

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 038**

51 Int. Cl.:

H01M 4/04	(2006.01)	H01M 10/06	(2006.01)
H01M 4/57	(2006.01)		
H01M 4/583	(2010.01)		
H01M 4/60	(2006.01)		
H01M 4/62	(2006.01)		
H01M 4/66	(2006.01)		
H01M 10/08	(2006.01)		
H01M 4/02	(2006.01)		
H01M 4/14	(2006.01)		
H01M 4/36	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2016 PCT/US2016/038984**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2016 WO16210107**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2016 E 16736664 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019 EP 3314684**

54 Título: **Materiales carbonáceos para baterías ácidas de plomo**

30 Prioridad:

24.06.2015 US 201562183961 P

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

24.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ATANASSOVA, PAOLINA;
DUPASQUIER, AURELIEN L.;
KOEHLERT, KENNETH C.;
BLIZANAC, BERISLAV;
KORCHEV, ANDRIY y
SUN, YIPENG**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 769 038 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

Materiales carbonáceos para baterías ácidas de plomo

Campo de la invención

5 Se divulgan aquí composiciones que comprenden materiales carbonáceos y al menos un aditivo, donde las composiciones pueden ser útiles en electrodos para baterías ácidas de plomo.

Antecedentes

10 Ha habido un uso creciente en la adición de materiales carbonosos a las composiciones de baterías ácidas de plomo (por ejemplo, composiciones anódicas). Se ha descubierto que el carbono puede mejorar la aceptación de la carga y la vida útil del ciclo. Sin embargo, la presencia de carbono puede resultar en una mayor pérdida de agua durante condiciones de sobrecarga de alta temperatura relevantes para aplicaciones automotrices y aplicaciones estacionarias bajo voltaje de sobrecarga. En consecuencia, existe una necesidad continua de desarrollar nuevos aditivos para las baterías ácidas de plomo que logren una aceptación de carga adecuada y una vida útil del ciclo evitando una mayor pérdida de agua.

15 El documento US 2012/0248383 A1 describe una pasta adecuada para una placa negativa de una batería de plomo-ácido, que comprende al menos un material activo a base de plomo y una mezcla expansora que comprende carbono, sulfato de bario y un lignosulfonato. De acuerdo con GB 1283217 A, un expansor para la pasta de la placa negativa de una batería de almacenamiento de plomo-ácido comprende una mezcla de sulfato de bario, negro de carbono y lignosulfonato sustancialmente sin azúcar, como el lignosulfonato de Ca.

Resumen

20 La presente invención proporciona una composición que comprende al menos un material carbonoso y al menos un lignosulfonato metálico, en donde el al menos un lignosulfonato metálico se selecciona de lignosulfonatos de calcio, bario y estroncio, y el ion metálico del al menos un lignosulfonato metálico está presente en una cantidad que varía de 0.5% en peso a 3% en peso con respecto al peso total de material carbonoso, y en donde al menos un lignosulfonato metálico está presente en una cantidad que varía de 5 a 10% en peso, en relación con el peso total de la composición.
25 Una realización proporciona una placa de electrodo recubierta con esta composición.

La composición de la presente invención puede hacerse mediante un método que comprende:

30 combinando al menos un lignosulfonato metálico con el al menos un material carbonoso para formar una mezcla, en donde el al menos un lignosulfonato metálico se selecciona de lignosulfonatos de calcio, bario y estroncio, y el ion metálico del al menos un lignosulfonato metálico está presente en una cantidad que varía de 0.5% en peso a 3% en peso con respecto al peso total de material carbonoso, y en donde el al menos un lignosulfonato metálico está presente en una cantidad que varía de 5 -10% en peso, en relación con el peso total de la composición; y

sometiendo la mezcla a secado por aspersión para formar la composición.

Breve descripción de los dibujos

35 La FIGURA 1 es un gráfico de los ciclos de voltametría cíclica final (corriente normalizada [mA/mA] frente a voltaje, [V]) para barras de grafito recubiertas, recubiertas con los compuestos del Ejemplo 3 en comparación con un negro de carbono no modificado;

La FIGURA 2 es un gráfico de la reacción de liberación de hidrógeno (HER) en mA/g frente a la temperatura (°C) para los compuestos del Ejemplo 4 en comparación con un negro de carbono no modificado;

40 La FIGURA 3 es un gráfico de la capacidad de sobrecarga (Ah) después de 3 semanas frente a la carga de negro de carbono para las celdas individuales del Ejemplo 5;

La FIGURA 4 es un gráfico de sobrecarga de corriente (A) frente a tiempo (h) a 2.4 V, 60°C para las formulaciones del Ejemplo 7; y

La FIGURA 5 es un diagrama de barras de pérdida de agua en 3 semanas (g/Ah) para las formulaciones del Ejemplo 7.

45 Descripción detallada

Se divulgan en el presente documento materiales carbonosos que incorporan ciertos aditivos como se define a continuación, que pueden tener aplicaciones en baterías ácidas de plomo.

50 La presente invención proporciona una composición que comprende (o que consiste esencialmente en, o que consiste en) al menos un material carbonoso y al menos un lignosulfonato metálico, en donde al menos un lignosulfonato metálico se selecciona de lignosulfonatos de calcio, bario y estroncio, y el ion metálico de al menos un lignosulfonato

- metálico está presente en una cantidad que varía del 0.5% en peso al 3% en peso con respecto al peso total de al menos un material carbonoso, y en donde al menos un lignosulfonato metálico está presente en una cantidad que varía de 5 a 10% en peso, en relación con el peso total de la composición. Esta composición también se denomina en el presente documento una composición de material carbonoso/aditivo. En una realización, al menos un material carbonoso se intercala con al menos un aditivo. Por ejemplo, tanto al menos un material carbonoso como al menos un aditivo están en partículas donde al menos un material carbonoso está intercalado (por ejemplo, intercalado homogéneamente) con al menos un aditivo. En una realización, al menos un material carbonoso y al menos un aditivo forman una mezcla física, por ejemplo, un polvo que fluye libremente.
- Una realización proporciona una placa de electrodo recubierta con las composiciones descritas aquí. En general, la adición de carbono a una placa de electrodo negativa puede mejorar la aceptación de la carga y la vida útil del ciclo de las baterías ácidas de plomo. La aceptación de la carga y la vida útil del ciclo de las baterías ácidas de plomo están limitadas por la formación de grandes cristales de sulfato de plomo, que tienen una relación superficie/volumen más termodinámicamente favorable. A medida que disminuye la relación de superficie a volumen de los cristales de sulfato de plomo formados, la capacidad del electrodo negativo para revertir la reducción de $PbSO_4$ de nuevo a plomo se ve afectada, especialmente en las escalas de tiempo cortas típicamente asociadas con la carga rápida, y en consecuencia la aceptación de la carga se deteriora. La formación de grandes cristales de sulfato de plomo da como resultado una irreversibilidad cinética en las ratas de carga y descarga, una condición conocida como "sulfatación". La acumulación excesiva de cristales de sulfato de plomo cinéticamente irreversibles a su vez da como resultado el deterioro de la estructura negativa de la placa/electrodo, lo que puede conducir a fallas prematuras y pérdida de la vida útil del ciclo.
- La adición de un material carbonoso (por ejemplo, negro de carbono, grafito, carbón activado u otras formas de carbono como grafeno 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 cristales de sulfato de plomo formados y mantiene la estabilidad del electrodo durante múltiples ciclos de carga y descarga, y de ese modo puede mejorar la aceptación de la carga y la vida útil del ciclo. Sin embargo, la morfología del electrodo negativo modificado puede dar como resultado una rata elevada de electrólisis del agua y una rata general incrementada de pérdida de agua, especialmente en condiciones de sobrecarga. En una realización, esta compensación se mitiga para mejorar el beneficio de los aditivos de carbono en la mejora de la aceptación de la carga y la vida útil del ciclo, por ejemplo, al reducir la pérdida de agua.
- Se ha descubierto que las baterías ácidas de plomo que incorporan las composiciones divulgadas en el presente documento pueden conducir a propiedades mejoradas (por ejemplo, pérdida de agua reducida) en comparación con las baterías que contienen un carbono no modificado o no compuesto, en donde la superficie de carbono no está tratada, recubierta, adsorbida ni impregnada ni forma una mezcla física con al menos un aditivo en las cantidades descritas aquí.
- Según la presente invención, el al menos un ion metálico del al menos un aditivo está presente en forma de un lignosulfonato. El lignosulfonato puede ser un lignosulfonato de calcio. En una realización, puede estar presente más de un tipo de ion metálico en la sal siempre que esté presente al menos un lignosulfonato metálico, en donde el ion metálico seleccionado de ion calcio, bario y estroncio está presente en la sal. Por ejemplo, la sal puede ser un lignosulfonato de calcio/sodio.
- En una realización antes de la incorporación a la composición, al menos un material carbonoso está en partículas. En una realización, el material carbonoso se selecciona de negro de carbono, carbón activado, grafito expandido, grafeno, grafeno de pocas capas, nanotubos de carbono, fibras de carbono, nanofibras de carbono y grafito. El material carbonoso puede comprender mezclas de materiales, por ejemplo, negro de carbono y carbón activado.
- En otra realización, al menos un material carbonoso tiene un área superficial para nitrógeno (BET) que varía de 1 m²/g a 3000 m²/g, o de 10 m²/g a 3000 m²/g, tal como un área superficial que varía de 10 m²/g a 2500 m²/g, de 10 m²/g a 2000 m²/g, de 50 m²/g a 3000 m²/g, de 50 m²/g a 2500 m²/g de 50 m²/g a 2000 m²/g de 100 m²/g a 3000 m²/g, o de 100 m²/g a 2500 m²/g. El área superficial BET se puede determinar de acuerdo con ASTM-D6556.
- En una realización, el al menos un material carbonoso se selecciona de negro de carbono, por ejemplo, negros de carbono que tienen un área superficial BET que varía de 30m²/g to 3000 m² por ejemplo, de 30 m²/g to 2000 m²/g, de 30 m²/g a 1800 m²/g, de 30 m²/g a 1600 m²/g, de 30 m²/g a 1200 m²/g, de 30 m²/g a 1000 m²/g, de 30 m²/g a 500 m²/g, de 30 m²/g a 200 m²/g, de 30 m²/g a 100 m²/g, de 100 m²/g a 2000 m²/g, de 100 m²/g a 1800 m²/g, de 100 m²/g a 1600 m²/g, de 100 m²/g a 1200 m²/g, de 100 m²/g a 1000 m²/g, de 100 m²/g a 500 m²/g, de 100 m²/g a 200 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 1200 m²/g, de 500 m²/g a 1000 m²/g, o de 1000 m²/g a 1600 m²/g. En una realización, las partículas de negro de carbono se refieren al agregado de partículas primarias y no a las partículas primarias en sí mismas.
- En una realización, al menos un material carbonoso comprende negro de carbono, por ejemplo, negro de carbono que tiene un OAN que varía de 50 mL/100 g a 500 mL/100 g, por ejemplo, un OAN que varía de 50 mL/100 g a 300 mL/100 g, de 50 mL/100 g a 200 mL/100 g, de 100 mL/100 g a 500 mL/100 g, de 100 mL/100 g a 300 mL/100 g, o de 100 mL/100 g a 220 g/100 mL. OAN se puede determinar de acuerdo con ASTM-D2414.

En una realización, al menos un material carbonoso comprende grafito, por ejemplo, grafitos que tienen un área superficial BET que varía de 1 m²/g a 50 m²/g.

5 En una realización, al menos un material carbonoso comprende carbón activado, por ejemplo, carbonos activados que tienen un área superficial BET que varía de 650 m²/g a 3000 m²/g, por ejemplo, de 650 m²/g a 2500 m²/g, de 650 m²/g a 2000 m²/g, de 1000 m²/g a 3000 m²/g, de 1000 m²/g a 2500 m²/g, de 1000 m²/g a 2000 m²/g, de 1200 m²/g a 3000 m²/g, de 1200 m²/g a 2500 m²/g, o de 1200 m²/g a 3000 m²/g.

10 Al menos un material carbonoso y al menos un lignosulfonato metálico se pueden combinar para formar una mezcla, que puede ser una suspensión, una pasta o una mezcla seca. Por ejemplo, una solución que comprende el lignosulfonato metálico puede prepararse antes de o simultáneamente con la combinación del lignosulfonato metálico con el material carbonoso. Alternativamente, se puede formar una mezcla seca seguida de la adición de un vehículo líquido para formar la suspensión o la pasta. El vehículo líquido se puede seleccionar entre agua, disolventes orgánicos (por ejemplo, miscibles con agua) o mezclas de los mismos (por ejemplo, una solución acuosa). Después de la etapa de combinación, la mezcla se puede someter a secado por aspersión para formar la composición (por ejemplo, un material compuesto).

15 El "secado por aspersión" se refiere a un método para vaporizar la mezcla en forma líquida (por ejemplo, una suspensión) que contiene el material carbonoso y el lignosulfonato metálico en condiciones efectivas para vaporizar la mezcla líquida. El secado por aspersión o los procesos posteriores pueden formar una mezcla íntima inicial de material carbonoso y lignosulfonato metálico, o pueden formar un material compuesto que comprende el material carbonoso y el lignosulfonato metálico. El secado por aspersión se puede realizar con secadores por aspersión, reactores de conversión por aspersión, reactores de pirólisis por aspersión u otros instrumentos conocidos en la técnica. El secado por aspersión puede ocurrir durante un período de tiempo de al menos aproximadamente 1 segundo, por ejemplo, al menos 3 segundos, al menos aproximadamente 20 segundos o al menos aproximadamente 100 segundos, o durante un período de tiempo que varía de 1 segundo a 2 minutos, de 3 segundos a 2 minutos, de 20 segundos a 2 minutos, de 1 segundo a 60 segundos, de 3 segundos a 60 segundos, o de 20 segundos a 60 segundos.

30 El secado por aspersión se puede realizar con un proceso de tratamiento térmico, ya sea de forma secuencial o simultánea. En una realización, el secado por aspersión se realiza simultáneamente con el tratamiento térmico, donde el método comprende además pulverizar a temperaturas elevadas, tales como las temperaturas de tratamiento térmico descritas en el presente documento. El secado por aspersión y el tratamiento térmico, ya sea simultáneo o secuencial, se pueden realizar con un secador por aspersión o un reactor de conversión por aspersión. En un reactor de conversión por aspersión, las gotitas de la mezcla líquida o suspensión se arrastran en un gas portador y se pasan a través de un horno de alta temperatura durante un tiempo no mayor de 100 segundos en condiciones efectivas para hacer que la mezcla líquida o la suspensión se vaporicen. En ciertas realizaciones, las altas temperaturas son suficientes para generar la composición (por ejemplo, un material compuesto). En otras realizaciones, a medida que el disolvente se evapora de las gotitas, una mezcla íntima de precursores aditivos se dispone sobre los materiales carbonosos. En una realización, no se realiza ningún tratamiento adicional (por ejemplo, secado o tratamiento térmico) sobre el producto del secado por aspersión, el cual puede incorporarse a las composiciones de electrodos tal cual, como se describe en el presente documento.

40 En una realización, la composición (por ejemplo, material compuesto en partículas) es un polvo. En otra realización, la composición (por ejemplo, el polvo) puede comprimirse, moldearse o procesarse de otro modo para obtener una forma comprimida como un gránulo, por ejemplo, el producto de secado por aspersión puede someterse a un proceso de granulación de cualquier manera conocida en el arte.

45 En una realización, la composición es una composición de electrodo en donde la composición de electrodo recubre una placa de electrodo o colector de corriente. La composición se puede combinar con otros componentes para formar electrodos para baterías ácidas de plomo. Por consiguiente, la composición de la presente invención puede comprender además al menos un material que contiene plomo.

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.

50 En una realización, el material que contiene plomo se selecciona de plomo, PbO, Pb₃O₄, Pb₂O, and PbSO₄, 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 óxido de plomo, que comprende principalmente PbO y plomo. Durante la fabricación de la composición del electrodo, se genera PbSO₄ en una reacción entre el óxido de plomo y H₂SO₄.

55 En una realización, el material carbonoso que contiene al menos un aditivo como se definió anteriormente está presente en la composición en una cantidad (carga) que varía de 0.05% a 3% en peso, en relación con el peso total de la composición, por ejemplo, una cantidad con un rango 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 1%, o de 0.1% a 0.5% en peso, en relación con el peso total de la composición.

La composición del electrodo 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 de electrodo comprende al menos el material que contiene plomo y el material carbonoso/composición aditiva (por ejemplo, material compuesto) intercalados (por ejemplo, intercalados homogéneamente) entre sí, por ejemplo, la composición (por ejemplo, material compuesto) que comprende el material carbonoso, el al menos un aditivo y el que contiene plomo están en partículas. En una realización, ninguno de los componentes de la mezcla se proporciona como capas o recubrimientos. En una realización, otros componentes de la composición de electrodo (por ejemplo, $BaSO_4$ y/o H_2SO_4) se intercalan homogéneamente con el material que contiene plomo y el aditivo de carbono.

El "expansor de molécula orgánica" tal 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 impide 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 molécula orgánica tiene un peso molecular superior a 300 g/mol. Ejemplos de expansores de moléculas orgánicas 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 cierto número de grupos metoxi, fenólico, azufre (orgánico e inorgánico) y ácido carboxílico. Típicamente, los lignosulfonatos son moléculas de lignina que han sido sulfonadas. Los lignosulfonatos típicos incluyen los productos Borregaard Lignotech UP-393, UP-413, UP-414, UP-416, UP-417, M, D, VS-A (Vanisperse A), VS-HT. Otros ejemplos de lignosulfonatos útiles se enumeran en "Lead Acid Batteries", Pavlov, Elsevier Publishing, 2011. En la composición de la presente invención, donde el al menos un aditivo comprende al menos un lignosulfonato metálico, el expansor de molécula orgánica es diferente del al menos un lignosulfonato metálico. Por ejemplo, al menos un aditivo puede comprender lignosulfonato de calcio y el expansor de molécula orgánica puede comprender lignosulfonato de sodio.

En una realización, el expansor de molécula orgánica está presente en la composición del electrodo en una cantidad que varía del 0.1% al 1.5% en peso con respecto al peso total de la composición, por ejemplo, del 0.2% al 1.5% en peso, del 0.2% al 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 la composición de material carbonoso/aditivo (por ejemplo, material compuesto) como el expansor de molécula orgánica están presentes en la composición de electrodos 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%, de 0.1% a 3%, de 0.1% a 2%, de 0.1% a 1.5% en peso. En otra realización, la composición de material carbonoso/aditivo (por ejemplo, material compuesto) está presente en una cantidad que varía de 0.2% a 1.5% en peso con respecto al peso total de la composición de electrodo, por ejemplo, de 0.3% a 1.5% en peso, y el expansor de molécula orgánica 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.

En una realización donde la composición del electrodo comprende H_2SO_4 , el al menos un aditivo forma una sal sulfato que tiene una baja solubilidad en solución acuosa o ácida. Sin desear limitarse a ninguna teoría, una sal de sulfato que es insoluble en agua o solución ácida mantiene una cantidad apreciable de iones metálicos en la superficie del carbono. Por el contrario, una sal de sulfato que es soluble en ácido o agua puede eliminarse de la superficie con el tiempo debido a la disolución, lo que revierte parcial o totalmente el carbono (o una parte de la superficie del carbono) a su forma no modificada. En una realización, el al menos un aditivo es una sal sulfato que tiene una solubilidad en agua de 50 g/100 g de agua o menos, por ejemplo, una solubilidad de 40 g/100 g de agua o menos, 35 g/100 g de agua o menos, 30 g/100 g de agua o menos, 25 g/100 g de agua o menos, 20 g/100 g de agua o menos, 15 g/100 g de agua o menos, 10 g/100 g de agua o menos, 5 g/100 g de agua o menos, o 1 g/100 g de agua o menos.

Otra realización comprende un electrodo que comprende las composiciones divulgadas en el presente documento, por ejemplo, una composición que comprende al menos un material carbonoso y al menos un lignosulfonato metálico, en donde el al menos un lignosulfonato metálico comprende un ion metálico seleccionado entre iones calcio, bario y estroncio, y en donde el ion metálico está presente en una cantidad que varía de 0.5% en peso a 3% en peso con respecto al peso total del material carbonoso, y en donde el al menos un lignosulfonato metálico está presente en una cantidad que varía de 5 a 10% en peso, relativo al peso total de la composición. El electrodo puede comprender una placa de electrodo recubierta con la composición de electrodo. El electrodo puede ser un ánodo. Otra realización comprende una batería de celda o de plomo y ácido que comprende el electrodo o la composición divulgada aquí. Las baterías ácidas de plomo puede comprender además un electrolito que comprende al menos un aditivo electrolítico seleccionado entre iones de zinc, sodio y potasio. En una realización, el al menos un aditivo electrolítico está presente en el electrolito en una cantidad que varía de 0.1 a 3% en peso, en relación con el peso total del electrolito.

Otra realización proporciona un método para hacer una composición de electrodo. En una realización, el método comprende combinar la composición de material carbonoso/aditivo (por ejemplo, material compuesto) con el material que contiene plomo, expansor y opcionalmente otros componentes, por ejemplo, $BaSO_4$ y H_2SO_4 . En una realización, uno o más del material que contiene plomo, expansor y $BaSO_4$ puede agregarse como una mezcla seca y combinarse con, o 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 molécula orgánica, $BaSO_4$, y posteriormente ácido sulfúrico y/o agua (ya sea simultánea o secuencialmente en

- cualquier orden), para formar una suspensión. El método comprende además combinar la suspensión con el material carbonoso/composición aditiva (por ejemplo, material compuesto). La composición de material carbonoso/aditivo puede humedecerse previamente con agua o ácido sulfúrico antes de combinarse con la suspensión.
- 5 utilizar para recubrir un sustrato.
- En una realización, la composición de material carbonoso/aditivo (por ejemplo, material compuesto) se humedece previamente con agua o H_2SO_4 antes de combinarse con un material NAM (masa activa negativa), por ejemplo, un material NAM para baterías de plomo-ácido. Un experto en la materia puede determinar la cantidad de agua o ácido necesaria para la humectación previa en función de la cantidad de material carbonoso añadido. En una realización,
- 10 para un material prehumedecido con agua, la relación de composición (por ejemplo, material compuesto) a agua varía de 1:1 a 1:3 en peso. La etapa de humectación previa con ácido se puede realizar de acuerdo con cualquier método conocido en la técnica, por ejemplo, añadiendo el ácido gota a gota a la composición (por ejemplo, material compuesto). En otra realización, la composición (por ejemplo, material compuesto) se agrega lentamente a un volumen de H_2SO_4 , que también está presente típicamente en una pasta NAM. El H_2SO_4 puede tener una densidad que varía
- 15 de 1.05 g/cm^3 a 1.5 g/cm^3 .
- En otra realización, el material carbonoso/composición aditiva (por ejemplo, material compuesto) comprende agua. En una realización, esta composición es un polvo "húmedo" en donde el agua está contenida o está contenida principalmente en los poros del material carbonoso. El polvo húmedo resultante se comporta más como un polvo que como una dispersión o suspensión. En ciertos casos, el polvo húmedo es más fácilmente dispersable en comparación
- 20 con el polvo seco. La presencia de agua en los poros del material carbonoso permite la eliminación de una etapa de humectación previa, y el material carbonoso/composición aditiva se puede incorporar a la composición del electrodo tal cual. El polvo húmedo se puede preparar durante la preparación del material carbonoso/composición aditiva (por ejemplo, material compuesto). Un lignosulfonato metálico es soluble en agua y una solución del aditivo se puede combinar con el material carbonoso en cantidades suficientes para formar el polvo húmedo. Por consiguiente, una
- 25 realización proporciona una composición que comprende (o que consiste esencialmente en, o que consiste en):
- al menos un material carbonoso presente en una cantidad que varía del 40% al 45% en peso con respecto al peso total de la composición;
- agua en una cantidad que varía del 45% al 55% en peso con respecto al peso total de la composición; y
- 30 el resto de la composición comprende al menos un lignosulfonato metálico, en donde el ion metálico del al menos un lignosulfonato metálico se selecciona de ion calcio, bario y estroncio, y en donde el ion metálico está presente en una cantidad que varía de 0.5% en peso a 3% en peso con respecto al peso total del material carbonoso, y en donde al menos un lignosulfonato metálico está presente en una cantidad que varía de 5 a 10% en peso, en relación con el peso total de la composición.
- La composición de polvo húmedo se puede combinar directamente con un material que contiene plomo, un expansor de molécula orgánica y otros componentes como $BaSO_4$ y H_2SO_4 para formar la composición del electrodo. Alternativamente, la composición de polvo húmedo puede almacenarse en condiciones para preservar el contenido de agua y luego combinarse con el material que contiene plomo, el expansor de molécula orgánica y opcionalmente otros componentes para formar la composición de electrodo.
- 35
- En una realización, la composición de electrodo, como una pasta o suspensión, se deposita sobre un sustrato, por ejemplo, una placa de electrodo o 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 miríada de diseños y formas (por ejemplo, perforada o expandida a partir de láminas), que funciona como el soporte sólido permanente para el material activo. La red también conduce electricidad o electrones hacia y lejos del material activo. Las rejillas pueden comprender metales puros (por ejemplo, Pb) o aleaciones de los mismos. Los componentes de esas aleaciones
- 40 pueden comprender Sb, Sn, Ca, Ag, entre otros metales descritos en "Lead Acid Batteries", Pavlov, Elsevier Publishing, 2011.
- En una realización, después de la deposición sobre el sustrato, la pasta intermedia es secada. En una realización, el secado se logra mediante un curado lento, tal como bajo 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, el paso de curado puede ser seguido por un segundo paso de calentamiento (secado) a una temperatura elevada (por ejemplo, de 50°C a 140°C o de 65°C a 95°C) con una humedad extremadamente baja, o incluso cero humedad. En una realización, la composición es un monolito. Otros procedimientos de pegado, curado y
- 45 formación se describen en "Lead Acid Batteries", Pavlov, Elsevier Publishing, 2011.
- La presente invención proporciona una composición (por ejemplo, un material compuesto) que comprende un material carbonoso y una sal de lignosulfonato. Como se mencionó anteriormente, los expansores de moléculas orgánicas basados en lignosulfonatos de sodio o ácidos húmicos se agregan con frecuencia a las formulaciones de placas de electrodos. Se ha descubierto que una composición que comprende materiales carbonosos y ciertas sales de lignosulfonato metálico puede dar como resultado la deposición de la sal de metal sobre la superficie de carbono.
- 55

Además, el lignosulfonato metálico puede funcionar como un expansor de molécula orgánica inherente, de modo que la formación de la composición (por ejemplo, material compuesto) y el proceso de preparación de la pasta del electrodo se combinan en un solo paso, simplificando todo el proceso. También se ha descubierto que ciertas composiciones de este tipo (por ejemplo, materiales compuestos) tienen una mayor capacidad de dispersión en la formulación de la pasta de electrodos, lo cual se cree que se debe a la naturaleza polielectrolítica del lignosulfonato.

En consecuencia, la presente invención proporciona una composición (por ejemplo, un material compuesto) que comprende, que consiste esencialmente en, o que consiste en al menos un material carbonoso y al menos un lignosulfonato metálico, en donde el al menos un lignosulfonato metálico se selecciona de lignosulfonatos de calcio, bario y estroncio, y el ion metálico del al menos un lignosulfonato metálico está presente en una cantidad que varía de 0.5% en peso a 3% en peso con respecto al peso total del material carbonoso, y en donde el al menos un lignosulfonato metálico está presente en una cantidad que va del 5 al 10% en peso, en relación con el peso total de la composición.

En una realización, la composición comprende partículas compuestas que comprenden al menos un material carbonoso que tiene en su superficie al menos un lignosulfonato metálico. Por ejemplo, el lignosulfonato metálico recubre (parcial o totalmente) las partículas del material carbonoso. Como resultado, las partículas de material carbonoso se intercalan (por ejemplo, intercalan homogéneamente) con el al menos un lignosulfonato metálico. El material compuesto puede ser un polvo o puede estar en forma comprimida, por ejemplo, gránulos. Dichas partículas compuestas pueden incorporarse en una composición de electrodo con los métodos descritos en este documento. Por consiguiente, otra realización proporciona una composición (por ejemplo, una composición de electrodo) que comprende (o que consiste esencialmente en, o que consiste en):

partículas compuestas que comprenden al menos un material carbonoso y al menos un lignosulfonato metálico, en donde el al menos un lignosulfonato metálico se selecciona de lignosulfonatos de calcio, bario y estroncio, y el ion metálico de al menos un lignosulfonato metálico está presente en una cantidad que varía de 0.5% en peso a 3% en peso con respecto al peso total del material carbonoso; y en donde el al menos un lignosulfonato metálico está presente en una cantidad que varía de 5 a 10% en peso, en relación con el peso total de la composición; y

al menos un material que contiene plomo.

La composición de electrodo puede comprender además uno o más componentes adicionales como se describe en el presente documento, por ejemplo, uno o más de un expansor de molécula orgánica, BaSO₄, y/o H₂SO₄.

Antes de combinar con el al menos un material que contiene plomo (y otros componentes), la composición (por ejemplo, material compuesto) que comprende el material carbonoso y el lignosulfonato metálico también se puede preparar como un polvo húmedo. En una realización, la composición que comprende el material carbonoso y el lignosulfonato metálico puede contener además 45% a 55% de agua en peso, evitando así una etapa de humectación previa. Por consiguiente, otra realización proporciona la composición (por ejemplo, material compuesto) que comprende (que consiste esencialmente en, o que consiste en):

al menos un material carbonoso presente en una cantidad que varía del 40% al 45% en peso con respecto al peso total de la composición;

al menos un lignosulfonato metálico seleccionado de lignosulfonatos de calcio, bario y estroncio, en donde el ion metálico de al menos un lignosulfonato metálico está presente en una cantidad que varía de 0.5% en peso a 3% en peso con respecto al peso total del material carbonoso, y en donde el al menos un lignosulfonato metálico está presente en una cantidad que varía de 5% a 10% en peso con respecto al peso total de la composición; y en donde al menos un lignosulfonato metálico está presente en una cantidad que varía de 5 a 10% en peso, en relación con el peso total de la composición; y

agua en una cantidad que varía del 45% al 55% en peso con respecto al peso total de la composición.

En una realización, la composición (por ejemplo, material compuesto) puede usarse para electrodos (por ejemplo, como recubrimientos para placas de electrodo) y puede comprender además los componentes descritos en el presente documento, por ejemplo, material que contiene plomo, expansor de molécula orgánica, H₂SO₄, and BaSO₄. En una realización, el lignosulfonato metálico de la composición (por ejemplo, material compuesto) funciona como el expansor de molécula orgánica. En otra realización, la composición o el material compuesto comprende un segundo expansor de molécula orgánica, por ejemplo, cualquiera de los expansores descritos en este documento que no sea el lignosulfonato metálico de la composición (por ejemplo, material compuesto).

En una realización, la composición (por ejemplo, material compuesto) que comprende lignosulfonatos metálicos en combinación con el material carbonoso mejoró la dispersabilidad en la formulación de pasta de electrodo. Se cree que la naturaleza polielectrolítica del lignosulfonato es responsable de la mejora de la dispersión. En otra realización, la composición (por ejemplo, material compuesto) mejora el rendimiento de las partículas cuando se incorpora en una batería ácida de plomo (por ejemplo, el electrodo) en donde la presencia de iones de calcio en la superficie de la partícula reduce la pérdida de agua.

La composición (por ejemplo, material compuesto) se puede preparar mediante una suspensión que contiene el material carbonoso con el lignosulfonato metálico. Alternativamente, una solución, por ejemplo, una solución acuosa del lignosulfonato metálico (soluble en agua) se puede combinar con el material carbonoso, por ejemplo, la solución se puede secar por aspersión sobre el material carbonoso. En otra realización más, una suspensión que contiene el material carbonoso en una solución del lignosulfonato metálico se puede secar por aspersión como se describió anteriormente.

Otra realización proporciona un método para preparar una composición de electrodo, que comprende:

la combinación de al menos un material que contiene plomo y un expansor de molécula orgánica con una composición que comprende al menos un material carbonoso y al menos un aditivo, en donde el al menos un aditivo comprende un ion metálico seleccionado de iones calcio, bario y estroncio, y en donde el ion metálico está presente en una cantidad que varía de 0.5% en peso a 3% en peso con respecto al peso total del material carbonoso, y en donde al menos un lignosulfonato metálico está presente en una cantidad que varía de 5 a 10% en peso, relativo al peso total de la composición. En una realización, la composición es un material compuesto que comprende al menos un material carbonoso y al menos un aditivo.

En una realización, antes de la combinación, la composición que comprende al menos un material carbonoso y al menos un aditivo proporciona al menos un material carbonoso en una cantidad que varía del 40% al 45% en peso con respecto al peso total de la composición y agua en una cantidad que oscila entre 45% y 55% en peso con respecto al peso total de la composición. Al menos un aditivo comprende el ion metálico como un lignosulfonato metálico, en donde el lignosulfonato metálico está presente en una cantidad que varía del 5% al 10% en peso, en relación con el peso total de la composición.

En una realización, la combinación comprende:

formar una mezcla con al menos un material que contiene plomo y el expansor de molécula orgánica, y

combinar la mezcla con la composición (por ejemplo, un material compuesto) que comprende el al menos un material carbonoso y el al menos un aditivo (es decir, el lignosulfonato metálico).

Controlar la pérdida de agua es una consideración en el diseño de baterías ácidas de plomo de bajo mantenimiento o sin mantenimiento. La pérdida de agua en las baterías ácidas de plomo se produce en gran medida durante la carga y la sobrecarga, y generalmente resulta de la evolución y/o corrosión de la red de hidrógeno en la placa negativa y la evolución de 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 superficial y morfología). En términos generales, una relación entre la tasa de liberación del hidrógeno y el potencial negativo de la placa se puede ilustrar con la ecuación de Butler-Vollmer:

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

donde la tasa de liberación del hidrógeno viene 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.

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

Una realización proporciona una celda o batería que comprende una placa de electrodo recubierta con la composición (por ejemplo, material compuesto) descrita en este documento, en la cual la celda o batería tiene una pérdida de agua reducida (por ejemplo, al menos 10%) en comparación con una celda o batería que contiene un carbono no modificado. La pérdida de agua se puede medir como pérdida de peso después de sobrecargar una batería a 14.4V por un período de tiempo, por ejemplo, al menos 3, 4 o 6 semanas en un baño de agua a 60°C. El grado de pérdida de agua puede depender de factores inherentes al material del electrodo, por ejemplo, el área superficial de la composición, por ejemplo, material compuesto (material carbonoso y aditivo de iones metálicos), nivel de tratamiento de aditivos de iones metálicos (por ejemplo, % en peso con respecto a carbono), y la carga en la formulación de la pasta, además de otros factores como los potenciales de placa positivos y negativos durante la (sobre) carga, y la presencia de ciertas impurezas metálicas en el electrolito ácido, las rejillas y otros componentes del electrodo. Una celda o batería que comprende un electrodo que contiene un carbono no modificado típicamente da como resultado una mayor pérdida de agua en comparación con una celda o batería sin el carbono no modificado. La presente composición reduce el nivel de pérdida de agua en la celda en al menos 10%, al menos 25%, al menos 50%, al menos 75% o al menos 90%.

en comparación con una celda o batería que comprende un electrodo que contiene el carbono no modificado. En una realización, la batería logra una pérdida de agua reducida durante un período de al menos 3 semanas en al menos 10% (por ejemplo, al menos 25%, al menos 50%, al menos 75% o al menos 90%) en comparación con una batería que tiene una placa de electrodo que comprende un material carbonoso no modificado.

- 5 Sin desear limitarse a ninguna teoría, la adición de carbono a la placa negativa altera la morfología del electrodo. Esta alteración típicamente resulta en un área superficial aumentada de la placa negativa A, que de acuerdo con la ecuación (1), además resulta en una tasa incrementada de liberación de hidrógeno y pérdida acelerada de agua. Sin desear estar ligado a ninguna teoría, el área superficial aumentada podría resultar de la simple adición física de carbono, que puede ser un componente de área superficial alta, o de un área superficial aumentada de la fase de plomo 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 liberación de hidrógeno total y la pérdida de agua concomitante pueden determinarse en gran medida por la partición (electroquímicamente) del área superficial activa A entre dos fases, plomo y carbono. Sin embargo, también es posible que las partículas formadas por la fase de plomo y carbono puedan tener una tasa inherente diferente de liberación de hidrógeno. La mitigación de la pérdida de agua, por lo tanto, podría proceder a través de varios caminos diferentes. Sin desear limitarse a ninguna teoría, la mitigación de la pérdida de agua podría lograrse mediante la modificación de la actividad inherente del carbono después de la adición de restos que bloquean los sitios de superficie para la adsorción de protones, paso intermedio en la liberación del hidrógeno. Alternativamente, la interacción entre plomo y carbono podría cambiarse con la adición de tales especies. Esta modificación podría estar dirigida selectivamente a la reducción del área superficial electroquímicamente activa A, o a la modificación selectiva de la actividad inherente (electrocatalítica) de las superficies de carbono para la liberación de hidrógeno.

Ejemplos

Ejemplo 1 (Referencia)

Este Ejemplo describe la preparación de un material compuesto que comprende negro de carbono y una sal de calcio.

- 25 Se disolvió $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (3 g, 5.52% en peso de contenido de agua de hidratación) en 125 g de agua. Esta solución se añadió lentamente a 50 g de negro de carbono (aditivo de carbono PBX® 51, Cabot Corporation) con agitación. La mezcla se dejó secar a temperatura ambiente durante unos días o durante la noche en un horno a 60°C.

La mezcla seca se trató luego con calor según el siguiente protocolo:

- 30
- someter la mezcla a una purga con N_2 a temperatura ambiente (2 Litros/minuto) durante 1-2 horas;
 - aumentar la temperatura a una tasa de 10°C/minuto para lograr una purga con N_2 a 150°C y permitir que la mezcla repose bajo la purga con N_2 durante 1 hora;
 - aumentar la temperatura a una tasa de 10°C/minuto para lograr una purga con N_2 a 500°C y permitir que la mezcla repose bajo la purga con N_2 durante 2 horas; y
 - enfriar bajo N_2 .

- 35 El producto resultante es un material compuesto que comprende negro de carbono que tiene 1% en peso de calcio en forma de CaCO_3 , como se indica por la formación de una sal de calcio insoluble en agua en la superficie del negro de carbono (Muestra A). Se determinó que el área superficial BET N_2 de una Muestra A era 1465 m^2/g .

- 40 Se repitió el mismo procedimiento con negro de carbono y 7.5 g de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ para producir un material compuesto que comprende negro de carbono y CaCO_3 , lo que dio como resultado un contenido de calcio del 2.5% en peso (Muestra B).

Se repitió el mismo procedimiento con negro de carbono y 1 g de $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ en 125 g de agua para producir un material compuesto que comprende negro de carbono y BaCO_3 , lo que resultó en un contenido de bario de 1% en peso (Muestra C).

Ejemplo 2

- 45 Este Ejemplo describe la preparación de gránulos que comprenden compuestos de negro de carbono y lignosulfonato de calcio.

- 50 Se prepararon gránulos con un mezclador de escobilla de 4 litros (Processall, mezclador 4H/V Tilt-A-Mix®), a una temperatura de 65°C. La tasa de mezcla se ajustó a 100 rpm, y el mezclador se cargó con 200 g de PBX® 51 negro de carbono. Al girar la escobilla, la unidad de adición de aspersion se cargó con 260 g de una solución de 13.3% en peso de lignosulfonato de calcio ("CaLS"; Aldrich) y se presurizó con nitrógeno a 17 psi. Al alcanzar la presión deseada, se abrió una válvula de adición de la unidad de adición de aspersion para introducir una aspersion de la solución de lignosulfonato de calcio en la superficie del carbono. Al finalizar la aspersion, el producto se mezcló durante 5 minutos adicionales y se descargó del mezclador. La muestra se secó en el horno a 100°C a 110°C durante la noche (o 12-18 horas).

La Tabla 1 a continuación muestra las propiedades del material compuesto de negro de carbono y calcio en comparación con el negro de carbono PBX® 51 ("CB"). La cantidad de calcio agregado se calculó con base en 5% en peso de calcio en lignosulfonato de calcio. El contenido de calcio fue determinado por AES-ICP, lo cual representa la cantidad total de calcio presente en el material compuesto.

5

Tabla 1

Muestra	Concentración de solución de CaLS [% en peso]	Peso [g] solución Ca/100 g CB	Ca agregado [ppm]	Ca medido por ICP [ppm]	SA BET medida N ₂ [m ² /g]
CB	N/A	N/A	N/A	1650	1420.0
Muestra D	4.3	120	2500	4210	1358.6
Muestra E	9.2	120	5000	5920	1280.2
Muestra F	13.3	130	7500	7540	1160.0

Ejemplo 3

Este Ejemplo describe mediciones de voltametría cíclica (CV) de compuestos de negro de carbono y calcio.

10 Se hicieron mediciones CV de tres muestras: negro de carbono no modificado (aditivo de carbono PBX® 51, Cabot Corporation; "CB"), Muestra A del Ejemplo 1, que es un material compuesto que comprende negro de carbono y 1% en peso de calcio, y Muestra E de Ejemplo 2, que es un material compuesto que comprende negro de carbono y 0.5% en peso de calcio de lignosulfonato de calcio. Para cada una de las tres muestras de negro de carbono, se preparó una suspensión de 5% en peso de sólidos mezclando el negro de carbono o el material compuesto (0.45 g) con fluoruro de polivinilo (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. La evaporación del NMP a 80°C durante 1 hora dio como resultado un sólido seco que contenía 90% en peso de negro de carbono o material compuesto y 10% en peso de PVDF.

15 Se recubrieron barras de grafito con 40 µL de la suspensión, dando como resultado una cantidad de recubrimiento de 2.75 ±0.05 mg. Las barras de grafito recubiertas se usaron como un electrodo de trabajo en una celda electroquímica con camisa de tres electrodos usando una barra de grafito sin recubrir como contraelectrodo y electrodo de calomel estándar (SCE) como electrodo de referencia. La temperatura de la celda se mantuvo a 60°C por circulación de agua, y se realizaron experimentos de voltametría cíclica (CV) escaneando el electrodo de trabajo a 10 mV/s desde el potencial de equilibrio a +0.4V y luego -0.8V vs. SCE durante 3 ciclos. El tercer ciclo CV se usó para comparar los negros de carbono y aquí se denomina ciclo CV "final". Las gráficas se normalizaron a la corriente capacitiva a +0.4V para permitir una comparación de todas las corrientes en la misma área superficial electroquímica. Esto elimina el efecto de las variaciones en el peso del recubrimiento o el área superficial específica BET de los negros de carbono.

20 La FIGURA 1 muestra los ciclos CV finales para cada una de las tres barras recubiertas con CB (corriente normalizada [mA/mA] frente a voltaje, [V]). En el barrido negativo, están presentes los procesos de adsorción y reducción de protones además de la corriente capacitiva. Se puede observar en la FIGURA 1 que la corriente de reducción de hidrógeno es menor para ambas muestras de material compuesto (Muestra A y Muestra E) en comparación con la muestra CB. La Tabla 2 muestra los valores para el % de corriente a -0.6 V, en el cual la corriente de liberación de hidrógeno se redujo en aproximadamente un 20% a -0.6V vs. SCE.

30

Tabla 2

Muestra	Aditivo	% de corriente (0.6 V)
CB	-	100.0
Muestra A	1% en peso de Ca	84.9

Muestra	Aditivo	% de corriente (0.6 V)
Muestra E	0.5% en peso de Ca a partir de CaLS	80.2

Dado que la liberación del hidrógeno es la fuerza impulsora en la corriente de sobrecarga para las baterías de plomo-ácido que contienen negro de carbono en las placas negativas, se espera que los materiales compuestos reduzcan la corriente de sobrecarga y la pérdida de agua según la invención reivindicada.

5 Ejemplo 4 (Referencia)

Este Ejemplo describe medidas de electrodo de disco giratorio (RDE) de las siguientes muestras: negro de carbono no modificado (aditivo de carbono PBX® 51, Cabot Corporation; "CB"), Muestra A del Ejemplo 1, el cual es un material compuesto que comprende negro de carbono y 1 % en peso de calcio, Muestra B del Ejemplo 1, el cual es un material compuesto que comprende negro de carbono y 2.5% en peso de calcio, y Muestra C del Ejemplo 1, el cual es un material compuesto que comprende negro de carbono y 1% en peso de bario. Se prepararon suspensiones (4 mg/mL) añadiendo 20 mg de cada muestra en una mezcla de 4 mL:1 ml de H₂O:isopropanol (IPA, grado HPLC), seguido de sonicación durante 1 minuto.

Se prepararon electrodos recubriendo electrodos de carbono vítreos pulidos con 25 µl de la solución que contiene negro de carbono. Después de secar (~1 minuto a 25°C), se añadieron 12 µL de solución de Nafion al 0.05% en peso como aglutinante en la parte superior del electrodo, y el electrodo se secó con nitrógeno durante 1 hora a 25°C.

Se realizaron mediciones del electrodo de disco giratorio (RDE) con un potenciostato BiStat (Princeton Applied Research) que controla un control Pine Speed y un rotador Pine Analytical (Pine Research Instrumentation) interconectado a través de PC utilizando el software EC-Lab® v10.21. Se usó una celda de vidrio de tres electrodos (Pine Research Instrumentation) con un contraelectrodo de alambre de platino, un electrodo de referencia de calomel y un electrodo de trabajo de carbono vítreo recubierto con 100 µg de las muestras de negro de carbono bajo investigación.

El electrolito (0.5 M H₂SO₄) se purgó con argón durante 20 min. Antes de la medición, las corrientes de reducción de hidrógeno se midieron a 50°C durante las exploraciones de voltametría cíclica a 20 mV/s, de -0.3 a -1 V frente a SCE con una velocidad de rotación de disco de 3,000 rpm. Las corrientes informadas se leyeron a -0.65V vs. SCE (correspondiente a -0.4V vs. Electrodo de Hidrógeno Estándar (EHE)), normalizadas por el peso del negro de carbono, y se midieron una vez que se logró un estado estable. Se realizaron ciclos de preformación a 100 mV/s (generalmente menos de 10 ciclos) para lograr el estado estacionario de la corriente CV. La corriente de liberación de hidrógeno se midió a 25°C, 35°C y 50°C.

La FIGURA 2 es un gráfico de la corriente de reacción de liberación de hidrógeno (HER) en mA/g frente a la temperatura (°C). Los datos indican que cada una de las Muestras A-C mostró una corriente de liberación de hidrógeno reducida en comparación con el negro de carbono no modificado a cada temperatura. Nuevamente, la baja liberación del hidrógeno probablemente indica una sobrecarga de corriente y se esperaría que los compuestos redujeran la pérdida de agua de acuerdo con la invención reivindicada.

Ejemplo 5 (Referencia)

Este Ejemplo describe la medición de la corriente de sobrecarga para celdas individuales que contienen negro de carbono o la Muestra A del Ejemplo 1 en el electrodo negativo en cargas para cada uno de 0% en peso, 0.25% en peso y 0.5% en peso con respecto al óxido de plomo en la mezcla de pasta negativa.

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 Vanisperse A (2 g para 0.2% en peso) y sulfato de bario (8 g para 0.8% en peso). El negro de carbono o el material compuesto (5 g para 0.5% en peso), previamente humedecido con 12 g de agua, se agregó luego al mezclador y se mezcló durante 3 minutos, seguido de la adición de agua (140 mL) y mezcla adicional durante 10 minutos. Finalmente, se añadió ácido sulfúrico (80 mL, 1.4 g/cm³) lentamente durante un período de 13 minutos con la adición de agua adicional según fuera necesario para ajustar la consistencia. La pasta se mezcló luego durante 25 minutos. Se preparó una pasta de electrodos positivos de control de acuerdo con el mismo procedimiento pero sin negro de carbono.

Los electrodos se empastaron a mano con 22 g de pasta húmeda sobre una rejilla de aleación Pb-Sn-Ca de 5.5 x 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% HR, seguido de 24 horas a 60°C, 10% 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 juntas. Las placas positivas se envolvieron en un separador de polietileno-caucho para automóviles disponible comercialmente (Daramic

DRCM-200A328). Se insertaron pilas de electrodos y separadores en cajas 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 eran celdas individuales de 2V, 4.6 Ah de capacidad nominal.

5 La formación se realizó en caso de 1.18 g/cc de ácido sulfúrico (típicamente 85 mL). El algoritmo de formación incluyó 9 pasos de carga, para una duración total de 65 horas y una capacidad total de 26.76 Ah. El objetivo de densidad de electrolitos después de la formación era de 1.28 g/cc.

10 Después de la formación, las celdas se acondicionaron previamente mediante la siguiente secuencia: carga completa, capacidad C20, carga completa, prueba de arranque en frío, carga completa, capacidad C20, carga completa y prueba de arranque en frío. C20 es una descarga de baja corriente de 0.05 x Cn a 25°C, y el arranque en frío es una descarga de alta corriente de 5xCn a -18°C. Cn es la capacidad nominal.

Después del pre-acondicionamiento, el volumen del electrolito se reajustó con ácido sulfúrico de 1.28 g/cc. 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 0.5A y se mantuvo a 2.4V durante 3 semanas de duración. La pérdida de peso celular se midió semanalmente, y la corriente de sobrecarga celular se controló durante toda la prueba.

15 La capacidad de sobrecarga de las celdas se calculó integrando la corriente de sobrecarga durante el tiempo de sobrecarga. La Tabla 3 muestra los datos de capacidad de sobrecarga durante 3 semanas de pruebas de sobrecarga para celdas que contienen negro de carbono no modificado o un material compuesto (Muestra A, 1% en peso de calcio).

Tabla 3

Muestra	Carga de carbono o material compuesto (% en peso)	Sobrecarga 3 semanas [Ah]
CB, control	0%	15.0
CB	0.25%	36.6
CB	0.5%	64.4
Muestra A	0.25%	42.2
Muestra A	0.5%	40.0

20 Estos datos se grafican en la FIGURA 3 (capacidad de sobrecarga [Ah] vs. carga CB [% en peso]). De la Tabla 1 y la FIGURA 3, se puede ver que sin la modificación de Ca, la capacidad de sobrecarga aumenta constantemente con la carga de negro de carbono. Sin embargo, cuando se usa un material compuesto que contiene aditivo de calcio en el negro de carbono, la capacidad de sobrecarga se estabiliza y los datos sugieren que la pérdida de agua sería menor para la Muestra A.

25

Ejemplo 6 (Referencia)

Este Ejemplo describe la pérdida de agua con las celdas individuales del Ejemplo 5.

30 Las celdas individuales se pesaron semanalmente durante la prueba de sobrecarga. La pérdida de peso total se normalizó dividiendo la pérdida de peso por la capacidad nominal de las celdas. La pérdida de peso normalizada total después de 3 semanas se reporta en la Tabla 4.

Tabla 4

pérdida de agua 3 semanas (2.4V, 60°C)	g/Ah
0% CB, control	0
0.25% CB	3.47

pérdida de agua 3 semanas (2.4V, 60°C)	g/Ah
0.5% CB	3.14
0.25% Muestra A	0.28
0.5% Muestra A	0.13

5 La pérdida de agua se considera aceptable si es inferior a 3 g/Ah después de 6 semanas ("objetivo de prueba de pérdida de agua"). Se puede ver que para el negro de carbono no modificado, las celdas no alcanzarían el objetivo de prueba de pérdida de agua. Por el contrario, las celdas que contienen los compuestos de negro de carbono y calcio muestran una pérdida de peso reducida en más del 90%, lo que indica que estas celdas alcanzarían el objetivo de la prueba de pérdida de agua.

Ejemplo 7

10 En este ejemplo, se prepararon y evaluaron formulaciones de masa activa negativa (NAM) con una prueba de sobrecarga y una prueba de pérdida de agua. Las formulaciones comprenden negro de carbono (aditivo de carbono PBX® 51, Cabot Corporation, "CB") utilizado como está, o combinado con 17% en peso (en relación con CB) de lignosulfonato de sodio disponible comercialmente como Vanisperse A (VS-A) ("Muestra G ") o Muestra F del Ejemplo 2 (0.75% en peso de Ca del lignosulfonato de calcio). Para las Muestras F y G, las muestras se granularon con las soluciones acuosas de lignosulfonato respectivas usando un granulador por lotes personalizado siguiendo un procedimiento similar al del Ejemplo 2 para formar compuestos de lignosulfonato de negro de carbono. Las muestras 15 CB-A, CB-B, Muestra F y Muestra G se combinaron con Vanisperse-A adicional y sulfato de bario en las cantidades enumeradas en la Tabla 5 (informadas como % en peso).

Tabla 5

Muestra	CB o material compuesto	Ca agregado	Vanisperse-A	Total VS-A + CaLS	Sulfato de bario
CB-A	0.5	0	0.2	0.2	0.8
CB-B	0.5	0	0.4	0.4	0.8
Muestra G	0.5	0	0.2	0.29	0.8
Muestra F	0.5	0.75	0.2	0.27	0.8

20 Los electrodos negativos se prepararon y formaron como se describe en el Ejemplo 5. La prueba de sobrecarga se realizó durante 3 semanas en celdas individuales de 2 V que tienen 2 placas negativas y 3 positivas de 4.6 Ah de capacidad nominal promedio. Las placas positivas se envolvieron en un separador de polietileno-caucho para automóviles disponible comercialmente (separadores Daramic®, DRCM-200A328). El electrolito era una solución de 1.28 g cm⁻³ H₂SO₄. Las pruebas de sobrecarga se realizaron a 2.4V en un baño de agua a 60°C.

25 La FIGURA 4 muestra la evolución de la corriente de sobrecarga durante la sobrecarga de una semana como un gráfico de corriente frente a tiempo a 2.4 V, 60°C para las formulaciones de la Tabla 5. La corriente de sobrecarga más alta se observa para CB-A. La segunda corriente de sobrecarga más alta se observa para la Muestra G, un gránulo de CB y VS-A donde la cantidad total de VS-A se incrementó a 0.29% vs. 0.2% en CB-A. Se puede observar una reducción adicional en la corriente de sobrecarga con CB-B donde la cantidad de lignosulfonato VS-A se incrementó a 0.4%. Finalmente, para la Muestra F, en donde el lignosulfonato VS-A en el sedimento compuesto se 30 reemplaza por lignosulfonato de calcio, se observa la mayor reducción en la corriente de sobrecarga, lo que sugiere fuertemente el beneficio del catión de calcio.

35 La tendencia observada con las corrientes de sobrecarga es la misma para la pérdida de agua real (en g/Ah) de las celdas medidas durante un período de 3 semanas (FIGURA 5), donde la celda con CaLS (Muestra F) genera la menor cantidad de pérdida de agua, que es una cantidad de pérdida de agua similar a la lograda con la celda de control que no tiene aditivo de carbono.

Ejemplo 8

Este Ejemplo describe la preparación de una muestra de polvo húmedo. Se prepararon pellas de manera similar al Ejemplo 2, es decir, con un mezclador de escobilla de 4L (Processall, mezclador 4H/V Tilt-A-Mix®), a una temperatura de 65°C. La velocidad de mezcla se ajustó a 100 rpm, y el mezclador se cargó con 200 g de PBX® 51 negro de carbono. Al girar la escobilla, la unidad de adición de aspersión se cargó con 260 g de una solución de 13.3% en peso de lignosulfonato de calcio ("CaLS"; Aldrich) y se presurizó a nitrógeno de 17 psi. Al alcanzar la presión deseada, se abrió una válvula de adición de la unidad de adición de aspersión para introducir una aspersión de la solución de lignosulfonato de calcio en la superficie del carbono. Al finalizar la aspersión, el producto se mezcló durante 5 minutos adicionales y se descargó del mezclador. El producto no se secó. El producto resultante era un polvo húmedo que tenía 50% en peso de agua, 45% en peso de negro de carbono y 5% de CaLS ("Muestra H").

Ejemplo 9 (Comparación)

Se preparó una muestra de polvo húmedo de manera similar al Ejemplo 8 pero sustituyendo el reactivo CaLS por un lignosulfonato de NaCa (Borresperse CA, disponible de Borregaard LignoTech). El mezclador (mezclador de escobilla 130LD) se cargó con 200 g de negro de carbono PBX® 51 y la velocidad de mezcla se ajustó a 95 rpm a temperatura ambiente. Con el giro de la escobilla, la unidad de adición de aspersión se cargó con 8.45 kg de solución de lignosulfonato de NaCa al 13.3% cargada a través de una boquilla de aspersión hidráulica y presurizada a 80 psi de nitrógeno. Al alcanzar la presión deseada, se abrió una válvula de adición de la unidad de adición de aspersión para introducir una aspersión de la solución de lignosulfonato de calcio en la superficie del carbono. Al finalizar la aspersión, el producto se mezcló durante 5 minutos adicionales y se descargó del mezclador. El producto no se secó. El producto resultante era un polvo húmedo que tenía 50% en peso de agua, 45% en peso de negro de carbono y 5% de lignosulfonato de NaCa (Muestra I).

Ejemplo 10

Este Ejemplo describe las pruebas de pérdida de agua con las muestras de polvo húmedo. Las pruebas de pérdida de agua se realizaron de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 6 con la Muestra H y la Muestra I. A modo de comparación, las pruebas de pérdida de agua también se realizaron con la Muestra F del Ejemplo 2.

La mezcla de pasta de masa activa negativa (NAM) se realizó a una 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 Vanisperse A (3 g para 0.3% en peso) y sulfato de bario (8 g para 0.8% en peso). El negro de carbono o el material compuesto (10 g para 0.5% en peso debido al 50% de agua contenida), se añadió al mezclador y se mezcló durante 3 minutos, seguido de la adición de agua (aproximadamente 120 mL) y una mezcla adicional durante 10 minutos. Finalmente, se añadió ácido sulfúrico (80 mL, 1.4 g/cm³) lentamente 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 minutos. Los resultados de las pruebas de pérdida de agua se muestran en la Tabla 6 a continuación.

Tabla 6

pérdida de agua 3 semanas (2.4V, 60°C)	g/Ah
0.5% Muestra F (seca)	0.25
0.5% Muestra H	0.25
0.5% Muestra I	1.2

Las muestras F y H se prepararon con CaLS de la misma manera, excepto que la Muestra H no se secó y se usó como está en la formulación de la pasta. Se puede ver en la Tabla 6 que los valores de pérdida de agua son casi idénticos para ambas Muestras. La Muestra I, en donde el negro de carbono se modifica con lignosulfonato de NaCa, proporcionó valores de pérdida de agua significativamente mejorados en comparación con la muestra de negro de carbono no modificado (0.5% CB en la Tabla 4), aunque no en la misma medida que las Muestras F y H.

El uso de los términos "un" y "una" y "el(la)" debe interpretarse para cubrir tanto el singular como el plural, a menos que se indique lo contrario en el presente documento o que el contexto lo contradiga claramente. Los términos "que comprende", "que tiene", "incluido" y "que contiene" deben interpretarse como términos abiertos (es decir, que significan "incluido, pero no limitado a"), a menos que se indique lo contrario. La citación de los rangos de valores en el presente documento solo pretende servir como un método abreviado para referirse individualmente a cada valor separado que caiga dentro del rango, a menos que se indique lo contrario en el presente documento, y cada valor por separado se incorpora a la especificación como si se mencionara individualmente en el presente documento. Todos

los métodos descritos en este documento pueden realizarse en cualquier orden adecuado a menos que se indique lo contrario en este documento o que el contexto lo contradiga claramente. El uso de cualquiera y todos los ejemplos, o lenguaje de ejemplificación (por ejemplo, "tal como") provisto aquí, está destinado simplemente a ilustrar 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 indicativo de ningún elemento no reivindicado como esencial para la práctica de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende al menos un material carbonoso y al menos un lignosulfonato metálico, caracterizada porque al menos un lignosulfonato metálico se selecciona de lignosulfonatos de calcio, bario y estroncio, y el ion metálico de al menos un lignosulfonato metálico está presente en una cantidad que varía del 0.5% en peso al 3% en peso con respecto al peso total de al menos un material carbonoso, y en donde al menos un lignosulfonato metálico está presente en una cantidad que varía de 5 a 10% en peso, relativo al peso total de la composición.
2. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición comprende partículas compuestas que comprenden al menos un material carbonoso y al menos un lignosulfonato metálico.
3. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición está en forma de un polvo o una pella.
4. La composición de la reivindicación 1, en donde al menos un material carbonoso se intercala con al menos un lignosulfonato metálico.
5. La composición de la reivindicación 1, en donde al menos un lignosulfonato metálico comprende lignosulfonato de calcio.
6. La composición de la reivindicación 1, que comprende además al menos un material que contiene plomo.
7. La composición de la reivindicación 1, que comprende además al menos un expansor de molécula orgánica que es diferente de al menos un lignosulfonato metálico.
8. La composición de la reivindicación 1, que comprende además BaSO₄.
9. La composición de la reivindicación 1, en donde el al menos un material carbonoso se intercala homogéneamente con al menos un lignosulfonato metálico.
10. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición comprende al menos un material carbonoso presente en una cantidad que varía del 40% al 45% en peso, en relación con el peso total de la composición.
11. La composición de la reivindicación 1, en donde el agua está presente en una cantidad que varía del 45-55% en peso, en relación con el peso total de la composición.
12. Un electrodo que comprende una placa de electrodo recubierta con la composición de la reivindicación 1.
13. Una baterías ácidas de plomo que comprende el electrodo de la reivindicación 12.

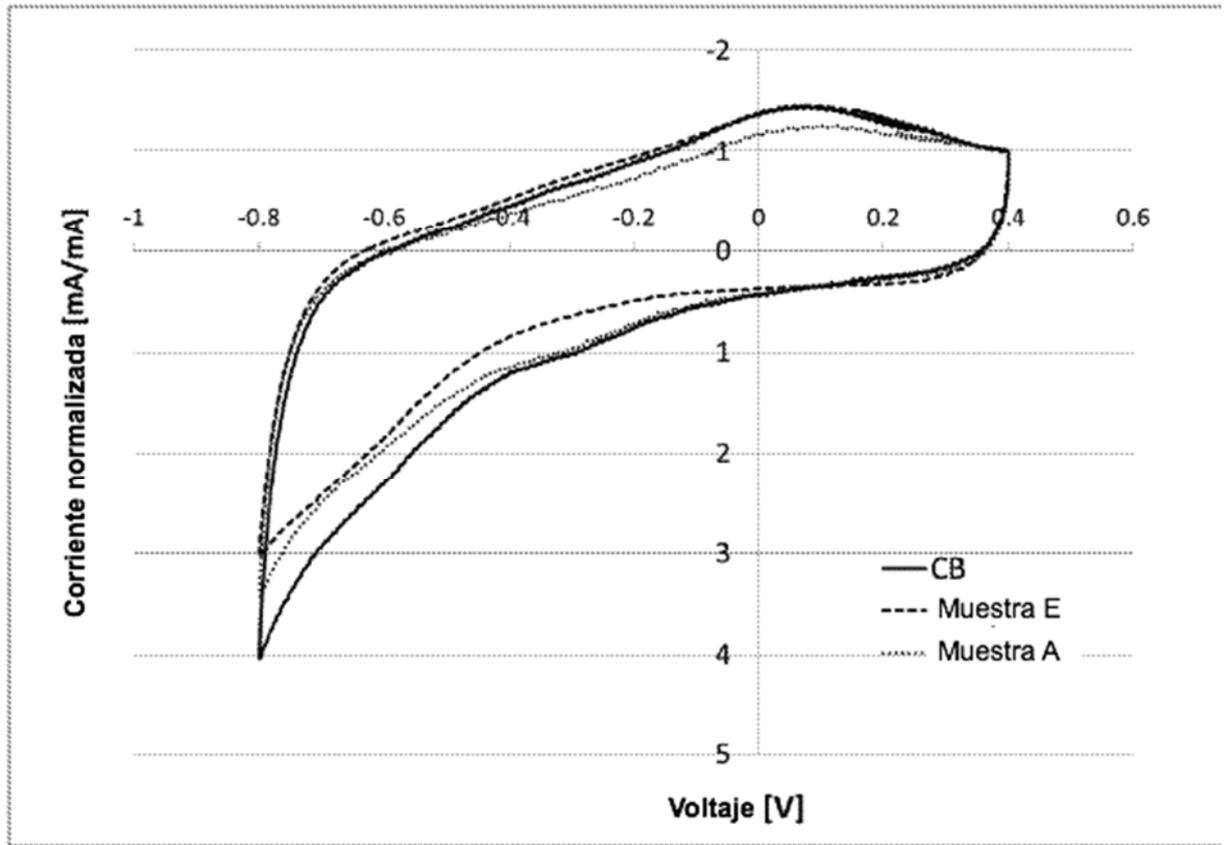
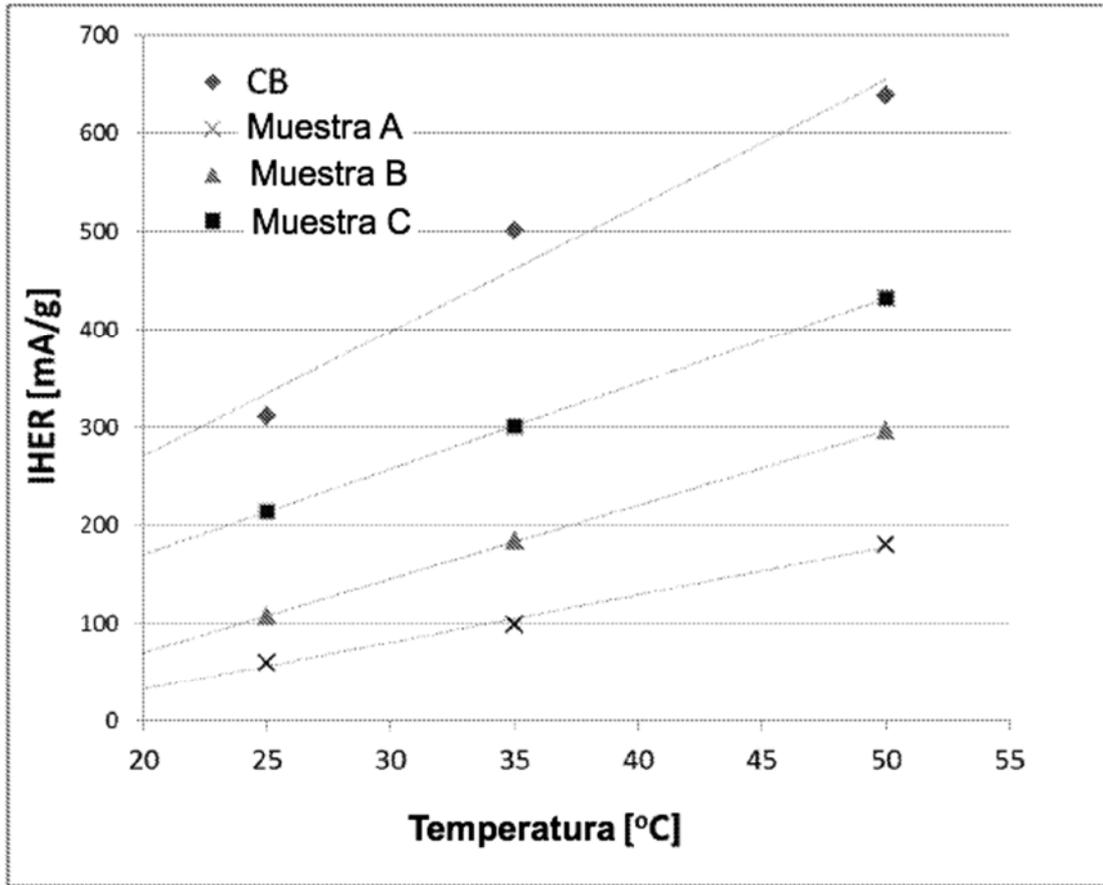


FIG. 1

**FIG. 2**

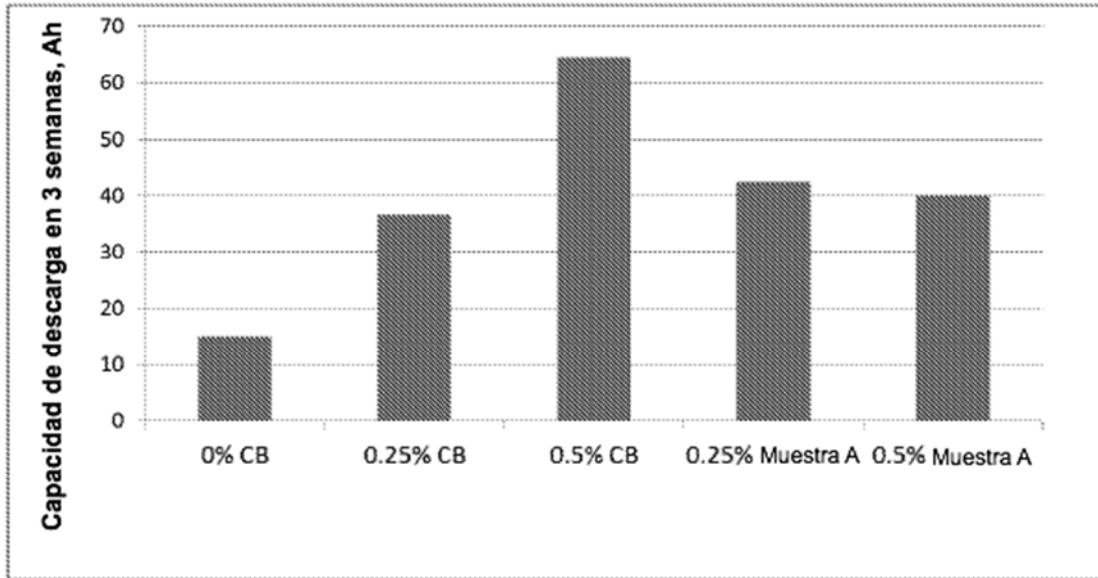
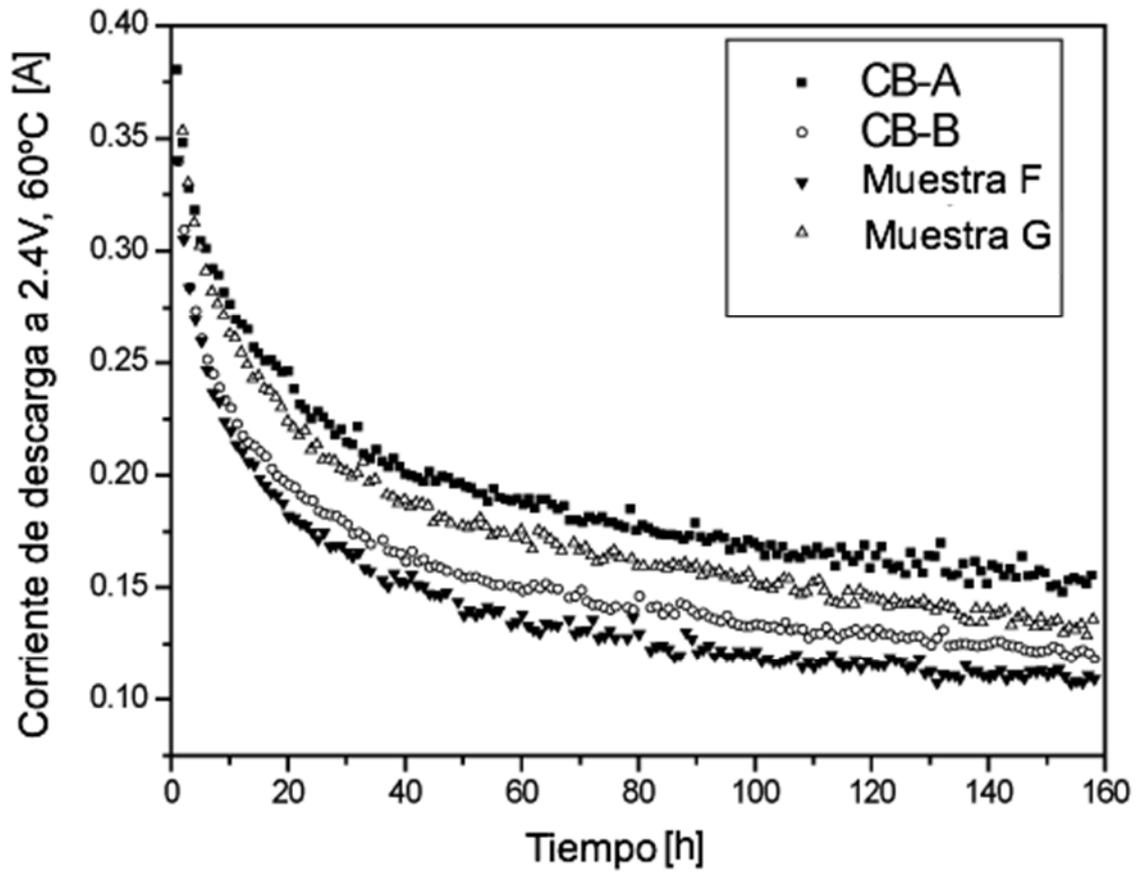


FIG. 3

**FIG. 4**

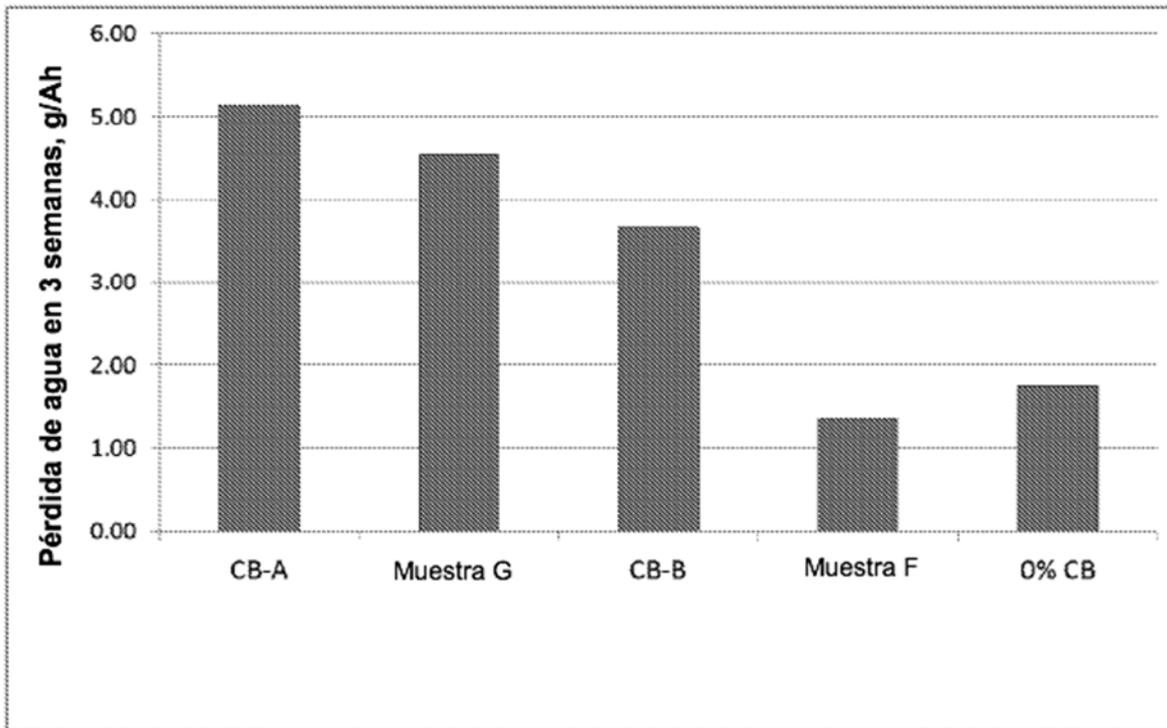


FIG. 5