



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0519554-3 B1

(22) Data do Depósito: 27/09/2005

(45) Data de Concessão: 27/09/2016



(54) Título: ACUMULADOR DE CHUMBO .

(51) Int.Cl.: H01M 10/08; H01M 10/12; H01M 4/62

(73) Titular(es): THE FURUKAWA BATTERY CO., LTD.

(72) Inventor(es): JUN FURUKAWA, TOSHIMICHI TAKADA, DAISUKE MONMA, HIDETOSHI ABE

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"ACUMULADOR DE CHUMBO"**.

Campo técnico

[001] Esta invenção refere-se a um acumulador de chumbo e ao método para fabricação do acumulador de chumbo. Em particular, essa invenção refere-se a um acumulador de chumbo para automóvel que pode ser usado em um estado de carga parcial (a seguir referido como PSOC) como nos casos de controle de carga ou ponto-morto, e ao método de fabricação de tal acumulador de chumbo.

Técnica Antecedente

[002] Convencionalmente, um acumulador de chumbo para automóvel é empregado como uma fonte de energia para acionar o motor de partida para dar partida no motor, como uma fonte de energia para iluminação ou ignição, ou como fonte de energia para vários tipos de motores que podem ser montados em uma quantidade de 100 ou mais nos casos de carros de alto luxo.

[003] No entanto, já que o acumulador de chumbo para automóvel é usado de tal maneira que a energia elétrica é sempre fornecida ao acumulador de chumbo através do acionamento de um gerador pelo motor do automóvel exceto no momento em que o motor de partida é acionado para dar partida no automóvel, o acumulador de chumbo para o automóvel não é descarregado tão profundamente hoje em dia. Preferivelmente, já que o acumulador de chumbo é sempre colocado em um estado de sobrecarga na maioria dos casos devido ao carregamento pelo gerador do automóvel, é exigido convencionalmente que o acumulador de chumbo seja altamente resistente ao sobrecarregamento. Adicionalmente, é requerido que o acumulador de chumbo seja construído de modo que a diminuição do eletrólito devido à geração de gás durante o sobrecarregamento possa ser inibida, não exigindo assim o reabastecimento de água e tornando o acumulador excelente ao

ser livre de manutenção. Em vista disso, a liga agora usada para o eletrodo positivo é feita de uma liga do tipo Pb-Ca em vez de uma liga do tipo Pb-Sb.

[004] No entanto, já que existem demandas fortes para melhorar o consumo de combustível e minimizar o escapamento de gás nocivo do automóvel nos anos recentes, as condições para operar o acumulador de chumbo para automóveis tem sido muito mudadas.

[005] Um exemplo, de tais condições operacionais é o controle de carga, isto é, supressão de carga para um acumulador de chumbo. Convencionalmente, a carga do acumulador de chumbo para automóvel tem sido realizada através da operação do gerador pelo motor como no caso de alimentação de energia elétrica para outros equipamentos elétricos. Por essa razão, o acumulador de chumbo é sempre mantido em um estado de sobrecarga, por meio disso deteriorando naturalmente o consumo de combustível. Em vista disso, o controle de carga do acumulador de chumbo é agora realizado verdadeiramente, melhorando assim o consumo de combustível e minimizando o detestável escapamento de gás.

[006] Ainda, em vista de melhorar o consumo de combustível através da prevenção de sobrecarga do acumulador de chumbo, é também proposto detectar o estado onde o carregamento do acumulador de chumbo é exigido e realizar o carregamento do acumulador de chumbo somente quando tal estado é reconhecido, por meio disso evitando carga redundante e melhorando o consumo de combustível.

[007] No entanto, se o carregamento do acumulador de chumbo se destinar a ser realizado somente quando o carregamento exigido é encontrado como resultado da detecção do anteriormente mencionado estado de carga parcial (PSOC) ou eficiência do consumo de combustível, a oportunidade de realizar o carregamento do acumulador de chumbo seria bem restrita, de modo que o acumulador de chumbo se-

ria sempre usado em um PSOC. No entanto, se o acumulador de chumbo for usado em tal estado de carga parcial, o acumulador de chumbo, especialmente o acumulador de chumbo que tem uma baixa eficiência de carregamento seria levado a um estado crônico de carregamento insuficiente pelo contrário. Nesse caso, pode ser exigido que se realize com frequência o assim chamada carga de restauração em que o estado de carga (depois disso referido como SOC) do acumulador de chumbo é aumentado até 100% a fim de superar o anteriormente mencionado estado crônico de carregamento insuficiente. Como resultado, o consumo de combustível seria deteriorado pelo contrário.

[008] Outro exemplo de tais condições operacionais no uso do acumulador de chumbo é uma operação acompanhando o assim chamado ponto morto, onde o motor é parado durante um tempo devido a um sinal de parada, etc. Durante esta parada em ponto-morto, a alimentação de energia a partir do gerador é também suspensa devido à parada do motor. Como resultado, a alimentação de energia durante esse tempo será coberta pelo descarga do acumulador de chumbo, aumentando assim a oportunidade de descarga do acumulador de chumbo quando comparado com a operação convencional do acumulador, resultando também assim no uso do acumulador em PSOC. Também nesse caso, é exigido que o assim chamada carga de restauração do acumulador de chumbo seja realizado com frequência, resultando na deterioração do consumo de combustível.

[009] O estado de carga do acumulador de chumbo nesse PSOC é geralmente limitado dentro de uma variação de mais de 70% e menos de 100%. Porque, no caso do automóvel onde a partida do motor é garantida pelo uso de um único acumulador de chumbo a princípio, existem possibilidades de aumentarem os problemas na partida do motor caso o SOC não esteja maior que 70%. Por essa razão, o limite mais baixo do SOC é ajustado geralmente para mais que 70%.

[0010] Por outro lado, um estado de carga de 100% não pode ser alcançado a menos que o acumulador de chumbo esteja sempre carregado em um estado de sobrecarga. No entanto, esta sobrecarga se tornaria uma causa para o deterioramento do consumo de combustível como descrito acima. Conseqüentemente, o limite mais alto de SOC é geralmente ajustado a menos que 100%.

[0011] Ainda, no caso de um sistema híbrido (HVS) onde a energia elétrica de regeneração de freio é armazenada temporariamente no acumulador de chumbo e depois rapidamente descarregada na ocasião de auxiliar a aceleração, mesmo se o acumulador de chumbo for ser operado em um estado de carga parcial como descrito acima, o acumulador de chumbo é operado comumente ajustando o limite mais alto de estado de carga para não mais que 70%, a fim de assegurar uma alta eficiência no carregamento. Como para a arte antecedente relativa ao acumulador chumbo tendo uma função híbrida onde a energia elétrica regenerada é utilizada na carga e descarga do acumulador de chumbo, ela é descrita na Publicação da Patente acessível ao público JP (Kokai) No. 2003-36882 e Publicação da Patente acessível ao público JP (Kokai) No. 2003-51334. De acordo com essas publicações, o SOC é sempre limitado em uma variação de 50-70% a fim de realizar um rápido carregamento com alta eficiência. Nesse caso, no entanto, o acumulador para partida do motor é montado separadamente a fim de prevenir qualquer problema ao dar a partida com a temperatura do motor baixa.

[0012] Quando o controle de carga ou parada em ponto-morto é realizado sob essa condição usando o acumulador de chumbo convencional que é projetado para atribuir importância à resistência de corrosão da grade positiva ou parte principal por ocasião de sobrecarga, é impossível obter uma eficiência de carregamento suficiente a despeito do fato de que as oportunidades de carregamento não são

muitas. Por causa disso, o acumulador de chumbo convencional está sujeito a ser levado a um estado crônico de carregamento insuficiente. Se esse problema está para ser superado, é exigido que se realize com frequência a carga de restauração, tornando assim impossível contribuir suficientemente para o melhoramento de consumo de combustível ao qual o controle de carga é inerentemente designado.

[0013] Ainda, já que o acumulador de chumbo convencional é levado a um estado crônico de carregamento insuficiente quando o acumulador de chumbo é mantido em um estado de carga parcial, não somente a superfície do eletrodo negativo mas também a superfície do eletrodo positivo está sujeita a um fenômeno de sulfatação onde o sulfato de chumbo é acumulado, aumentando assim o problema em que a vida útil do acumulador de chumbo é consideravelmente encurtada.

[0014] Em conexão com esse problema, são propostos um acumulador de chumbo inundado e um acumulador de chumbo selado, em que cerca de 0,1 mol/L de sulfato de um metal alcalino (tal como sódio) ou alúmen de sódio, que é um sal duplo, constituindo-se de sódio e alumínio, e é adicionado ao eletrólito com o propósito de evitar um curto circuito causado pela diminuição da densidade específica do eletrólito devido ao descarregamento contínuo (Publicação da Patente acessível ao público JP (Kokai) No. 8-64226 (1996)).

[0015] No entanto, tem sido deixado claro que como resultado de estudos extensivos feitos pelo presente inventor que ainda que o objetivo anteriormente mencionado possa ser alcançado no caso do acumulador de chumbo convencional a ser usado em estado de carga total, existe um problema no caso do acumulador de chumbo que é projetado para ser usado em (PSOC) em que a sua eficiência de carga é forçada a deteriorar-se consideravelmente devido à influência do íon sódio e que essa influência nociva é muito maior do que o objetivo anteriormente mencionado.

[0016] Quanto aos meios para superar a sulfatação do eletrodo negativo do acumulador de chumbo, existe uma idéia conhecida de adicionar carbono ao eletrodo negativo em uma quantidade muito maior do que a habitualmente usada (Journal. Power Sources vol. 59 (1996), 153-157). Embora nada seja revelado acerca da quantidade de carbono adicionada nessa publicação antecedente, é descrito nesse ponto que o carbono adicionado dessa maneira é capaz de entrar dentro dos interstícios do sulfato de chumbo para, por meio disso, criar uma passagem condutiva. Por essa razão, vários tipos de testes foram realizados pelo presente inventor, em que uma variação ampla na quantidade de carbono foi experimentada nesses testes. Como resultado, foi confirmado que os efeitos do prolongamento da vida útil do acumulador de chumbo são limitados sob as condições do controle de carga ou parada em ponto-morto, e que foi difícil, do ponto de vista industrial, colocar essa idéia em uso prático sob condições de controle de carga ou parada em ponto-morto.

[0017] Existe também uma arte antecedente conhecida em que um ácido orgânico tal como ácido poliacrílico ou éster é adicionado ao eletrólito (Publicação da Patente acessível ao público JP (Kokai) No. 2001-313064). No entanto, essa arte antecedente é imperfeita nesse sentido já que a grade é levada a se corroer, e não é apropriada para uso prático. Além disso, existe também uma arte antecedente conhecida em que titânio, alumínio ou potássio é adicionado a um eletrólito semelhante a gel para melhorar o desempenho da partida com temperatura baixa (Publicação de patente acessível ao público JP (Kokai) No. 60-211777 (1985)). No entanto, a técnica revelada nessa arte antecedente está sujeita a deteriorar a condutividade elétrica do eletrólito, falhando em contribuir para o melhoramento alegado. Ainda, também se conhece uma arte antecedente em que selênio e ácido orgânico são adicionados ao eletrólito a fim de suprimir a geração de hidro-

gênio a partir do eletrodo negativo e promover a redução de oxigênio (Publicação de patente (acessível ao público JP Kokai) No. 64-38970 (1989)). No entanto, de acordo com essa arte antecedente, a quantidade de selênio a ser adicionada é tão grande quanto 100-1000 ppm, fazendo com que o selênio se precipite no eletrólito, desse modo, afetando ao contrário, de maneira ruim, o acumulador de chumbo.

[0018] Outra relação para redução da vida útil do acumulador de chumbo pode ser atribuída ao fato que devido à demanda para o desenvolvimento do acumulador de chumbo livre de manutenção, o material para o substrato positivo do acumulador de chumbo é mudado para um material do tipo Pb-Ca a partir de um material do tipo Pb-Sb. No caso da liga Pb-Sb que tem sido convencionalmente usada, o íon antimônio pentavalente que foi gerado a partir da oxidação do substrato é capacitado a atuar em um material ativo a fim de aumentar a adesão da interface do material ativo da grade, gelificando assim parte do material ativo de modo a fortalecer a ligação química entre o material ativo. Como resultado, mesmo se um carregamento/descarregamento intenso for repetido, é possível inibir o desprendimento entre a grade e o material ativo ou o amolecimento do material ativo.

[0019] No entanto, no caso de uma liga do tipo Pb-Ca, os efeitos acima mencionados que podem ser alcançados pelo antimônio são certamente enfraquecidos. Por essa razão, quando um carregamento/descarregamento intenso é repetido, o material ativo se solta da grade em um estágio prematuro e a ligação química entre o material ativo é deteriorada e conseqüentemente o material ativo é amolecido, encurtando assim a vida útil do acumulador.

[0020] Tem sido proposto pelo presente inventor uma liga para o substrato do acumulador de chumbo (Publicação de patente acessível ao público JP (Kokai) No. 2003-306733), que possibilita o aumento da resistência à corrosão e a resistência mecânica da placa do eletrodo, a

liga compreendendo de 0,02-0,05% em peso de Ca, 0,4-2,5% em peso de Sn, 0,005-0,04% em peso de Al, e 0,002-0,014% em peso de Ba. Essa liga pode adicionalmente incluir pelo menos um tipo de liga selecionada a partir de um grupo consistindo em 0,005-0,07% em peso de Ag, 0,01-0,10% em peso de Bi, e 0,001-0,05% em peso de Ta.

[0021] No entanto, verificou-se que mesmo no caso dessa liga com alta resistência à corrosão para substrato, características como adesão entre o substrato positivo e o substrato ativo e a propriedade da ligação química entre o material ativo são certamente inferiores se comparadas com a liga do tipo convencional Pb-Ca, aumentando assim os problemas a esse respeito.

[0022] É considerado que íon cálcio é inerentemente provido com a função de aumentar a adesão entre a grade e o material ativo, ou a adesão entre o material ativo (Journal. Power Sources vol. 64(1997), 51-56). Certamente, tem sido reconhecido que o íon cálcio que tem sido eluído a partir do substrato da liga contendo de cálcio 0,06-0,1% em peso tem tal função.

[0023] Por outro lado, é considerado que a resistência da liga à corrosão tende a aumentar quando o teor de Ca na liga é diminuído. No caso da liga do substrato descrita na anteriormente mencionada Publicação de patente acessível ao público JP (Kokai) No. 2003-306733 por exemplo, a resistência à corrosão da liga foi consideravelmente melhorada quando o teor de Ca era menor que 0,05% em peso. No entanto, pelo contrário, tem sido observado que, nessa liga, a alimentação de íon cálcio eluído a partir da liga para o material ativo é forçada a diminuir, dificultando assim o aumento da adesão entre o material ativo.

[0024] Existe também uma técnica conhecida em que o objetivo é superar o problema anteriormente mencionado, em que uma camada compreendendo antimônio é depositada na superfície do substrato po-

sitivo, ou um composto de antimônio é adicionado ao substrato positivo, por meio disso obtendo os mesmos efeitos como os alcançáveis pelo uso da liga do tipo Pb-Sb (Publicações de patente acessível ao público JP (Kokai) No. 49-71429 (1974); No. 53-75444; e No. 63-148556).

[0025] Adicionalmente, são conhecidas várias técnicas com o objetivo de manter o mesmo grau de resistência de ligação química do material ativo quando alcançável pelo uso do antimônio, tal arte antecedente incluindo a técnica em que a camada da superfície do substrato de eletrodo é constituída por uma camada de liga de chumbo contendo pelo menos um elemento selecionado dentre um metal alcalino e um metal com vários óxidos alcalinos (WO-01/04976-A1); uma técnica em que dióxido de estanho e sulfato de cálcio são incorporados dentro da camada do material ativo (Publicação de patente acessível ao público JP (Kokai) No. 9-289020 (1997); e uma técnica em que 0,5-5% em peso (quando reduzido para estanho metal e com base no material ativo positivo) de estanho metal ou composto de estanho é incorporado dentro do material ativo positivo e, ao mesmo tempo, a densidade do material ativo positivo é limitada a $3,8-5,0 \text{ g/cm}^3$ (Publicações de patente acessível ao público JP (Kokai) No. 10-188963 (1998)). Todas essas artes antecedentes são certamente efetivas sob as condições onde se usa o acumulador de chumbo.

[0026] No entanto, sob as condições de uso onde o acumulador de chumbo é submetido ao controle de carga ou parada em ponto-morto, já que o carregamento/descarregamento é repetido em PSOC por um longo período de tempo, as medidas defensivas anteriormente mencionadas são insuficientes para contornar os problemas de derramamento e derretimento do material ativo.

[0027] Além do mais, em adição às exigências do acumulador de chumbo para melhorar o consumo de combustível e reduzir o escapa-

mento de gás, é exigido ainda o aumento do desempenho da partida (propriedade de descarga) e material ativo positivo, tornando possível assim diminuir o peso do acumulador. Visando o aumento do material ativo positivo do acumulador de chumbo, tem se tentado melhorar a dispersão do eletrólito. Com esse propósito, o método de diminuição de densidade do material ativo positivo é geralmente usado.

[0028] No entanto, quando uma liga do tipo Pb-Ca é usada como uma grade positiva, o material ativo está sujeito a se soltar da grade devido ao carregamento/descarregamento e adicionalmente o material ativo é forçado a amolecer e derramar, conseqüentemente encurtando a vida útil do acumulador consideravelmente. Tem sido proposto um método de incorporação de grafite dentro do material ativo positivo a fim de superar os problemas acima mencionados.

[0029] Nesse caso, o grafite é forçada a se expandir assim que sulfato de íon se intercala dentro dos interstícios devido à injeção de um eletrólito, criando assim vazios no material ativo, esses vazios no material ativo sendo mais adiante aumentados devido à dissipação através da oxidação durante o carregamento. No entanto, a expansão de grafite convida útil ao mesmo tempo a destruição do material ativo, assim também resultando no encurtamento da vida útil do acumulador. Por esse motivo, a técnica anteriormente mencionada é aplicável somente para o acumulador do tipo selado onde um grupo de placas são fortemente comprimidas. No entanto, mesmo nesse caso, o compartimento do acumulador pode ser levado a se deformar ou ser destruído devido ao eletrodo positivo expandido.

[0030] Em vista de superar os problemas acima mencionados, tem sido proposta uma técnica em que chumbo em pó, zarcão, resina fibrosa, grafite expandida e ácido sulfúrico diluído são misturados juntos sob pressão reduzida para formar uma pasta, que é usada para fabricação do material ativo (Publicação de patente acessível ao público JP

(Kokai) No. 2004-55309). Apesar de todas essas artes antecedentes serem certamente efetivas, sob condições onde o acumulador de chumbo é usado convencionalmente, as artes antecedentes anteriormente mencionadas não são suficientemente efetivas sob as condições de uso onde o acumulador de chumbo é submetido ao controle de carga ou parada em ponto-morto, desde que o carregamento/descarregamento seja repetido em PSOC por um longo período de tempo.

Descrição da Invenção

[0031] Um objetivo da presente invenção é prover um acumulador de chumbo para automóveis que é adaptado para ser usado sob condições em que o seu carregamento/descarregamento é repetido em um estado de carga parcial (PSOC) como nos casos de controle de carga ou parada em ponto-morto, o acumulador de chumbo sendo capaz de melhorar grandemente a eficiência de carregamento sob condições onde o estado de carregamento é limitado dentro de uma faixa maior que 70% a menor que 100%.

[0032] A fim de alcançar o objetivo anteriormente mencionado, provê-se um acumulador de chumbo de acordo com uma realização da presente invenção, que é caracterizado pelo fato de que pelo menos um tipo de íon selecionado a partir do grupo consistindo em íons alumínio, íons selênio e íons titânio são incorporados dentro do eletrólito. Provê-se também um acumulador de chumbo de acordo com outra realização da presente invenção, que é caracterizado pelo fato de que o teor de íons sódio no eletrólito é limitado a uma variação de 0,002-0,05 mol/L.

[0033] De acordo com outro aspecto da presente invenção, provê-se também um método de fabricação de um acumulador de chumbo compreendendo um grupo de placas alojadas no compartimento do acumulador, e um eletrólito injetado nesse lugar para impregnar o gru-

po de placas com o eletrólito, deste modo realizando o tratamento de formação, o acumulador de chumbo sendo adaptado para ser usado em um estado de carga parcial onde o estado de carga é limitado dentro de uma faixa maior que 70% a menor que 100%, em que o grupo de placas é formado por uma pilha constituída por um número elevado de substratos negativos compreendendo substratos de grade cheios com material ativo negativo, por um número elevado de substratos positivos compreendendo substratos de grade cheios com material ativo positivo, e por um separador poroso interposto entre substratos negativos e substratos positivos; o método sendo caracterizado pelo fato de que pelo menos um tipo de composto ou metal, que é solúvel em uma solução aquosa de ácido sulfúrico e contém íons alumínio, íons selênio ou íons titânio, é incorporado dentro do material ativo positivo ou posicionado em contato com o eletrólito em uma porção do compartimento do acumulador, por meio disso capacitando os íons a eluir dentro do eletrólito para formar uma solução eletrolítica incorporada com pelo menos um tipo de íon selecionado dentre um grupo consistindo em íons alumínio, íons selênio, íons titânio e íons lítio.

Melhor modo para realizar a invenção

[0034] A presente invenção refere-se a um acumulador de chumbo que é adaptado para ser usado em um estado de carga parcial (PSOC) onde o estado de carga (SOC) é limitado dentro de uma faixa maior que 70% a menor que 100%, em que o seu eletrólito contém pelo menos um tipo de íon selecionado dentre um grupo constituído de íons alumínio, íons selênio e íons titânio. Assim como para o teor desses íons, íons alumínio devem ser limitados dentro de uma variação de 0,01-0,3 mol/L, íons selênio devem ser limitados dentro de uma variação de 0,0002-0,0012 mol/L, e íons titânio devem ser limitados dentro de uma variação de 0,001-0,1 mol/L.

[0035] Caso o teor de íons alumínio seja menor que 0,01 mol/L, o

seu efeito para aumentar a eficiência de carregamento se tornaria insuficiente. Por outro lado, caso o teor de íons alumínio exceda 0,3 mol/L, a condutividade elétrica do eletrólito diminuirá, por meio disso deteriorando a propriedade de desempenho do carregamento e rápido descarregamento do acumulador.

[0036] Se o teor de íons selênio for menor que 0,002 mol/L, seu efeito se tornará insuficiente. Por outro lado, se o teor de íons selênio exceder mais de 0,0012 mol/L, metal selênio tende a ser facilmente precipitado no eletrólito, por meio disso aumentando uma influência adversa em que o selênio precipitado será a causa para geração de um curto-circuito, além disso, mesmo se o teor de íons selênio for mais alto do que esse limite superior, seria impossível contar com qualquer melhoramento adicional como consequência disso. Se o teor de íons titânio for menor que 0,001 mol/L, o seu efeito se tornará insuficiente. Por outro lado, se o teor de íons titânio exceder mais de 0,1 mol/L, a condutividade elétrica do eletrólito seria deteriorada, consequentemente afetando de maneira ruim as propriedades de desempenho do carregamento e rápido descarregamento do acumulador.

[0037] Assim, verificou-se que a existência de íons sódio no eletrólito do acumulador de chumbo impede os efeitos dos íons alumínio para melhorar a eficiência de carregamento, o teor de íons sódio é limitado a não mais que 0,05 mol/L. Embora seja conhecido adicionar convencionalmente íons sódio e íons magnésio em conformidade com um aumento da concentração de íons sulfato do eletrólito, a existência de íons sódio no eletrólito deteriora a eficiência de carregamento do acumulador de chumbo da presente invenção. Embora a relação não seja clara, o íon sódio no eletrólito age para deteriorar a eficiência de carregamento em um (PSOC), por meio disso reduzindo o efeito de melhora da eficiência de carregamento a ser derivado a partir do uso de íons alumínio, íons selênio ou íons titânio na presente invenção. Adici-

onalmente, é considerado que íons sódio tem outras influências ruins que se tornam mais proeminentes especialmente a uma temperatura não mais elevada do que a temperatura comum sob a qual a eficiência de carregamento seria deteriorada.

[0038] O limite inferior do teor de íon sódio é de 0,002 mol/L. Mesmo se esse limite mais baixo for ainda mais reduzido, qualquer efeito adicional não deve ser esperado. Além disso, desde que a lignina a ser usada como um aditivo para o eletrodo negativo é sal de sódio em geral, quando o teor de íons sódio é diminuído abaixo do limite mais baixo anteriormente mencionado, ele conduziria a uma redução na quantidade de lignina a ser adicionada, assim deteriorando a vida útil do acumulador de chumbo pelo contrário.

[0039] Publicação de patente acessível ao público JP (Kokai) No. 2003-36882 descreve um acumulador de chumbo que usa energia regenerada em um estado de carga parcial, em que uma quantidade predeterminada de carbono, sulfato de bário ou lignina é adicionada ao eletrodo negativo, e pelo menos um tipo de material selecionado dentre K, Ca e Al é adicionado ao eletrólito. No entanto esse documento não descreve nada sobre a má influência do sódio. Além disso, Publicações de patente acessível ao público JP (Kokai) No. 2003-51334 descreve uma idéia de adicionar pelo menos um tipo de material selecionado dentre K, Ca e Al para o eletrólito em uma relação predeterminada a fim de superar a deterioração do eletrodo negativo através da sua sulfatação. Esse documento não descreve nada sobre a má influência do sódio no acumulador de chumbo que usa energia regenerada em um PSOC ou 70-100% em estado de carga.

[0040] Considerando que a presente invenção é direcionada a um acumulador de chumbo que é adaptado para ser usado em um PSOC onde o estado de carga é limitado dentro de uma faixa maior que 70% a menor que 100% e que é projetado para ser usado repetidamente

por um longo tempo em mais um carregamento/descarregamento intenso. Por essa razão, a fim de aumentar a eficiência de carregamento do acumulador, é exigido que o teor de íon sódio no eletrólito seja limitado a 0,05 mol/L ou menos. Adicionalmente, foi descoberto pelo presente inventor que quando pelo menos um tipo de íon selecionado dentre íons alumínio, íons selênio e íons titânio é adicionado ao eletrólito à relação de 0,01-0,3 mol/L para íons alumínio, 0,0002-0,0012 mol/L para íons selênio, e 0,001-0,1 mol/L para íons titânio, é possível melhorar consideravelmente a eficiência de carregamento do acumulador.

[0041] O acumulador de chumbo de acordo com a presente invenção se caracteriza pelo fato de que sua placa é formada de uma liga à base de chumbo-cálcio compreendendo 0,02-0,05% em peso de Ca, 0,4-2,5% em peso de Sn, 0,005-0,04% em peso de Al, 0,002-0,014% em peso de Ba, e o resto de chumbo e impurezas inevitáveis.

[0042] Ca é utilizável para aumentar a resistência mecânica da placa. Se o teor de Ca é menor que 0,02% em peso, a resistência mecânica da placa se tornará insuficiente, e se o teor de Ca se exceder a mais de 0,05% em peso, a resistência à corrosão da placa seria deteriorada. Quando o teor de Ca é limitado aquele acima mencionado e Ba é limitado dentro de uma taxa de 0,002-0,014% em peso, é possível melhorar a resistência à corrosão da placa enquanto se aumenta a sua resistência mecânica. Se o teor de Ba é menor que 0,002% em peso, a resistência mecânica da placa se tornará insuficiente, e se o teor de Ba exceder mais de 0,014% em peso, a resistência à corrosão da placa seria deteriorada. A adição de estanho é útil para aumentar o fluxo da liga fundida e a resistência mecânica, e, ao mesmo tempo, as grades do acumulador de chumbo assim como a interface do substrato do material ativo podem ser dopadas com estanho, por meio disso aumentando sua condutividade elétrica. Se o teor de estanho é menor

que 0,4% em peso, os efeitos acima mencionados se tornariam insuficientes e a resistência à corrosão da placa também se tornaria insuficiente. Além disso, se o teor de estanho exceder mais de 2,5% em peso, o grão de cristal da placa se tornaria mais grosseiro, assim levando a corrosão nos limites do grão a prosseguir mais rápido do que a corrosão aparente. A adição de Al é útil para suprimir a perda de Ca e Ba que pode ser causada devido à oxidação da fusão, e o teor de Al é limitado a não mais que 0,04% em peso. Se o teor de alumínio exceder mais de 0,04% em peso, o alumínio tende a ser precipitado como impurezas ou refugos.

[0043] Quando pelo menos um tipo de metal e/ou um composto de metal selecionado dentre bismuto, antimônio e cálcio são incluídos na superfície do substrato positivo ou no material ativo positivo da presente invenção, é efetiva a melhora da adesão entre o material ativo positivo e a interface da grade ou entre o material ativo. A superfície do substrato positivo e o material ativo positivo podem conter ainda estanho e/ou arsênico como um metal ou um composto para favorecer a melhora no efeito de adesão.

[0044] Embora as razões para os efeitos que podem ser obtidos a partir do uso de estanho ou arsênico não serem ainda claramente determinadas, eles parecem ser atribuídos ao fenômeno em que a camada $\alpha\text{-PbO}_2$, isto é, a interface entre o substrato e o material ativo é dopada com estanho por meio disso melhorando a condutividade elétrica da camada, conseqüentemente, tornando possível obter substancialmente os mesmos efeitos como aqueles onde a adesão da interface é melhorada. Especialmente, já que existe a informação que quando PbO_2 é dopado com bismuto, a sua capacidade catalítica de oxidação pode ser aumentada, é compreendido que o estanho contribui para a estabilização do SnO_2 excelente em condutividade elétrica. Com relação à adesão entre o material ativo também, é concebível que em-

bora a sua superfície que reage com solução aquosa e ácido sulfúrico constituindo o eletrólito seja formada por β -PbO₂, o seu interior é formado de α -PbO₂, de modo que quase o mesmo efeito será obtido.

[0045] Embora o arsênico seja inferior no efeito de melhorar a condutividade se comparado ao estanho, o seu efeito para melhorar a condutividade elétrica pode ser admitido e ao mesmo tempo, o arsênico é útil em suprimir a dissolução de antimônio e em prevenir a deterioração de sobretensão de hidrogênio do eletrodo negativo. Por essa razão, o arsênico é utilizável em melhorar as características livres de manutenção do acumulador.

[0046] Como descrito acima, o efeito de aumentar a vida útil do acumulador de chumbo através do uso de bismuto, antimônio, cálcio, estanho e arsênico têm sido conhecido convencionalmente. No entanto, essa técnica convencional é limitada a uma situação onde o material ativo está em um estado de PbO₂, isto é, num estado carregado, que é muito diferente das circunstâncias onde o acumulador de chumbo está em um estado de ponto-morto ou controle de carga onde o sulfato de chumbo é co-existido e sempre exposto a uma condição de carregamento insuficiente.

[0047] Especificamente, é importante que o sulfato de chumbo gerado sob uma condição de carregamento insuficiente, como no caso de ponto-morto ou controle de carga, possa ser oxidado reversivelmente no PbO₂ pelo carregamento, assim capacitando o esqueleto do material ativo para ser corretamente retido. Se for permitido ao sulfato de chumbo permanecer sempre irreversível mesmo se o carregamento for realizado, o esqueleto do material ativo seria destruído gradualmente, conseqüentemente promovendo o amolecimento do material ativo.

[0048] Considerando que íons alumínio, íons selênio ou íons titânio incluídos no eletrólito de acordo com a presente invenção são con-

siderados como sendo capazes de prevenir o fenômeno indesejável anteriormente mencionado no acumulador de chumbo que se destina a ser usado sob condições de ponto-morto ou controle de carga.

[0049] A saber, desde que o eletrólito do acumulador de chumbo colocado num estado, onde o SOC é 70% ou mais, é relativamente elevado em densidade específica, a solubilidade do sulfato de chumbo é obrigada a diminuir. No entanto, quando íons alumínio, etc., são adicionadas ao eletrólito, esses aditivos são adsorvidos por íons Pb^{2+} , suplementando assim íon Pb^{2+} que pode se tornar insuficiente no momento do carregamento. Como resultado, a polarização é assumida como sendo inibida, resultando num aumento da eficiência de carregamento.

[0050] Em outras palavras, devido à reação de dissolução e precipitação, reações de : $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbO}^2$ no eletrodo positivo; e $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}$ no eletrodo negativo ocorrem durante o carregamento. Nessa ocasião, se a concentração de ácido sulfúrico no eletrólito é alta e a sua densidade específica é alta (aonde o SOC não é menor que 70%), a solubilidade de PbSO_4 se tornaria baixa e a dissolução de íons Pb^{2+} seriam diminuídas, reduzindo assim a sua concentração e deteriorando a eficiência de carregamento. No entanto, se íons Al etc., são existentes nesse caso, os íons Pb^{2+} existentes ao redor dos íons Al são assumidos como sendo absorvidos e capturados pelo íon Al, aumentando assim a concentração de íon Pb^{2+} . Como resultado, a oxidação e redução de íon Pb^{2+} podem ser facilitadas para aumentar a eficiência de carregamento.

[0051] Como descrito acima, devido ao efeito do bismuto, antimônio e cálcio com acompanhamento de estanho ou arsênico, é possível inibir o desprendimento do material ativo da grade ou o amolecimento do material ativo. Assim, devido à ação do íon alumínio, íon selênio ou íon titânio, é possível aumentar harmoniosamente a reversibilidade do

sulfato de chumbo produzido nos eletrodos positivos e negativos, por meio disso tornando possível alcançar o prolongamento da vida útil do acumulador de chumbo a ser usado em condições de ponto-morto ou controle de sobrecarga. O prolongamento desse acumulador de chumbo pode ser alcançado não somente sob condições de ponto-morto etc., mas também sob condições convencionais para uso.

[0052] Assim como para o método de incorporação de bismuto, antimônio e cálcio com acompanhamento de estanho ou arsênico no acumulador de chumbo, é possível usar um método em que se mistura essas substâncias com o material ativo ou um método de revestir essas substâncias, como uma camada, na superfície do substrato. Preferivelmente as relações de misturação (medido como metal) dessas substâncias são para bismuto 0,005-0,5% em peso; para antimônio 0,005-0,2% em peso; para cálcio 0,05-1,5% em peso; para estanho 0,005-1,0% em peso; e para arsênico 0,005-0,2% em peso. Quando as relações de misturação dessas substâncias são menores do que os limites mais baixos acima mencionados, seria impossível assegurar os seus efeitos. Além disso, quando as relações de misturação dessas substâncias são mais altas que os limites mais altos, os efeitos esperados seriam deteriorados no caso do bismuto, a propriedade livre de manutenção seria deteriorada no caso do antimônio, e os efeitos esperados seriam deteriorados no caso do cálcio. Além disso, no caso do estanho, a sua adição excedendo muito o limite mais alto não iria conduzir a qualquer efeito aumentado e, ao mesmo tempo, seria a causa de um curto circuito devido a sua dissolução no eletrólito. No caso do arsênico, a sua adição excedendo muito o limite mais alto resultaria em um problema de deterioração dos efeitos esperados.

[0053] Além disso, quando grafite expandida é adicionada ao eletrodo positivo no acumulador de chumbo da presente invenção, a grafite expandida é oxidada e desaparece durante o carregamento, for-

mando assim vazios no material ativo, capacitando assim o interior dos vazios a ser utilizado como uma superfície ativa para o eletrólito e conseqüentemente capacitando o material ativo a exibir um fator de utilização alto. Como resultado, o amolecimento do material ativo seria acelerado. Por outro lado no entanto, quando bismuto é adicionado ao material ativo, deste modo capacitando bismuto para ser dopado em β - PbO_2 que é um material ativo positivo, a água no cristal de β - PbO_2 é estabilizada e desnaturada localmente no hidróxido de chumbo, que é conhecido como inibindo o amolecimento anteriormente mencionado já que ele faz o papel de cola entre as partículas do material ativo.

[0054] A saber, quando grafite expandida e bismuto são adicionados simultaneamente ao material ativo positivo, o interior dos vazios que foram formados devido à adição de grafite expandida seriam alcalinizados, criando assim um ambiente de eletrólito onde hidróxido de chumbo pode ser gerado facilmente. A saber, a adição de bismuto nesse caso iria resultar em mais um efeito aumentado de supressão do amolecimento do material ativo quando comparado com aquele alcançável a partir da adição de bismuto de acordo com a arte antecedente. Nesse caso, já que íon alumínio, íon selênio ou íon titânio é adicionado ao eletrólito, esses átomos são capazes de entrar dentro do retículo de cristal do sulfato de chumbo para distorcer o retículo de cristal ou capacitá-lo a adsorver sobre a superfície do cristal para obstruir o crescimento do mesmo, por meio disso inibindo o crescimento de cristal do sulfato de chumbo. Como resultado, a reversibilidade do sulfato de chumbo para chumbo pode ser melhorada, possibilitando ainda suprimir a sulfatação.

[0055] A relação de mistura deveria preferivelmente ser limitada em uma variação de 0,1-2% em peso à base de no material ativo positivo. Se a relação de mistura de grafite expansiva é menor que 0,1% em peso, seria impossível obter os efeitos esperados disto. Ain-

da, mesmo se a relação de misturação de grafite expandida excede mais de 2,0% em peso, seria impossível esperar qualquer efeito aumentado e ao mesmo tempo, a preparação da pasta se tornaria difícil. A relação de misturação de bismuto deveria preferivelmente ser limitada a uma variação de 0,01-0,5% em peso (quando metal puro) com base no material ativo. Se a relação de misturação de bismuto é menor que 0,01% em peso, seria impossível obter os efeitos esperados disto. Ainda, se a relação de misturação de bismuto exceder mais de 0,5% em peso, iria resultar mais provavelmente na deterioração das características de descarga.

[0056] Ainda, no acumulador de chumbo da presente invenção, é possível aumentar a capacidade disso através da adição de uma pequena quantidade de íon lítio dentro do eletrólito. Quando íon lítio é adicionado ao eletrólito, íon lítio é capacitado a entrar dentro do retículo do cristal do óxido de chumbo para afetar a sua cristalinidade, por meio disso aumentando o fator de utilização do eletrodo positivo. O teor de íon lítio deveria preferivelmente ser limitado a não mais que 0,14 mol/. Se íon lítio é adicionado ao eletrólito em uma relação mais alta do que o limite esse limite mais alto, a vida útil do acumulador seria deteriorada pelo contrário. Se for desejado assegurar um aumento no fator utilização do eletrodo positivo, a adição de íon lítio em uma relação não menor que 0,005 mol/L seria suficiente.

[0057] Em um acumulador de chumbo onde íon lítio é incluído no eletrólito, os efeitos a serem derivados a partir de adição de íon lítio, íon selênio ou íon titânio ao eletrólito são considerados como os seguintes. A saber, o aumento do tamanho do cristal e a densificação de partículas de sulfato de chumbo, que podem ser criadas nos eletrodos positivos ou negativos, podem ser suprimidas devido ao íon alumio, íon selênio ou íon titânio, possibilitando assim prolongar os efeitos do lítio o máximo possível. Como resultado, é possível aumentar o peso

do acumulador de chumbo e, ao mesmo tempo, prolongar a vida útil do acumulador devido ao aumento do fator de utilização do eletrodo positivo.

[0058] Tem sido experimentado convencionalmente adicionar carbono ao eletrodo negativo como meio de superar a sulfatação do eletrodo negativo. No entanto, na presente invenção, pelo menos um tipo de íon selecionado dentre íon alumínio, íon selênio e íon titânio é adicionado ao eletrólito além do carbono. Como resultado, é possível melhorar muito a eficiência de carregamento do eletrodo negativo no acumulador de chumbo que é projetado para ser usado em um estado parcial de carga. Embora a relação para isso ainda não esteja clara, é compreendido que íon alumínio, íon selênio e íon titânio são capazes de aumentar a concentração de sulfato de íon na superfície do eletrodo negativo e também capazes de suprimir a difusão controlada do eletrólito durante o carregamento. A relação de misturação de carbono ao eletrodo negativo deveria preferivelmente ser limitada a uma variação de 0,05-5% em peso com base no material ativo do eletrodo negativo. Se a relação de misturação de carbono é menor que 0,05% em peso, seria impossível obter os efeitos esperados disto. Por outro lado, se a relação de misturação de carbono excede mais de 5% em peso, gás de hidrogênio pode ser gerado para uma grande extensão durante o carregamento, de modo que o eletrólito seria forçado a diminuir rapidamente, convidando a um aumento da resistência interna.

[0059] Na presente invenção, íon alumínio, íon selênio ou íon titânio assim como íon lítio pode ser incorporado ao eletrólito através do processo em que compostos ou metais contendo esses elementos e solúvel em uma solução aquosa de ácido sulfúrico por exemplo são adicionados primeiramente dentro do material ativo positivo e subsequentemente esses íons são capacitados a dissolver dentro do eletrólito a partir do eletrólito positivo. Se esses compostos ou metais são

adicionados a eletrodo negativo, íons podem ser aprisionados ou reduzidos dentro dos metais especialmente no caso do selênio. Por essa razão, é aconselhável incorporar esses compostos ou metais dentro do material ativo positivo. Alternativamente, esses compostos ou metais podem ser posicionados em uma porção do compartimento do acumulador onde esses compostos ou metais são capazes de estar conectados com o eletrólito, capacitando assim esses compostos ou metais a se dissolverem no eletrólito.

Exemplos

(Exemplos 1-13; Exemplos comparativos 1-7)

[0060] Empregando uma composição de liga para um substrato positivo, que consiste em cálcio 0,04% em peso, de estanho 1,0% em peso, de alumínio 0,015% em peso, de bário 0,0008% em peso e o resto de chumbo e impurezas inevitáveis, um substrato do tipo fundido foi fabricado pelos meios de fundição tipo porta-folhas. A fundição foi realizada a um índice de 15 folhas por minuto. O substrato assim fundido foi submetido a um tratamento de aquecimento por 3 horas a uma temperatura de 120° C para obter um substrato envelhecido por endurecimento. Depois esse substrato envelhecido por endurecimento foi cheio com um pasta do material ativo positivo preparada de acordo com o método comum já conhecido convencionalmente. O substrato resultante foi combinado com uma placa negativa de pré-formação (isto é, ainda não submetida à formação) que foi preparada de acordo com o método comum conhecido convencionalmente, e com um separador de polietileno. Esse corpo montado resultante foi colocado no compartimento do acumulador, dentro da qual um eletrólito consistindo em uma solução aquosa diluída de ácido sulfúrico foi injetado para realizar a formação do compartimento do acumulador, fabricando assim um acumulador de chumbo 12v de tamanho D23 onde a capacidade nominal de 5 horas foi de 50 Ah. Esse acumulador de chumbo foi

comparado com o acumulador de chumbo do Exemplo Comparativo 1.

[0061] Então, da mesma maneira como anteriormente mencionado o processo de fabricação do acumulador de chumbo, vários tipos de eletrólitos foram preparados empregando, como um sulfato, íon alumínio, íon selênio ou íon titânio e pela mudança de modo variado dos mesmos. Esses eletrólitos forma injetados respectivamente dentro do compartimento do acumulador para realizar a formação do compartimento do acumulador, fabricando assim acumuladores de chumbo 12v de tamanho D23 onde a capacidade nominal de 5 horas foi de 50 Ah. Dependendo da quantidade desses íons metal, esses acumuladores foram classificados dentro dos exemplos dos acumuladores de chumbo da presente invenção e acumuladores de chumbo dos exemplos comparativos 2-7. Quando os eletrólitos desses acumuladores de chumbo onde a formação anteriormente mencionada foi efetuada foram analisados, o teor de íon sódio onde foi verificado como na faixa de 0,01 a 0,02 mol/L. A eficiência de carregamento desses acumuladores foi avaliada como a seguir.

[0062] Primeiramente, esses acumuladores de chumbo foram carregados completamente a uma temperatura de 25°C usando uma corrente calculada de 5 horas. Então esses acumuladores de chumbo foram submetidos a um ciclo de testes que foram repetidos dez mil vezes sob condições de ponto-morto. A saber, um ciclo desse ciclo de teste consistia em um período de descarga em corrente constante durante 59 segundos com a corrente de 50 A e por um segundo com uma corrente a 300A a 40° C, e um período de carregamento corrente constante /voltagem constante durante 60 segundos com a corrente de 100A e um limite superior de voltagem de 14. OV. Conseqüentemente, o descarregamento desses acumuladores de chumbo foi realizado a uma temperatura de 25° C usando uma corrente calculada de 5 horas, assim avaliando a eficiência de carregamento a partir da relação da

capacidade residual para a capacidade inicial. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1

Tipos de íons adicionados e eficiência de carregamento

Nº.	Tipos e quantidade de íons (mol/l)			Relação de capacidade residual
	Al	Se	Ti	(%)
Ex. comp. 1	-	-	-	35
Ex. comp. 2	0,005	-	-	46
Exemplo 1	0,01	-	-	56
Exemplo 2	0,1	-	-	67
Exemplo 3	0,3	-	-	53
Ex. comp. 3	0,4	-	-	45
Ex. comp. 4	-	0,0001	-	43
Exemplo 4	-	0,0002	-	52
Exemplo 5	-	0,0005	-	61
Exemplo 6	-	0,0010	-	64
Exemplo 7	-	0,0012	-	64
Ex. comp. 5	-	0,0015	-	Se precipitado como metal
Ex. comp. 6	-	-	0,0005	41
Exemplo 8	-	-	0,001	52
Exemplo 9	-	-	0,01	63
Exemplo 10	-	-	0,1	55
Ex. comp. 7	-	-	0,2	48
Exemplo 11	0,1	0,001	-	68
Exemplo 12	0,1	-	0,01	68
Exemplo 13	0,1	0,001	0,01	69

[0063] Como visto claramente a partir dos resultados da Tabela 1, no caso dos exemplos da presente invenção onde o teor de íon alumínio foi limitado a uma variação de 0,01-0,3 mol/L, o teor de íon selênio foi limitado a uma variação de 0,0002-0,0012 mol/L, ou o teor de íon titânio foi limitado a uma variação de 0,001-0,1 mol/L, a relação da ca-

pacidade residual em qualquer desses exemplos foi tão alta quanto 50% ou mais. Em contraste a isto, no caso dos exemplos onde íon alumínio, íon selênio ou íon titânio não foram incluídos no eletrólito ou o teor desses íons no eletrólito foram menores ou maiores do que as taxas anteriormente mencionadas, as razões da capacidade residual desses exemplos foram todas menores que 50% ou mais. Ainda, como visto nos exemplos de 1 a 13, mesmo se dois ou mais tipos de íons selecionados a partir de íon alumínio, íon selênio e íon titânio foram incluídos no eletrólito, foi possível obter uma relação da capacidade residual tão alta quanto 50% ou mais.

[0064] Nesses exemplos, íons metal foram adicionados, como sulfato, ao eletrólito. No entanto, a presente invenção não está limitada aos sulfatos acima mencionados. A saber, esses íons podem ser adicionados como metal ou composto tais como, sulfito, carbonato, carbonato de hidrogênio, fosfato, borato, hidróxido, sal de ácido metálico contanto que o metal ou composto seja solúvel em uma solução aquosa de ácido sulfúrico. Ainda, nesses exemplos, estes íons metal foram usados no acumulador através da dissolução dos mesmos em um eletrólito e depois injetando o eletrólito no acumulador de chumbo. No entanto, estes compostos que são solúveis em uma solução aquosa de ácido sulfúrico podem ser adicionados ao material ativo positivo ou colocados em contato com o eletrólito no compartimento do acumulador, por meio disso capacitando estes compostos a se dissolverem, como íons, no eletrólito.

[0065] Já que alumínio e selênio são solúveis em ácido sulfúrico, eles podem ser adicionados ou misturados, em pedaços pequenos ou em pó, com o eletrodo positivo, ou colocado em contato com o eletrodo no compartimento do acumulador, por meio disso capacitando estes compostos a se dissolverem, como íons, no eletrólito.

[0066] A liga a ser empregada para o eletrodo positivo pode ainda

conter, em adição aos metais ou compostos acima mencionados , pelo menos um tipo de elemento selecionado dentre prata na relação de misturação de 0,005-0,07% em peso, bismuto na relação de misturação de 0,01-0,10% em peso e tálio na relação de misturação de 0,001-0,05% em peso. Ainda, embora o substrato fundido por gravidade tenha sido usado nesses exemplos, é possível, como evidente usar um substrato a ser obtido pelos meios de fundição contínua ou laminação. Além disso, nesses exemplos, embora o acumulador de chumbo usado aqui tenha sido formado de um acumulador do tipo inundado onde uma grande quantidade de eletrólitos livres foram acomodados, é também possível alcançar quase os mesmos efeitos como descrito acima mesmo com o acumulador de chumbo do tipo selado que se equipa com uma válvula de controle de pressão.

Exemplos, 14-17; Exemplos Comparativos 8 e 9

[0067] Da mesma maneira, como descrito no exemplo 1, os acumuladores de chumbo onde íon alumínio foi incluído em um eletrólito foram fabricados. No entanto, nesses exemplos, a quantidade de íon sódio a ser incluída no eletrólito depois de acabar a formação foi ajustada nos valores mostrados na Tabela 2. Da mesma maneira, como descrito no exemplo 1, esses acumuladores de chumbo foram avaliados. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2

Quantidade de íons adicionados e eficiência de carregamento

	Relação de Al (mol/l)	Relação de Na no eletrólito (mol/l)	Relação de capacidade residual (%)
Ex. Comp. 8	0,1	0,1	50
Ex. Comp. 9	0,1	0,06	52
Exemplo 14	0,1	0,05	55

Exemplo 15	0,1	0,02	65
Exemplo 16	0,1	0,01	67
Exemplo 17	0,1	0,005	69

Como visto na Tabela 2, no caso dos exemplos comparativos 8 e 9, já que a quantidade de sódio excedeu mais do que o limite superior (isto é, 0,05 mol/L) como definido pela presente invenção, a relação de toda capacidade residual foi menor que 50%. Considerando que no caso dos exemplos da presente invenção, ainda que a quantidade de alumínio tenha sido 0,1 mol/L, isto é, a mesma dos exemplos comparativos, já que a quantidade de sódio não foi maior que 0,05 mol/L ou o limite superior como definido pela presente invenção, a relação de toda capacidade residual foi mais de 50%. A propósito, foi possível reconhecer cerca de os efeitos mesmo quando íon selênio ou íon titânio foram usados. Ainda, embora um acumulador do tipo inundado tenha sido exemplificado nesses exemplos, foi também possível alcançar quase os mesmos efeitos mesmo com um acumulador de chumbo fechado.

Exemplos 18-54; Exemplos Comparativos 19-20

[0068] Empregando uma composição de liga para um substrato positivo que consiste em 0,04% em peso de cálcio, 1,0% em peso de estanho, 0,015% em peso de alumínio, 0,008% em peso de bário e o resto de chumbo e impurezas inevitáveis, um substrato do tipo fundido foi fabricado por meio de fundição inter-folhas. A fundição foi realizada a um índice de 15 folhas por minuto. O substrato assim fundido foi submetido a um tratamento de aquecimento por 3 horas a uma temperatura de 120° C para obter um substrato envelhecido por endurecimento.

[0069] Então, bismuto, cálcio, estanho, antimônio ou arsênico foram adicionados ao chumbo em pó do eletrodo positivo em várias proporções para obter misturas. A propósito, bismuto, cálcio e estanho

foram adicionados na forma de sulfato, e antimônio e arsênico foram adicionados na forma de óxido. As quantidades desses materiais foram ajustadas a fim de corresponder à relação do metal puro adicionalmente adicionado a massa de material ativo positivo.

[0070] Então, a pasta de material ativo positivo preparado de acordo com o método convencional empregando este pó de chumbo foi formada em pasta no substrato e depois submetida a cura por 24 horas a uma temperatura de 40°C em uma atmosfera com 95% de umidade. Depois a placa resultante foi secada para obter uma placa positiva de pré-formação. Depois disso, esta placa positiva, uma placa negativa de pré-formação que foi preparada de acordo com o método comum e um separador de polietileno foram montados e introduzidos no compartimento do acumulador. Subseqüentemente, vários tipos de eletrólitos foram preparados empregando, como um sulfato, íon alumínio, íon selênio ou íon titânio. Estes eletrólitos foram respectivamente injetados no compartimento do acumulador para realizar a formação do compartimento, fabricando assim os acumuladores de chumbo 12v de tamanho D23 onde a capacidade nominal de 5 horas foi 50Ah. Neste caso a quantidade de íon alumínio, íon selênio e íon titânio a ser adicionada foi alterada de modo variado. Quando os eletrólitos destes acumuladores de chumbo onde a formação anteriormente mencionada foi realizada foram analisados, o teor de íon sódio nesse lugar foi encontrado baixo em uma variação de 0,01 a 0,02 mol/L. Depois estes acumuladores de chumbo foram submetidos a um teste de vida útil sob a condição em ponto morto, avaliando assim estes acumuladores.

[0071] Primeiramente, estes acumuladores de chumbo foram carregados completamente a uma temperatura de 25° C usando uma corrente nominal de 5 horas. Então, estes acumuladores de chumbo foram submetidos a um teste de vida útil no ciclo em ponto morto que foi repetido até que a vida útil dos acumuladores terminasse, medindo assim o núme-

ro de repetições dos ciclos. A saber, um ciclo deste teste em ponto morto consistia em um período de descarga constante de corrente por 59 segundos com a corrente a 50A e por um segundo com a corrente a 300A a 25° C, e um período de carregamento constante de corrente/voltagem por 60 segundos com a corrente a 100 A e um limite superior de voltagem a 14,0V. Nesse caso, embora a temperatura dos acumuladores tenha sido aumentada gradualmente durante o teste devido ao aquecimento Joule ou aquecimento da reação, ela foi estabilizada a cerca de 50° C. Os resultados são mostrados nas tabelas 3, 4, 5 e 6 que também mostram os resultados dos exemplos Comparativos.

Tabela 3

Ciclo de vida útil de acumuladores onde vários tipos de íons foram adicionados ao eletrólito e seu eletrodo positivo (no. 1)

		Aditivos em eletrólito (mol/l)			Aditivos para cátodo (% em peso)					Ciclo de vida útil em ponto morto
		Al	Se	Ti	Bi	Sb	Ca	Sn	As	(vezes repetidas)
Ex. comp.	10	-	-	-	-	-	-	-	-	15000
	11	-	-	-	0,005	-	-	-	-	18000
	12	-	-	-	0,01	-	-	-	-	20000
	13	-	-	-	0,05	-	-	-	-	24000
	14	-	-	-	0,1	-	-	-	-	24000
	15	-	-	-	0,5	-	-	-	-	20000
	16	-	-	-	1,0	-	-	-	-	16000
Exemplos	18	0,1	-	-	-	-	-	-	-	32000
	19	0,1	-	-	0,005	-	-	-	-	34000
	20	0,1	-	-	0,01	-	-	-	-	36000
	21	0,1	-	-	0,02	-	-	-	-	38000
	22	0,1	-	-	0,05	-	-	-	-	40000
	23	0,1	-	-	0,1	-	-	-	-	40000
	24	0,1	-	-	0,2	-	-	-	-	38000
	25	0,1	-	-	0,5	-	-	-	-	33000

Tabela 4

Ciclo de vida útil de acumuladores onde vários tipos de íons foram adicionados ao eletrólito e seu eletrodo positivo (no. 2)

		Aditivos em eletrólito (mol/l)			Aditivos para cátodo (% em peso)					Ciclo de vida útil em ponto morto
		Al	Se	Ti	Bi	Sb	Ca	Sn	As	(vezes repetidas)
Ex. comp.	17	0,1	-	-	1,0	-	-	-	-	24000
Exemplos	26	0,1	-	-	0,05	-	-	0,005	-	40000
	27	0,1	-	-	0,05	-	-	0,01	-	41000
	28	0,1	-	-	0,05	-	-	0,02	-	42000
	29	0,1	-	-	0,05	-	-	0,05	-	44000
	30	0,1	-	-	0,5	-	-	0,1	-	44000
	31	0,1	-	-	0,05	-	-	0,2	-	44000
	32	0,1	-	-	0,05	-		1,0	-	44000
	33	0,1	-	-	-	0,05		-	-	41000
	34	0,1	-	-	-	0,05		0,1	-	45000
	35	0,1	-	-	-	0,05	-	-	0,05	43000
	36	0,1	-	-	-	-	0,5	-	-	37000

Tabela 5

Ciclo de vida útil de acumuladores onde vários tipos de íons foram adicionados ao eletrólito e seu eletrodo positivo (no. 3)

		Aditivos em eletrólito (mol/l)			Aditivos para cátodo (% em peso)					Ciclo de vida útil em ponto morto
		Al	Se	Ti	Bi	Sb	Ca	Sn	As	(vezes repetidas)
Ex. comp.	18	0,005	-	-	0,05	-	-	-	-	29000
Exem-	37	0,01	-	-	0,05	-	-	-	-	32000

plos	38	0,03	-	-	0,05	-	-	-	-	39000
	39	0,05	-	-	0,05	-	-	-	-	40000
	40	0,2	-	-	0,05	-	-	-	-	36000
	41	0,3	-	-	0,05	-	-	-	-	31000
Ex. comp.	19	0,4	-	-	0,05	-	-	-	-	24000
Exem- plos	42	-	0,000 2	-	0,05	-	-	-	-	31000
	43	-	0,000 5	-	0,05	-	-	-	-	37000
	44	-	0,001	-	0,05	-	-	-	-	39000
	45	-	0,001 2	-	0,05	-	-	-	-	39000

Tabela 6

Ciclo de vida útil de acumuladores onde vários tipos de íons foram adicionados ao eletrólito e seu eletrodo positivo (no. 4)

		Aditivos em eletrólito (mol/l)			Aditivos para cátodo (% em peso)					Ciclo de vida útil em ponto mor- to
		Al	Se	Ti	Bi	Sb	Ca	Sn	As	(vezes re- petidas)
Exem- plos	46	0,1	0,001	-	0,05	-	-	-	-	41000
	47	-	-	0,001	0,05	-	-	-	-	31000
	48	-	-	0,005	0,05	-	-	-	-	36000
	49	-	-	0,01	0,05	-	-	-	-	38000
	50	-	-	0,02	0,05	-	-	-	-	38000
	51	-	-	0,05	0,05	-	-	-	-	36000
	52	-	-	0,1	0,05	-	-	-	-	32000
Ex. comp.	20	-	-	0,2	0,05	-	-	-	-	22000
Exem- plos	53	0,1	-	0,01	0,05	-	-	-	-	42000
	54	0,1	0,001	0,01	0,05	-	-	-	-	43000

[0072] Como visto na tabela 3, no caso dos exemplos onde íon alumínio, íon selênio ou íon titânio não foram incluídos no eletrólito, o

seu ciclo de vida útil todo foi de 25000 vezes ou menos mesmo quando bismuto foi adicionado ao eletrodo positivo. No caso dos exemplos 18-25, íon alumínio foi incluído no eletrólito a uma relação de 0,1 mol/L. Entre eles, o Exemplo 18 representa onde íon bismuto não foi incorporado, e os exemplos 19-25 representam onde o íon bismuto foi incorporado em várias razões. No entanto, nestes exemplos, todo o ciclo de vida foi mais do que 25000 vezes. Em particular, no caso do Exemplo 23, o ciclo de vida útil foi aumentado até 40000.

[0073] Tabela 4 mostra os exemplos de 26-32, 34 e 35 onde dois ou mais tipos de metais foram adicionados como um aditivo para o eletrodo positivo, nestes exemplos, todo o seu ciclo de vida útil foi mais do que 40000 vezes, exibindo assim efeitos excelentes. Nos casos dos exemplos 33 e 36 onde antimônio e cálcio também foram adicionados nesse lugar individualmente, eles exibiram efeitos excelentes. No caso do Exemplo Comparativo 17 onde o eletrólito continha 0,1 mol/L de íon alumínio, já que a quantidade de bismuto incorporada como aditivo no eletrodo positivo foi tão grande quanto 1,0% em peso, a sua vida útil foi deteriorada pelo contrário.

[0074] Na tabela 5, onde é indicado que no caso dos exemplos 37-41, já que o teor de íon alumínio é limitado dentro de uma variação de 0,01-0,3 mol/L, foi possível prolongar o seu período de vida. No caso dos Exemplos 42-45 onde o teor de íon selênio foi limitado dentro de uma variação de 0.0002-0,0012 mol/L, foi possível aumentar o período do ciclo de vida útil até mais do que 30000. Exemplos Comparativos 18 e 19 ilustram que se o teor de íon alumínio fosse tão pequeno quanto 0,005 mol/L ou fosse tão grande quanto 0,4 mol/L, o período do seu ciclo de vida seria curto.

[0075] Na tabela 6, está indicado que se o teor de íon titânio é limitado dentro de uma variação de 0,001-0,1 mol/L, é possível prolongar o período do seu ciclo de vida. Ainda, se o teor de íon titânio é aumen-

tado excessivamente para 0,2 mol/L como mostrado no Exemplo 20, a vida útil em ponto morto seria encurtada. No caso do Exemplo 54 onde íon alumínio, íon selênio ou íon titânio foram incorporados simultaneamente no eletrólito, foi possível aumentar o período do ciclo de vida útil até mais do que 40000.

[0076] Embora o substrato fundido por gravidade tenha sido usado nestes exemplos, é possível, como evidente, na presente invenção usar um substrato obtido pelos meios de fundição contínua ou laminação. Ainda, embora cada um dos metais tenha sido adicionado como sulfato ou óxido ao material ativo nestes exemplos, contanto que o metal seja solúvel em uma solução aquosa de ácido sulfúrico ou em água, os metais podem ser facilmente misturados com o material ativo, os metais podem ser incorporados ao material ativo como um composto tal com sulfito, carbonato, carbonato de hidrogênio, fosfato, borato, hidróxido, sal de ácido metálico. Bismuto, antimônio, cálcio, estanho e arsênico podem ser revestidos, na forma de compostos como descrito acima, na superfície da grade positiva, formando assim uma camada de composto. Alternativamente, estes metais podem ser laminados na superfície da grade positiva. Além disso, embora o acumulador de chumbo usado aqui tenha sido formado de um acumulador do tipo inundado, também foi possível alcançar quase os mesmos efeitos dos descritos acima mesmo com o acumulador de chumbo selado.

Exemplos 55-60; Exemplos Comparativos 21-23

[0077] Seguindo o mesmo processo como descrito no Exemplo 3, o acumulador de chumbo de 12v de tamanho D23 onde a capacidade nominal de 5 horas foi 50 Ah foi fabricado. A formação de compartimento do compartimento do acumulador foi realizada com o teor de íon alumínio no eletrólito sendo mantido constante a 0,1 mol/L e o teor de íon lítio sendo fluído. Quando os eletrólitos desses acumuladores de chumbo foram analisados depois de terminada a formação, o teor

de íon sódio no mesmo foi verificado baixo em uma variação de 0,01 a 0,02 mol/L. Esses íons alumínio e íons sódio foram usados respectivamente como sulfato. Ainda, as medições da capacidade nominal de 5 horas e vida útil em ponto morto foram realizadas tratando os acumuladores de chumbo da mesma maneira que no exemplo 4.

Tabela 7

Ciclo de vida útil de acumuladores onde lítio foi adicionado

		Tipos de metal		Capacidade 5HR (AR)	Ciclo de vida útil em ponto morto (vezes repetidas)
		Li (mol/l)	Al (mol/l)		
Ex. comp.	21	0	0	50	15000
	22	0,02	0	56	15000
Exemplos	55	0,005	0,1	52	33000
	56	0,01	0,1	57	34000
	57	0,02	0,1	60	35000
	58	0,04	0,1	60	35000
	59	0,07	0,1	58	34000
	60	0,14	0,1	51	32000
Ex. comp.	23	0,18	0,1	43	23000

[0078] Será reconhecido a partir do exemplo Comparativo 22 que no caso do acumulador de chumbo onde somente íon lítio foi incorporado nesse ponto sem a incorporação íon alumínio, embora tenha sido possível aumentar a capacidade nominal de 5 horas, foi impossível aumentar a vida útil em ponto morto do acumulador. Considerando, como mostrado nos Exemplos 55-60, que será reconhecido que quando íon lítio e íon alumínio forem incorporados simultaneamente no acumulador de chumbo, foi possível aumentar a tanto a capacidade nominal de 5 horas como a vida útil em ponto morto do acumulador.

[0079] Será reconhecido a partir do Exemplo Comparativo 23 que quando íon lítio é incorporado excessivamente no acumulador, tanto a capacidade nominal de 5 horas de ambos como a vida útil em ponto morto do acumulador seriam deterioradas. Quando esse acumulador de chumbo foi desintegrado para pesquisa, foi confirmado que o amolecimento do material ativo positivo foi prosseguido mais rápido do que era esperado a partir do número de vezes obtidas a partir do teste de ciclo de vida útil e que a incorporação excessiva de íon lítio poderia promover o amolecimento do material ativo.

Exemplos 61-67; Exemplos Comparativos 24-29

[0080] Acumuladores de chumbo foram fabricados como o seguinte para confirmar os efeitos a serem obtidos a partir da adição de carbono. Para o propósito de preparação do eletrodo positivo de pré-formação (isto é, ainda não submetido à formação), negro-de-acetileno (um tipo de negro-de-fumo) tendo uma área de superfície específica de $70 \text{ m}^2/\text{g}$ e sulfato de bário em pó foram adicionados ao óxido de chumbo que foi preparado pelos meios de moinho de esferas, que foi então submetido a uma mistura a seco. A propósito, o teor de carbono em pó foi flutuado de modo variado.

[0081] Para a mistura resultante, uma solução aquosa de lignina foi adicionada e então amassada enquanto gradualmente se adicionava água de troca iônica, preparando assim uma pasta aquosa. A pasta foi misturada enquanto se adicionava ácido sulfúrico diluído tendo uma densidade específica de 1,36 para a pasta, preparando assim uma pasta do material ativo negativo. A quantidade de água da troca iônica usada aqui foi ajustada a cerca de 10 partes de peso e a quantidade de ácido sulfúrico diluído foi ajustada a 10 partes por peso, ambos com base em 100 partes por peso de óxido de chumbo. Ainda, a quantidade de água da troca iônica foi ajustada de modo a tornar a densidade de copo da pasta assim terminada a cerca de $140 \text{ g}/32,78 \text{ cm}^3$. A pas-

ta resultante foi então colocada no substrato fundido feito de uma liga à base de Pb-Ca e submetida ao envelhecimento por 24 horas a uma temperatura de 40° C em uma atmosfera de 95% de umidade e depois secada para obter uma placa negativa de pré-formação.

[0082] Ainda, para o propósito de fabricação de uma placa positiva de pré-formação, 100 partes de peso de óxido de chumbo foram amassados enquanto gradualmente se adicionava 10 partes em peso de água da troca iônica e depois 10 partes em peso de ácido sulfúrico diluído tendo uma densidade específica de 1,27, preparando assim uma pasta de material ativo positivo. Essa pasta foi preparada a fim de criar uma densidade de copo de cerca de 140 g/32,78 cm³. A pasta resultante foi então passada em um substrato fundido feito de uma liga à base de Pb-Ca e submetida a cura por 24 horas a uma temperatura de 40°C em uma atmosfera de 95% de umidade e depois secada para obter uma placa positiva de pré-formação.

[0083] A montagem do acumulador de chumbo foi realizada da seguinte maneira. A saber, um separador poroso combinado com essas placas de pré-formação e essas placas foram soldados juntos por meio de soldagem SSCOS para preparar um grupo de placas, que foram colocadas no compartimento do acumulador feita de polipropileno e o compartimento do acumulador foi fechada pelos meios de vedação térmica. Um eletrólito contendo, como sulfato, íon alumínio 0,1 mol/L, foi injetado no compartimento do acumulador, realizando assim a formação do compartimento do acumulador para fabricar o acumulador de chumbo de 12v de tamanho D23 com 50 Ah. A densidade específica do eletrólito desse acumulador de chumbo foi 1,28.

[0084] Então, esses acumuladores de chumbo foram carregados a uma temperatura de 25° usando uma corrente nominal de 5 horas. Depois esses acumuladores de chumbo foram submetidos a um teste de vida útil em ponto morto. Os resultados são mostrados na Tabela 8

que também mostra os resultados dos exemplos Comparativos.

Tabela 8

Ciclo de vida útil de acumuladores onde carbono foi adicionado

		Quantidade de carbono e metal		Ciclo de vida útil em ponto morto (vezes repetidas)
		carbono (mol/l)	Al (mol/l)	
Ex. comp.	24	0,1	0	15000
	25	0,2	0	17000
	26	0,5	0	18000
	27	1,0	0	18000
	28	2,5	0	18000
	29	5,0	0	18000
Exemplos	61	0,05	0,1	28000
	62	0,1	0,1	32000
	63	0,2	0,1	35000
	64	0,5	0,1	37000
	65	1,0	0,1	38000
	66	2,5	0,1	39000
	67	5,0	0,1	39000

[0085] Foi reconhecido dos exemplos comparativos 24-29 que mesmo se o teor de carbono for aumentado a mais que 0,5% em peso, se alumínio não estiver incorporado no acumulador, foi impossível esperar o prolongamento da vida, e que se um íon alumínio foi incluído no eletrólito, o ciclo de vida útil em ponto-morto pode ser grandemente aumentado devido aos efeitos sinérgicos destes íons. No entanto, o teor de carbono foi aumentando sobre 0,5% em peso, sendo impossível obter outros efeitos melhorados. Conseqüentemente, quando íon selênio e/ou íon titânio foi substituído por íon alumínio, foi possível obter quase os mesmos efeitos como acima. Apesar de negro-de-acetileno ser empregado nos exemplos, qualquer tipo de negro-de-carbono, como negro-de-fumo, grafite, carbono ativado, etc, pode ser

empregado desde que o negro-de-carbono seja eletricamente condutivo. A título, a área de superfície específica de negro-de-carbono não deve preferivelmente ser maior que $300 \text{ m}^2/\text{g}$. Se a área de superfície específica do negro-de-carbono for maior que este limite superior, hidrogênio pode ser levado a gerar excessivamente durante o carregamento, assim acelerando a diminuição de eletrólito.

Exemplos 68-71; exemplos comparativos 30-33

[0086] Os acumuladores de chumbo foram fabricados como a seguir para confirmar os efeitos a serem obtidos da adição de grafite expandida. Com o propósito de preparar uma placa negativa de pré-formação, negro-de-acetileno tendo uma área de superfície específica de $70 \text{ m}^2/\text{g}$ e sulfato de bário em pó foram adicionados a óxido de chumbo que foi preparado por meio de um moinho de esferas, que foi então submetido a misturação a seco. Para a mistura resultante, uma solução aquosa de lignina foi adicionada e então amassada enquanto gradualmente se adicionava água de troca iônica, preparando assim uma pasta aquosa. A pasta foi amassada enquanto se adicionava ácido sulfúrico diluído tendo uma densidade específica de 1,36 para a pasta, preparando assim uma pasta do material ativo negativo. A quantidade de água da troca iônica usada aqui foi ajustada a cerca de 10 partes de peso e a quantidade de ácido sulfúrico diluído foi ajustada a 10 partes por peso, ambos com base em 100 partes por peso de óxido de chumbo. Ainda, a quantidade de água da troca iônica foi ajustada de modo a tornar a densidade de copo da pasta assim terminada a cerca de $140 \text{ g}/32,78 \text{ cm}^3$. A pasta resultante foi então colocada no substrato fundido feito de uma liga à base de Pb-Ca e submetida ao envelhecimento por 24 horas a uma temperatura de 40°C em uma atmosfera de 95% de umidade e depois secada para obter uma placa negativa de pré-formação.

[0087] Ainda, para o propósito de fabricação de uma placa positiva

de pré-formação, 100 partes de peso de óxido de chumbo foram amassados enquanto gradualmente se adicionava 10 partes em peso de água da troca iônica e depois 10 partes em peso de ácido sulfúrico diluído tendo uma densidade específica de 1,27 para isso, preparando assim uma pasta positiva. Assim, a quantidade de grafite expandida foi fluída de modo variado. Essa pasta foi preparada a fim de criar uma densidade de copo de cerca de $144 \text{ g}/32,78 \text{ cm}^3$. A pasta resultante foi então passada em um substrato fundido feito de uma liga à base de Pb-Ca e submetida à cura durante 24 horas a uma temperatura de 40°C em uma atmosfera de 95% de umidade e depois secada para obter uma placa positiva de pré-formação.

[0088] A montagem do acumulador de chumbo foi realizada da seguinte maneira. A saber, um separador poroso fino foi combinado com essas placas de pré-formação e essas placas foram soldados juntos por meio de soldagem SSCOS para preparar um grupo de placas, que foram colocadas no compartimento do acumulador feita de polipropileno e o compartimento do acumulador foi fechada pelos meios de vedação térmica. Um eletrólito contendo, como sulfato, íon alumínio $0,1 \text{ mol/L}$, foi injetado no compartimento do acumulador, realizando assim a formação do compartimento do acumulador para fabricar o acumulador de chumbo de 12v de tamanho D23 com 50 Ah. A densidade específica do eletrólito desse acumulador de chumbo foi 1,28.

[0089] Então, esses acumuladores de chumbo foram carregados completamente a uma temperatura de 25° usando uma corrente nominal de 5 horas e então descarregados com uma corrente nominal de 5 horas. Então, estes acumuladores foram submetidos a um teste de vida útil de carga pesada JIS, em que estes acumuladores de chumbo foram completamente carregados a uma temperatura de 25°C usando uma corrente nominal de 5 horas. Então, um ciclo consistindo no descarregamento destes acumuladores de chumbo a uma temperatura de

40°C com uma corrente de 20 A e o seu carregamento com uma corrente de 5 A e uma corrente nominal de 5 horas foi repetido até a vida útil dos acumuladores ter terminado, assim medindo o número de ciclos. Ao usar estes acumuladores, um teste de vida útil em ponto-morto foi realizado, em que as condições do teste foram iguais que as do exemplo 3. Os resultados são resumidos na tabela 9.

Tabela 9

Ciclo de vida útil de acumuladores onde grafite expandida foi adicionada

		Grafite expandida (% em peso)	Íon metal		Capacidade 5H (AR)	Vida útil carga pesada (vezes)	Ciclo de vida útil em ponto morto (vezes repetidas)
			Al (mol/l)	Bi (% em peso)			
Ex. comp.	30	0	0	0	50	100	15000
	31	0,5	0	0	55	50	13000
	32	0	0	0,05	48	180	24000
	33	0,5	0	0,05	55	180	24000
Exemplos	68	0,1	0,1	0,05	53	250	40000
	69	0,5	0,1	0,05	55	200	40000
	70	1	0,1	0,05	57	180	40000
	71	2	0,1	0,05	57	160	40000

[0090] Os exemplos comparativos 31 e 32 ilustram os casos em que grafite expandida e bismuto foram empregados sozinhos, respectivamente. Foi possível através da adição de grafite expandida, aumentar o fator de utilização do eletrodo positivo e aumentar a capacidade nominal de 5 horas destes acumuladores de chumbo. No entanto, o amolecimento de material ativo positivo foi acelerado e, assim, a vida útil de carga pesada foi deteriorada menos do que no caso onde grafite expandida não tinha sido incorporada, assim diminuindo a vida

útil em ponto-morto a menos que 25.000 vezes. No caso do exemplo comparativo 33, onde grafite expandida e bismuto foram empregados concorrentemente, apesar de ser possível melhorar a capacidade nominal de 5 horas e a vida útil em carga pesada, a vida útil em ponto-morto foi diminuída também a menos que 25.000 vezes. No caso de exemplos onde grafite expandida e bismuto foram concorrentemente aplicados ao eletrodo positivo e íon alumínio foi adicionado ao eletrólito, foi possível não somente melhorar a capacidade nominal de 5 horas, mas também melhorar a vida útil em carga pesada e a vida útil em ponto-morto, assim indicando efeitos sinérgicos que poderiam ser obtidos do emprego concorrente destes materiais. Assim, quando íon selênio e/ou íon titânio foram substituídos por íon alumínio, foi possível obter quase os mesmos efeitos como descrito acima. Além disso, mesmo quando antimônio ou cálcio foram substituídos por bismuto, mesmo quando estanho foi adicionalmente incorporado, ou mesmo quando antimônio e arsênico foram concorrentemente empregados, foi também possível obter quase os mesmos efeitos como descrito acima. Além disso, nestes exemplos, apesar do acumulador de chumbo empregado aqui ser formado de um acumulador de tipo inundado, foi também possível obter quase os mesmos efeitos como descrito acima mesmo com um acumulador de chumbo selado.

Aplicabilidade Industrial

[0091] Como descrito acima, a presente invenção é aplicável a um acumulador de chumbo que é adaptado para ser usado em um estado parcial de carga (PSOC) onde o estado de carga é limitado dentro de uma faixa de mais que 70% a menos que 10%, como no caso de ponto-morto, controle de carga, sistema híbrido, etc, isto é, um acumulador de chumbo que é projetado para ser usado com uma vida útil longa.

REIVINDICAÇÕES

1. Acumulador de chumbo **caracterizado pelo fato de que** compreende um grupo de placas alojadas em um compartimento de acumulador, e um eletrólito injetado no mesmo, o acumulador de chumbo sendo adaptado para ser usado em um estado parcial de carga onde o estado de carga é limitado dentro da faixa de não mais que 70% a menos que 100%; em que o grupo de placas é formado de uma pilha constituída por um número elevado de substratos negativos compreendendo substratos de grade cheios com um material ativo negativo, por um número elevado de substratos positivos compreendendo substratos de grade cheios com um material ativo positivo, e por um separador poroso interposto entre os eletrodos negativos e os eletrodos positivos; e em que o eletrólito contém de 0,01 a 0,1 mol/L de íons alumínio e 0,005 a 0,02 mol/L de íons sódio.

2. Acumulador de chumbo, acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato de que** o eletrólito ainda contém de 0,005 a 0,14 mol/L de íon lítio.

3. Acumulador de chumbo, acordo com a reivindicação 1 e 2, **caracterizado pelo fato de que** o substrato positivo é formado de uma liga à base de chumbo-cálcio, e uma superfície do substrato positivo e/ou o material ativo positivo contém pelo menos um tipo de material selecionado dentre o grupo consistindo em metal selecionado dentre bismuto, antimônio e cálcio e/ou um composto destes metais.

4. Acumulador de chumbo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado pelo fato de que** o material ativo negativo ainda contém de 0,05% a 5,0% em peso de carbono.

5. Acumulador de chumbo, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado pelo fato de que** bismuto, antimônio e cálcio são incluídos na superfície de substrato positivo e/ou o material ativo positivo a uma relação de 0,005 a 0,5% em peso, de 0,005 a 0,2% em pe-

so, e de 0,05 a 1,5% em peso, respectivamente, como um metal puro à base do peso de material ativo positivo.

6. Acumulador de chumbo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado pelo fato de que** o material ativo positivo contém grafite expandida.

7. Acumulador de chumbo, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado pelo fato de que** a superfície do substrato positivo e/ou do material ativo positivo ainda contém estanho e/ou arsênico como um metal e um composto além de referido pelo menos um tipo de material selecionado dentre o grupo consistindo em metais de bismuto, cálcio e antimônio e/ou um composto destes metais.

8. Acumulador de chumbo, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado pelo fato de que** o carbono incluído no material ativo negativo é negro-de-fumo, grafite ou carbono ativado.

9. Acumulador de chumbo, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado pelo fato de que** o material ativo positivo contém grafite expandida a uma relação de 0,1 a 2,0% em peso com base no material ativo positivo.

10. Acumulador de chumbo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado pelo fato de que** um teor de estanho incluído em uma superfície do substrato positivo e/ou o material ativo positivo é de 0,005 a 1,0% em peso, como metal puro, com relação ao peso do material ativo positivo, e um teor de arsênico incluído em uma superfície de substrato positivo e/ou o material ativo positivo é 0,005 a 0,2% em peso, como metal puro, com relação ao peso do material ativo positivo.