:1 a 1:1, por ejemplo, de 4:1 a 1:1 o de 3:1 a 1:1. En otra realización, el negro de humo está presente en una cantidad que varía de 0,05 % a 3 % en peso y el expansor de moléculas orgánicas está presente en una cantidad que varía de 0,1 % a 1,5 % en peso, de 0,2 % a 1,5 % en peso, o de 0,3 % a 1,5 % en peso, con respecto al peso total de la composición. En una realización, el negro de humo está presente en una cantidad que varía de 0,15 % a 3 % en peso con respecto al peso total de la composición, por ejemplo, en una cantidad que varía de 0,15 % a 2 % en peso, de 0,15 % a 1,2 % en peso, de 0,15 % a 1 % en peso, de 0,25 % a 3 % en peso, de 0,25 % a 2 % en peso, de 0,25 % a 1,5 % en peso, de 0,25 % a 1,2 % en peso, de 0,25 % a 1 % en peso, de 0,4 % a 3 % en peso, de 0,4 % a 2 % en peso, de 0,4 % a 1,5 % en peso, de 0,4 % a 1,2 % en peso, de 0,4 % a 1 % en peso, de 0,5 % a 3 % en peso, de 0,5 % a 2 % en peso, de 0,5 % a 1,5 % en peso, de 0,5 % a 1,2 % en peso, de 0,5 % a 1 % en peso, de 0,6 % a 3 % en peso, de 0,6 % a 2 % en peso, de 0,6 % a 1,5 % en peso, de 0,6 % a 1,2 % en peso, o de 0,6 % a 1 % en peso.

En una realización, el expansor de moléculas orgánicas está presente en la composición de material activo negativo 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.

En una realización, tanto el negro de humo como el expansor de moléculas orgánicas están presentes en la composición de material activo negativo en una cantidad que varía de 0,1 % a 2 % en peso con respecto al peso total de la composición, por ejemplo, de 0,1 % a 1,5 % en peso. En otra realización, el negro de humo 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.

La presente invención proporciona un método para preparar una composición de material activo de electrodo negativo para una batería de plomo-ácido, que comprende:

combinar un óxido de plomo, un expansor de moléculas orgánicas, y  $\text{BaSO}_4$  para formar una mezcla de polvo seco;

añadir un negro de humo prehumedecido que tiene un área superficial de al menos  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  a la mezcla de polvo seco;

combinar ácido sulfúrico y agua con la mezcla que contiene el negro de humo para formar una suspensión;

formar una pasta intermedia de la composición de material activo de electrodo negativo; y

secar la pasta intermedia para formar una composición de material activo de electrodo negativo sólido,

en donde la composición de material activo de electrodo negativo es un sólido poroso que tiene un tamaño medio de poro que varía de  $0,8 \mu\text{m}$  a  $4 \mu\text{m}$ .

En una realización, la etapa de combinar ácido sulfúrico y agua con la mezcla que contiene el negro de humo puede realizarse en cualquier orden, por ejemplo, el agua se añade inicialmente seguida de la adición de ácido sulfúrico, o en orden inverso, o la etapa de combinación comprende la adición simultánea de ácido sulfúrico y agua para formar una pasta.

El secado de la pasta intermedia se consigue mediante un curado lento, tal como en condiciones de humedad controlada y una cantidad moderada de calor (por ejemplo, de 30 a 80 °C o de 35 a 60 °C) bajo humedad controlada, dando como resultado un sólido poroso. Después, la etapa de curado puede ir seguida por una segunda etapa de calentamiento (secado) a una temperatura elevada (por ejemplo, de 50 a 140 °C o de 65 a 95 °C) a humedad extremadamente baja, o incluso a humedad cero. En una realización, la composición es un monolito. Se describen otros procedimientos de formación de pasta, curado y formación en "Lead Acid Batteries", Pavlov, Elsevier Publishing, 2011.

En una realización, la pasta intermedia se deposita (pega) sobre un sustrato, 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 puede existir en una gran variedad de diseños y formas (por ejemplo, perforadas o expandidas a partir de hojas), funcionando como el soporte permanente sólido para el material activo. La rejilla 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.

En este método, se permite que el expansor de moléculas orgánicas se combine con el óxido de plomo antes de la adición del negro de humo, promoviendo así la formación de tamaños de poros más grandes durante el secado de la pasta.

Se puede ver que las composiciones y los métodos desvelados en el presente documento pueden aumentar el tamaño de los poros del material activo de electrodo negativo, dando como resultado un mejor rendimiento de la batería (DCA, vida útil por ciclo) al tiempo que mantienen o incluso mejoran la capacidad de arranque en frío en comparación con las baterías de plomo-ácido de la técnica anterior.

## Ejemplos

### Ejemplos 1-4

Este Ejemplo describe la preparación de una pasta de NAM en la que se añade negro de humo prehumedecido a una mezcla seca de óxido plumboso, BaSO<sub>4</sub> y Vanisperse A.

Se introdujo óxido plumboso (1000 g, grado de oxidación del 75 %, óxido de Barton de Monbat PLC, Bulgaria) en el mezclador de pasta. Después de 2 minutos de agitación, se añadieron BaSO<sub>4</sub> (8 g) y Vanisperse A junto con negro de humo (PBX51®, Cabot Corporation) que estaba prehumedecido con agua. La mezcla seca se homogeneizó en el mezclador de pasta por agitación durante 3 minutos adicionales, seguido de la adición de agua (140 g). La pasta se mezcló durante 5 minutos, punto en el cual se añadió H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (80 ml, densidad específica = 1,4 g/cm<sup>3</sup>) y se mezcló durante 15 minutos. Se puede añadir más agua para ajustar la reología de la pasta; sin embargo, esto no fue necesario para este ejemplo.

La Tabla 1 a continuación proporciona las cantidades de Vanisperse y negro de humo para cada Ejemplo.

**Tabla 1**

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Vanisperse A (g)	2	2	4	6
negro de humo (g)	5	10	10	10
prehumedecido en agua (g)	11	22	22	22

### 35 Ejemplo 5

Este ejemplo describe un método alternativo para la preparación de una pasta de NAM, donde se añadió negro de humo prehumedecido a la mezcla de pasta después de la adición de ácido sulfúrico.

Se mezcló óxido plumboso (1000 g, grado de oxidación del 75 %, óxido de Barton de Monbat PLC, Bulgaria) en solitario en un mezclador de pasta durante 2 minutos para romper los aglomerados sueltos. A este polvo seco, se le añadió lignosulfonato (2 g, Vanisperse A) y BaSO<sub>4</sub> (8 g) y se mezcló como un polvo seco durante 3 minutos adicionales. Después se añadió agua (140 g) y se mezcló durante 5 minutos adicionales, seguido de la adición de ácido sulfúrico (80 ml, densidad específica = 1,4 g/cm<sup>3</sup>), y mezclado posterior durante 15 minutos. Se prehumedeció negro de humo (10 g, PBX51®, Cabot Corporation, área superficial de 1400 m<sup>2</sup>/g) con agua (22 g) y se añadió a la mezcla y se mezcló durante 15 minutos. Se puede añadir agua adicional para alcanzar la consistencia deseada de la pasta; sin embargo, en este caso no se necesitó agua adicional.

### Ejemplo 6 (Referencia)

Este ejemplo describe la preparación de una pasta NAM intermedia.

- 5 Se mezcló óxido plumboso (1000 g, grado de oxidación del 75 %, óxido de Barton de Monbat PLC, Bulgaria) en solitario en un mezclador de pasta durante 2 minutos para romper los aglomerados sueltos. A este polvo seco, se le añadió lignosulfonato (2 g, Vanisperse A) y BaSO<sub>4</sub> (8 g) y se mezcló como un polvo seco durante 3 minutos adicionales. Después se añadió agua (140 g) y se mezcló durante 5 minutos adicionales, seguido de la adición de ácido sulfúrico (80 ml, densidad específica = 1,4 g/cm<sup>3</sup>), y mezclado posterior durante 15 minutos. El producto es una pasta de NAM intermedia a la que se puede añadir negro de humo en las cantidades deseadas.

#### Ejemplo 7

Este ejemplo describe la preparación de un electrodo a partir de una pasta intermedia.

- 10 La pasta de NAM se depositó sobre una rejilla de plomo y se curó en una atmósfera controlada, seguido de secado. La placa de electrodo seca se trató electroquímicamente en presencia de un electrolito de ácido sulfúrico, dando como resultado un material activo negativo (NAM) formado que contiene un 85-100 % de plomo en el electrodo negativo.

#### Ejemplo 8

- 15 Este ejemplo describe la configuración de las celdas de ensayo de plomo-ácido de 4,8 Ah utilizadas para ensayar los tiempos de arranque en frío y la pérdida de agua.

20 Los ensayos se realizaron en celdas de plomo-ácido con 2 placas negativas y 3 positivas con una capacidad nominal de 4,8 Ah. La capacidad nominal de las celdas se calculó a una utilización del 50 % del material activo negativo. Se usaron separadores AGM (H&V, EE. UU.) con un grosor de 3 mm (425 g)<sup>-2</sup> bajo una compresión del 20 %. El electrolito era una solución de 1,28 g cm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### Ejemplo 9

Los electrodos negativos se prepararon a partir de los materiales de los Ejemplos 1-6, fabricados por el método del Ejemplo 7 y montados en celdas como se describe en el Ejemplo 8. Los electrodos positivos fueron idénticos en todos los casos y estaban compuestos de 90-100 % de PbO.

- 25 Los tiempos de arranque en frío se obtuvieron a -18 °C mediante una versión modificada del ensayo Deutches Institut fur Normung o DIN 43539 y se enumeran en la Tabla 2 a continuación. Específicamente, el método se modificó para ir a una tasa de C más alta de 10C durante 10 segundos, seguido de 6C durante el resto del ensayo, mientras tanto, se realiza el DIN 43539 típico a 5C. Los resultados a 5C mostraron una tendencia similar a los valores presentados en la Tabla 2. Cabe señalar que estos ensayos se realizan en celdas y no en baterías llenas, por lo tanto, las tensiones se reducen en un factor de 6. La tensión inicial es de 2,4 V (no 14,4 V) para la celda y la tensión de fallo es de 1,0 V (frente a 6 V para la batería llena).
- 30

35 La pérdida de agua para las celdas se ensayó poniendo las celdas en un baño de agua a 60 °C y aplicando una tensión constante de 2,4 V durante 3 semanas. La pérdida de agua se midió por la diferencia en el peso de la celda antes del inicio del ensayo y después de 3 semanas de sobrecarga a 2,4 V (la tensión de sobrecarga correspondiente para una batería llena es de 14,4 V). La pérdida de peso (pérdida de agua) se normalizó por la capacidad nominal de las celdas en Ah, y se presenta en la Tabla 2 en [g/Ah].

**Tabla 2**

	Tensión después de 10 segundos [V]	Tensión después de 40 segundos [V]	Tiempo total de duración [s]	Pérdida de agua [g/Ah]
0,5 % de PBX51P (Ejemplo 1)	1,33	1,51	91	4,12
1,00 % de PBX51P VS-A al 0,2 % (Ejemplo 2)	1,28	1,45	71	7,78
1,00 % de PBX51P + al 0,4 % VS-A (Ejemplo 3)	1,27	1,45	86	3,00
1,00 % de PBX51P + 0,6 % de VS-A (Ejemplo 4)	1,31	1,50	117	3,43
1,00 % de PBX51P (Ejemplo 5)	1,39	1,55	102	--
0 % de carbono (Ejemplo 6)				1,26

A partir de los resultados de las celdas ensayadas con las pastas de NAM de los Ejemplos 6 (0 % de carbono), Ejemplo 1 (0,5 % de carbono), y Ejemplo 2 (1 % de carbono), se puede ver que la pérdida de agua aumenta a medida que aumenta la carga de negro de humo. El material del Ejemplo 2 también produce el menor tiempo de arranque en frío. Sin embargo, la presencia de expansor de moléculas orgánicas adicional (Ejemplos 3 y 4) dio como resultado una pérdida de agua reducida, con respecto al Ejemplo 2, y un mayor tiempo de arranque en frío.

### Ejemplo 10 (Referencia)

Este ejemplo describe la preparación de una pasta de NAM mediante una mezcla seca.

Se introdujo óxido plumboso (1000 g, grado de oxidación del 75 %, óxido de Barton de Monbat PLC, Bulgaria) en el mezclador de pasta. Después de 2 minutos de agitación, se añadieron BaSO<sub>4</sub> (8 g), Vanisperse A (2 g) y negro de humo (10 g, PBX51®, Cabot Corporation). La mezcla seca se homogeneizó en el mezclador de pasta por agitación durante 3 minutos adicionales, seguido de la adición de agua (140 g). La pasta se mezcló durante 5 minutos, punto en el cual se añadió H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (80 ml, densidad específica = 1,4 g/cm<sup>3</sup>) lentamente con agitación continua. La temperatura se mantuvo por debajo de 60 °C mientras se continuó agitando durante 15 minutos. Se puede añadir más agua para ajustar la reología de la pasta; sin embargo, esto no fue necesario para este ejemplo.

### 15 Ejemplo 11

Este ejemplo describe la preparación de una pasta de NAM por adición de una mezcla previamente preparada de expansor y negro de humo.

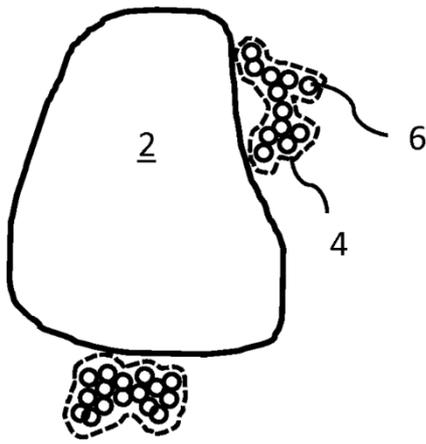
Se introdujo óxido plumboso (1000 g, grado de oxidación del 75 %, óxido de Barton de Monbat PLC, Bulgaria) en el mezclador de pasta. Después de 2 minutos de agitación, se añadió BaSO<sub>4</sub> (8 g) junto con una mezcla de Vanisperse A (2 g) y negro de humo (10 g, PBX51®, Cabot Corporation) que estaba prehumedecido con agua (22 g). La mezcla seca se homogeneizó en el mezclador de pasta por agitación durante 3 minutos adicionales, seguido de la adición de agua (140 g). La pasta se mezcló durante 5 minutos, punto en el cual se añadió H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (80 ml, densidad específica = 1,4 g/cm<sup>3</sup>) y se mezcló durante 15 minutos. Se puede añadir más agua para ajustar la reología de la pasta; sin embargo, esto no fue necesario para este ejemplo.

La FIG. 2 es un gráfico que representa la correlación del método de mezclado de negro de humo con lignosulfonato y la cantidad de negro de humo (eje x, % p.) con el tamaño de poro (eje y, radio medio de poro (volumen, μm) donde: ♦ mezcla seca de lignosulfonato (LS) + PbO + carbono (Ejemplo 10); ■ mezcla prehumedecida de LS + carbono (Ejemplo 11); ▲ carbono prehumedecido (Ejemplo 2); x carbono prehumedecido (2ª pasada, Ejemplo 2); \* lignosulfonato + PbO + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> seguido de la adición de carbono prehumedecido (Ejemplo 5). A partir de la FIG. 2, se puede ver que los métodos desvelados en las cantidades descritas proporcionan el tamaño medio de poro más grande.

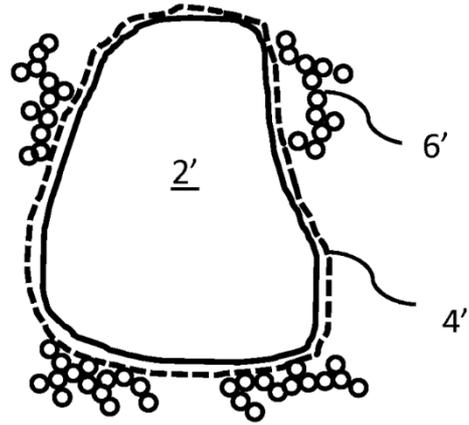
Los términos "que comprende", "que tiene", "que incluye", y "que contiene" se deben interpretar como términos abiertos (es decir, que significan "que incluye, aunque no se limita a",) a menos que se indique otra cosa. La enumeración de intervalos de valores en el presente documento está destinada simplemente a servir como un método abreviado para referirse individualmente a cada valor separado que se encuentre dentro del intervalo, a menos que se indique otra cosa en el presente documento, y cada valor separado se incorpora en la memoria descriptiva como si se citara individualmente en el presente documento. Todos los métodos descritos en el presente documento se pueden realizar en cualquier orden adecuado, a menos que se indique otra cosa en el presente documento o se contradiga claramente de otro modo por el contexto. El uso de todos y cada uno de los ejemplos, o lenguaje ejemplar (por ejemplo, "tal como") proporcionado en el presente documento, pretende simplemente ilustrar mejor la invención y no plantear una limitación sobre el alcance de la invención a menos que se reivindique otra cosa. Ninguna expresión de la memoria descriptiva debe interpretarse como que indica cualquier elemento no reivindicado como esencial para la práctica de la invención.

**REIVINDICACIONES**

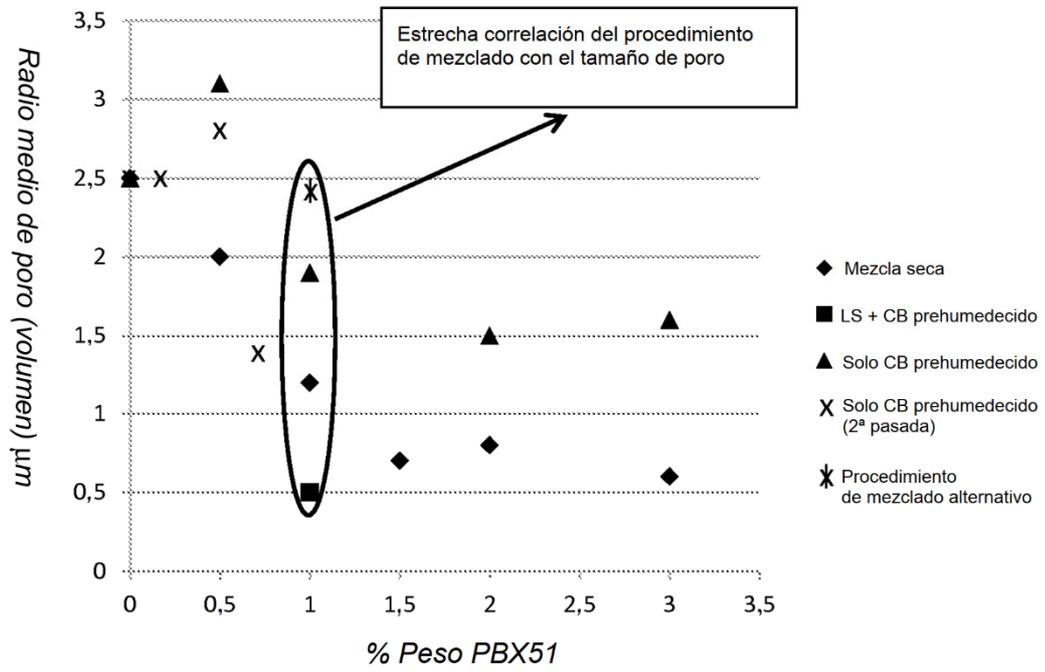
- 5 1. Un método para preparar una composición de material activo de electrodo negativo para una batería de plomo-ácido que comprende un negro de humo que tiene un área superficial de al menos 250 m<sup>2</sup>/g y un expansor de moléculas orgánicas, en donde la relación de negro de humo a expansor varía de 5:1 a 1:1, comprendiendo dicho método:
- combinar un óxido de plomo, el expansor de moléculas orgánicas, y BaSO<sub>4</sub> para formar una mezcla de polvo seco;  
añadir un negro de humo prehumedecido que tiene un área superficial de al menos 250 m<sup>2</sup>/g a la mezcla de polvo seco;
- 10 combinar ácido sulfúrico y agua con la mezcla que contiene el negro de humo para formar una suspensión;  
formar una pasta intermedia de la composición de material activo de electrodo negativo; y  
secar la pasta intermedia para formar una composición de material activo de electrodo negativo sólido, en donde la composición de material activo de electrodo negativo es un sólido poroso que tiene un tamaño medio de poro que varía de 0,8 μm a 4 μm.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en donde el negro de humo tiene un área superficial que varía de 250 m<sup>2</sup>/g a 2100 m<sup>2</sup>/g.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde el negro de humo se añade en una cantidad que varía de 0,05 % a 3 % en peso y el expansor de moléculas orgánicas se añade en una cantidad que varía de 0,1 % a 1,5 % en peso, con respecto al peso total de la composición.
- 20



**FIG. 1A**  
(*técnica anterior*)



**FIG. 1B**



**FIG. 2**