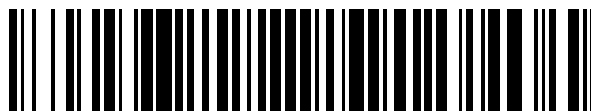


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 753 241**

51 Int. Cl.:

**H01M 2/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.09.2013 PCT/US2013/061826**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014 WO14052528**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2013 E 13841239 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 2901511**

54 Título: **Placa positiva de batería de plomo-ácido y aleación para la misma**

30 Prioridad:

**28.09.2012 US 201261706846 P**

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

**07.04.2020**

73 Titular/es:

**EXIDE TECHNOLOGIES (100.0%)  
13000 Deerfield Parkway, Building 20  
Milton, Georgia 30004, US**

72 Inventor/es:

**WANG, XIANGJUN;  
MIHARA, DAVID ROBERT;  
ADANUVOR, PROSPER y  
MATTAN, EDWARD**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 753 241 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

Placa positiva de batería de plomo-ácido y aleación para la misma

5 **Campo**

La presente divulgación se refiere a baterías de plomo-ácido y, más particularmente, a aleaciones para rejillas de batería.

10 **Antecedentes**

Las baterías de plomo-ácido son el estándar de la mayoría de los tipos de vehículo de transporte incluyendo vehículos microhíbridos. Por ejemplo, las baterías de plomo-ácido se usan para arrancar los motores de combustión interna de automóviles, camiones, y otros equipos y para suministrar electricidad para los accesorios del vehículo. Estos requisitos de las baterías se conocen en la industria como SLI (Arranque, Iluminación e Encendido). Las baterías de plomo-ácido también se usan en aplicaciones industriales estáticas que incluyen iluminación de emergencia y sistemas de suministro de energía con batería de reserva tales como redes de datos, redes de transmisión de datos de alta velocidad, comunicación inalámbrica y sistemas de TV por cable.

Hay dos tipos básicos de diseño de batería de plomo-ácido: plomo-ácido de inmersión convencional y Plomo-Ácido Regulada por Válvula (VRLA) sellada. Las baterías VRLA se denominan en ocasiones baterías de separador de vidrio absorbente (AGM). Los requisitos de rendimiento para estos dos tipos de baterías de plomo-ácido varían considerablemente. Se conoce bien que las baterías de plomo-ácido disfrutaban de la mejor relación precio/rendimiento de todos los dispositivos de almacenamiento de energía disponibles en la actualidad.

Las aplicaciones estáticas son generalmente aplicaciones de flote, es decir, las celdas están generalmente a flote (es decir, se mantiene un suministro de tensión externo conectado a las celdas ligeramente por encima del potencial del potencial de la celda para mantener la carga), con la necesidad ocasional de una descarga profunda cuando la fuente de energía principal falla o queda interrumpida de otro modo.

Otras aplicaciones requieren descargas profundas repetitivas, inferiores a un 80 % de la profundidad de descarga o incluso algo mayor. De ese modo, las celdas adecuadas deben ser capaces de resistir los regímenes repetitivos de carga profunda y descarga profunda durante hasta 500 ciclos o incluso más. De hecho, sería deseable proporcionar celdas capaces de resistir de 1000 a 2000 ciclos o similar.

El desarrollo de aleaciones de rejilla que satisfagan de forma adecuada los diversos requisitos es difícil debido a que se deben satisfacer criterios rigurosos relacionados con el tipo de aplicación. Las aleaciones adecuadas deben ser capaces de fundirse en rejillas satisfactorias y deben impartir las propiedades mecánicas adecuadas a la rejilla. Además, las aleaciones deben impartir un rendimiento eléctrico satisfactorio a la celda en la aplicación destinada. De ese modo, las aleaciones satisfactorias deben impartir la resistencia a la corrosión deseada, no dar como resultado desbordamiento térmico (es decir, no debe aumentar la tendencia de la celda a perder agua por gasificación) y evitar la pérdida de capacidad prematura (denominada en ocasiones "PCL").

Más particularmente, las aleaciones adecuadas deben ser capaces de fundirse en rejillas mediante la técnica deseada, es decir, las rejillas fundidas deben ser bajas en defectos que se conozcan (por ejemplo, ausencia relativa de huecos, roturas, microgrietas y similares). Tales técnicas de fundición varían de fundición por gravedad convencional ("moldes libro" o similar) a procesos continuos que usan técnicas de metal expandido. Alternativamente, las rejillas se pueden troquelar.

Las rejillas resultantes necesitan ser lo suficientemente resistentes para resistir el procesamiento en placas y el ensamblaje en celdas en el equipo usado convencionalmente. Además, las rejillas adecuadas deben mantener unas propiedades mecánicas satisfactorias durante todo período de servicio esperado. Cualquier pérdida sustancial en las propiedades mecánicas deseadas durante el periodo de servicio puede afectar adversamente al rendimiento de la celda como se discutirá con mayor detalle más adelante en el presente documento.

Considerando ahora el rendimiento electroquímico requerido, la aleación de la rejilla para placas positivas debe proporcionar una celda que tenga una resistencia a la corrosión adecuada. Además, el uso de un proceso de fusión directo continuo, por ejemplo, que puede ser deseable desde el punto de vista económico, puede comprometer ostensiblemente la resistencia a la corrosión. Así, tales procesos continuos orientan los granos en las rejillas, haciendo de ese modo la ruta intergranular más corta y más susceptible al ataque por corrosión y a los fallos prematuros.

Por lo tanto, la corrosión de la rejilla positiva es un modo principal de fallo de las celdas de plomo-ácido de VRLA. Cuando se produce la corrosión de la rejilla positiva, esto disminuye la conductividad eléctrica de la propia celda. El fallo de la celda se produce cuando la disminución de la conductividad inducida por la corrosión de la rejilla hace que la tensión de descarga caiga por debajo de un valor aceptable para una aplicación particular.

Un segundo mecanismo de fallo, también asociado con la corrosión de la rejilla, implica un fallo debido al "crecimiento de la rejilla". Durante el período de servicio de una celda de plomo-ácido, la rejilla positiva se corroe; y se forman los productos de corrosión sobre la superficie de la rejilla. En la mayoría de los casos, los productos de corrosión se forman en los límites de grano y la superficie de la rejilla del plomo-ácido donde el proceso de corrosión ha penetrado al interior de los "alambres" de la rejilla. Estos productos de corrosión son generalmente mucho más duros que la aleación de plomo que forma la rejilla y son menos densos. Debido a las tensiones creadas por estas condiciones, la aleación de la rejilla se mueve o crece para acomodar los productos de corrosión voluminosos. Este desplazamiento físico de la rejilla causa un aumento de la longitud y/o el ancho de la rejilla. El aumento en el tamaño de la rejilla puede ser no uniforme. Un cambio inducido por corrosión en las dimensiones de la rejilla también se puede denominar en ocasiones "deformación por fluencia".

Cuando se produce el crecimiento de la rejilla, el movimiento y la expansión de la rejilla comienzan a romper el contacto eléctrico entre el material activo positivo y la propia rejilla. Este movimiento y expansión evita el paso de la electricidad de algunos sitios de reacción a la rejilla y disminuye de ese modo la capacidad de descarga eléctrica de la celda. A medida que continúa este crecimiento de la rejilla, una mayor parte del material activo positivo queda aislado eléctricamente de la rejilla y la capacidad de descarga de la celda cae por debajo de la requerida para la aplicación particular. Por lo tanto, las propiedades mecánicas de la aleación son importantes para evitar una deformación por fluencia indebida durante la vida de servicio.

Además, y de forma importante, el uso de las aleaciones no debe producir desbordamiento térmico. Las celdas VRLA deben evitar condiciones en servicio en las que la temperatura dentro de la celda disminuye de forma incontrolada e irreversible. Se ha formulado la hipótesis de que la pérdida de agua excesiva que da como resultado el secado de la celda es el mecanismo impulsor del desbordamiento térmico en las celdas VRLA. Esta pérdida de agua puede estar causada por la gasificación de hidrógeno en el electrodo negativo o la gasificación de oxígeno en el electrodo positivo a través de la electrólisis del agua, o ambos.

A medida que el contenido de agua y por lo tanto la saturación de la celda se reduce, aumenta la eficacia de recombinación de oxígeno. Dado que esta reacción de recombinación es altamente exotérmica, esto tiende a calentar la celda. A medida que la temperatura aumenta, la celda tiende a generar gas; y el proceso de recombinación se hace incluso más eficaz, aumentando adicionalmente de ese modo la temperatura de la celda. De forma similar, la pérdida de agua aumenta la resistencia eléctrica de la celda; y tal aumento de resistencia de la celda aumenta la temperatura de la celda, aumentando adicionalmente de ese modo la pérdida de agua. La celda está en desbordamiento térmico.

Por lo tanto, para evitar aleaciones que impulsen a las celdas al desbordamiento térmico, se deben tener en consideración el efecto de la aleación y de sus constituyentes en la gasificación en ambos electrodos. Como se conoce bien, las aleaciones de antimonio se han considerado necesarias para las rejillas positivas cuando se requieren celdas en servicio para resistir regímenes cíclicos de descarga-carga profunda. Además, en general, aunque no de forma exclusiva, las aleaciones de antimonio causan desbordamiento térmico en las celdas VRLA debido a una gasificación excesiva en ambos electrodos. Así, el antimonio se lixivía fuera de la rejilla positiva a medida que tiene lugar la corrosión, disolviéndose en el electrolito, migrando finalmente y "electrodepositándose" sobre el electrodo negativo. Por lo tanto, estos sitios de antimonio sobre el electrodo negativo se convierten en preferentes para la gasificación de hidrógeno. Además, la presencia de antimonio sobre el electrodo negativo aumenta la autodescarga y calienta de ese modo la celda dado que la corriente de autodescarga se refleja también en la corriente de flote.

También se debe evitar, por supuesto, el envenenamiento del electrodo positivo. Así, la gasificación indebida en el electrodo positivo puede conducir al desbordamiento térmico.

Además, las aleaciones deben mantener un contacto adecuado para la conducción eléctrica durante todo el período de servicio deseado. De otro modo, la celda experimentará lo que se ha denominado "pérdida de capacidad prematura" ("PCL"). La PCL también se puede producir a través de la pérdida de contacto debido al agrietamiento de la capa de corrosión o debido a una película no conductora generada en la capa de corrosión. Debido a la complejidad y a los considerables efectos adversos potenciales, este es un criterio difícil de conseguir en combinación con los demás criterios necesarios.

También sería deseable proporcionar aleaciones de la rejilla positiva capaces de resistir regímenes cíclicos de descarga-carga profunda. La satisfacción de estos criterios también permitiría el uso de tales aleaciones para aplicaciones de VRLA tanto de energía móvil como estática.

Los cristales de sulfato de plomo ( $\text{PbSO}_4$ ) se forman sobre las placas a medida que se descargan las baterías. Estos cristales se hacen relativamente difíciles de cargar si las placas se dejan en el estado descargado o en circuito abierto durante un período considerable de tiempo. Además, el fluido de una batería tiende a evaporarse con el paso del tiempo hasta un extremo tal que los bordes superiores de las placas de la batería quedan expuestos lo que los hace susceptibles a la corrosión. Esta corrosión de las placas, especialmente de las placas positivas, empeora

además la capacidad de una batería para recargarse y para mantener la carga.

En algunas baterías anteriores y, en particular, baterías industriales, MFX (PbSbCd) es la aleación principal para las rejillas positivas. MFX es robusta y tiene buenas propiedades mecánicas y una excelente resistencia a la corrosión. Sin embargo, esta aleación contiene Cd, lo que causa problemas medioambientales y de reciclaje. Por lo tanto, el uso de aleaciones que contienen Cd está restringido globalmente debido a preocupaciones medioambientales.

La Aleación A (PbSnCaAg) es un reemplazo para MFX y se usa ampliamente en la producción de corriente. Presenta un buen rendimiento en el ensayo de vida de ciclo BCI, pero en general no alcanza completamente el rendimiento de MFX. La adición de Ag aumenta la resistencia a la corrosión general pero también aumenta el coste y crea problemas de adhesión entre las rejillas y los PAM (materiales activos positivos). En particular, muestra PCL en el ensayo de descarga a alta velocidad.

Lo que se necesita en la técnica es una nueva aleación para una rejilla de batería que satisfaga de forma adecuada los diversos requisitos necesarios para fabricar rejillas de batería para placas positivas y, en particular, sea más barata y presente mejor rendimiento que la Aleación A actual.

### Sumario

Los problemas y las desventajas de la técnica anterior se superan o mitigan mediante la presente batería de plomo-ácido que aplica características de diseño de batería que protegen la batería del daño por descarga profunda permanente y estimula la admisión de carga durante aplicaciones de flote. En realizaciones a modo de ejemplo, se ha descubierto mediante experimentación que una combinación única de materiales de batería que se aplican en proporciones únicas permite que la batería mantenga mejor la carga durante operaciones de flote. Las proporciones y la relación en las que estos materiales a modo de ejemplo se aplican son únicas.

Las realizaciones a modo de ejemplo de la invención también usan ciertos materiales y/o características de materiales que son únicos en su uso o en su cantidad. Manteniendo una relación única de los materiales relacionados con la aleación metálica de la rejilla positiva, una batería de la presente invención exhibe un rendimiento superior durante períodos de tiempo prolongados. Los materiales óptimos y sus proporciones y relaciones de uso se desvelan con detalle en el cuerpo de la presente memoria descriptiva. Se ha descubierto mediante experimentación que estos materiales a modo de ejemplo únicos usados en proporciones y porcentajes únicos, en combinación con materiales convencionales, proporcionan acumulativamente una batería de plomo-ácido ventajosa que supera los problemas que han asolado las baterías de plomo-ácido en el pasado. Las realizaciones a modo de ejemplo de la aleación metálica de la rejilla positiva de la presente invención superan tales problemas con excelentes propiedades mecánicas, aumento de la resistencia a la corrosión, menos gasificación y por lo tanto menor velocidad de sulfatación y de pérdida de agua, y sin necesidad de ningún tratamiento posterior a la fundición para que las rejillas de la batería se endurezcan por envejecimiento.

Además, descrito como novedad en el presente documento, las aleaciones basadas en plomo a modo de ejemplo que contiene estaño, calcio, bismuto y cobre se pueden caracterizar por una mejora de las propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión, menos gasificación de la batería, menor sulfatación y pérdida de agua, y ningún requisito de tratamiento posterior a la fundición para el endurecimiento por envejecimiento de modo que las rejillas se pueden procesar mucho antes después de fundirse o troquelarse.

Una realización de la presente invención incluye una celda de plomo-ácido que tiene una placa positiva y una placa negativa dispuestas con un recipiente, un separador dispuesto dentro de dicho recipiente y que separa dichas placas positiva y negativa, y un electrolito dentro de dicho contenedor, comprendiendo dicha placa positiva una estructura de soporte de rejilla que tiene una capa del material activo sobre la misma, comprendiendo dicha estructura de soporte de rejilla una aleación a base de plomo que consiste básicamente en plomo, de aproximadamente un 1,5 % a aproximadamente un 3,0 % de estaño, de aproximadamente un 0 % a aproximadamente un 0,02 % de cobre, de aproximadamente un 0,015 % a aproximadamente un 0,04 % de bismuto y de aproximadamente un 0 % a aproximadamente un 0,08 % de calcio, basándose los porcentajes en el peso total de dicha aleación a base de plomo.

Tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada proporcionan ejemplos y son únicamente aclaratorios. Por lo tanto, no se debería considerar que la descripción general anterior y la siguiente descripción detallada sean restrictivas. Además, se pueden proporcionar características o variaciones además de las expuestas en el presente documento. Por ejemplo, las realizaciones se pueden referir a diversas combinaciones y subcombinaciones de características descritas en la descripción detallada.

Los expertos en la materia comprenderán y entenderán las características y las ventajas de la presente invención discutidas anteriormente y otras a partir de la siguiente descripción detallada y los siguientes dibujos.

**Breve descripción de las figuras**

Referencia a las FIGURAS en las que los elementos similares se numeran de forma similar en las diversas FIGURAS:

- 5 la Figura 1 ilustra una batería de plomo-ácido a modo de ejemplo;  
 la Figura 2 ilustra una celda VRLA a modo de ejemplo;  
 la Figura 3 ilustra los diagramas de efecto principal para la velocidad de corrosión de una celda de ensayo de 8 meses;  
 10 la Figura 4 ilustra los diagramas de efecto principal para el crecimiento en longitud de la muestra de una celda de ensayo de 8 meses;  
 la Figura 5 ilustra un gráfico de la evolución de la dureza para la Aleación A y la Aleación 15;  
 la Figura 6 ilustra un gráfico de la evolución de la resistencia de rendimiento para la Aleación A y la Aleación 15;  
 la Figura 7 ilustra un gráfico de la evolución de la resistencia a la atracción para la Aleación A y la Aleación 15;  
 15 la Figura 8 ilustra un gráfico de la evolución de la elongación para la Aleación A y la Aleación 15;  
 la Figura 9 ilustra un gráfico de sobretensión de polarización para el desprendimiento de oxígeno en las Aleaciones 15, A y B;  
 la Figura 10 ilustra un gráfico de la pérdida de soporte, o caída de tensión promedio (mV) después de 112 días para las Aleaciones 15, 13 y A;  
 20 la Figura 11 ilustra un gráfico de la descarga de capacidad de vida útil por ciclo BCI para las celdas de la Aleación 15;  
 la Figura 12 ilustra un gráfico de la vida útil por ciclo a baja velocidad, C/8, ensayo de ciclo DoD al 100 % (Aleación 15, capacidad residual = 95 % después de 580 ciclos) para una versión de celda AGM de 2 V; y  
 la Figura 13 ilustra un gráfico de la vida útil por ciclo a baja velocidad, C/8, ensayo de ciclo DoD al 100 %  
 25 (Aleación A, capacidad residual = 80 % después de 600 ciclos) para otra versión de celda AGM de 2 V.

**Descripción de realizaciones a modo de ejemplo**

30 Según se requiere, se desvelan realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención. Se pretende que las diversas realizaciones sean ejemplos no limitantes de diversas formas de poner en práctica la invención y se entenderá que la invención se puede realizar en formas alternativas. La presente invención se describirá con mayor detalle en lo sucesivo en el presente documento por referencia a las figuras anexas en las que los numerales similares representan elementos similares en las diversas figuras, y en las que se muestran las realizaciones a modo de ejemplo. Las figuras no están necesariamente a escala y algunas características pueden estar exageradas o  
 35 minimizadas para mostrar detalles de elementos particulares, mientras que los elementos relacionados se pueden haber eliminado para evitar ocultar nuevos aspectos. Los detalles estructurales y funcionales específicos que se desvelan en el presente documento no se deberían interpretar como limitantes, sino meramente como una base para las reivindicaciones y como una base representativa para enseñar a un experto en la materia a emplear de forma diversa a la presente invención.

40 Aunque en las Figuras 1 y 2 se muestra una batería VRLA industrial, las diversas realizaciones de la presente invención pueden incluir cualquier tipo de batería de plomo-ácido incluyendo, por ejemplo, baterías de transporte. La Figura 1 ilustra una batería de plomo-ácido a modo de ejemplo que tiene una placa positiva, indicada generalmente en 10, con un separador 12 que envuelve la placa positiva 10. La placa positiva 10 comprende generalmente una rejilla 14 que tiene una lengüeta de placa 16 y material activo positivo 18 pegado sobre la rejilla 14. Como se conoce, existen numerosas configuraciones diferentes para la rejilla. Además, en las celdas VRLA, el separador es por lo general una alfombrilla de fibra de vidrio absorbente. Otros separadores de fibra de vidrio disponibles en el mercado incorporan poliolefina u otras fibras poliméricas para reemplazar parte de las fibras de vidrio.

50 La Figura 2 ilustra una celda VRLA, indicada generalmente en 20. La celda 20 incluye de ese modo un recipiente o vasija 22 que retiene ajustadamente en el mismo una pila de elementos, mostrada generalmente en 24. La pila de elementos 24 comprende de ese modo una serie de placas positivas 10 y de placas negativas 26 dispuestas de forma alternativa y que tiene separadores 12 que separan las placas positivas y negativas adyacentes. La banda 28 se usa para mantener las placas adyacentes en la compresión deseada y para facilitar el ensamblaje (la banda rodea la pila de elementos 24, pero está parcialmente desprendida en la Figura 2 con fines ilustrativos). La celda VRLA 20 incluye asimismo un terminal positivo 30, un terminal negativo 32, y una cubierta 34 adherida al recipiente o vasija 22 mediante cualquier medio apropiado, como se conoce. Considerando el funcionamiento de las celdas VRLA mediante recombinación de oxígeno, como se conoce, se usa una válvula de autoliberación de baja presión 36 para mantener la presión interna deseada dentro de la celda. Se conocen y se usan numerosas válvulas de alivio  
 60 adecuadas.

La rejilla 14 incluye una aleación de tipo Pb-Sn-Ca con algunos otros elementos y características como se describe posteriormente en el presente documento. En una realización, el Ca se fija en aproximadamente un 0,065 %, justo por debajo de la composición peritética, y no se añade nada de Ag.

65 Un diseño de experimento (DOE) factorial completo con cuatro factores, Sn, Cu, Bi y Ba, genera la matriz de

## ES 2 753 241 T3

aleación para el ensayo de laboratorio. Las Tablas 1 y 2 identifican los niveles del factor y la matriz de aleación. La Aleación A es el control.

Tabla 1 - Factores y niveles

Factor	Niveles		
Sn	1,5 %	2,0 %	3,0 %
Cu	0,000 %	0,0125 %	NA
Bi	0,015 %	0,032 %	
Ba	0,000 %	0,0175 %	

5

Tabla 2 - Matriz de aleación

Aleación n.º	% de Sn	% de Cu	% de Bi	% de Ba
1 (comp)	1,5	0,0000	0,015	0,0000
2 (comp)	1,5	0,0000	0,015	0,0175
3 (comp)	1,5	0,0000	0,032	0,0000
4 (comp)	1,5	0,0000	0,032	0,0175
5	1,5	0,0125	0,015	0,0000
6 (comp)	1,5	0,0125	0,015	0,0175
7	1,5	0,0125	0,032	0,0000
8 (comp)	1,5	0,0125	0,032	0,0175
9 (comp)	2,0	0,0000	0,015	0,0000
10 (comp)	2,0	0,0000	0,015	0,0175
11 (comp)	2,0	0,0000	0,032	0,0000
12 (comp)	2,0	0,0000	0,032	0,0175
13	2,0	0,0125	0,015	0,0000
14 (comp)	2,0	0,0125	0,015	0,0175
15	2,0	0,0125	0,032	0,0000
16 (comp)	2,0	0,0125	0,032	0,0175
17 (comp)	3,0	0,0000	0,015	0,0000
18 (comp)	3,0	0,0000	0,015	0,0175
19 (comp)	3,0	0,0000	0,032	0,0000
20 (comp)	3,0	0,0000	0,032	0,0175
21	3,0	0,0125	0,015	0,0000
22 (comp)	3,0	0,0125	0,015	0,0175
23	3,0	0,0125	0,032	0,0000
24 (comp)	3,0	0,0125	0,032	0,0175
25 (comp)	Aleación A			
26 (comp)	Aleación B (plomo puro)			

10

Las muestras de "hueso de perro" se fundieron por gravedad. Se llevaron a cabo ensayos de dureza y tracción para evaluar las propiedades mecánicas de las aleaciones recién fundidas y envejecidas a temperatura ambiente y con tratamiento térmico a 100 °C durante tres horas.

Los ensayos de corrosión se llevaron a cabo a 60 °C, en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con densidad relativa de 1,30, y con un potencial de aproximadamente 1,30 V frente al electrodo de referencia de Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se usaron cuatro muestras de cada aleación para cada celda de ensayo. El tiempo de ensayo es de 1,5 a 11 meses. Después del ensayo de corrosión,

se midieron la pérdida de peso y el cambio de dimensión de la muestra y se analizó la capa de corrosión con un microscopio electrónico de barrido (SEM) y un microscopio óptico.

5 Para las celdas de ensayo de corrosión de 1,5, 5 y 8 meses, el efecto de las variables fue similar. Las Figuras 3 y 4 ilustran los gráficos de efecto principal para la velocidad de corrosión y el crecimiento de longitud de la muestra de la celda de ensayo de 8 meses. Tanto el Sn como el Bi reducen la velocidad de corrosión y el crecimiento de la muestra. El Cu no tiene casi ningún efecto en la velocidad de corrosión pero reduce el crecimiento de la muestra. El Ba tiene un efecto negativo en la velocidad de corrosión y el crecimiento de la muestra.

10 El efecto del Sn en la velocidad de corrosión es más significativo de un 1,5 a un 2,0 % que de un 2,0 a un 3,0 %. Por lo tanto, la aleación preferente es con un 2,0 % de Sn, un 0,032 % de Bi y un 0,0125 % de Cu (Aleación 15 en la matriz) y se seleccionó para los ensayos de construcción de baterías.

15 Las Figuras 5-8 comparan las propiedades mecánicas para la Aleación A y la Aleación 15. Con un mayor contenido de Ca, la Aleación 15 tiene mayores valores de dureza (Figura 5), rendimiento (Figura 6) y resistencia a la tracción (Figura 7) con una elongación similar (Figura 8). Las condiciones para todos los ensayos se muestran en la Figura 8.

20 Las medidas de sobretensión de oxígeno se llevaron a cabo en ácido sulfúrico de densidad relativa 1,30 a 25 °C, 35 °C, y 45 °C, respectivamente, en electrodos fabricados a partir de las Aleaciones 15, A, y B (plomo puro). Los parámetros de Tafel derivados de la ecuación de Tafel  $\eta$  (sobretensión) =  $a + b \text{Log}[i]$  se representan a continuación en la Tabla 3, donde  $a$  es la ordenada en el origen y  $b$  es la pendiente,  $b$  representa la sobretensión por incremento decimal en la densidad de corriente, y  $a$  está relacionada con el intercambio de densidad de corriente en la tensión de circuito abierto mediante la relación  $\text{Log}[i_0] = a/b$ . La pendiente de Tafel,  $b$ , es la misma para las 3 aleaciones de ensayo. La pendiente de Tafel está relacionada con el mecanismo de reacción para el desprendimiento de oxígeno en el electrodo de ensayo. Lo que esto significa es que el mecanismo para el desprendimiento de oxígeno parece ser independiente del tipo de aleación o de la temperatura de operación.

Tabla 3 - Parámetros de Tafel para las Aleaciones 15, A (Ejemplo comparativo), y B (Ejemplo comparativo) en ácido 1,30

ID. de muestra	Composición de la aleación	Parámetros de Tafel				
		$b$ (mV)	$E_a$ (kJ/mol)	$i_0$ , mA/cm <sup>2</sup>		
				(25 °C) x10 <sup>-6</sup>	(35 °C) x10 <sup>-6</sup>	(45 °C) x10 <sup>-6</sup>
Aleación 15	Pb-0,065Ca-2,0Sn0,012Cu-0,032Bi	110 ± 0,2	56,9 ± 3,9	0,9	1,1	1,6
Aleación A	Pb-0,04Ca-0,025Ag-2,0Sn	111 ± 0,2	36,6 ± 4,2	2,0	2,4	4,1
Aleación B	Pb puro principal	110 ± 0,1	52,5 ± 3,7	1,0	1,7	2,7

30 El intercambio de densidad de corriente,  $i_0$ , describe la velocidad de reacción (para el desprendimiento de O<sub>2</sub>) en condiciones de circuito abierto. Cuanto mayor es el valor, mayor es la velocidad de desprendimiento de O<sub>2</sub> en ese electrodo. Un mayor intercambio de densidad de corriente podría significar un efecto catalítico de la aleación en el desprendimiento de oxígeno. El intercambio de densidad de corriente para la Aleación 15 es apreciablemente inferior que el de la Aleación A. De hecho, es comparable al de la Aleación B (Pb puro). Además, la energía de activación para el desprendimiento de oxígeno en la Aleación 15 (similar al de la Aleación B) es significativamente mayor que el de la Aleación A.

40 El gráfico de la tensión de polarización a una densidad de corriente específica de 10 mA/cm<sup>2</sup> de la Figura 9 confirma una resistencia a la polarización mucho mayor para el desprendimiento de oxígeno en la Aleación 15 que en la Aleación A. Por lo tanto, se podría esperar que la velocidad de desprendimiento de oxígeno en la Aleación 15 fuera relativamente inferior que la de la Aleación A pero comparable a la de la Aleación B (Pb puro). La menor velocidad de gasificación podría conducir a menores velocidades de autodescarga en la batería y a un proceso de recombinación más eficaz en los sistemas VRLA.

45 El bismuto en combinación con cobre y estaño en la aleación aumenta la sobretensión de oxígeno. Preparar una aleación de aditivos que aumentan la sobretensión de oxígeno tiene la propensión de mitigar el impacto de la gasificación en la placa positiva. La Aleación 15 es comparable a la Aleación B (Pb puro) en términos de resistencia a la gasificación en la placa positiva.

50 Resultados del ensayo de celda

Basándose en los resultados del ensayo de laboratorio anterior, se selecciona la Aleación 15 (Pb<sub>2</sub>,0Sn<sub>0</sub>,065Ca<sub>0</sub>,032Bi<sub>0</sub>,0125Cu) para el ensayo de batería. Los resultados del ensayo se ilustran en las Figuras

## ES 2 753 241 T3

10-13.

La Figura 10 ilustra la pérdida de soporte, o caída de tensión promedio (mV) después de 112 días para las Aleaciones 15, 13 y A.

5

La Figura 11 ilustra la descarga de capacidad de vida útil por ciclo BCI para las celdas de la Aleación 15.

La Figura 12 ilustra la vida útil por ciclo a baja velocidad, C/8, ensayo de ciclo DoD al 100 % (Aleación 15, capacidad residual = 95 % después de 580 ciclos) para una versión de celda AGM de 2 V

10

La Figura 13 ilustra la vida útil por ciclo a baja velocidad, C/8, ensayo de ciclo DoD al 100 % (Aleación A, capacidad residual = 80 % después de 600 ciclos) para otra versión de celda AGM de 2 V.

15

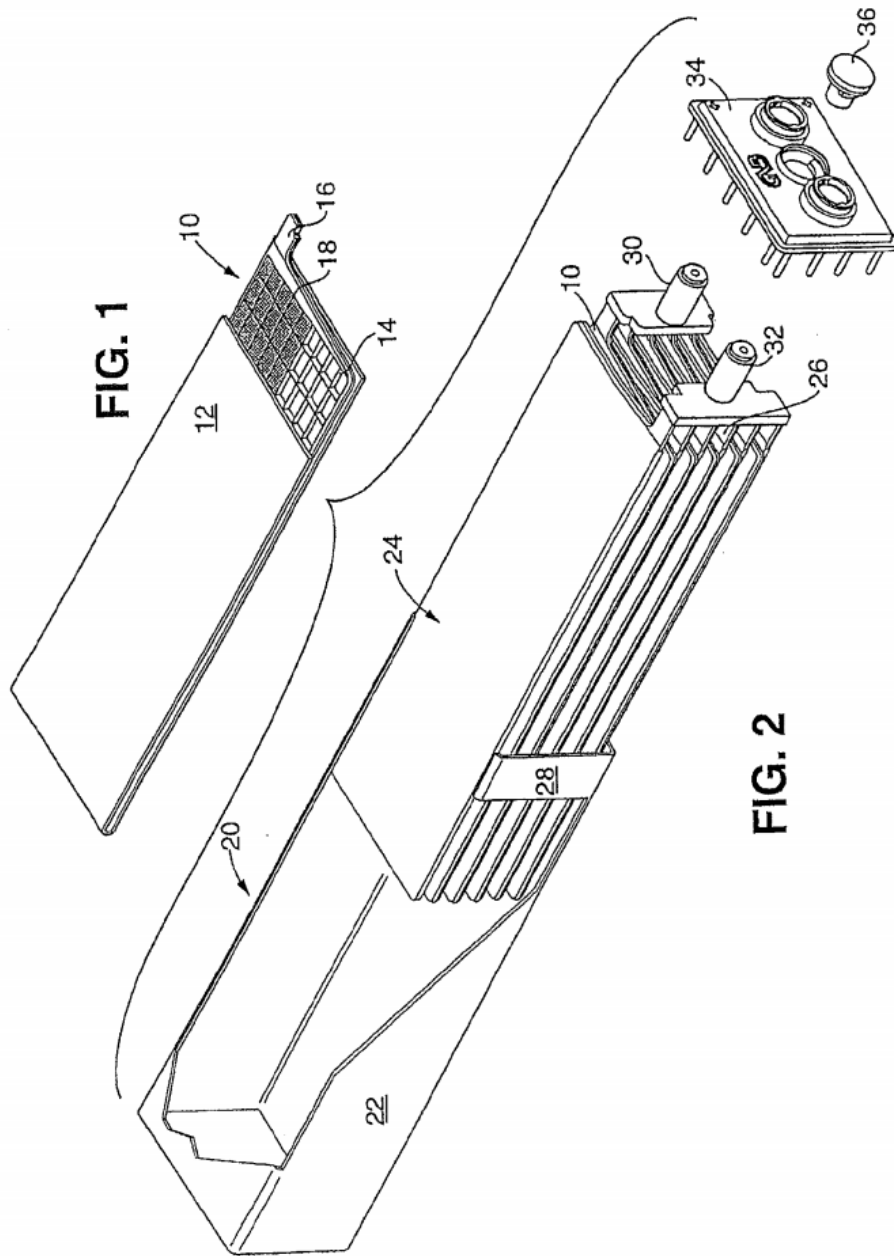
Como se puede observar, los resultados actualizados del ensayo de celda muestran que la Aleación 15 tiene un rendimiento igual o mejor que la Aleación A. La Aleación 13 puede satisfacer adecuadamente los diversos requisitos necesarios para fabricar rejillas de batería para placas positivas. Además, estas aleaciones se caracterizan por una mejora en las propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión, menor gasificación en la batería y pérdida de agua, aumento del rendimiento eléctrico, y ningún requisito de tratamiento posterior a la fundición para el endurecimiento por envejecimiento de modo que las rejillas se pueden procesar mucho antes después de fundirse. Estos criterios se podrían satisfacer independientemente del tipo de aplicación.

20



**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Celda de plomo-ácido que tiene una placa positiva y una placa negativa dispuestas en un recipiente, un separador dispuesto dentro de dicho recipiente y que separa dichas placas positiva y negativa, y un electrolito dentro de dicho recipiente, comprendiendo dicha placa positiva una estructura de soporte de rejilla que tiene una capa de material activo sobre la misma, comprendiendo dicha estructura de soporte de rejilla una aleación a base de plomo que consiste en plomo, de un 1,5 % a un 3,0 % de estaño, de un 0,01 % a un 0,02 % de cobre, de un 0,015 % a un 0,04 % de bismuto y de un 0,05 % a un 0,08 % de calcio, basándose los porcentajes en el peso total de dicha aleación a base de plomo.
- 10 2. La celda de plomo-ácido de la reivindicación 1 en la que el contenido de estaño de dicha aleación es de un 1,75 % a un 2,25 %.
- 15 3. La celda de plomo-ácido de la reivindicación 1 en la que el contenido de estaño de dicha aleación es de un 1,95 % a un 2,05 %.
- 20 4. La celda de plomo-ácido de la reivindicación 1 en la que el contenido de estaño de dicha aleación es de un 2,0 %.
5. La celda de plomo-ácido de la reivindicación 1 en la que el contenido de cobre de dicha aleación es de un 0,0125 %.
- 25 6. La celda de plomo-ácido de la reivindicación 1 en la que el contenido de bismuto de dicha aleación es de un 0,015 % a un 0,035 %.
7. La celda de plomo-ácido de la reivindicación 1 en la que el contenido de bismuto de dicha aleación es de un 0,032 %.
- 30 8. La celda de plomo-ácido de la reivindicación 1 en la que el contenido de calcio de dicha aleación es de un 0,05 % a un 0,07 %.
- 35 9. La celda de plomo-ácido de la reivindicación 1 en la que el contenido de calcio de dicha aleación es de un 0,065 %.
10. La celda de plomo-ácido de la reivindicación 1 en la que dicha rejilla es una rejilla de fundición.
- 40 11. La celda de plomo-ácido de la reivindicación 1 en la que la batería está sellada.
12. Placa para una batería de plomo-ácido que tiene una rejilla que comprende una aleación a base de plomo que consiste en plomo, un 2,0 % de estaño, un 0,0125 % de cobre, un 0,032 % de bismuto y un 0,065 % de calcio, basándose los porcentajes en el peso.
- 45 13. Placa para una batería de plomo-ácido que tiene una rejilla que comprende una aleación a base de plomo que consiste en plomo, un 2,0 % de estaño, un 0,0125 % de cobre, un 0,015 % de bismuto y un 0,065 % de calcio, basándose los porcentajes en el peso.



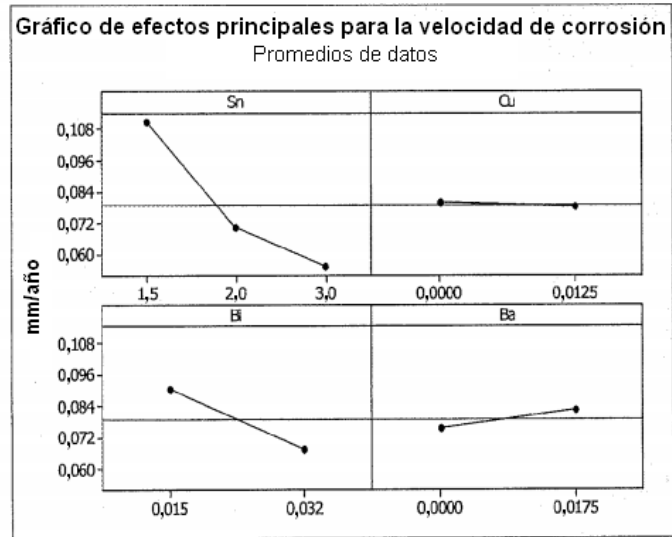


FIG. 3

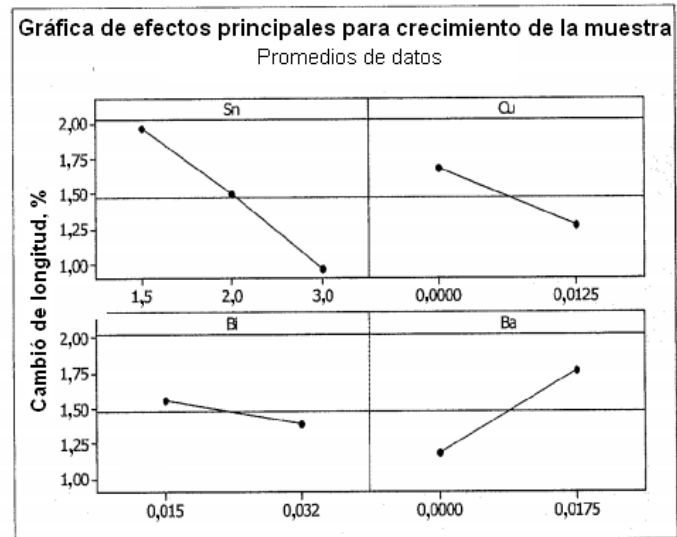


FIG. 4

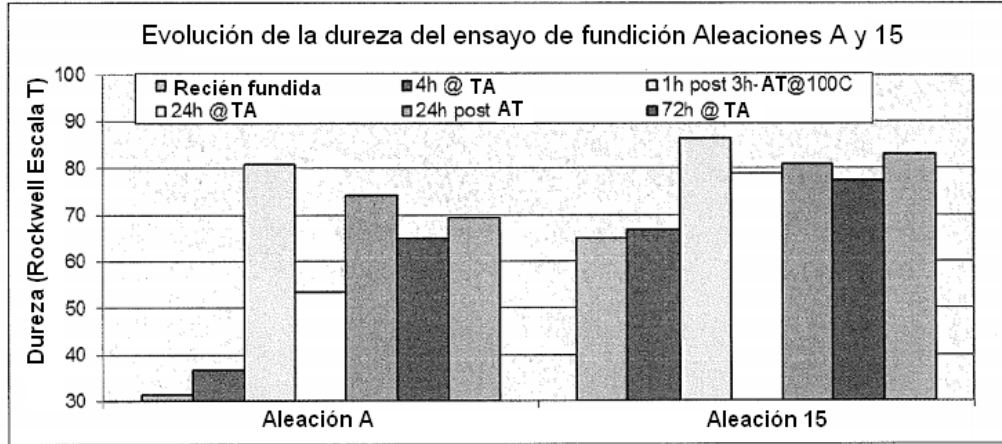


FIG. 5

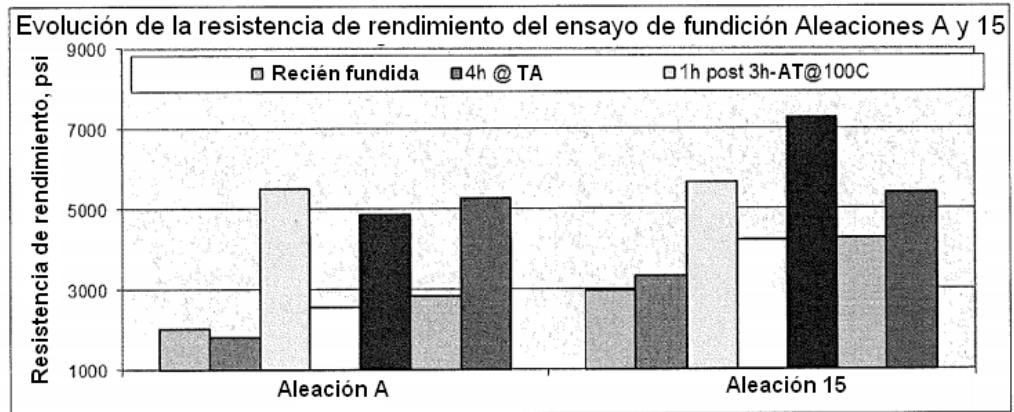


FIG. 6

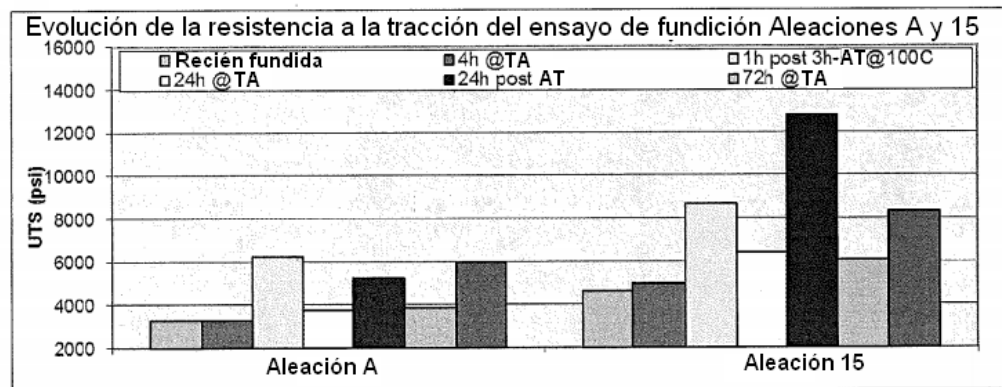


FIG. 7

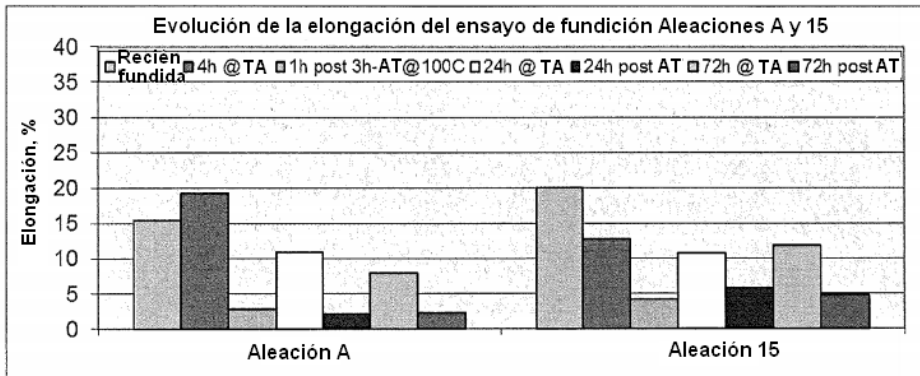


FIG. 8

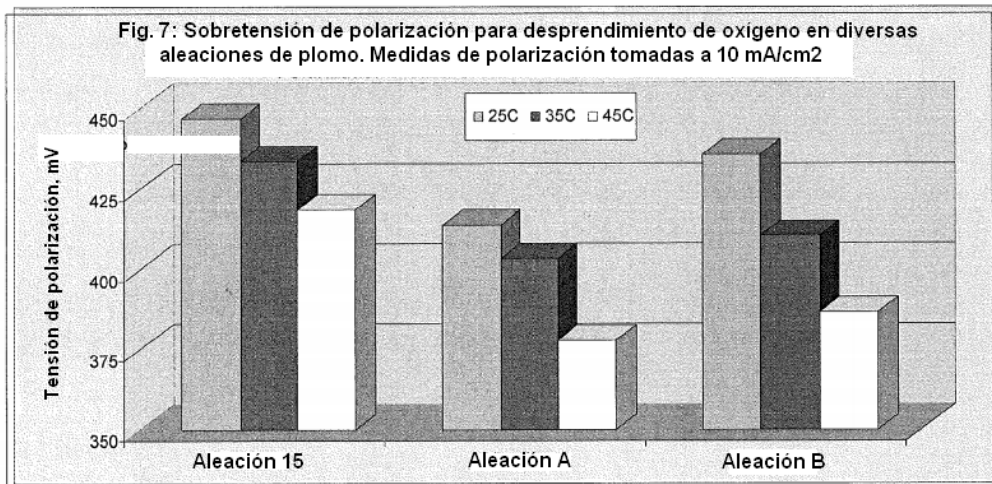


FIG. 9

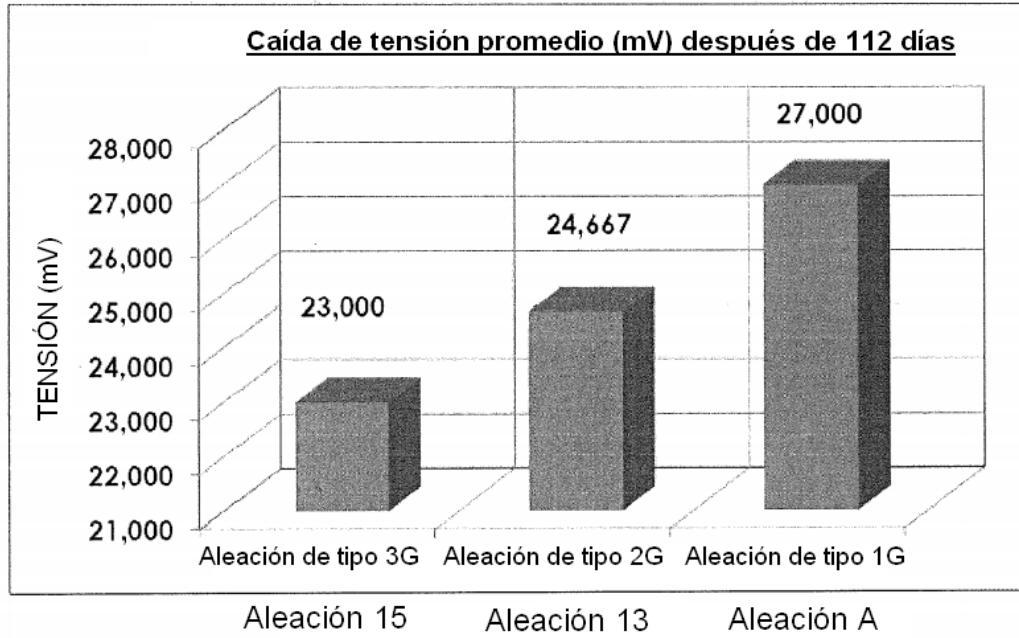


FIG. 10

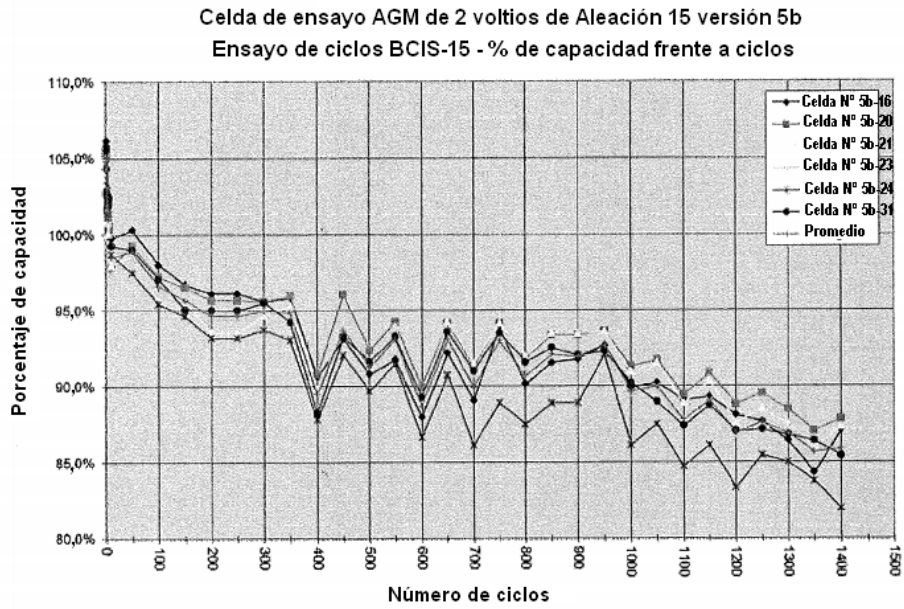


FIG. 11

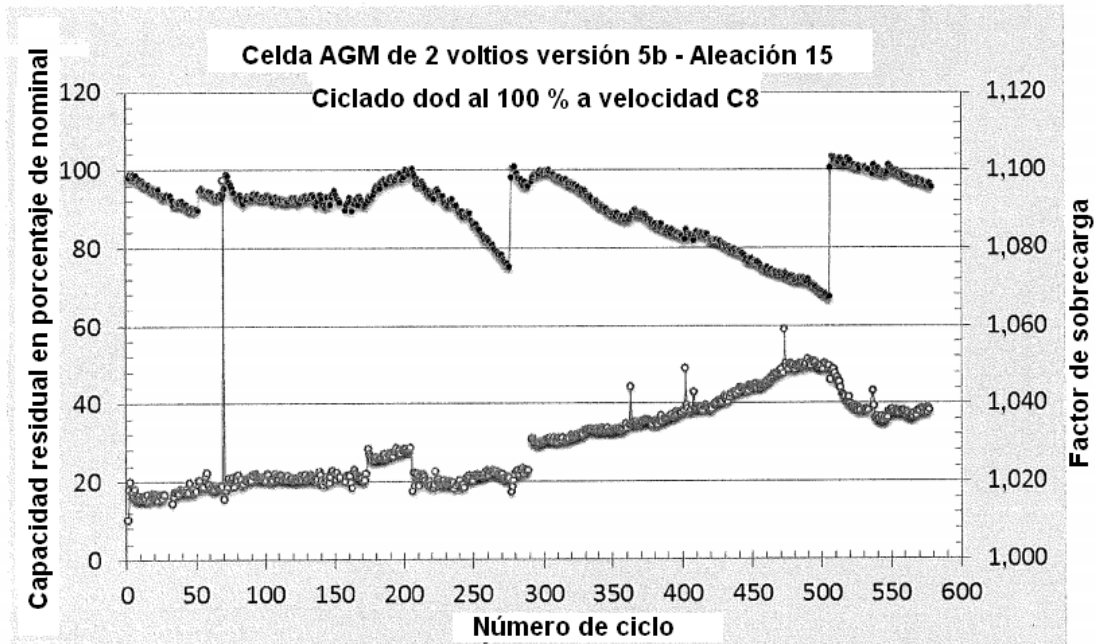


FIG. 12

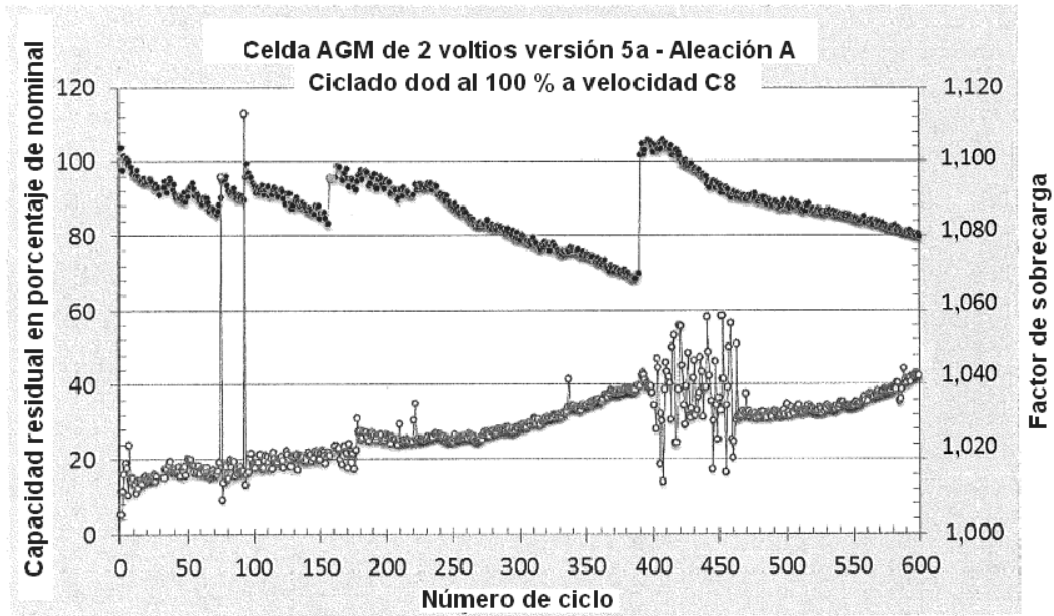


FIG.13