

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 823 595**

51 Int. Cl.:

H01M 4/20	(2006.01)
H01M 4/36	(2006.01)
H01M 4/48	(2010.01)
H01M 4/56	(2006.01)
H01M 4/68	(2006.01)
H01M 4/73	(2006.01)
H01M 10/06	(2006.01)
B22D 21/00	(2006.01)
B22D 25/02	(2006.01)
C22C 11/08	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.04.2009 PCT/US2009/039817**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2009 WO09126657**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2009 E 09729522 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2020 EP 2263276**

54 Título: **Batería de plomo-ácido inundada**

30 Prioridad:

20.11.2008 US 275158
08.04.2008 US 43377

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.05.2021

73 Titular/es:

TROJAN BATTERY COMPANY (100.0%)
12380 Clark Street
Santa Fe Springs, CA 90670, US

72 Inventor/es:

BECKLEY, GORDON, C.;
HO, MARVIN, C.;
SMITH, COLIN y
SNYDER, CHARLES, E.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 823 595 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

Batería de plomo-ácido inundada

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a baterías electroquímicas de plomo-ácido de celda húmeda o inundada, y más particularmente a pastas de material activo positivo para su uso en este tipo de baterías. La descripción también da a conocer métodos para hacer y usar las mismas.

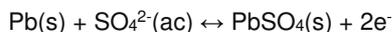
Antecedentes de la invención

10 Una batería de plomo-ácido inundada típica incluye rejillas de electrodos positivo y negativo y un electrolito. Las rejillas de electrodos, aunque están construidas principalmente de plomo, a menudo se alean con antimonio, calcio o estaño para mejorar sus características mecánicas. El antimonio es generalmente un material de aleación preferido para baterías de descarga profunda.

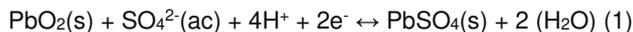
15 En una batería de plomo-ácido inundada, las pastas de material activo positivo y negativo se recubren en las rejillas de los electrodos positivo y negativo, respectivamente, formando placas positivas y negativas. Las pastas de material activo positivo y negativo comprenden generalmente óxido de plomo (PbO u óxido de plomo (II)). El electrolito incluye típicamente una solución ácida acuosa, más comúnmente ácido sulfúrico. Una vez que la batería está ensamblada, la batería se somete a una etapa de formación en la que se aplica una carga a la batería para convertir el óxido de plomo de las placas positivas en dióxido de plomo (PbO₂ u óxido de plomo (IV)) y el óxido de plomo de las placas negativas en plomo.

20 Después de la etapa de formación, una batería se puede descargar y cargar repetidamente en funcionamiento. Durante la descarga de la batería, los materiales activos positivos y negativos reaccionan con el ácido sulfúrico del electrolito para formar sulfato de plomo (II) (PbSO₄). Mediante la reacción del ácido sulfúrico con los materiales activos positivos y negativos se consume una porción del ácido sulfúrico del electrolito. Sin embargo, el ácido sulfúrico regresa al electrolito al cargar la batería. La reacción de los materiales activos positivos y negativos con el ácido sulfúrico del electrolito durante la descarga puede representarse mediante las siguientes fórmulas.

25 Reacción en el electrodo negativo:



Reacción en el electrodo positivo:



30 Como muestran estas fórmulas, durante la descarga se genera energía eléctrica, lo que hace que la batería de plomo-ácido inundada sea una fuente de energía adecuada para muchas aplicaciones. Por ejemplo, las baterías de plomo-ácido inundadas se pueden usar como fuentes de energía para vehículos eléctricos, tales como carretillas elevadoras, coches de golf, coches eléctricos y coches híbridos. Las baterías de plomo-ácido inundadas también se utilizan para fuentes de alimentación de emergencia o de reserva, o para almacenar energía generada por sistemas fotovoltaicos.

35 Para cargar una batería de plomo-ácido inundada, la reacción de descarga se invierte aplicando una tensión de una fuente de carga. Durante la carga, el sulfato de plomo reacciona con moléculas de oxígeno del agua ionizada para producir plomo y dióxido de plomo. El dióxido de plomo se deposita en el electrodo positivo y el plomo se deposita en el electrodo negativo.

40 Se sabe que el dióxido de plomo depositado en el electrodo positivo existe en dos estructuras cristalinas diferentes, α -PbO₂ y β -PbO₂. De éstas, α -PbO₂ tiende a tener un cristal de mayor tamaño que proporciona un área de superficie más baja frente a β -PbO₂ que tiene un cristal de menor tamaño con mayor área de superficie. En las baterías, el tamaño de cristal más grande y el área de superficie más baja de α -PbO₂ tiende a reducir la capacidad inicial de la batería, pero proporciona una vida más larga en comparación con el tamaño de cristal más pequeño y el área de superficie más grande de β -PbO₂ que tiende a proporcionar una mayor capacidad inicial de la batería, pero una vida útil más corta. Tras la formación inicial, la pasta de material activo positivo de una batería de plomo-ácido inundada de descarga profunda típica tiende a exhibir una relación α -PbO₂ a β -PbO₂ de aproximadamente 1,2 o superior.

50 La adición de sulfato de estaño al electrodo positivo en baterías inundadas es conocida, pero generalmente se limita al uso en baterías que usan electrodos positivos hechos de aleaciones de plomo-calcio. Se sabe que las baterías que utilizan rejillas de electrodo positivo de aleación de plomo-calcio sufren el desarrollo de una capa de corrosión mal definida en la superficie de la rejilla que puede limitar la vida útil de la batería. Se ha sugerido que la adición de estaño a la aleación de la que está hecha la rejilla, o la aplicación de estaño a la superficie de una rejilla formará una capa enriquecida con estaño en la superficie de la rejilla y, al hacerlo, mejorará las propiedades de la capa de corrosión en la superficie de la interfaz de la rejilla. Sin embargo, también se reconoce generalmente que las rejillas

de electrodo positivo de una aleación de plomo-antimonio tienen capas de corrosión bien definidas y, por lo tanto, no se beneficiarían de la formación de una capa enriquecida con estaño. Además, también se reconoce generalmente que cualquier estaño provisto en la rejilla del electrodo positivo tenderá a migrar a la rejilla del electrodo negativo durante el uso de la batería y, al hacerlo, cambiará el potencial medio de la rejilla del electrodo negativo y afectará negativamente a las características de recarga de la batería.

Cada uno de los documentos JP 4-196059 A y JP 5-054881 A describe una batería recargable de plomo-ácido que comprende un electrodo positivo que comprende una rejilla de electrodo positivo hecha de una aleación de plomo-antimonio y una pasta positiva que comprende un aditivo que comprende estaño.

Sumario de la invención

La invención se define en la reivindicación 1 independiente que se refiere a una batería recargable de plomo-ácido que comprende al menos una placa negativa; al menos una placa positiva que comprende en un estado cargado: una rejilla de electrodo positivo fundida hecha de una aleación de plomo-antimonio que comprende aproximadamente 2 a 11% en peso de antimonio; y una pasta positiva aplicada directamente sobre la superficie de la aleación de plomo-antimonio de la rejilla del electrodo positivo, la pasta positiva que comprende un óxido de plomo y un aditivo que comprende estaño u óxido de estaño, en donde una relación molar de plomo a estaño u óxido de estaño del aditivo varía de 450:1 a aproximadamente 650:1; y un electrolito acuoso.

Una realización de la presente invención está dirigida a una pasta de material activo positivo mejorada para una batería de plomo-ácido de descarga profunda inundada del tipo que incluye rejillas de electrodo positivo de aleación de plomo-antimonio. Una pasta de material activo positivo de este tipo incluye óxido de plomo, un aditivo de sulfato de metal y ácido sulfúrico. La pasta de material activo positivo puede incluir opcionalmente un aglutinante tal como fibra de poliéster. El sulfato de metal es sulfato de estaño. Para una realización de este tipo, el aditivo de sulfato metálico puede estar presente en la pasta en una cantidad de aproximadamente 0,2% en peso o menos, sobre una base seca. En otra realización, el aditivo de sulfato de estaño está presente en la pasta en una cantidad de aproximadamente 0,18% en peso sobre una base seca. Tras la formación de la batería, el óxido de plomo de la pasta se convierte en dióxido de plomo y se cree que el sulfato de metal se convierte de manera similar en un óxido del metal.

De acuerdo con la invención, la relación molar de plomo a aditivo metálico de la pasta de material activo positivo está entre aproximadamente 450:1 y aproximadamente 650:1 (correspondiente a una cantidad inicial de sulfato de estaño (cuando el aditivo es sulfato de estaño) que varía de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,22% en peso sobre una base seca). En aún otra realización, la relación molar de plomo a aditivo metálico de la pasta de material activo positivo es de aproximadamente 500:1 (correspondiente a una cantidad inicial de sulfato de estaño (cuando el sulfato de estaño es el aditivo) de aproximadamente 0,2% en peso sobre una base seca).

Puede proporcionarse estaño a la pasta en forma de sulfato de estaño.

Sin pretender imponer teoría alguna, se cree que después de la formación de la batería, la pasta resultante tiene una estructura cristalina más pequeña y, por lo tanto, un área de superficie más alta después del curado en comparación con las pastas convencionales de material activo positivo. Además, la inclusión de un aditivo metálico, tal como estaño, en una relación en peso de aproximadamente 900:1 puede reducir la relación α -PbO₂ a β -PbO₂ de la batería formada entre aproximadamente 0,8 y 1,0, lo que da como resultado una batería con alta capacidad inicial y larga duración.

El aditivo metálico se proporciona generalmente en forma de un sulfato metálico en la pasta de material activo positivo antes de su formación.

Un método para preparar una pasta de material activo positivo para una batería de plomo-ácido de descarga profunda inundada del tipo que incluye rejillas de aleación de plomo-antimonio incluye mezclar óxido de plomo, un aglutinante tal como fibra de poliéster y un aditivo de sulfato para formar una mezcla seca. Añadir agua a la mezcla seca y mezclar en húmedo la mezcla resultante. Luego se agrega ácido para formar la pasta de material activo positivo.

En otra realización de la presente invención, una batería de plomo-ácido de descarga profunda inundada incluye la pasta de material activo positivo. Una batería de plomo-ácido de descarga profunda inundada de este tipo incluye una rejilla de electrodo positivo aleado con antimonio. La pasta de material activo positivo como se describe arriba se aplica a la rejilla del electrodo positivo. De acuerdo con la invención, la rejilla de electrodo positivo incluye de aproximadamente 2 a aproximadamente 11% en peso de antimonio. En otra realización, la rejilla de electrodo positivo incluye de aproximadamente 2 a aproximadamente 6% en peso de antimonio. Si bien es deseable una cierta cantidad de antimonio para mejorar las características mecánicas de la rejilla, si se agrega demasiado antimonio, puede provocar una formación de gases indeseable en la batería terminada y también puede aumentar el costo de la rejilla. En consecuencia, existen ventajas para las aleaciones con bajo contenido de antimonio.

En comparación con una batería de plomo-ácido de descarga profunda inundada convencional de tamaño y peso similares que no incluye un aditivo metálico en la pasta de material activo positivo, una batería de plomo-ácido de

descarga profunda inundada que incluye un aditivo metálico en la pasta de material activo positivo tiende a retener una mayor capacidad durante la vida útil de la batería. Por lo tanto, una batería de la presente invención puede proporcionar una salida de potencia total más alta durante la vida de la batería en comparación con una batería convencional.

5 Breve descripción de los dibujos

Las características y ventajas anteriores y otras de la presente invención se entenderán mejor haciendo referencia a la siguiente descripción detallada cuando se considere junto con los dibujos adjuntos, en los que:

La FIG. 1 es una vista esquemática en sección de una batería de plomo-ácido de descarga profunda inundada de acuerdo con una realización de la presente invención; y

- 10 las FIGs. 2 y 3 son gráficos que comparan el ciclo de vida de las baterías de plomo-ácido de descarga profunda inundadas de acuerdo con las realizaciones de la presente invención con una batería de control en la que no se usa aditivo alguno.

Descripción detallada

- 15 De acuerdo con una realización de la invención, una pasta de material activo positivo para una batería de plomo-ácido de descarga profunda inundada incluye óxido de plomo, un aditivo de sulfato y una solución ácida acuosa.

De acuerdo con realizaciones de la invención, se proporciona suficiente aditivo de sulfato a la pasta para producir una relación molar de plomo a metal (u óxido de metal) entre aproximadamente 450:1 y aproximadamente 650:1. En aún otra realización, la relación molar de plomo a aditivo metálico de la pasta de material activo positivo es de aproximadamente 500:1. El metal es estaño.

- 20 Sorprendentemente, de acuerdo con una realización de la presente invención, la pequeña cantidad de metal añadida al material activo positivo proporciona mejoras significativas en el rendimiento de la batería. Además, la pequeña cantidad de aditivo metálico no tiende a causar ningún envenenamiento significativo por estaño en el electrodo negativo, como podría haberse esperado.

- 25 Sin pretender imponer teoría alguna, se cree que la inclusión del aditivo metálico en la pasta de material activo positivo de acuerdo con realizaciones de la presente invención cambia la estructura cristalina de la pasta de material activo positivo. Como resultado, se cree que el material activo tiene un área de superficie más alta en la que pueden ocurrir reacciones electroquímicas. Por consiguiente, las baterías de descarga profunda que tienen una estructura cristalina uniforme y un área de superficie de material activo más alta pueden soportar una descarga profunda con menos deterioro de la capacidad de carga durante la vida útil de la batería, mejorando así el rendimiento.

- 30 En particular, la inclusión de estaño como el metal del aditivo en la pasta activa positiva en una relación en peso de plomo a estaño de aproximadamente 900:1 puede reducir la relación $\alpha\text{-PbO}_2$ a $\beta\text{-PbO}_2$ entre aproximadamente 0,8 y 1,0. Un equilibrio de $\alpha\text{-PbO}_2$ a $\beta\text{-PbO}_2$ de este tipo ha demostrado, sorprendentemente, que da como resultado una batería con una alta capacidad inicial y una larga vida útil de la batería. Se ha demostrado, además, que a niveles de sulfato superiores a aproximadamente 0,2% en peso, aumenta la porosidad del material de pasta activo positivo. Un aumento de este tipo de la porosidad tiende normalmente a afectar negativamente al rendimiento de la batería. Una mayor porosidad indica un mayor volumen de poros, lo que permite que el electrolito penetre más fácilmente dentro de la matriz sólida del material activo. Aunque esto puede mejorar el rendimiento inicial de la batería, el material activo positivo se expandirá y encogerá durante la carga y descarga (ciclado), y la estructura altamente porosa disminuirá la resistencia mecánica y acortará el ciclo de vida del material activo.

- 40 Un método para preparar una pasta de material activo positivo incluye mezclar óxido de plomo, un aglutinante tal como fibra de poliéster y un aditivo de sulfato de metal para formar una mezcla seca. Luego se agrega agua a la mezcla seca y la mezcla se combina en húmedo durante un período de tiempo. Después de mezclar en húmedo, se agrega ácido y continúa la mezcladura.

- 45 En una realización, como se muestra de forma algo esquemática en la FIG. 1, una batería 10 de plomo-ácido de descarga profunda inundada de celda única incluye la pasta de material activo positivo como se ha expuesto anteriormente. La batería incluye una pluralidad de rejillas de electrodos positivos 12 y una pluralidad de rejillas de electrodos negativos 14. Cada una de las rejillas de electrodo positivo está recubierta con una pasta de material activo positivo 16 como se ha expuesto anteriormente para formar una placa positiva. Cada una de las rejillas de electrodo negativo se recubre con una pasta 18 de material activo negativo para formar una placa negativa. Las rejillas de electrodos positivos y negativos revestidas están dispuestas en una pila alterna dentro de una caja de batería 22 usando una pluralidad de separadores 24 para separar cada una de las rejillas de electrodos de las rejillas de electrodos adyacentes y evitar cortocircuitos. Un colector de corriente positiva 26 conecta las rejillas de electrodos positivos y un colector de corriente negativa 28 conecta las rejillas de electrodos negativos. Una solución de electrolito 32 llena la caja de la batería, y los bornes 34, 36 de los terminales de la batería positivos y negativos se extienden desde la caja de la batería para proporcionar puntos de contacto eléctricos externos usados para cargar y descargar la batería. La caja de la batería incluye un respiradero 42 para permitir que el exceso de gas

producido durante el ciclo de carga se ventile a la atmósfera. Una tapa de ventilación 44 evita que el electrolito se derrame de la caja de la batería. Si bien se ilustra una batería de una sola celda, debe quedar claro para un experto en la técnica que la invención puede aplicarse también a baterías de celdas múltiples.

5 De acuerdo con la invención, las rejillas de electrodo positivo están hechas de una aleación de plomo-antimonio. Las rejillas de electrodos están aleadas con aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 11% en peso de antimonio. Las rejillas de electrodos se pueden alea con entre aproximadamente 2% en peso y aproximadamente 6% en peso de antimonio.

10 Las rejillas de electrodo negativo están hechas de manera similar de una aleación de plomo y antimonio, pero generalmente incluyen menos antimonio que la aleación utilizada para las rejillas de electrodo positivo. Las rejillas de electrodo negativo también tienden a ser algo más delgadas que las rejillas de electrodo positivo. Tales rejillas de electrodo negativo son bien conocidas en la técnica. Las rejillas de electrodo negativo están recubiertas con un material activo negativo que incluye óxido de plomo y un expansor como también es bien conocido en la técnica. Tras la formación de la batería, el óxido de plomo del material activo negativo se convierte en plomo.

15 Electrolitos adecuados incluyen soluciones ácidas acuosas. En una realización, el electrolito comprende una solución acuosa concentrada de ácido sulfúrico que tiene un peso específico de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 1,3 antes de la formación de la batería. Los separadores están hechos de uno cualquiera de los materiales conocidos. Separadores adecuados están hechos de madera, caucho, estera de fibra de vidrio, celulosa, poli(cloruro de vinilo) y polietileno.

20 De acuerdo con algunas realizaciones, la batería completa puede envejecer después de su formación. En particular, después de la carga inicial (es decir, la formación de la batería), se puede dejar que la batería permanezca sin uso durante un período de envejecimiento. El período de envejecimiento puede oscilar entre aproximadamente 2 meses y aproximadamente 6,5 meses. Las baterías de acuerdo con realizaciones de la presente invención que se han envejecido después de su formación han mostrado sorprendentemente mejores resultados que sus contrapartes no envejecidas. Estos resultados se muestran en la FIG. 2, discutidos en detalle a continuación en relación con los
25 Ejemplos 2 y 3.

La presente invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos. Estos ejemplos se proporcionan únicamente con fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la presente invención.

Ejemplo 1: Pasta de Material Activo Positivo y Formación de Placa Positiva

30 Se preparó una pasta de material activo positivo mezclando primero 2400 libras (1889 kg) de polvo de óxido de plomo y 2 libras (0,9 kg) de fibra de poliéster en un mezclador. A esa mezcla se le añadieron 4,40 libras (2,0 kg) de sulfato de estaño mientras continuaba la mezcladura. Luego, se agregaron cantidades específicas de agua y ácido y se continuó mezclando hasta que se formó una pasta de material activo positiva. La pasta positiva incluía óxido de plomo, fibra de poliéster, agua y ácido sulfúrico acuoso. La densidad de la pasta fue de aproximadamente 4,5 g/cm³, que se considera una pasta de alta densidad y adecuada para aplicaciones cíclicas. La pasta resultante era de color
35 gris y tenía una concentración de sulfato de estaño de aproximadamente 0,18% en peso sobre una base seca.

La pasta de material activo positiva se aplicó a rejillas de electrodos positivos idénticos usando una máquina pegadora comercial de Mac Engineering & Equipment Co. para formar placas positivas pegadas. Las rejillas de electrodos positivos se moldearon utilizando una máquina de colado de rejillas de Wirtz Manufacturing Co. utilizando una aleación de plomo-antimonio con 4,5% de antimonio. Cada una de las rejillas de electrodo positivo se pegó con pasta de material activo positivo. Las placas positivas resultantes se secaron luego en una estufa de secado rápido de acuerdo con métodos bien conocidos. Las placas positivas secadas se curaron luego mediante un proceso de dos etapas en una cámara de curado, primero al 100% de humedad durante dieciséis horas, y luego las placas se secaron a alta temperatura sin humedad hasta que el contenido de humedad dentro de la placa fue inferior al 4%.

Ejemplo Comparativo 1: Formación de Placas y Pasta de Material Activo Positivo Convencional

45 Se prepararon una pasta de material activo positivo y placas positivas idénticas a las descritas en el Ejemplo 1 usando el método descrito en el Ejemplo 1, con la excepción de que no se incluyó aditivo de sulfato de metal alguno en la pasta de material activo positivo.

Ejemplos 2-3: Ensamblaje de la Batería

50 De acuerdo con los Ejemplos 2 y 3, las placas positivas formadas de acuerdo con el Ejemplo 1 se ensamblaron en doce baterías de producción del tipo fabricado y vendido por Trojan Battery Corporation como Modelo T105 (batería de plomo-ácido de descarga profunda de 3 celdas, 6 voltios, un tipo comúnmente utilizado en coches de golf eléctricos). En otras palabras, con la excepción de que se usaron las placas positivas del Ejemplo 1 en lugar de las placas positivas convencionales, todos los demás componentes y etapas de fabricación fueron idénticos a los empleados para fabricar baterías convencionales Modelo T105. En particular, se formaron grupos de celdas
55 individuales apilando ocho placas positivas del Ejemplo 1 y nueve placas negativas convencionales en una disposición alterna con separadores convencionales entre ellas. Las placas negativas comprendían rejillas de

electrodo negativo fabricadas con una aleación de 2,75% en peso de antimonio en plomo. Cada una de las rejillas de electrodo negativo se pegó con pasta negativa que comprendía óxido de plomo, expansor de ciclo profundo, fibra de poliéster, agua y ácido sulfúrico acuoso. La densidad de la pasta negativa fue de aproximadamente 4,3 g/cm³, que representa una pasta negativa típica en la industria de las baterías de plomo-ácido. A continuación, las placas positivas se secaron en un horno de secado rápido y se curaron utilizando los mismos procedimientos que se utilizaron para las placas negativas. Los separadores utilizados fueron separadores de caucho fabricados por Microporous Products, L.P. El expansor de ciclo profundo fue proporcionado por Atomized Products Group, Inc.

Las lengüetas de las placas negativas de cada uno de los grupos de celdas se soldaron juntas usando procedimientos conocidos, al igual que las lengüetas de las placas positivas de cada uno de los grupos de celdas. Para cada una de las baterías, se interconectaron tres grupos de celdas en serie, como es bien sabido en el montaje de baterías de tres celdas, y la combinación de tres grupos de celdas se insertó en una caja de batería. Luego se selló la caja y se soldaron los terminales de la batería en su lugar. Las baterías ensambladas se llenaron luego con ácido sulfúrico acuoso y se colocaron cubiertas sobre las rejillas de ventilación. Para cada uno de los Ejemplos 2 y 3, las baterías ensambladas se conectaron en serie, y dentro de los treinta minutos de llenar las baterías con ácido, se inició la etapa de formación de la batería. De acuerdo con la etapa de formación de la batería, se aplicó una carga a la serie de baterías utilizando un procedimiento de formación de corriente constante para formar las placas. La formación se terminó hasta que la energía de carga total alcanzó aproximadamente 190 a aproximadamente 220% de la energía de carga teórica en base a la cantidad de material activo positivo y la eficiencia de carga. La densidad específica final del ácido sulfúrico acuoso dentro de las baterías fue de aproximadamente 1,275. A continuación, las baterías formadas se colocaron en un estante durante un período de pre-acondicionamiento de 21 días antes de realizar los ensayos de ciclo. Después del pre-acondicionamiento, un cierto número de las baterías formadas se envejecieron en el estante durante seis meses más.

Ejemplo Comparativo 2: Ensamblaje de Batería Convencional

Para el Ejemplo Comparativo 2 se construyeron baterías idénticas a las de los Ejemplos 2 y 3, excepto que en el ensamblaje se utilizaron las placas positivas convencionales del Ejemplo Comparativo 1.

Para un primer ensayo, se compararon seis baterías acondicionadas del Ejemplo 2 con seis baterías convencionales del Ejemplo Comparativo 2 inmediatamente después del acondicionamiento. En particular, las seis baterías del Ejemplo 2 se instalaron en serie en un circuito de ensayo, mientras que las seis baterías del Ejemplo Comparativo 2 se instalaron en serie en otro circuito de ensayo. Para un segundo ensayo, las seis baterías del Ejemplo 3 se envejecieron durante otros seis meses antes de instalarse en serie en otro circuito de ensayo.

Para los ensayos, las baterías se descargaron y cargaron repetidamente utilizando procedimientos estándares establecidos por Battery Council International. En particular, las baterías se descargaron a 75 amperios constantes hasta una tensión de corte de 1,75 V por celda. Para cada uno de los circuitos, la capacidad total descargada para cada uno de los ciclos de descarga se determinó en amperios-hora. Una vez descargadas las baterías de un circuito, el circuito se dejó en reposo durante 30 minutos antes de recargarlo. Después de la etapa de descanso, las baterías se recargaron utilizando un perfil de carga I-E-I de tres etapas hasta el 110% de la capacidad descargada en el ciclo de descarga inmediatamente anterior. En este perfil de carga de 3 etapas, la primera etapa emplea una corriente de arranque constante en la que la corriente de carga a las baterías se mantiene a un valor constante (en este caso 17,7 A) durante la etapa de carga inicial hasta que la tensión de la batería por celda alcanza un valor especificado. nivel (en este caso 2,35 VPC). En la segunda etapa, la tensión de la batería se mantiene a una tensión constante mientras se carga con una corriente decreciente. En la tercera etapa, se envía una corriente constante más baja a las baterías (en este caso 4,5 A). Dicho perfil de carga se abrevia en esta memoria descriptiva como "IEI 7,7A-2,35VPC-4,5A-110%". Una vez recargada, el circuito de la batería se dejó reposar durante dos horas antes de descargarlo. Estas etapas se repitieron hasta que las baterías no lograron entregar el 50% de la capacidad nominal del fabricante en un ciclo de descarga. Es posible que las baterías defectuosas se hayan retirado de la cadena durante el ensayo de ciclo de vida, sin exceder la retirada del 50% del total de baterías en el circuito. Además, no se agregaron baterías de repuesto durante el ensayo.

Los resultados de los ensayos se muestran en la FIG. 2, que representa la capacidad por ciclo frente al número de ciclos, en donde la capacidad por ciclo se corrige por temperatura utilizando procedimientos de estandarización establecidos por Battery Council International. La Figura 2 muestra el efecto del aditivo en baterías de plomo ácido de golf de 6V. Las baterías con aditivo muestran un mejor rendimiento que las baterías de control. Además, como se muestra en la Figura 2, las baterías que se envejecieron seis meses adicionales se comportaron significativamente mejor que sus contrapartes no envejecidas. El ajuste de la curva se basó en la función de regresión polinomial del programa Microsoft Excel.

Como se ilustra en la FIG. 2, las baterías de la presente invención exhiben una descarga de amperios hora consistentemente más alta y una capacidad máxima sostenida durante períodos de tiempo más largos. Además, el circuito de batería que usa baterías de acuerdo con el Ejemplo 2 exhibió una descarga de amperios-hora consistentemente más alta por ciclo. Las baterías del Ejemplo 3 han proporcionado un rendimiento más alto que las baterías del Ejemplo 2. Esto se debe a un período de envejecimiento más prolongado, que ayuda a producir más sulfatos dentro de la matriz de PAM (siglas inglesas de material activo positivo) y mejora la utilización del PAM

durante el ciclo. La capacidad total de amperios-hora durante la vida útil de las baterías de ensayo se resume en la Tabla 1.

Tabla 1

Ensayo	Ciclos	Amperios-Hora Totales Acumulados	Amperios-Hora Promedio por ciclo
Ejemplo 2	512	69.763	136
Ejemplo 3	515	74.539	145
Ejemplo Comparativo 2	525	62.266	119

5 **Ejemplo 4 y Ejemplo Comparativo 3**

Para el Ejemplo 4, las placas positivas formadas de acuerdo con el Ejemplo 1 se ensamblaron en seis baterías de producción del tipo fabricado y vendido por Trojan Battery Corporation como Modelo J305P (baterías de plomo-ácido de descarga profunda de 3 celdas, 6 voltios de un tipo comúnmente utilizado en baterías de máquinas fregadoras y de limpieza de pisos). Para el Ejemplo Comparativo 3, se construyeron baterías idénticas a las del Ejemplo 4, excepto que se utilizaron en el ensamblaje las placas positivas convencionales del Ejemplo Comparativo 1.

Los resultados de los ensayos se muestran en la FIG. 3 que representa la capacidad por ciclo frente al número de ciclos, en donde la capacidad por ciclo se corrige por temperatura usando procedimientos de estandarización establecidos por Battery Council International. La Figura 3 muestra el efecto del aditivo en las baterías de fregadoras de 6V. Las baterías con aditivo muestran un mejor rendimiento que las baterías de control. El ajuste de la curva se basó en la función de regresión polinomial del programa Microsoft Excel.

Como se ilustra en la FIG. 3, las baterías de la presente invención exhiben una descarga de amperios hora consistentemente más alta y una capacidad máxima sostenida durante períodos de tiempo más largos. Además, estos resultados del ensayo vuelven a confirmar las conclusiones obtenidas de la Fig. 2 de que las baterías de la presente invención muestran efectos y beneficios similares en diferentes modelos de productos de baterías de plomo-ácido. La capacidad total de amperios-hora durante la vida útil de las baterías de ensayo se resume en la Tabla 2.

Tabla 2

Ensayo	Ciclos	Amperios-Hora Totales Acumulados	Amperios-Hora Promedio por ciclo
Ejemplo 4	392	78.695	201
Ejemplo Comparativo 3	315	61.268	194

Si bien la presente invención se ha ilustrado y descrito con referencia a ciertas realizaciones ilustrativas, los expertos en la técnica apreciarán que se pueden realizar diversas modificaciones y cambios a las realizaciones descritas sin apartarse del alcance de la presente invención, como se define en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una batería recargable de plomo-ácido (10), que comprende:
 - al menos una placa negativa;
 - al menos una placa positiva que comprende en estado cargado:
 - 5 una rejilla de electrodo positivo fundida (12) hecha de una aleación de plomo-antimonio que comprende de aproximadamente 2 a aproximadamente 11% en peso de antimonio; y
 - una pasta positiva (16) aplicada directamente sobre la superficie de la aleación de plomo-antimonio de la rejilla del electrodo positivo, comprendiendo la pasta positiva un óxido de plomo y un aditivo que comprende un metal u óxido metálico, en donde el metal es estaño y una relación molar de plomo al metal u óxido de metal del aditivo
- 10 en el intervalo de aproximadamente 450:1 a aproximadamente 650:1; y un electrolito ácido acuoso.
2. La batería de la reivindicación 1, en la que el metal existe como un óxido del metal en un estado cargado.
3. La batería de la reivindicación 1, en la que la relación molar de plomo a metal u óxido de metal de la pasta activa positiva es de aproximadamente 500:1.

FIG. 2

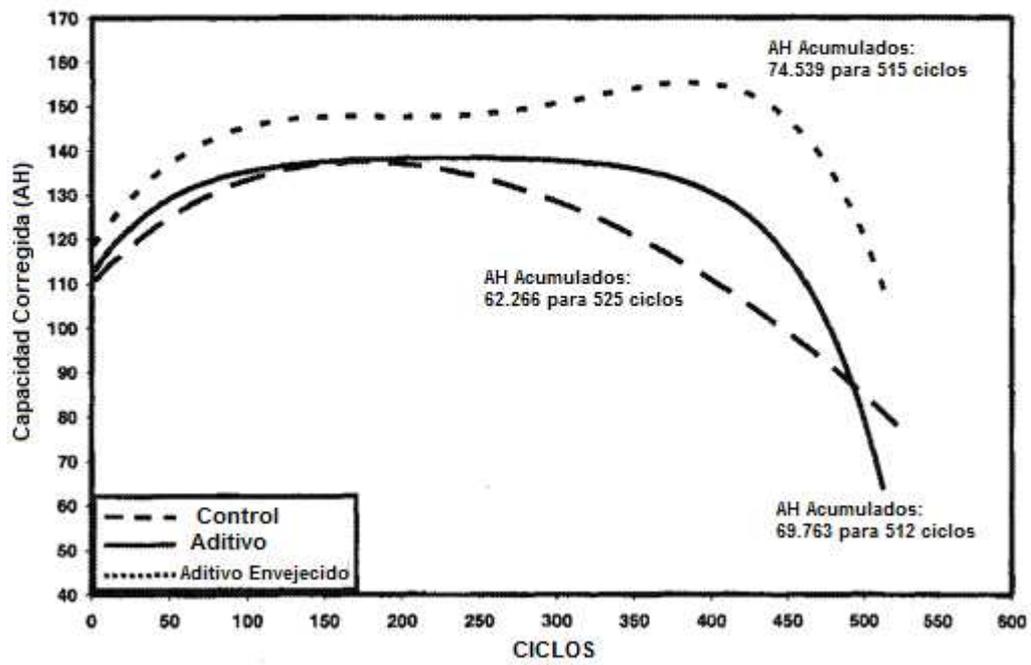


FIG. 3

