

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 942 995**

51 Int. Cl.:

C22C 11/00 (2008.01)

C22C 11/06 (2014.01)

H01M 4/16 (2014.01)

H01M 4/38 (2014.01)

H01M 4/73 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2018** **E 19186457 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.02.2023** **EP 3604577**

54 Título: **Aleación de plomo, electrodo y acumulador**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.06.2023

73 Titular/es:

HOPPECKE BATTERIEN GMBH & CO. KG.
(100.0%)
Bontkirchener Strasse 1
59929 Brilon, DE

72 Inventor/es:

CATTANEO, EDUARDO y
RIEGEL, BERNHARD

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 942 995 T3

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

DESCRIPCIÓN

Aleación de plomo, electrodo y acumulador

5 La invención se refiere a una aleación de plomo que presenta al menos dos metales de tierras raras, a un uso de la aleación de plomo de acuerdo con la invención, a un electrodo que presenta una estructura de electrodos que está constituida al menos parcialmente por una de las aleaciones de plomo de acuerdo con la invención así como a un acumulador de plomo-ácido que presenta un electrodo de acuerdo con la invención.

10 Las aleaciones de plomo usadas como material para estructuras de electrodos en acumuladores de plomo-ácido se conocen básicamente por el estado de la técnica. Los electrodos presentan generalmente una estructura de electrodos fija que sirve para el alojamiento de una masa de electrodo activa pastosa. La estructura de electrodos está configurada a este respecto generalmente como rejilla de electrodos. Sin embargo, por el estado de la técnica se conocen también otras formas. Independientemente de la forma final de las estructuras de electrodos, habitualmente se habla de aleaciones de rejilla de electrodos con respecto a las aleaciones de plomo.

Distintos factores desempeñan un papel en la elección de la aleación de plomo. Por un lado, es necesario que la aleación de plomo pueda procesarse para dar estructuras de electrodos de una manera económicamente viable. Además, la aleación de plomo debe presentar tener una estabilidad mecánica comparativamente buena para poder soportar tanto su propio peso comparativamente alto como el peso de la masa de electrodos durante toda la vida útil del acumulador. Además, cuando se usa de acuerdo con lo previsto en un acumulador de plomo-ácido, la estructura de electrodos siempre está en contacto con un electrolito altamente corrosivo por un lado y con los componentes corrosivos de la masa de electrodos activa por otro lado. Por lo tanto, la aleación de plomo también debe ser resistente a la corrosión además de las propiedades mencionadas anteriormente.

25 En este contexto, se conocen aleaciones que contienen plomo-calcio-cerio, por ejemplo, por el documento US 2.860.969 A. El documento trata de superar las desventajas de las aleaciones de plomo-antimonio como material de rejilla de electrodos. El antimonio se utilizó originalmente en aleaciones de plomo para dar estabilidad mecánica a la aleación. La aleación que contiene PbCaSnCe específicamente propuesta prevé calcio como sustituto del antimonio para proporcionar la estabilidad mecánica necesaria e impedir la deposición de antimonio sobre la placa negativa debido a la corrosión reticular positiva. Se sabe que la contaminación de la masa activa negativa por antimonio conduce a una mayor pérdida de agua debido a la electrólisis y sulfatación de las placas negativas.

35 El componente de aleación cerio, por otro lado, sirve para mejorar las propiedades de corrosión al refinar los tamaños de grano. Las redes con estructuras de grano grueso tienen almas y marcos que están constituidos por pocos granos. En este caso, el ataque corrosivo en los límites de grano penetra rápidamente de manera profunda en las almas o marcos. Este tipo de corrosión intergranular por regla general conduce a una descomposición de rejilla prematura.

40 Sin embargo, las estructuras de electrodos de aleaciones mencionadas anteriormente tienen la desventaja de que tienden a hacer crecer las rejillas durante el funcionamiento de acuerdo con lo determinado, lo que puede conducir desde un deterioro de la conexión a tierra de la rejilla positiva hasta pérdidas de capacidad considerables del acumulador. El fenómeno de crecimiento de la red es la consecuencia de una creciente falta de resistencia a la fluencia de las aleaciones de rejilla a lo largo del tiempo. Esta pérdida irreversible de resistencia mecánica también se denomina "envejecimiento excesivo". Bajo estas condiciones, el aumento del espesor de la capa de corrosión crea una fuerza axial que da como resultado un alargamiento significativo de las almas de rejilla y los marcos.

Además, por el documento JP 2006/079951 A se conoce una aleación de plomo libre de calcio, que está constituido por el 0,02 % en peso de aluminio, el 0,01 % en peso de iterbio y un resto de plomo que se adiciona para dar el 100 % en peso.

Además, por el documento CN 103137978 A se conoce una aleación de plomo libre de calcio que está constituida por del 0,15 al 10 % en peso de estaño, del 0,02 al 3 % en peso de aluminio, del 0,01 al 5 % en peso de lantano y un resto de plomo que se adiciona para dar el 100 %.

55 Con ello, la invención se basa en el **objetivo** técnico de proporcionar una aleación alternativa que sea adecuada como material para estructuras de electrodos, es decir, que pueda procesarse en la producción industrial de una manera económicamente viable, que sea suficientemente estable mecánicamente y resistente a la corrosión y que además presente una tendencia aún más reducida al crecimiento reticular durante el funcionamiento en un acumulador de plomo-ácido.

Para la **solución** del objetivo propone la invención una aleación de plomo libre de calcio de acuerdo con la reivindicación 1.

65 A los "metales de tierras raras" en el sentido de la invención pertenecen a este respecto los metales del grupo de los lantánidos así como los metales del 3º grupo secundario del sistema periódico escandio e itrio. Una "aleación

de plomo" designa una composición de aleación de este tipo, que presenta plomo en una proporción en peso predominante. A este respecto se adicional los posibles componentes de aleación adicionales especificados con el resto predominante de plomo para dar el 100 % en peso.

La invención se basa en el conocimiento de que el calcio, como componente de aleación en las aleaciones de plomo, es el principal responsable del crecimiento reticular no deseado durante el funcionamiento en acumuladores de plomo-ácido. La aleación de plomo de acuerdo con la invención utiliza a este respecto el efecto sinérgico de una combinación de plomo y metales de tierras raras en la composición especificada para llegar a una aleación que muestre un crecimiento reducido en comparación con las aleaciones de plomo conocidas por el estado de la técnica.

Alejándose por completo del estado de la técnica, se ha demostrado sorprendentemente que las aleaciones de plomo libres de calcio, que presentan únicamente un metal de tierras raras como otro componente esencial, cumplen en particular los requisitos mecánicos de una aleación de rejilla de electrodos. Esto no era de esperar, ya que los expertos habían asumido previamente que el antimonio o el calcio eran absolutamente necesarios como componente de aleación para el endurecimiento a fin de garantizar la estabilidad mecánica necesaria de la aleación de plomo. Mediante la eliminación completa del calcio como componente de aleación se simplifica además el procedimiento de preparación de la aleación y se reduce la necesidad de espacio de almacenamiento para almacenar calcio. "Libre de calcio" en el sentido de la invención significa a este respecto que el calcio no es un componente de la aleación de acuerdo con lo previsto. Para ello, la aleación de plomo se mantiene libre de componentes que contengan calcio en la medida en que sea técnicamente posible y económicamente justificable. Al mismo tiempo, la aleación de plomo puede contener impurezas de calcio que no se pueden evitar con un gasto económicamente justificable. Sin embargo, estas impurezas no tienen influencia, siempre que debieran estar presentes, sobre las propiedades de la aleación.

De acuerdo con la invención, la aleación de plomo libre de calcio presenta al menos dos metales de tierras raras. Estos son un lantánido, preferentemente un metal mixto que presenta al menos dos lantánidos e itrio. A este respecto, lantano, cerio, el metal mixto de lantano-cerio e itrio han resultado ser particularmente positivos tanto para la estabilidad mecánica de la aleación como para su resistencia a la corrosión. De acuerdo con una característica de la invención, la aleación de plomo presenta itrio y al menos un lantánido o preferentemente un metal mixto de esto. En particular, la combinación de itrio y lantano ha resultado especialmente ventajosa en términos de estabilidad mecánica, resistencia a la corrosión e inhibición del crecimiento de red cuando se usa de acuerdo con lo previsto.

De acuerdo con la invención, la proporción en peso de al menos dos metales de tierras raras asciende a del 0,003 % en peso al 0,025 % en peso. La proporción en peso de los al menos dos metales de tierras raras asciende preferentemente a del 0,005 % en peso al 0,020 % en peso. En este contexto, las aleaciones de plomo libres de calcio preferidas son Pb-La-Y, Pb-Ce-Y o Pb-La-Ce-Y. Con respecto a la composición cuantitativa, se prefieren en particular las aleaciones Pb-La_{0,01}-Y_{0,01}, Pb-Ce_{0,01}-Y_{0,01} o Pb-La_{0,01}-Ce_{0,005}-Y_{0,005}.

De acuerdo con la invención, está prevista una aleación de plomo libre de calcio que está constituida exclusivamente por del 0,003 % en peso - 0,025 % en peso de al menos dos metales de tierras raras así como un resto de plomo que se adiciona para dar el 100 % en peso. Esta es totalmente adecuada como aleación de rejilla de electrodos.

Además, la invención se refiere al uso de las aleaciones de plomo de acuerdo con la invención como material para una estructura de electrodos para acumuladores de plomo-ácido. Se prefiere el uso como material para una rejilla de electrodos. Mediante el uso de acuerdo con la invención de las aleaciones de plomo puede proporcionarse una estructura de electrodos adecuada para su uso en un acumulador de plomo-ácido, cuya vida útil se ha prolongado al menos reduciendo el efecto de crecimiento de la estructura de electrodos en el funcionamiento de acuerdo con lo previsto.

Además, las aleaciones de plomo de acuerdo con la invención pueden usarse en diversos procesos de procesamiento, en particular en el sector de la técnica de colada.

Preferentemente está previsto un uso de las aleaciones de plomo de acuerdo con la invención como material de partida en un procedimiento de fabricación de estructuras de electrodos en forma de rejillas de electrodos.

Durante el procesamiento de aleaciones de plomo libres de calcio se prefieren procedimientos de colada continuos.

Uno de los procedimientos de colada continuos preferidos es el procedimiento ConCast.

En esta tecnología, descrita en el documento US 4.544.014, que no forma parte de la invención, un tambor giratorio cilíndrico desempeña el papel del molde de fundición. Los patrones de rejilla en forma de una banda de rejilla están grabados en la superficie periférica del tambor de fundición. Las cavidades de grabado (es decir, las almas y los marcos) se llenan a presión con plomo fundido que se alimenta por aberturas de las ranuras de abertura de una

zapata de fundición. Otra posibilidad igualmente preferida para la producción continua de bandas de rejilla es el procedimiento de laminación y punzonado: En este procedimiento, primero se cuela continuamente una banda gruesa. El espesor de la banda de aprox. 10 mm se reduce a 1 mm de espesor inmediatamente después de la colada mediante la acción de 4 a 6 etapas de laminación. A continuación, la tira de aleación de plomo de 1 mm de espesor se troquea para formar una banda de rejilla con cualquier patrón de rejilla.

Debido a la elección de sus componentes, la aleación de plomo es comparativamente fácil de procesar, lo que significa que, a diferencia de las aleaciones conocidas por el estado de la técnica, puede usarse en una amplia variedad de procedimientos.

Además, la invención se refiere a un electrodo para un acumulador de plomo-ácido con una estructura de electrodos que está formada al menos parcialmente a partir de al menos una de las aleaciones de plomo de acuerdo con la invención. De acuerdo con una configuración preferida de la invención, la estructura de electrodos está formada por completo por solo una de las aleaciones de plomo de acuerdo con la invención. Mediante el uso de las aleaciones de plomo de acuerdo con la invención se mejora en total la vida útil del electrodo y del acumulador.

De acuerdo con un perfeccionamiento preferido de la invención, el electrodo presenta una masa activa pastosa que está alojada por la estructura de electrodos. Se ha demostrado que las aleaciones de plomo de acuerdo con la invención interactúan especialmente bien con la masa de electrodo activa. Por consiguiente, la adherencia de la masa de electrodo activa a la estructura de electrodos se refuerza, de manera que el electrodo presenta en total una estabilidad mecánica mejorada y un comportamiento de carga-descarga mejorado.

La invención se refiere además a un acumulador de plomo-ácido que presenta un electrodo de acuerdo con la invención. Mediante el uso de un electrodo con una estructura de electrodos de una aleación de plomo de acuerdo con la invención se mejora la vida útil del acumulador mediante la reducción del crecimiento del electrodo. En consecuencia, se proporciona un acumulador de plomo-ácido con una vida útil comparativamente larga. Preferentemente, el acumulador de plomo-ácido es un acumulador VRLA (acumulador de plomo-ácido regulado por válvula). Mediante esto, el acumulador es adecuado en particular para su uso en baterías de tracción y sistemas estacionarios.

A continuación se proporcionan ejemplos de realización de composiciones de aleación preferidas y ejemplos comparativos no de acuerdo con la invención de composiciones de aleación:

Ejemplo comparativo 1

del 0,005 % en peso - 0,025 % en peso de	La
resto	Pb.

Ejemplo comparativo 2

del 0,005 % en peso - 0,025 % en peso de	Ce
resto	Pb.

Ejemplo comparativo 3

del 0,005 % en peso - 0,025 % en peso de	Y
resto	Pb

Ejemplo de realización 1

del 0,008 % en peso - 0,025 % en peso de	La
del 0,008 % en peso - 0,025 % en peso de	Y
resto	Pb.

ES 2 942 995 T3

Ejemplo comparativo 4

del 0,008 % en peso - 0,025 % en peso de	La
del 0,008 % en peso - 0,025 % en peso de	Ce
resto	Pb.

Ejemplo de realización 2

del 0,008 % en peso - 0,025 % en peso de	Ce
del 0,008 % en peso - 0,025 % en peso de	Y
resto	Pb.

5 Ejemplo de realización 3

del 0,008 % en peso - 0,025 % en peso de	La
del 0,008 % en peso - 0,025 % en peso de	Ce
del 0,008 % en peso - 0,025 % en peso de	Y
resto	Pb.

Ejemplo comparativo 5

del 0,1 % en peso - 0,8 % en peso de	Sn
del 0,008 % en peso - 0,025 % en peso de	La
del 0,008 % en peso - 0,025 % en peso de	Y
resto	Pb.

10

Ejemplo comparativo 6

del 0,1 % en peso - 0,8 % en peso de	Sn
del 0,008 % en peso - 0,025 % en peso de	La
del 0,008 % en peso - 0,025 % en peso de	Ce
resto	Pb.

Ejemplo comparativo 7

15

del 0,1 % en peso - 0,8 % en peso de	Sn
del 0,01 % en peso - 0,025 % en peso de	Ag
del 0,008 % en peso - 0,025 % en peso de	La
del 0,008 % en peso - 0,025 % en peso de	Y
resto	Pb.

Ejemplo comparativo 8

del 0,1 % en peso - 0,8 % en peso de	Sn
del 0,01 % en peso - 0,025 % en peso de	Ag
del 0,008 % en peso - 0,025 % en peso de	La
del 0,008 % en peso - 0,025 % en peso de	Ce
resto	Pb.

REIVINDICACIONES

1. Aleación de plomo libre de calcio que está constituida por:

del 0,003 % en peso - 0,025 % en peso de al menos dos metales de tierras raras
resto Pb;

5 en donde la suma de todas las partes en peso de los componentes de aleación en la aleación de plomo asciende al 100 % en peso, **caracterizada por que** como metales de tierras raras están contenidos al menos un lantánido e itrio en la aleación de plomo.

10 2. Aleación de plomo libre de calcio de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** el al menos un lantánido es La, Ce o un metal mixto de LaCe.

3. Aleación de plomo libre de calcio de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada por**

del 0,003 % en peso - 0,012 % en peso del al menos un lantánido
y
del 0,003 % en peso - 0,012 % en peso de Y.

15 4. Uso de una aleación de plomo libre de calcio de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 como material para una estructura de electrodos en forma de rejilla de electrodos para acumuladores de plomo-ácido.

20 5. Uso de una aleación de plomo libre de calcio de acuerdo con la reivindicación 4 en un procedimiento de colada continua para la fabricación de una rejilla de electrodos para acumuladores de plomo-ácido.

6. Electrodo para un acumulador de plomo-ácido, con una rejilla de electrodos que está formada al menos parcialmente por al menos una aleación de plomo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3.

25 7. Electrodo de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado por** una masa de electrodo activa pastosa, que está alojada por la rejilla de electrodos.

8. Acumulador de plomo-ácido, en particular acumulador VRLA, que presenta un electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 o 7.