(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 887 975**

(51) Int. CI.:

H01M 4/20 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/73 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2011 E 11004328 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.07.2021 EP 2390947**

(54) Título: **Placa de batería de óxido de plomo con malla de vidrio no tejido**

(30) Prioridad:

27.05.2010 US 788593

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.12.2021

(73) Titular/es:

JOHNS MANVILLE (100.0%)
717 Seventeenth Street
Denver, CO 80202, US

(72) Inventor/es:

OBERNYER, KRISTIN F.G. y
WELLER, DAVID E.

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Placa de batería de óxido de plomo con malla de vidrio no tejido

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una mejora en una batería de ácido-plomo de tipo empastado. Más particularmente, la invención se refiere a un método para producir una batería de ácido-plomo de tipo de placa empastada.

Descripción de la técnica relacionada

Una batería de ácido-plomo de tipo de placa empastada tiene una capacidad de descarga superior y especialmente una alta tasa de capacidad de descarga comparada con una batería ácido-plomo de tipo tubular. Por lo tanto, estas baterías se han utilizado ampliamente como fuente de energía motriz en vehículos eléctricos y similares. Se describen tales baterías de ácido-plomo de tipo empastado, por ejemplo, en los documentos de las patentes francesa FR-A-2.937.799, de Estados Unidos de América 4.336.314 y 4.606.982 y europea EP-A-1.533.861. Sin embargo, si se lleva a cabo repetidamente una descarga total, la vida útil de una batería ácido-plomo de tipo empastado es más corta que la de una batería ácido-plomo de tipo tubular. Además, en una batería de ácido-plomo de tipo empastado, se disminuye el peso de ciertos componentes, tales como sus rejillas, que no tienen relación con la reacción de carga o descarga, con el fin de aumentar la densidad de energía de la batería. Como resultado de ello, la capacidad de soporte estructural de material activo de la rejilla disminuye y la vida útil de la batería se reduce de acuerdo con ello. Por otra parte, la mejora del uso del material activo puede aumentar eficazmente la densidad de energía, pero, desafortunadamente, la mejora no se puede conseguir sin disminuir la vida útil de la batería para su uso cíclico. De este modo, si se aumenta la densidad de energía de una batería ácido-plomo de tipo empastado, entonces su vida útil en uso cíclico disminuye de manera correspondiente.

La vida útil en uso cíclico de una batería ácido-plomo de tipo empastado depende, en general, en primer lugar, de la vida útil de las placas positivas. De acuerdo con ello, con el fin de aumentar la vida útil de una batería ácido-plomo de tipo empastado, es esencial que la vida útil de las placas positivas se aumente. La pérdida de capacidad de las placas positivas de tipo empastado durante un ciclo de carga-descarga se atribuye al hecho de que el material activo se reblandece y, en consecuencia, se pierde. Es decir, el volumen del material activo de la placa positiva (PbO_2) cambia con la carga y descarga. Más específicamente, cuando el material activo PbO_2 cambia a $PbSO_4$ mediante la descarga, el volumen molecular aumenta en un factor de 1,92. En contraste, durante la carga, el $PbSO_4$ cambia a PbO_2 y el volumen del material se contrae en un factor de 1/1,92. Sin embargo, debería notarse que el cambio de volumen en la capa de material activo debido a la carga y descarga no es reversible. En otras palabras, cuando se repite el proceso de carga y descarga, la placa se expande gradualmente como resultado de lo cual se forman grandes poros o huecos en el material activo y la placa se hace más porosa. A medida que aumenta la porosidad, la cohesión de las partículas de material activo disminuye gradualmente reduciendo de esta forma el contacto eléctrico con las partículas de material activo lo cual disminuye la capacidad de las placas positivas. En estas condiciones, la capa de material activo se ablanda y ello da como resultado la pérdida de partículas de material activo de la placa. Esto provoca la degradación consecuente de la placa positiva durante los ciclos de carga y descarga total.

Con el fin de desarrollar un vehículo eléctrico que tenga un rendimiento aceptable y que sea económico, es esencial proporcionar una batería ácido-plomo que tenga alta densidad de energía y potencia y que tenga una larga vida útil de carga y descarga cíclica. Con el fin de conseguir esto, es necesario proporcionar una placa positiva de tipo empastado que tenga una larga vida útil.

Con el fin de mejorar la vida útil para uso cíclico de una batería ácido-plomo de tipo empastado es necesario evitar el cambio estructural del material activo positivo debido a la carga y descarga; específicamente, la expansión del mismo. Actualmente existen diversas técnicas para evitar la expansión del material activo. En una de las técnicas conocidas, que se puede aplicar a la placa positiva de tipo empastado, se envuelve un tejido fabricado con vidrio o con fibras sintéticas y que tiene resistencia a los ácidos alrededor de la superficie de la placa o bien se coloca sobre la superficie de la placa de tal forma que se aplique presión a la superficie del material activo. En otra técnica, se forma una bolsa utilizando tal tejido y se coloca la placa positiva dentro de la bolsa, de forma similar a la placa de tipo tubular. Estas técnicas pueden ser eficaces para evitar la pérdida de las partículas de material activo positivo de la placa cuando disminuye la cohesión de las partículas de material activo positivo. Sin embargo, estas técnicas hacen poco para evitar la expansión del material activo y, en consecuencia, no pueden aumentar de manera efectiva la vida útil de la batería, tal como se desea.

En una técnica convencional típica, un material poroso tal como una malla de vidrio que tiene alguna flexibilidad se coloca bajo presión en contacto con la superficie de la placa positiva. Con esta técnica, típicamente se aplica una presión de 5 a 20 kg/dm^2 a un elemento montado en estado seco. La vida útil de una batería ácido-plomo de tipo empastado utilizando tal malla de vidrio es mayor que la de una batería ácido-plomo de tipo empastado sin una malla de vidrio. Sin embargo, todavía es mucho más corta que la de una batería ácido-plomo de tipo tubular. En consecuencia, puede entenderse que no se puede aumentar de manera suficiente la vida útil de carga y descarga completa simplemente utilizando una malla de vidrio.

Las láminas de vidrio y de papel han resultado ser útiles en la fabricación de las placas de baterías de ácido-plomo. El uso del papel como medio para mejorar el proceso de fabricación para aplicar la pasta de óxido de plomo a la rejilla de una placa de una batería ácido-plomo es bien conocido en la industria de las baterías de ácido-plomo. Como

sustitutos del papel de empastado, barato y ligero, que se usa ampliamente, se han evaluado numerosos materiales no tejidos, generalmente sin éxito. Recientemente, un material no tejido de malla de vidrio ligero, barato y resistente químicamente ha proporcionado suficientes mejoras como para merecer su implementación por un fabricante de baterías importante. Además de las ventajas en el procesado derivadas del uso de un papel de empastado, la malla de vidrio químicamente resistente refuerza la pasta de óxido de plomo, lo que permite resistir mejor las tensiones de expansión y de contracción que se producen durante la descarga y la recarga, aumentando de esta forma la vida de la batería, como se ha explicado previamente. Sin embargo, se busca continuamente mejorar el proceso de fabricación y el rendimiento de las placas de batería de óxido de plomo y de la batería en conjunto.

Compendio de la invención

Se proporciona una placa de batería empastada con óxido de plomo que comprende una rejilla de aleación de plomo, una pasta de óxido de plomo y una malla de fibra de vidrio no tejida tal como se define adicionalmente en las reivindicaciones 1 a 3. La malla de fibra de vidrio no tejido está formada por fibras de vidrio que tienen un diámetro mayor de 10 micrómetros, con un aglutinante para las fibras de vidrio y un tercer componente. El tercer componente se escoge en el grupo formado por fibras celulósicas. La presencia del tercer componente limita la penetración de la pasta de óxido de plomo a través del espesor de la malla durante la operación de empastado de la placa, manteniendo de esta forma el equipo del proceso libre de la acumulación de pasta de óxido de plomo. El componente se puede disolver luego en la disolución ácida de la batería o bien funcionar de forma sinérgica con el separador de la batería para proporcionar electrolito a la placa de óxido de plomo durante el funcionamiento de la batería.

Breve descripción de la figura del dibujo

La figura muestra de forma esquemática un proceso para preparar una placa de batería de óxido de plomo en una realización de la presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Una malla de vidrio no tejido “híbrida” para aplicaciones en placas empastadas de baterías ácido-plomo proporcionaría ventajas adicionales en cuanto a su rendimiento o procesado respecto de los productos de láminas de vidrio no tejido de la técnica anterior, así como respecto de los papeles de empastado tradicionales. El fundamento de la construcción del producto “híbrido” de la presente invención es la red de diámetro grande, es decir mayor de 10 micrómetros, por ejemplo, de diámetro de aproximadamente 11-16 micrómetros, de fibras de vidrio resistentes químicamente, unidas entre sí junto con un aglutinante químicamente resistente, por ejemplo, un aglutinante acrílico, que proporciona la resistencia para sobrevivir en el medio ambiente ácido a lo largo de toda la vida de la batería, la resistencia para sobrellevar la operación de empastado de la placa y la permeabilidad para facilitar la penetración de la pasta. La funcionalidad “híbrida” se proporciona a través de uno o más componentes adicionales seleccionados entre los productos del grupo que consisten en fibras celulósicas, que se dispersan bien (homogéneamente) entre los dos componentes primarios, o, de forma alternativa se proporcionan en una configuración intencionalmente estratificada (construcción en gradiente o en capas).

Aunque en este documento solo se describen dos formulaciones “híbridas”, cualquier persona experta en la técnica podría tener acceso a un gran número de combinaciones.

En una realización, la formulación “híbrida” incorpora una fibra celulósica como componente terciario con el fin de disminuir y optimizar la permeabilidad inicial de la malla de batería “híbrida” de tal modo que resista y restrinja la penetración de la pasta de óxido de plomo a través del espesor de la malla durante la operación de empastado de la placa, manteniendo de esta forma el equipo libre de la acumulación de la pasta de óxido de plomo. El componente celulósico se puede disolver luego en la disolución ácida de la batería proporcionando de esta manera acceso directo al electrolito a la placa de óxido de plomo.

En otra realización, la formulación “híbrida” incorpora una microfibra de vidrio químicamente resistente, es decir una fibra de un diámetro menor de un micrómetro, por ejemplo, de aproximadamente 0,3 - 0,5 micrómetros de diámetro, de la misma composición y morfología de la que se usa en productos separadores de malla de vidrio absorbente (AGM por sus siglas en inglés), para proporcionar la doble ventaja de disminuir / optimizar la permeabilidad de la malla de batería “híbrida” con el fin de hacer realidad las ventajas en el procesado previamente descritas trabajando a la vez de manera sinérgica con un separador de batería mediante acción capilar para proporcionar el electrolito necesario a la placa de óxido de plomo durante el funcionamiento de la batería.

También se pueden usar fibras y rellenos o cargas poliméricos junto con las fibras de vidrio y el aglutinante. De particular interés es una formulación que comprende las fibras de vidrio de diámetro grande, microfibras de vidrio y materiales de relleno y/o poliméricos. Se ha encontrado que tal combinación proporciona excelentes propiedades y ventajas.

A la formulación “híbrida” se pueden incorporar cualesquiera fibras poliméricas. Las fibras poliméricas pueden comprender, por ejemplo, fibras de poliolefina, como fibras de polietileno y polipropileno; fibras de poliéster, tales como fibras de poli(tereftalato de etileno) y fibras de poliestireno. Se pueden usar mezclas de fibras, como fibras bi-componentes. Son útiles las fibras extruidas con dos polímeros diferentes. La naturaleza bi-componente puede ser lado a lado o núcleo/cubierta. Además, puede haber aditivos en los polímeros para ayudar a mejorar el rendimiento

de la batería.

Los materiales de relleno o cargas útiles en la práctica de la invención son aquellos que son rellenos en forma de partículas que tienen un tamaño promedio de partículas de 0,02 a 20 micrómetros, tales como caolinita, haloisita, montmorillonita, tinita e ilita, que son todas ellas arcillas, y otros rellenos como sílice, cuarzo, calcita, luminita, yeso, moscovita, tierras de diatomeas y similares. Además de las cargas inorgánicas, también se pueden usar materiales de relleno orgánicos que tienen un tamaño de partícula de 0,2 a 50 micrómetros, con el mismo objetivo que los rellenos inorgánicos. Típicamente, estos rellenos orgánicos son polímeros orgánicos termoplásticos inertes tales como polvos de polímeros hidrocarbonados. Polímeros típicos son poliestireno y polímeros y copolímeros poliolefínicos. Los materiales de relleno reducen la resistencia óhmica y el tamaño de poro junto con el coste del material separador de la batería.

El aglutinante químicamente resistente empleado es generalmente un aglutinante orgánico, preferiblemente suministrado en forma de una dispersión acuosa o de látex. Preferiblemente, el aglutinante es un polímero de monómeros insaturados monoetilénicamente. Tal como se usa en esta descripción, la expresión “monoetilénicamente insaturado” carcteriza al monómero que tiene un grupo >CH=CH2. Estos monómeros monoetilénicamente insaturados son, aunque las posibilidades no se limitan a ellos, monómeros acrílicos como ácido metacrílico, ácido acrílico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilamida y similares; hidrocarburos olefínicos como etileno, butileno, propileno, estireno, alfa-metilestireno y similares; y otros monómeros insaturados funcionales como vinilpiridina, vinilpirrolidona y similares. Típicamente, estos polímeros son polímeros acrílicos dispersos en agua a un nivel 30 a 50 por ciento en peso y están en forma de látex, y forman películas.

Aunque los polímeros útiles en la práctica de la invención se pueden proporcionar con suficientes grupos funcionales como para auto-reticularse, es decir, reticularse sin añadir otros materiales, se pueden añadir agentes de reticulado para proporcionar las características de reticulado que se necesitan. Preferiblemente, los polímeros se reticularán a una temperatura por debajo de 93,3 ºC (200 ºF), por ejemplo, en un intervalo de aproximadamente 65,5 ºC a 87,8 ºC (de 150 ºF a 190 ºF).

El procedimiento de preparación de la placa de batería comprende aplicar una pasta de óxido de plomo a la rejilla de una placa de batería de aleación de plomo, tal como se define adicionalmente en las reivindicaciones 4 a 6. La malla de vidrio no tejido de la presente invención se aplica a continuación a ambos lados de la rejilla. La malla de vidrio no tejido puede comprender cualquiera de las combinaciones descritas previamente. Luego, se corta la placa de batería a su tamaño. El presente procedimiento se puede ilustrar además con referencia a la figura del dibujo.

En referencia a la figura del dibujo, una rejilla de aleación de plomo 1 se transporta sobre una cinta hasta un cortador de placas 2. En 3 se le añade pasta de óxido de plomo a la rejilla. De acuerdo con la presente invención, se proporciona una malla de vidrio no tejido 4 por la parte inferior de la rejilla y otra 5 por la parte superior. El cortador de placas 2 corta luego la rejilla en placas individuales.

Aunque se han descrito realizaciones de la invención haciendo referencia a composiciones y procedimientos específicos, la invención solo está limitado hasta el momento tal y como se detalla en las reivindicaciones que acompañan a esta descripción.

REIVINDICACIONES

1. Una placa de batería empastada de óxido de plomo que comprende:

(i) una rejilla de aleación de plomo;

(ii) pasta de óxido de plomo y

(iii) una malla de vidrio no tejido formada por

(a) fibras de vidrio que tienen un diámetro mayor de 10 micrómetros;

(b) un aglutinante, y

(c) un compuesto escogido en el grupo que consiste en fibras celulósicas,

(d) siendo dispersado dicho componente (c) en el componente (a), fibras de vidrio que tienen un diámetro mayor de 10 micrómetros, y el componente (b), aglutinante.

2. La placa de batería de la reivindicación 1, en la que las fibras celulósicas se dispersan de manera homogénea en la malla de vidrio no tejido.

3. La placa de batería de la reivindicación 1, en la que las fibras de vidrio de la malla de vidrio no tejido tienen un diámetro en el intervalo de aproximadamente 11 a 16 micrómetros.

4. Un procedimiento para preparar la placa de batería de la reivindicación 1, que comprende:

(i) aplicar pasta de óxido de plomo a la rejilla de una placa de batería de aleación de plomo;

(ii) aplicar la malla de vidrio no tejido a ambos lados de la rejilla, y

(iii) cortar la placa.

5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que la malla de vidrio no tejido aplicada a ambos lados de la rejilla comprende fibras celulósicas.

6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que las fibras celulósicas se dispersan de manera homogénea por toda la malla de vidrio no tejido.

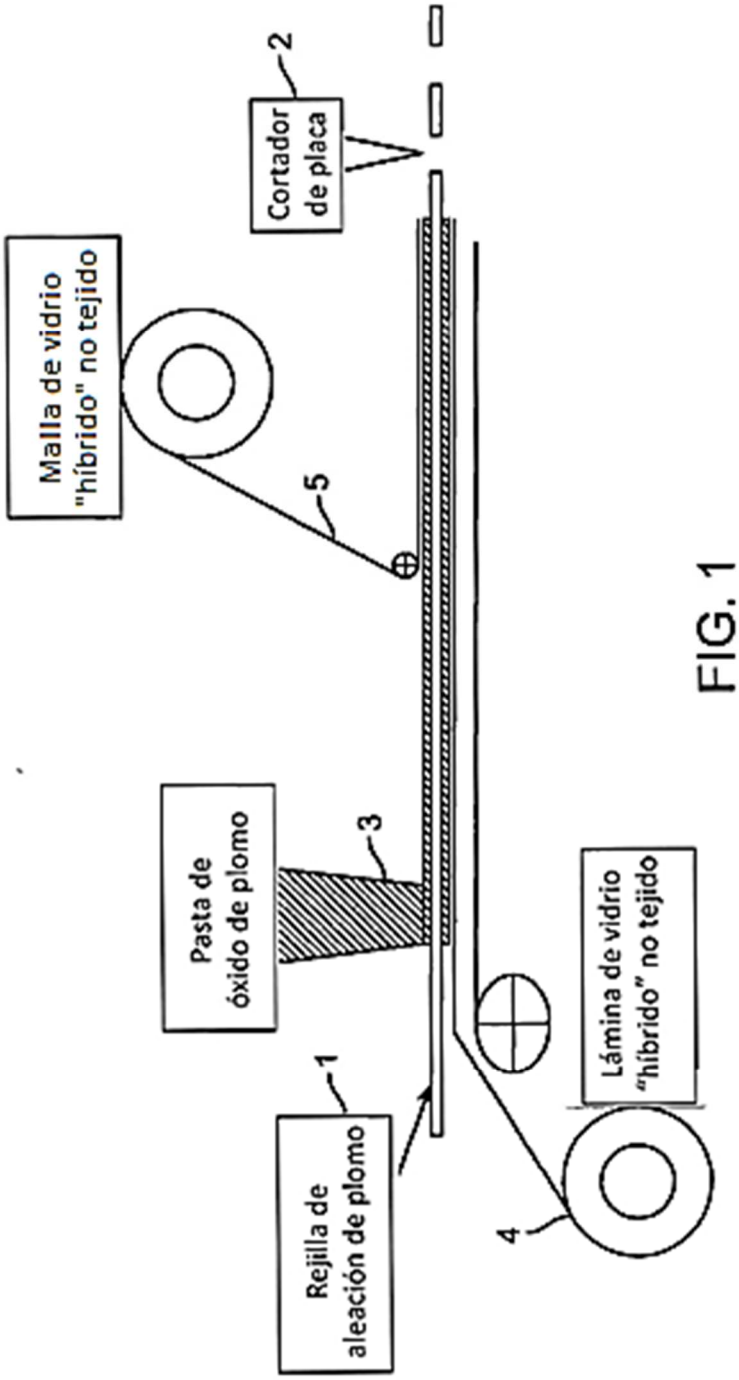
Malla de vidrio "híbrido" no tejido
Cortador de placa
2
5
Pasta de óxido de plomo
3
1
Rejilla de aleación de plomo
4
Lámina de vidrio "híbrido" no tejido

FIG. 1