

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 937 882**

21 Número de solicitud: 202390007

51 Int. Cl.:

H01M 4/16 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

20.08.2021

30 Prioridad:

01.09.2020 US 63/073,241

27.04.2021 US 63/180,131

43 Fecha de publicación de la solicitud:

31.03.2023

71 Solicitantes:

CABOT CORPORATION (100.0%)

157 Concord Road

01821 Billerica MA Massachusetts US

72 Inventor/es:

KAO, Yu-hua;

KYRLIDIS, Agathagelos;

KECHAGIA, Persefoni E.;

ATANASSOVA, Paolina y

SHAH, Tushar

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **Aceptación de carga dinámica en baterías de plomo y ácido**

57 Resumen:

Un aditivo a base de carbono para materiales activos negativos incluye nanoestructuras de carbono libres de un sustrato de fibra, nanoestructuras de carbono fusionadas a un sustrato de fibra o cualquier combinación de las mismas. En muchos casos, el aditivo a base de carbono incluye además negro de humo. El aditivo se utiliza para preparar composiciones de electrodos para baterías de plomo-ácido. Las baterías que incluyen dichas composiciones de electrodos se caracterizan por una mejor aceptación de la carga dinámica y uso del plomo, normalmente con niveles aceptables de pérdida de agua. Algunas de las baterías aquí descritas presentan un efecto memoria insignificante.

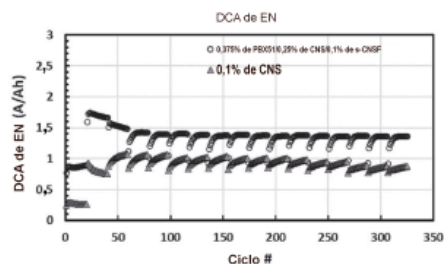


FIGURA 7

DESCRIPCIÓN

Aceptación de carga dinámica en baterías de plomo y ácido

5 Incorporación como referencia

La presente solicitud se refiere a la solicitud de patente de los Estados Unidos de América
Núm. 63/073,241, presentada el 1 de septiembre de 2020 y 63/180,131, presentada el 27 de
10 abril de 2020, ambas de las cuales se incorporan en la presente como esta referencia en su
totalidad.

Antecedentes de la invención

Una batería de plomo y ácido habitual es una batería de almacenamiento electroquímico que
15 comprende en general una placa positiva, una placa negativa, y un electrolito que comprende
ácido sulfúrico acuoso. Las placas se retienen en una orientación paralela y se aíslan
eléctricamente por separadores porosos para permitir el movimiento libre de los iones
cargados. Las placas de batería positivas incluyen un colector de corriente (es decir, una placa
o rejilla de metal) cubierto con una capa de dióxido de plomo positivo, eléctricamente
20 conductor (PbO_2) en la superficie. Las placas de batería negativas implican un colector de
corriente cubierto con un material activo negativo, que habitualmente contiene metal de plomo
(Pb).

Durante los ciclos de descarga, el metal de plomo (Pb) suministrado por la placa negativa
25 reacciona con el electrolito de ácido sulfúrico ionizado para formar sulfato de plomo (PbSO_4)
en la superficie de la placa negativa, en tanto que el PbO_2 ubicado en la placa positiva
se convierte en PbSO_4 en o cerca de la placa positiva. Durante los ciclos de carga (mediante
un suministro de electrones de una corriente eléctrica externa), el PbSO_4 en la superficie de
la placa negativa se convierte de nuevo en metal de Pb, y el PbSO_4 en la superficie de la
30 placa positiva se convierte de nuevo en PbO_2 . En efecto, un ciclo de carga convierte PbSO_4
en metal de Pb y PbO_2 ; un ciclo de descarga libera el potencial eléctrico almacenado al
convertir PbO_2 y metal de Pb de nuevo en PbSO_4 .

Las baterías de plomo y ácido se producen actualmente en configuraciones reguladas por
35 celdas y válvulas inundadas. En las baterías de celdas inundadas, los electrodos/placas se
sumergen en electrolito y los gases creados durante la carga se ventilan a la atmósfera. Las

baterías de plomo y ácido reguladas por válvula (VRLA) incluyen una válvula unidireccional que impide que los gases externos entren en la batería, pero permite que los gases internos, tal como el oxígeno generado durante la carga, se escapen si la presión interna excede un cierto umbral. En las baterías de VRLA, el electrolito se inmoviliza normalmente ya sea por absorción del electrolito en un separador de estera de vidrio o por gelificación del ácido sulfúrico con partículas de sílice.

En la actualidad, las placas negativas de las baterías de plomo y ácido se producen al aplicar una pasta de polvo de óxido de plomo de tamaño de micrones en ácido sulfúrico a estructuras de aleación de plomo eléctricamente conductoras conocidas como rejillas. Una vez que las placas se han curado y secado, se pueden montar en una batería y se cargan, convirtiéndose de esta manera en esponja de Pb.

La aceptación de carga dinámica (DCA) se refiere a la capacidad de una batería para aceptar y almacenar energía bajo parámetros externos determinados como tiempo, temperatura, estado de carga, voltaje de carga, o historial de batería. Esta propiedad se ha convertido en un parámetro de rendimiento cada vez más importante, en particular para vehículos con funcionalidad de arranque/parada o recuperación de energía cinética. Algunas estrategias para mejorar la DCA del electrodo negativo implican optimizaciones de diseño, que conducen a ultra-baterías, por ejemplo, y el uso de separadores recubiertos con carbono.

Un aditivo basado en carbono, a menudo negro de carbono (CB), se puede introducir en las placas negativas o materiales activos negativos, para reducir la sulfonación, a manera de ejemplo. De acuerdo con algunos estudios, estos aditivos pueden conducir a mejoras en la aceptación de carga dinámica (DCA) de aproximadamente 0,5 A/Ah.

Breve descripción de la invención

Ampliamente utilizadas, las baterías de plomo y ácido son en general seguras y se pueden producir a un costo relativamente bajo. Su reciclabilidad puede ser del 99 % o más. Debido a estas y otras características, este tipo de batería que se considera un candidato viable para el arranque, iluminación y encendido (SLI) de automóviles y otras aplicaciones en desarrollo.

Con el deseo de un futuro más verde y sostenible, la necesidad de una batería de plomo de alto rendimiento, específicamente para un alto rendimiento de aceptación de carga dinámica (DCA) en aplicaciones automotrices micro/suaves (arranque-parada), es primordial, puesto

que se han promulgado regulaciones más estrictas para la emisión de dióxido de carbono en todo el mundo. Para este fin, las baterías de plomo avanzadas están desempeñando una función crítica en el viaje de la electrificación automotriz.

- 5 Aunque los aditivos de carbono salientes utilizados en la preparación de baterías de plomo y ácido pueden aportar beneficios tal como mejoras de conductividad eléctrica, restricción en el crecimiento de cristales de sulfato de plomo, acción capacitiva y/o efecto electrocatalítico sobre la reducción de iones de plomo, estas mejoras pueden no ser suficientes para cumplir con los estándares de la industria en evolución. Por ejemplo, las presentes dianas de DCA
10 para baterías de arranque y parada de 12 voltios son de aproximadamente 0,3 a 0,5 A/Ah, pero se espera que incrementen en los próximos dos o tres años, para alcanzar de 1 a 1,5 A/Ah.

- Además, muchos de los aditivos de carbono en uso actual pueden plantear problemas tal
15 como una pérdida de agua incrementada, una rápida autodescarga de batería, la presencia de impurezas, altos costos de fabricación, y así sucesivamente.

- Por lo tanto, existe la necesidad de aditivos basados en carbono que tengan el potencial de potenciar el rendimiento de DCA de las baterías de plomo y ácido. También existe la
20 necesidad de aditivos basados en carbono que puedan mejorar la utilización de plomo. También se desea incrementar la DCA sin pérdida indebida de agua.

- Se descubrió que el uso de un aditivo basado en carbono que contiene nanoestructuras de carbono, opcionalmente en conjunto con otros materiales carbonáceos, CB, por ejemplo,
25 puede producir baterías de plomo y ácido con características muy atractivas. En algunas implementaciones, los electrodos y/o las baterías de plomo y ácido en las que los materiales activos negativos se combinan con nanoestructuras de carbono muestran no sólo altos efectos de DCA sino también bajos efectos de memoria.

- 30 Como se utiliza en la presente, el término "nanoestructura de carbono" o "CNS" se refiere a una pluralidad de nanotubos de carbono (CNT), nanotubos de carbono de múltiples paredes (también conocidos como de múltiples paredes) (MWCNT), en muchos casos, que pueden existir como una estructura polimérica al estar interdigitados, ramificados, reticulados, y/o compartir paredes comunes entre sí. Por lo tanto, se puede considerar que las CNS tienen
35 CNT, tal como, por ejemplo, MWCNT, como una unidad de monómero base de su estructura polimérica. Habitualmente, las CNS se cultivan en un sustrato (por ejemplo, un material de

fibra) en condiciones de crecimiento de CNS. En estos casos, al menos una porción de los CNT en las CNS se puede alinear sustancialmente paralela entre sí, al igual que la alineación de CNT paralela que se ve en los bosques de nanotubos de carbono convencionales.

- 5 En algunos casos, las nanoestructuras de carbono empleadas están libres o desprovistas de sustrato, por ejemplo, un material de fibra usado para cultivar las nanoestructuras de carbono. En otros, las nanoestructuras de carbono se proporcionan en un sustrato (por ejemplo, un material de fibra) y se pueden describir como "infundidas" o como "recubiertas" sobre el sustrato. Estos materiales de CNS que contienen sustrato incluyen al menos
- 10 aproximadamente 0,5 % en peso de fibras en combinación con diversas cantidades de nanoestructuras de carbono. Por ejemplo, un material ilustrativo de CNS que contiene fibra comprende nanoestructuras de carbono en una cantidad dentro de un intervalo de aproximadamente 0,5 a 3 % en peso, en tanto que otro material ilustrativo que contiene fibra comprende nanoestructuras de carbono en una cantidad de al menos aproximadamente 12
- 15 % en peso, por ejemplo, en una cantidad tan alta como aproximadamente 20 % en peso.

Dependiendo del contenido de CNS y/o del proceso de fabricación específico empleado, los materiales de CNS que contienen sustrato se pueden describir como: (i) "fibras recubiertas con CNS", "fibras infundidas con CNS" o simplemente "fibras de CNS" o "CNSF"; y (ii) "fibras

20 recubiertas con CNS gastadas", "fibras infundidas con CNS gastadas" o simplemente "fibras de CNS gastadas" o "SCNSF". En tanto que la CNSF se puede preparar por varias técnicas para cultivar CNS y habitualmente omite operaciones dirigidas a separar CNS del sustrato de crecimiento, SCNSF a menudo se refiere a un material recuperado después de que las CNS se han separado de su sustrato de crecimiento. Por lo tanto, en tanto que tanto las fibras de

25 CNS como las fibras de CNS gastadas, contienen CNS así como material de sustrato, las fibras de CNS gastadas tendrán habitualmente cantidades relativamente bajas de CNS (especialmente cuando se comparan a las fibras de CNS), la mayoría de las CNS ya se han recolectado. En una ilustración, las fibras de CNS contienen aproximadamente 17 % en peso de CNS, en tanto que las fibras de CNS gastadas contienen sólo aproximadamente 2 % en

30 peso.

Muchas de las realizaciones descritas en la presente emplean combinaciones o "mezclas" de nanoestructuras de carbono, por ejemplo, nanoestructuras de carbono que comprenden esencialmente ningún sustrato (por ejemplo, menos de 0,5 % en peso de fibras) y/o uno o

35 más materiales de CNS que contienen sustrato. En un ejemplo, las CNS libres o desprovistas de sustrato, un material a menudo conocido en la presente "CNS" se puede usar en

combinación con CNSF y/o SCNSF. Otro ejemplo emplea una mezcla de CNSF y SCNSF.

En muchas implementaciones, un componente de CNS, que incluye uno o más tipos de nanoestructuras de carbono tal como se describe anteriormente, se combina con negro de carbono y/u otro aditivo carbonáceo tal como, por ejemplo, nanotubos convencionales.

Por lo tanto, en uno de sus aspectos, la invención presenta una composición de electrodo que se puede utilizar para preparar baterías de plomo y ácido o electrodos de las mismas. La composición incluye materiales activos negativos (también conocidos como una "masa activa negativa") para una batería de plomo y ácido y nanoestructuras de carbono que pueden estar libres de un sustrato (por ejemplo, una fibra), fusionados sobre un sustrato de fibra, o una combinación de los mismos. En implementaciones específicas, la composición incluye además al menos otro constituyente, tal como, por ejemplo, negro de carbono (CB), por ejemplo, un CB conductor, nanotubos de carbono (CNT), habitualmente CNT convencionales tal como MWCNT individualizados, o combinaciones de CB y CNT. El componente de CB puede ser una mezcla de CB.

En otra realización, la invención presenta un método para preparar una composición (a menudo en la forma de una pasta) que se puede emplear para fabricar un electrodo negativo (placa) para una batería de plomo y ácido. El método incluye combinar nanoestructuras de carbono con materiales activos negativos. Un procedimiento habitual puede implicar preparar una pasta usando óxido de plomo y un aditivo basado en carbono que incluye al menos uno de: CNS (es decir, CNS que están libres o desprovistas de sustrato) y un material de CNS que contiene fibra. Estos últimos pueden incluir CNSF y/o SCNSF. El aditivo basado en carbono puede comprender además CB y/o CNT convencionales.

Los constituyentes que componen el aditivo basado en carbono (CB y uno o más tipos de CNS, por ejemplo) se pueden premezclar o adicionar individualmente (simultáneamente o secuencialmente, en cualquier orden). Otros ingredientes comúnmente utilizados para hacer la composición, por ejemplo, pasta, incluyen BaSO₄, lignosulfonato, H₂SO₄ y agua. La composición se puede aplicar sobre un sustrato, por ejemplo, una placa o rejilla de metal, secar, curar y formar en un electrodo.

En algunos casos, la mezcla y/u otros pasos realizados para preparar la composición, el electrodo negativo, o la batería de plomo y ácido en sí misma pueden dar por resultado una rotura de una nanoestructura de carbono inicial (ya sea presente en o libre de un sustrato de

crecimiento, por ejemplo, un material de fibra), dando por resultado una composición, electrodo o batería que también podría incluir fragmentos de nanoestructuras de carbono y nanotubos de carbono fracturados, habitualmente nanotubos de carbono de múltiples paredes fracturados. Habitualmente, los fragmentos de nanoestructuras de carbono incluyen una pluralidad de nanotubos de carbono de múltiples paredes que se reticulan en una estructura polimérica al estar ramificados, interdigitados, enredados y/o compartiendo paredes comunes. Los nanotubos de carbono de múltiples paredes fracturados se derivan de nanoestructuras de carbono y se ramifican y comparten paredes comunes entre sí. Estos fragmentos o especies fracturadas pueden estar libres de o pueden incluir sustrato de crecimiento, habitualmente un material de fibra.

En tanto que para los materiales que contienen fibras puede ser posible que las CNS se desprendan del sustrato, se espera que este proceso se presente en diferentes grados, y en algunos casos, no se presente en absoluto.

El aditivo basado en carbono descrito en la presente se puede emplear en muchos tipos de baterías de plomo y ácido y puede ser particularmente útil en aplicaciones que requieren durabilidad de ciclo y carga/descarga más rápida, tal como la que se encuentra con baterías de arranque/parada automotriz, baterías de arranque, iluminación y encendido (SLI), potencia motriz industrial, telecomunicaciones, almacenamiento a gran escala de red para energía renovable, y así sucesivamente.

Practicar aspectos de la invención puede producir baterías de plomo y ácido con características mejoradas, en particular con respecto a la DCA, en tanto que, en muchos casos, también mitiga la pérdida de agua. Ya sea aislado de su sustrato de crecimiento y/o recubierto en fibras, las nanoestructuras de carbono parecen incrementar la utilización de plomo por 10 % o más, con relación al negro de carbono.

En algunas realizaciones, la invención presenta una batería de plomo y ácido que tiene una DCA dentro del intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 A/Ah o más (medido por EN 50342-6:2015); y/o una utilización de plomo dentro de un intervalo de al menos aproximadamente 170 a aproximadamente 185 Ah/kg. En casos específicos, la pérdida de agua se mantiene a niveles aceptables.

Sorprendentemente, se descubrió que la combinación de materiales activos negativos con nanoestructuras de carbono parecía reducir la DCA dependiente del historial (efecto de

memoria) en un grado sustancial. Por lo tanto, una implementación de la invención se refiere a un método para producir una batería con una DCA dependiente del historial baja. El método comprende: combinar un material activo negativo para una batería de plomo y ácido con nanoestructura de carbono para formar una composición de electrodo, aplicar la composición de electrodo a un sustrato, y curar la composición de electrodo para producir un electrodo de batería de plomo y ácido. Una batería de plomo y ácido que emplea este electrodo puede mostrar un efecto de memoria que es significativamente más bajo que ese observado en una batería de plomo y ácido comparativa preparada usando un negro de carbono al mismo o aproximadamente el mismo STSA efectivo.

Por lo tanto, en un ejemplo, la invención presenta una batería de plomo y ácido caracterizada por valores de I_c e I_d al 80 % de SOC con DSOC de 10 % (determinado de acuerdo con EN 50342-6:2015 Sección 7,3) que son más altos a 1,5A/Ah y que son sustancialmente los mismos (dentro de 15 % o menos entre sí). En otro ejemplo, la relación de I_d/I_c está dentro de un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,5, por ejemplo, 1,2. Otros ejemplos se refieren a una batería de plomo y ácido que tiene valores de I_c e I_d mayores que 1,5A/Ah y 2,0A/Ah, respectivamente (medidos a 80 % de SOC con DSOC de 20 %), que muestra una diferencia entre I_c e I_d (determinada de acuerdo con EN 50342-6:2015 Sección 7,3) que no es mayor que 50 %.

En tanto que los nanotubos de carbono (CNT) se pueden considerar como sustitutos atractivos de CB, las CNS pueden presentar algunas ventajas sobre los CNT convencionales (ordinarios), posiblemente debido a la estructura única de CNS. En los electrodos, por ejemplo, las CNS pueden promover la formación de redes conductoras a concentraciones más bajas. En muchos casos, las especies que contienen CNS presentan beneficios de manejo de materiales que son atractivos desde las perspectivas de seguridad, salud y entorno. También es posible que, a diferencia de los CNT convencionales, el “bosque” de las CNS pueda servir como un depósito para contener electrolito adicional para promover la disolución de los cristales de $PbSO_4$ cercanos, lo que se considera una barrera importante (de manera termodinámica y cinéticamente) durante la reacción de carga.

Los materiales de CNS son fáciles de fabricar, a menudo con cierta flexibilidad con respecto al nivel de recubrimiento de CNS en la fibra. Los procesos continuos son factibles usando carretes de fibra.

En muchos casos, se cree que los materiales descritos en la presente potencian la dispersidad

en formulaciones de pasta. Además, las CNS pueden proporcionar redes interconectadas (conductividad de largo alcance) en electrodos espesos de 2-3 mm o más. Se cree que las CNS pueden funcionar como un andamiaje, minimizando de esta manera el movimiento y/o hinchamiento de partículas de plomo debido a la disolución y deposición repetidas después del ciclación.

También se cree que los materiales descritos en la presente pueden minimizar la acumulación de sulfato de plomo en la superficie negativa, potenciando la accesibilidad de electrolito dentro del electrodo. Facilitar los efectos capilares permite el intercambio rápido de electrolito dentro y fuera de un electrodo espeso. Se cree que se potencian gradientes/reacciones de concentración uniformes a través del electrodo.

Se cree que las fibras presentes en algunos de los aditivos basados en carbono (por ejemplo, en CNSF y/o SCNSF) potencian la porosidad de electrodo, la distribución de tamaño de poro, la conductividad, la procesabilidad de pasta, la reología de pasta, la resistencia mecánica y/o la integridad estructural. La presencia de fibras puede reducir los poros aislados en el electrodo, puesto que se cree que los poros se conectan por fibras.

En algunas realizaciones, la invención se puede practicar tanto con negativos como con positivos. Un contenido de CNS bajo o estable puede reducir o minimizar la oxidación de carbono.

Se cree que las impurezas que pueden estar presentes se pueden enterrar entre las especies de fibra y carbono y, por lo tanto, ser menos propensas a exponerse a materiales electroquímicos activos externos (plomo, sulfato de plomo, electrolito, etc.) reduciendo la posibilidad o reacciones secundarias, por ejemplo, pérdida de agua debido a la presencia de impurezas.

Las mejoras provocadas por los materiales descritos en la presente también hacen posible el uso de cargas aditivas más bajas para replicar un parámetro de rendimiento que sólo se logra con cargas de CB más altas. De manera similar, las mejoras en la utilización de plomo pueden realizar procesos de fabricación que consumen menos plomo, lo que por último se traduce en beneficios de costos adicionales. Incluir especies que contienen CNS puede reducir el contenido de carbono activo y, por lo tanto, podría reducir STSA, reduciendo potencialmente la pérdida de agua y/o el costo de material de carbono.

En algunos casos, puede ser posible preparar baterías que pueden mantener altos rendimientos de DCA sin necesidad de considerar el historial de usuario. La alta eficiencia para la recuperación de energía de frenos se podría sostener independientemente de la ciclación de batería o el historial de envejecimiento (que se considera una causa raíz principal para la falla de batería con el paso del tiempo).

Las anteriores y otras características de la invención que incluyen diversos detalles de construcción y combinaciones de partes, y otras ventajas, ahora se describirán más particularmente con referencia a las figuras anexos y se indican en las reivindicaciones. Se entenderá que el método y el dispositivo particulares que incorporan la invención se muestran a manera de ilustración y no como una limitación de la invención. Los principios y características de esta invención se pueden emplear en varias y numerosas realizaciones sin desviarse del alcance de la invención.

Breve descripción de las figuras

En las figuras anexas, los caracteres de referencia se refieren a las mismas partes de principio a fin de las diferentes vistas. Las figuras no están necesariamente a escala; en su lugar, se ha puesto énfasis en ilustrar los principios de la invención. De las figuras:

Las figuras 1A y 1B son diagramas que ilustran diferencias entre un MWCNT en forma de Y, no en o derivado de una nanoestructura de carbono (figura 2A), y un MWCNT ramificado (figura 2B) en una nanoestructura de carbono;

Las figuras 2A y 2B son imágenes de TEM que muestran características que caracterizan los nanotubos de carbono de múltiples paredes que se encuentran en las nanoestructuras de carbono;

Las figuras 2C y 2D son imágenes de SEM de nanoestructuras de carbono que muestran la presencia de múltiples ramas;

La figura 3A es una representación ilustrativa de un material de laminillas de nanoestructura de carbono después del aislamiento de la nanoestructura de carbono de un sustrato de crecimiento;

La figura 3B es una imagen de SEM de una nanoestructura de carbono ilustrativa obtenida

como un material de laminillas;

La figura 4 es una imagen de SEM de fibras de CNS.

- 5 Las figuras 5A y 5B son imágenes de SEM de fibras de CNS gastadas a dos aumentos diferentes;

La figura 6A, 6B, 6C y 6D son imágenes de SEM de un electrodo (después de la mezcla de pasta y formación de electrodo) preparado usando fibras de CNS.

10

La figura 7 es una serie de gráficas de DCA de EN (A/Ah) versus ciclo # realizadas de acuerdo con el estándar de prueba EN50342 6:2015, Sección : 7,3, que muestra la aceptación dinámica de carga para dos formulaciones de acuerdo con realizaciones de la invención;

- 15 La figura 8 es una serie de gráficas que muestran DCA de EN (A/Ah) en función de STSA efectivo para varias formulaciones preparadas de acuerdo con realizaciones de la invención;

La figura 9 es una serie de gráficas que muestran la utilización de plomo (Ah/kg) en función de STSA efectivo (m²/g) para varias formulaciones preparadas de acuerdo con realizaciones de la invención;

20

La figura 10 es una serie de gráficas que muestran la capacidad de sobrecarga (Ah) de una semana en función de STSA efectivo para varias formulaciones preparadas de acuerdo con realizaciones de la invención;

25

La figura 11A es una gráfica de barras que muestra la resistencia de CC (mohm) en términos de I_c, I_d e I_r para varias formulaciones preparadas de acuerdo con realizaciones de la invención;

- 30 La figura 11B es una serie de gráficas que muestran la resistencia de CC (mohm) en función de los días de frenado regenerativo para varias formulaciones preparadas de acuerdo con realizaciones de la invención;

La figura 12A es una serie de gráficas que muestran el volumen de poro acumulado (cc/g) en función del tamaño de poro (micrómetros o μm) para varias formulaciones preparadas de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente y para una formulación de sólo CB;

35

La figura 12B es una serie de gráficas de la intrusión diferencial ($\mu\text{m}\cdot\text{ml/g}$) versus el tamaño de poro (μm) para las formulaciones preparadas de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente y en comparación a una formulación de sólo CB;

5

La figura 13 es una imagen de SEM que muestra partículas uniformes formadas después de ciclos de descarga a 80 % de SOC;

La figura 14 es una imagen de SEM para CNS/NAM, que muestra material de CNS ramificado que cubre y conecta partículas de NAM;

10

La figura 15 presenta datos de DCA medidos por DCApp (20 ciclos para cada intervalo) para varios historiales de carga o descarga (Ic se define como DCApp medido después del historial de carga e Id después del historial de descarga);

15

La figura 16 presenta resultados para DCA medidos a partir de veinte ciclos de DCApp para cada intervalo, promediados y normalizados con el punto de referencia en $\Delta\text{SOC} = +100\%$ ($\Delta\text{SOC} = \text{SOCFIN} - \text{SOCINICIO} = 80\% - (-20\%) \text{ SOC para el punto de referencia}$).

20 Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La invención se describirá ahora más completamente más adelante en la presente con referencia a las figuras anexas, en las cuales se muestran las realizaciones ilustrativas de la invención. Esta invención, sin embargo, se puede incorporar en muchas formas diferentes y no se debe considerar como limitada a las realizaciones expuestas en la presente; en su lugar, estas realizaciones se proporcionan tal que esta divulgación sea exhaustiva y completa, y transmita completamente el alcance de la invención a aquellos expertos en la técnica.

25

La presente invención se refiere en general a baterías de plomo y ácido y, en particular, a un aditivo basado en carbono para composiciones de electrodos, por ejemplo, composiciones de electrodos que también incluyen NAM.

30

En algunos de sus aspectos, la invención presenta composiciones, electrodos y/o baterías de plomo y ácido que los incluyen que se preparan usando nanoestructuras de carbono y, en muchos casos, negro de carbono y/o nanotubos convencionales.

35

Como se usa en la presente, el término "nanoestructuras de carbono" (CNS, CNS singular) se refiere a una pluralidad de nanotubos de carbono (CNT) que se reticulan en una estructura polimérica al ramificarse, por ejemplo, de una manera dendrímica, interdigitados, enredados y/o compartiendo paredes comunes entre sí. Las operaciones realizadas para preparar las composiciones, electrodos y/o baterías descritas en la presente pueden generar fragmentos de CNS y/o CNT fracturados. Los fragmentos de CNS se derivan de CNS y, como la CNS más grande, incluyen una pluralidad de CNT que se reticulan en una estructura polimérica al ramificarse, interdigitarse, enredarse y/o compartir paredes comunes. Los CNT fracturados se derivan de CNS, se ramifican y comparten paredes comunes entre sí.

Las CNS altamente enredadas son de tamaño macroscópico y se puede considerar que tienen un nanotubo de carbono (CNT) como unidad de monómero base de su estructura polimérica. Para muchos CNT en la estructura de CNS, al menos una porción de una pared lateral de CNT se comparte con otro CNT. En tanto que en general se entiende que cada nanotubo de carbono en la CNS no necesita necesariamente ramificarse, reticularse, o compartir paredes comunes con otros CNT, al menos una porción de los CNT en la nanoestructura de carbono se puede interdigitar entre sí y/o con nanotubos de carbono ramificados, reticulados, o de pared común en el resto de la nanoestructura de carbono.

Como se conoce en la técnica, los nanotubos de carbono (CNT o CNT plural) son materiales carbonosos que incluyen al menos una lámina de átomos de carbono hibridados a sp^2 unidos entre sí para formar una red de panal que forma una estructura cilíndrica o tubular. Los nanotubos de carbono pueden ser nanotubos de carbono de pared individual (SWCNT) o nanotubos de carbono de múltiples paredes (MWCNT). Los SWCNT se pueden considerar como un alótropo de carbono hibridado a sp^2 similar a los fullerenos. La estructura es un tubo cilíndrico que incluye anillos de carbono de seis miembros. Los MWCNT análogos, por otra parte, tienen varios tubos en cilindros concéntricos. El número de estas paredes concéntricas puede variar, por ejemplo, de 2 a 25 o más. Habitualmente, el diámetro de los MWNT puede ser de 10 nm o más, en comparación a 0,7 a 2,0 nm para los SWNT habituales.

En muchos de las CNS usados en esta invención, los CNT son MWCNT, que tienen, por ejemplo, al menos 2 nanotubos de carbono coaxiales. El número de paredes presentes, como se determina, por ejemplo, por microscopía electrónica de transmisión (TEM), a un aumento suficiente para analizar el número de paredes en un caso particular, puede estar dentro del intervalo de 2 a 30 más o menos, por ejemplo: 4 a 30; 6 a 30; 8 a 30; 10 a 30; 12 a 30; 14 a 30; 16 a 30; 18 a 30; 20 a 30; 22 a 30; 24 a 30; 26 a 30; 28 a 30; o 2 a 28; 4 a 28; 6 a 28; 8 a

28; 10 a 28; 12 a 28; 14 a 28; 16 a 28; 18 a 28; 20 a 28; 22 a 28; 24 a 28; 26 a 28; o 2 a 26; 4 a 26; 6 a 26; 8 a 26; 10 a 26; 12 a 26; 14 a 26; 16 a 26; 18 a 26; 20 a 26; 22 a 26; 24 a 26; o 2 a 24; 4 a 24; 6 a 24; 8 a 24; 10 a 24; 12 a 24; 14 a 24; 16 a 24; 18 a 24; 20 a 24; 22 a 24; o 2 a 22; 4 a 22; 6 a 22; 8 a 22; 10 a 22; 12 a 22; 14 a 22; 16 a 22; 18 a 22; 20 a 22; o 2 a 20; 4 a 20; 6 a 20; 8 a 20; 10 a 20; 12 a 20; 14 a 20; 16 a 20; 18 a 20; o 2 a 18; 4 a 18; 6 a 18; 8 a 18; 10 a 18; 12 a 18; 14 a 18; 16 a 18; o 2 a 16; 4 a 16; 6 a 16; 8 a 16; 10 a 16; 12 a 16; 14 a 16; o 2 a 14; 4 a 14; 6 a 14; 8 a 14; 10 a 14; 12 a 14; o 2 a 12; 4 a 12; 6 a 12; 8 a 12; 10 a 12; o 2 a 10; 4 a 10; 6 a 10; 8 a 10; o 2 a 8; 4 a 8; 6 a 8; o 2 a 6; 4-6; o 2 a 4.

10 Puesto que una CNS es una red polimérica, altamente ramificada y reticulada de CNT, al menos algo de la química observada con los CNT individualizados también se puede llevar a cabo en la CNS. Además, algunas de las propiedades atractivas a menudo asociadas con el uso de CNT también se muestran en materiales que incorporan CNS. Estos incluyen, por ejemplo, conductividad eléctrica, propiedades físicas atractivas que incluyen buena
15 resistencia a la tracción cuando se integran en un producto compuesto, tal como un compuesto termoplástico o termoestable, estabilidad térmica (a veces comparable a esa de cristales de diamante o láminas de grafito en el plano) y/o estabilidad química, por nombrar unos pocos.

20 Sin embargo, como se utiliza en la presente, el término “CNS” no es un sinónimo de estructuras individualizadas, no enredadas, tal como fullerenos “monoméricos” (el término “fullereno” se refiere ampliamente a un alótropo de carbono en la forma de una esfera hueca, elipsoide, tubo, por ejemplo, un nanotubo de carbono, y otras formas). De hecho, muchas realizaciones de la invención resaltan diferencias y ventajas observadas o anticipadas con el
25 uso de CNS en oposición al uso de sus bloques de construcción de CNT. Sin desear limitarse a una interpretación particular, se cree que la combinación de ramificación, reticulación, y compartición de paredes entre los nanotubos de carbono en una CNS reduce o minimiza las fuerzas de van der Waals que a menudo son problemáticas cuando se usan nanotubos de carbono individuales de una manera similar.

30 Además, o de manera alternativa a los atributos de rendimiento, los CNT que son parte de o se derivan de una CNS se pueden caracterizar por una serie de características, al menos algunas de las cuales se pueden confiar para distinguirlos de otros nanomateriales, tal como, por ejemplo, los CNT ordinarios (es decir, los CNT que no se derivan de las CNS y se pueden
35 proporcionar como CNT individualizados, prístinos o frescos).

En muchos casos, un CNT presente en o derivado de una CNS tiene un diámetro habitual de 100 nanómetros (nm) o menos, tal como, por ejemplo, dentro del intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 nm, por ejemplo, dentro del intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 75, de aproximadamente 10 a aproximadamente 50, de aproximadamente 10 a aproximadamente 30, de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 nm.

En realizaciones específicas, al menos uno de los CNT tiene una longitud que es igual a, o mayor que 2 micrones, como se determina por SEM. Por ejemplo, al menos uno de los CNT tendrá una longitud dentro de un intervalo de 2 a 2,25 micrómetros; de 2 a 2,5 micrómetros; de 2 a 2,75 micrómetros; de 2 a 3,0 micrómetros; de 2 a 3,5 micrómetros; de 2 a 4,0 micrómetros; o de 2,25 a 2,5 micrómetros; de 2,25 a 2,75 micrómetros; de 2,25 a 3 micrómetros; de 2,25 a 3,5 micrómetros; de 2,25 a 4 micrómetros; o de 2,5 a 2,75 micrómetros; de 2,5 a 3 micrómetros; de 2,5 a 3,5 micrómetros; de 2,5 a 4 micrómetros; o de 3 a 3,5 micrómetros; de 3 a 4 micrómetros; de 3,5 a 4 micrómetros o superior. En algunas realizaciones, más de una, por ejemplo, una porción tal como una fracción de al menos aproximadamente 0,1 %, al menos aproximadamente 1 %, al menos aproximadamente 10 %, al menos aproximadamente 15 %, al menos aproximadamente 20 %, al menos aproximadamente 25 %, al menos aproximadamente 30 %, al menos aproximadamente 35 %, al menos aproximadamente 40, al menos aproximadamente 45 %, al menos aproximadamente 50 % o incluso más de una mitad, de los CNT, como se determina por SEM, puede tener una longitud mayor que 2 micrones, por ejemplo, dentro de los intervalos especificados anteriormente.

La morfología de los CNT presentes en una CNS, en un fragmento de una CNS o en un CNT fracturado derivado de una CNS a menudo se caracterizará por una alta relación de aspecto, con longitudes habitualmente más de 100 veces el diámetro, y en ciertos casos mucho más altas. Por ejemplo, en una CNS (o fragmento de CNS), la relación de aspecto de longitud con respecto a diámetro de los CNT puede estar dentro de un intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 1000, tal como, por ejemplo, de 200 a 300; de 200 a 400; de 200 a 500; de 200 a 600; de 200 a 700; de 200 a 800; de 200 a 900; o de 300 a 400; de 300 a 500; de 300 a 600; de 300 a 700; de 300 a 800; de 300 a 900; de 300 a 1000; o de 400 a 500; de 400 a 600; de 400 a 700; de 400 a 800; de 400 a 900; de 400 a 1000; o de 500 a 600; de 500 a 700; de 500 a 800; de 500 a 900; de 500 a 1000; o de 600 a 700; de 600 a 800; de 600 a 900; de 600 a 1000; de 700 a 800; de 700 a 900; de 700 a 1000; o de 800 a 900; de 800 a 1000; o de 900 a 1000.

Se ha encontrado que en CNS, así como en estructuras derivadas de CNS (por ejemplo, en fragmentos de CNS o en CNTS fracturados) al menos uno de los CNT se caracteriza por una cierta "densidad de ramificación". Como se utiliza en la presente, el término "rama" se refiere a una característica en la que un nanotubo de carbono individual diverge en múltiples (dos o más) nanotubos de carbono de múltiples paredes conectados. Una realización tiene una densidad de ramificación de acuerdo con la cual, a lo largo de una longitud de dos micrómetros de la nanoestructura de carbono, hay al menos dos ramificaciones, como se determina por SEM. Tres o más ramas también se puede presentar

Se pueden utilizar características adicionales (detectadas utilizando TEM o SEM, a manera de ejemplo) para caracterizar el tipo de ramificación que se encuentra en las CNS con relación a estructuras tal como los CNT en forma de Y que no se derivan de las CNS. Por ejemplo, en tanto que los CNT en forma de Y tienen una partícula de catalizador en o cerca del área (punto) de ramificación, esta partícula de catalizador está ausente en o cerca del área de ramificación que se presenta en las CNS, fragmentos de CNS o CNT fracturados.

Además, o como alternativa, el número de paredes observadas en el área (punto) de ramificación en una CNS, fragmento de CNS o CNT fracturados, difiere de un lado de la ramificación (por ejemplo, antes del punto de ramificación) al otro lado de esta área (por ejemplo, después o más allá del punto de ramificación). Este cambio en el número de muros, también conocido en la presente como una "asimetría" en el número de muros, no se observa con CNT en forma de Y ordinarios (donde se observa el mismo número de muros tanto en el área anterior como en el área más allá del punto de ramificación).

Los diagramas que ilustran estas características se proporcionan en las figuras 1A y 1B. Se muestra en la figura 1A, es un CNT 11 en forma de Y de ejemplo que no se deriva de una CNS. El CNT en forma de Y 11 incluye la partícula de catalizador 13 en o cerca del punto de ramificación 15. Las áreas 17 y 19 se ubican, respectivamente, antes y después del punto de ramificación 15. En el caso de un CNT en forma de Y tal como el CNT en forma de Y 11, ambas áreas 17 y 19 se caracterizan por el mismo número de paredes, es decir, dos paredes en la figura.

En contraste, en una CNS (figura 1B), un bloque de construcción de CNT 111, que se ramifica en el punto de ramificación 115, no incluye una partícula de catalizador en o cerca de este punto, como se ve en la región desprovista de catalizador 113. Además, el número de paredes

presentes en la región 117, ubicada antes, antes (o en un primer lado de) del punto de ramificación 115 es diferente del número de paredes en la región 119 (que se ubica más allá, después o en el otro lado con relación al punto de ramificación 115. En más detalle, la característica de tres paredes que se encuentra en la región 117 no se porta a la región 119 (que en el diagrama de la figura 1B tiene sólo dos paredes), dando lugar a la asimetría mencionada anteriormente.

Estas características se resaltan en las imágenes de TEM de las figuras 2A y 2B y las imágenes de SEM de las figuras 2C y 2D.

En más detalle, la ramificación de CNS en la región de TEM 40 de la figura 2A muestra la ausencia de cualquier partícula de catalizador. En la TEM de la figura 2B, el primer canal 50 y el segundo canal 52 apuntan a la asimetría en el número de paredes presentadas en las CNS ramificadas, en tanto que la flecha 54 apunta a una región que muestra la compartición de pared. Se ven múltiples ramas en las regiones de SEM 60 y 62 de las figuras 2C y 2D, respectivamente.

Uno, más, o todos estos atributos se pueden encontrar en las composiciones (por ejemplo, dispersiones, suspensiones, pastas, composiciones sólidas o secas, etc.), electrodos y/o baterías descritas en la presente.

En algunas realizaciones, la CNS está presente como parte de una red enredada e/o intervenculada de CNS. Estas redes intervenculadas pueden contener puentes entre las CNS.

Los detalles con respecto a la preparación de CNS se pueden encontrar, por ejemplo, en la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos de América Núm. 2014/0093728 A1, publicada el 3 de abril de 2014, en las Patentes de Estados Unidos de América Núm. 5,687,212; 8,580,342; 8,784,937B2; 8,815,341; 9,005,755B2; 9,107,292B2; 9,447,259B2; y en la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos de América Núm. 2012/0263935. Estos documentos, en su totalidad, se incorporan en la presente como esta referencia.

En un enfoque de fabricación, se cultiva una CNS sobre un sustrato adecuado, por ejemplo, en un material de fibra tratado con catalizador. El sustrato de crecimiento puede ser un sustrato de crecimiento de vidrio o cerámica. También se pueden emplear sustratos de crecimiento que son metales, polímeros orgánicos (por ejemplo, aramida), fibras de basalto, fibras de carbono, por nombrar unos pocos. En algunos casos, el sustrato de crecimiento es

de dimensiones enrollables, permitiendo de esta manera que la formación de la nanoestructura de carbono tenga lugar continuamente sobre el sustrato de crecimiento conforme el sustrato de crecimiento se transporta desde una primera ubicación a una segunda ubicación. Otras formas de sustrato de crecimiento incluyen fibras, estopas, hilos, telas tejidas y no tejidas, láminas, cintas, correas y similares. Las estopas e hilos pueden ser particularmente convenientes para síntesis continuas.

Las CNS se pueden separar del sustrato (por una técnica de esfuerzo cortante de fluidos, por ejemplo) para producir un material libre de sustrato en la forma de laminillas. Como se ve, por ejemplo, en US 2014/0093728A1, un material de laminillas de nanoestructura de carbono se puede considerar como una partícula discreta que tiene dimensiones finitas y que existe como una microestructura tridimensional debido al entrelazamiento y reticulación de sus nanotubos de carbono altamente alineados. La morfología alineada refleja la formación de los nanotubos de carbono en un sustrato de crecimiento en condiciones de crecimiento rápido de nanotubos de carbono (por ejemplo, varias micrones por segundo, tal como aproximadamente 2 micrones por segundo a aproximadamente 10 micrones por segundo), induciendo de esta manera el crecimiento de nanotubos de carbono sustancialmente perpendiculares del sustrato de crecimiento. Sin limitarse por ninguna teoría o mecanismo, se cree que la rápida tasa de crecimiento de nanotubos de carbono en el sustrato de crecimiento puede contribuir, al menos en parte, a la morfología estructural compleja de la nanoestructura de carbono. Además, la densidad aparente de la CNS se puede modular en cierto grado al ajustar las condiciones de crecimiento de nanoestructura de carbono, incluyendo, por ejemplo, al cambiar la concentración de partículas de catalizador de nanopartículas de metal de transición que se colocan en el sustrato de crecimiento para iniciar el crecimiento de nanotubos de carbono.

Una representación ilustrativa de un material de laminillas de CNS, después del aislamiento de la CNS de un sustrato de crecimiento, se muestra en la figura 3A. Como se ve en esta figura, la estructura de laminillas 100 puede tener una primera dimensión 110 que está en un intervalo de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 35 μm de espesor, particularmente de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 500 nm de espesor, incluyendo cualquier valor intermedio y cualquier fracción del mismo. La estructura de laminillas 100 puede tener una segunda dimensión 120 que está en un intervalo de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 750 micrómetros de altura, incluyendo cualquier valor intermedio y cualquier fracción de los mismos. La estructura de laminillas 100 puede tener una tercera dimensión 130 que puede estar en un intervalo de aproximadamente 1 micrómetro a aproximadamente 750 micrómetros, incluyendo cualquier valor intermedio y cualquier fracción

del mismo. Dos o todas las dimensiones 110, 120 y 130 pueden ser las mismas o diferentes.

Por ejemplo, en algunas realizaciones, la segunda dimensión 120 y la tercera dimensión 130 pueden ser, independientemente, del orden de aproximadamente 1 micrón a aproximadamente 10 micrones, o aproximadamente 10 micrones a aproximadamente 100 micrones, o aproximadamente 100 micrones a aproximadamente 250 micrones, de aproximadamente 250 a aproximadamente 500 micrones, o de aproximadamente 500 micrones a aproximadamente 750 micrones.

Los CNT dentro de la CNS pueden variar en longitud de aproximadamente 10 nanómetros (nm) a aproximadamente 750 micrómetros (μm), o más. Por lo tanto, los CNT pueden ser de 10 nm a 100 nm, de 10 nm a 500 nm; de 10 nm a 750 nm; de 10 nm a 1 micrón; de 10 nm a 1,25 micrones; de 10 nm a 1,5 micrones; de 10 nm a 1,75 micrones; de 10 nm a 2 micrones; o de 100 nm a 500 nm, de 100 nm a 750 nm; de 100 nm a 1 micrón; de 100 a 1,25 micrones; de 100 a 1,5 micrones; de 100 a 1,75 micrones de 100 a 2 micrones; de 500 nm a 750 nm; de 500 nm a 1 micrón; de 500 nm a 1 micrón; de 500 nm a 1,25 micrones; de 500 nm a 1,5 micrones; de 500 nm a 1,75 micrones; de 500 nm a 2 micrones; de 750 nm a 1 micrón; de 750 nm a 1,25 micrones; de 750 nm a 1,5 micrones; de 750 nm a 1,75 micrones; de 750 nm a 2 micrones; de 1 micrón a 1,25 micrones; de 1,0 micrones a 1,5 micrones; de 1 micrones a 1,75 micrones; de 1 micrón a 2 micrones; o de 1,25 micrones a 1,5 micrones; de 1,25 micrones a 1,75 micrones; de 1 micrón a 2 micrones; o de 1,5 a 1,75 micrones; de 1,5 a 2 micrones; o de 1,75 a 2 micrones.

En realizaciones específicas, al menos uno de los CNT tiene una longitud que es igual a, o mayor que 2 micrones, como se determina por SEM. Por ejemplo, al menos uno de los CNT tendrá una longitud dentro de un intervalo de 2 a 2,25 micrómetros; de 2 a 2,5 micrómetros; de 2 a 2,75 micrómetros; de 2 a 3,0 micrómetros; de 2 a 3,5 micrómetros; de 2 a 4,0 micrómetros; o de 2,25 a 2,5 micrómetros; de 2,25 a 2,75 micrómetros; de 2,25 a 3 micrómetros; de 2,25 a 3,5 micrómetros; de 2,25 a 4 micrómetros; o de 2,5 a 2,75 micrómetros; de 2,5 a 3 micrómetros; de 2,5 a 3,5 micrómetros; de 2,5 a 4 micrómetros; o de 3 a 3,5 micrómetros; de 3 a 4 micrómetros; de 3,5 a 4 micrómetros o superior.

Se muestra en la figura 3B es una imagen de SEM de una nanoestructura de carbono ilustrativa obtenida como un material de laminillas. La estructura de carbono mostrada en la figura 3B existe como una microestructura tridimensional debido al entrelazamiento y reticulación de sus nanotubos de carbono altamente alineados. La morfología alineada refleja

la formación de los nanotubos de carbono en un sustrato de crecimiento en condiciones de crecimiento rápido de nanotubos de carbono (por ejemplo, varias micrones por segundo, tal como aproximadamente 2 micrones por segundo a aproximadamente 10 micrones por segundo), induciendo de esta manera el crecimiento de nanotubos de carbono sustancialmente perpendiculares del sustrato de crecimiento. Sin limitarse por ninguna teoría o mecanismo, se cree que la rápida tasa de crecimiento de nanotubos de carbono en el sustrato de crecimiento puede contribuir, al menos en parte, a la morfología estructural compleja de la nanoestructura de carbono. Además, la densidad aparente de la nanoestructura de carbono se puede modular en cierto grado al ajustar las condiciones de crecimiento de nanoestructura de carbono, incluyendo, por ejemplo, al cambiar la concentración de partículas de catalizador de nanopartículas de metal de transición que se colocan en el sustrato de crecimiento para iniciar el crecimiento de nanotubos de carbono.

Una estructura de laminillas puede incluir una red palmeada de nanotubos de carbono en la forma de un polímero de nanotubos de carbono (es decir, un "nanopolímero de carbono") que tiene un peso molecular en un intervalo de aproximadamente 15,000 g/mol a aproximadamente 150,000 g/mol, incluyendo todos los valores intermedios y cualquier fracción de los mismos. En algunos casos, el extremo superior del intervalo de peso molecular puede ser incluso mayor, que incluye aproximadamente 200,000 g/mol, aproximadamente 500,000 g/mol o aproximadamente 1,000,000 g/mol. Los pesos moleculares más altos se pueden asociar con nanoestructuras de carbono que son dimensionalmente largas. El peso molecular también puede ser una función del diámetro de nanotubos de carbono predominante y el número de paredes de nanotubos de carbono presentes dentro de la nanoestructura de carbono. La densidad de reticulación de la nanoestructura de carbono puede variar entre aproximadamente 2 mol/cm³ y aproximadamente 80 mol/cm³. Habitualmente, la densidad de reticulación es una función de la densidad de crecimiento de nanoestructura de carbono en la superficie del sustrato de crecimiento, las condiciones de crecimiento de nanoestructura de carbono y así sucesivamente. Se debe observar que la estructura habitual de CNS, que contiene muchos, muchos CNT retenidos en un arreglo tipo malla abierta, remueve las fuerzas de Van der Waals o disminuye su efecto. Esta estructura se puede exfoliar más fácilmente, lo que hace que muchos pasos adicionales de separación de ellos o romperlos en estructuras ramificadas único y diferente de los CNT ordinarios.

Con una morfología tipo malla, las nanoestructuras de carbono pueden tener densidades aparentes relativamente bajas. Las nanoestructuras de carbono producidas pueden tener una densidad aparente inicial que varía de aproximadamente 0,003 g/cm³ a aproximadamente

0,015 g/cm³. La consolidación adicional y/o el recubrimiento para producir un material de laminillas de nanoestructura de carbono o una morfología similar pueden elevar la densidad aparente a un intervalo de aproximadamente 0,1 g/cm³ a aproximadamente 0,15 g/cm³. En algunas realizaciones, se puede llevar a cabo una modificación adicional opcional de la nanoestructura de carbono para alterar además la densidad aparente y/u otra propiedad de la nanoestructura de carbono. En algunas realizaciones, la densidad aparente de la nanoestructura de carbono se puede modificar adicionalmente al formar un recubrimiento sobre los nanotubos de carbono de la nanoestructura de carbono y/o al infiltrar el interior de la nanoestructura de carbono con diversos materiales. El recubrimiento de los nanotubos de carbono y/o la infiltración en el interior de la nanoestructura de carbono puede adaptar adicionalmente las propiedades de la nanoestructura de carbono para usarse en diversas aplicaciones. Además, la formación de un recubrimiento en los nanotubos de carbono puede facilitar deseablemente el manejo de la nanoestructura de carbono. La compactación adicional puede elevar la densidad aparente a un límite superior de aproximadamente 1 g/cm³, con modificaciones químicas a la nanoestructura de carbono que elevan la densidad aparente a un límite superior de aproximadamente 1,2 g/cm³.

Muchas realizaciones descritas en la presente usan CNS que tienen una pureza de CNT de 97 % o mayor. Habitualmente, las impurezas aniónicas, catiónicas o metálicas son muy bajas, por ejemplo, en el intervalo de partes por millón (ppm). A menudo, las CNS usadas en la presente no requieren aditivos adicionales para contrarrestar las fuerzas de Van der Waals.

En tanto que el aditivo basado en carbono puede incluir nanoestructuras de carbono que están libres o desprovistas de un sustrato de crecimiento tal como fibras, es decir, que comprenden fibra en una cantidad que es menor que 1 % en peso, por ejemplo, menor que 0,5 % en peso, algunas realizaciones de la invención se practican con nanoestructuras de carbono proporcionadas junto con un material de sustrato, fibras, a manera de ejemplo. Por lo tanto, en general, se puede pensar que el componente de CNS en el aditivo basado en carbono contiene diversas cantidades de un sustrato (habitualmente un material de fibra empleado para cultivar las nanoestructuras de carbono). Las cantidades pueden variar de no estar presente ningún sustrato (es decir, nanoestructuras de carbono que tienen menos de 1 % en peso, por ejemplo, menos de 0,9, 0,8, 0,7, 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 o 0,1 cantidades de un sustrato tal como una fibra, medidas por análisis termogravimétrico (TGA), y conocidas en la presente como nanoestructuras que están libres o desprovistas de sustrato (fibra) o simplemente como CNS), a un material en el que las CNS se recubren o infunden sobre el sustrato (fibra).

Este último material de CNS que contiene sustrato (habitualmente material de CNS que contiene fibra) se puede obtener por diversos enfoques de fabricación, enfoques que pueden producir productos en diferentes formas, tanto en términos del crecimiento de las nanoestructuras de carbono en el sustrato así como de la distribución de las nanoestructuras de carbono en el sustrato. Por ejemplo, las CNS pueden infundir o recubrir un sustrato de fibra de manera uniforme o cubrir la fibra en una distribución menos uniforme, incluso desigual. Las imágenes de SEM de materiales ilustrativos de CNS que contienen sustrato se muestran en las figuras 4A a 5B.

Con respecto a su composición, un material de CNS que contiene sustrato puede incluir fibra en una cantidad dentro del intervalo de aproximadamente 70 a aproximadamente 99 % en peso, por ejemplo, dentro de un intervalo de aproximadamente 80 a aproximadamente 99 %. En implementaciones específicas, el contenido de fibra en el material de CNS que contiene sustrato está dentro de un intervalo de 75 a 80, 75 a 85, 75 a 90, 75 a 95, 75 a 99 % en peso; o de 80 a 85, 80 a 90, 80 a 95, 80 a 99 % en peso; o de 85 a 90, de 85 a 95, de 85 a 99 % en peso; o de 90 a 95, de 90 a 99 % en peso; o de 95 a 99 % en peso. El contenido de fibra se puede determinar por análisis de termogravimetría (TGA), utilizando, por ejemplo, una prueba de combustión en horno estándar, por ejemplo, ASTM D-3171.

Habitualmente, las cantidades de nanoestructuras de carbono presentes en el sustrato pueden ser tan bajas como aproximadamente 0,5 % en peso y tan altas como aproximadamente 20 % en peso. En implementaciones específicas, las nanoestructuras de carbono presentes en el sustrato pueden estar en 19, 18, 17, 16, 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1 o 0,5 en peso. Un material de CNS que contiene sustrato ilustrativo puede incluir nanoestructuras de carbono en una cantidad dentro de un intervalo de aproximadamente 12 a aproximadamente 16 % en peso, por ejemplo, dentro de un intervalo de 12 a 13, de 12 a 14, de 12 a 15; o de 13 a 14, de 13 a 15, de 13 a 16; o de 14 a 15, de 14 a 16; o de 15 a 16 % en peso. Las cantidades de CNS pueden ser menores y, en otro material ilustrativo de CNS que contiene sustrato, estas cantidades pueden ser menores que, o iguales a 3 % en peso, por ejemplo, dentro de un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3, por ejemplo, de 0,5 a 1, de 0,5 a 1,5, de 0,5 a 2, de 0,5 a 2,5; o de 1 a 1,5, de 1 a 2, de 1 a 2,5, de 1 a 3; o de 1,5 a 2, de 1,5 a 2,5, de 1,5 a 3; o de 2 a 2,5, de 2 a 3; o de 2,5 a 3 % en peso. Las técnicas que se pueden utilizar para determinar los contenidos de CNS incluyen TGA y/o análisis elemental de carbono.

En un ejemplo, el material de CNS que contiene sustrato tiene aproximadamente 20 % en

peso de nanoestructuras de carbono infundidas uniformemente sobre un sustrato de fibra de vidrio. En otro ejemplo, el material de CNS que contiene sustrato tiene aproximadamente 2 % en peso de nanoestructuras de carbono distribuidas en una cobertura irregular del sustrato.

- 5 En términos de los métodos de fabricación, los procesos de producción que cultivar las CNS en un sustrato y que no implican la separación de las CNS del sustrato empleado pueden producir un material conocido en la presente como "fibras recubiertas con CNS", "fibras infundidas con CNS" o simplemente como "fibras de CNS" y que se abrevia como "CNSF". En algunas implementaciones, las cantidades de fibra presentes en CNSF están dentro de un
- 10 intervalo de aproximadamente 75 % en peso a aproximadamente 95 % en peso, por ejemplo, dentro del intervalo de aproximadamente 80 a aproximadamente 90 % en peso. En casos específicos, el contenido de fibra en el material de CNSF estará dentro de un intervalo de aproximadamente 80 a 85, 80 a 90, 80 a 95; o de 85 a 90, de 85 a 95; o de 90 a 95. Con respecto a las nanoestructuras de carbono, la CNSF habitualmente contiene CNS en una
- 15 cantidad que puede ser tan alta como aproximadamente 20 % en peso, por ejemplo, dentro de un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 20, y en particular dentro de un intervalo de aproximadamente 12 a aproximadamente 17, tal como, dentro de un intervalo de 12 a 13, de 12 a 14, de 12 a 15, de 12 a 16; o de 13 a 14, de 13 a 15, de 13 a 16 o de 13 a 17; de 14 a 15, de 14 a 16, de 14 a 17; o de 15 a 16, de 15 a 17; o de 16 a 17 % en peso. En
- 20 algunas implementaciones, la CNSF ilustra las contribuciones provocadas por un material de CNS que contiene sustrato que tiene un contenido de CNS relativamente alto.

- Las contribuciones observadas a contenidos de CNS relativamente bajos se pueden ilustrar por un material de CNS que contiene sustrato obtenido después de la recolección, al recuperar
- 25 el sustrato de crecimiento "residual" dejado después de la separación de CNS libre de sustrato, por esfuerzo cortante de fluido, a manera de ejemplo. A pesar de las cantidades relativamente pequeñas de CNS presentes, habitualmente no más de aproximadamente 5 % en peso, por ejemplo, dentro de un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 (la mayor porción de las CNS que se han recolectado), se descubrió que estas "fibras de CNS
- 30 gastadas", abreviadas como SCNSF y también conocidas en la presente como "fibras recubiertas con CNS gastadas" o "fibras infundidas con CNS gastadas", aún pueden proporcionar beneficios cuando se usan en la composición, electrodos y baterías descritos en la presente. En algunas implementaciones, SCNSF contiene fibras en una cantidad dentro de un intervalo de aproximadamente 85 a aproximadamente 95 % en peso, por ejemplo, dentro
- 35 de un intervalo de aproximadamente 85 a 90 o de 90 a 95. SCNSF puede contener nanoestructuras de carbono en una cantidad dentro de un intervalo de aproximadamente 0,5

a aproximadamente 5 % en peso, por ejemplo, dentro de un intervalo de 0,5 a 1, de 0,5 a 1,5, de 0,5 a 2, de 0,5 a 2,5, de 0,5 a 3, de 0,5 a 3,5, de 0,5 a 4, de 0,5 a 4,5; o de 1 a 1,5, de 1 a 2, de 1 a 2,5, de 1 a 3, de 1 a 3,5, de 1 a 4, de 1 a 4,5, de 1 a 5; o de 1,5 a 2, de 1,5 a 2,5 o de 1,5 a 3, de 1,5 a 3,5, de 1,5 a 4, de 1,5 a 4,5, de 1,5 a 5; o de 2 a 2,5, de 2 a 3; de 2 a 3,5, de 2 a 4, de 2 a 4,5, de 2 a 5; o de 2,5 a 3, de 2,5 a 3,5, de 2,5 a 4, de 2,5 a 4,5, de 2,5 a 5; o de 3 a 3,5, de 3 a 4, de 3 a 4,5, de 3 a 5; o de 3,5 a 4, de 3,5 a 4,5, de 3,5 a 5; o de 4 a 4,5, de 4 a 5; o de 4,5 a 5 % en peso.

Algunos tipos de fibras que pueden estar presentes en los materiales de CNS que contienen sustrato se muestran en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

	vidrio A	vidrio C	vidrio D	Vidrio E	Ecrglasmr	vidrio AR	vidrio R	S-2 GLASSMR
Óxido	%	%	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	63-72	63-68	72-75	52-56	54-62	55-75	55-60	64-66
Al ₂ O ₃	0-6	3-5	0-1	12-16	9-15	0-5	23-28	24-25
B ₂ O ₃	0-6	4-6	21-24	5-10		0-8	0-0,35	
CaO	6-10	11-15	0-1	16-25	17-25	1-10	8-15	0-0,2
MgO	0-4	2-4		0-5	0-4		4-7	9,5-10
ZnO					2-5			
BaO		0-1						
Li ₂ O						0-1,5		
Na ₂ O + K ₂ O	14-16	7-10	0-4	0-2	0-2	11-21	0-1	0-0,2
TiO ₂	0-0,6			0-1,5	0-4	0-12		
ZrO ₂						1-18		
Fe ₂ O ₃	0-0,5	0-0,8	0-0,3	0-0,8	0-0,8	0-5	0-0,5	0-0,1
F ₂	0-0,4			0-1		0-5	0-0,3	

En algunas implementaciones, las fibras en CNSF y/o SCNSF son fibras de vidrio de sílice, ECR, vidrio E o S-2, a manera de ejemplo.

En un ejemplo ilustrativo, el material de CNS que contiene sustrato es una fibra de vidrio de sílice (ECR o S-2) recubierta con un 17 % en peso de CNS conductoras. En otro ejemplo ilustrativo, el material de CNS que contiene sustrato tiene CNS conductoras en una cantidad

de aproximadamente 2 % en peso. En aun otro ejemplo ilustrativo, el material de CNS que contiene sustrato puede tener hasta 20 % en peso de CNS infundidas en un sustrato de fibra de vidrio de manera uniforme. En un ejemplo ilustrativo adicional, el material de CNS que contiene sustrato presenta una cobertura irregular del sustrato con aproximadamente 2 % en peso de CNS en el sustrato.

Las imágenes de SEM ilustrativas se muestran en las figuras 4, 5A y 5B. Específicamente, la figura 4 es una imagen de SEM de un material de CNSF, en tanto que las figuras 5A y 5B son imágenes de SEM de un material SCNSF a dos aumentos diferentes.

La longitud de la fibra en CNSF o SCNSF puede estar dentro de un intervalo de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 10 mm, tal como, por ejemplo, dentro de un intervalo de 1 mm a 2 mm, 1 mm a 3 mm, 1 mm a 4 mm, 1 mm a 5 mm, 1 mm a 6 mm, 1 mm a 7 mm, 1 mm a 8 mm, 1 mm a 9 mm; o de 2 mm a 3 mm, de 2 mm a 4 mm, de 2 mm a 5 mm, de 2 mm a 6 mm, de 2 mm a 7 mm; de 2 mm a 8 mm, de 2 mm a 9 mm, de 2 mm a 10 mm; o de 3 mm a 4 mm, de 3 mm a 5 mm, de 3 mm a 6 mm, de 3 mm a 7 mm, de 3 mm a 8 mm, de 3 mm a 9 mm, de 3 mm a 10 mm; o de 4 mm a 5 mm, de 4 mm a 6 mm, de 4 mm a 7 mm, de 4 mm a 8 mm, de 4 mm a 9 mm, de 4 mm a 10 mm; o de 5 mm a 6 mm, de 5 mm a 7 mm, de 5 mm a 8 mm, de 5 mm a 9 mm, de 5 mm a 10 mm; o de 6 mm a 7 mm, de 6 mm a 8 mm, de 6 mm a 9 mm, de 6 mm a 10 mm; o de 7 mm a 8 mm, de 7 mm a 9 mm, de 7 mm a 10 mm; o de 8 mm a 9 mm, de 8 mm a 10 mm; o de 9 mm a 10 mm.

Los diámetros de fibra habituales pueden estar dentro de un intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 micrómetros (μm), por ejemplo dentro de un intervalo de 5 a 7, de 5 a 9, de 5 a 11, de 5 a 13, de 5 a 15, de 5 a 17, de 5 a 19 μm ; o de 7 a 9, de 7 a 11, de 7 a 13, de 7 a 15, de 7 a 17, de 7 a 19 μm ; o de 9 a 11, de 9 a 13, de 9 a 15, de 9 a 17, de 9 a 19 μm ; o de 11 a 13, de 11 a 15, de 11 a 17, de 11 a 19 μm ; o de 13 a 15, de 13 a 17, de 13 a 19 μm ; o de 15 a 17, de 15 a 19 μm ; o de 17 a 19 μm .

En una implementación, las fibras en CNSF o SCNSF son de aproximadamente 5 mm de largo. En otra implementación, las fibras en CNSF o SCNSF son de aproximadamente 2 mm de largo. Un diámetro de fibra habitual para estas o para otras longitudes de fibra adecuadas está dentro del intervalo de aproximadamente 12 a aproximadamente 15 μm .

Las nanoestructuras de carbono libres de fibras (CNS), el material de CNS que contiene sustrato, por ejemplo, fibras de CNS o fibras de CNS gastadas, se pueden proporcionar como

gránulos, comprimidos, o en otras formas. En una producción de fabricación habitual, por ejemplo, las laminillas se pueden procesar adicionalmente, por ejemplo, por corte o flocado (operaciones que pueden implicar molienda mecánica, trituración, mezcla, etc.), procesos químicos, técnicas de mezcla, o cualquier combinación de los mismos. Los productos de

5 CNSS resultantes pueden incluir material particulado suelto (como laminillas de CNS, gránulos, comprimidos, etc., a manera de ejemplo), formulaciones que pueden incluir un medio líquido, por ejemplo, dispersiones, suspensiones espesas, pastas, y así sucesivamente. El material se puede "humedecer", es decir, tratar con o que contiene uno o más compuestos adecuados (agua, otros solventes, agentes tensioactivos, etc.) para mejorar

10 las propiedades de dispersión y/o mezcla. En muchos casos, los materiales de CNS humedecidos mantienen la apariencia de partículas secas.

Los materiales particulados adecuados pueden tener un tamaño de partícula habitual dentro del intervalo de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 1 cm, por ejemplo, de

15 aproximadamente 0,5 mm a aproximadamente 1 mm, de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 2 mm, de aproximadamente 2 mm a aproximadamente 3 mm, de aproximadamente 3 mm a aproximadamente 4 mm, de aproximadamente 4 mm a aproximadamente 5 mm, de aproximadamente 5 mm a aproximadamente 6 mm, de aproximadamente 6 mm a aproximadamente 7 mm, de aproximadamente 7 mm a

20 aproximadamente 8 mm, de aproximadamente 8 mm a aproximadamente 9 mm, o de aproximadamente 9 mm a aproximadamente 10 mm.

Las densidades aparentes que caracterizan los materiales que se pueden emplear en las composiciones, electrodos o baterías descritas en la presente pueden estar dentro del

25 intervalo de aproximadamente 0,005 g/cm³ a aproximadamente 0,1 g/cm³, por ejemplo, de aproximadamente 0,01 g/cm³ a aproximadamente 0,05 g/cm³.

En una implementación específica, el material de CNSF tiene una densidad aparente de 150-210 g/L, por ejemplo, de 150 a 170, de 150 a 190, de 150 a 200; o de 170 a 190, de 170 a

30 210; o de 190 a 210 g/L. En otra implementación específica, la SCNSF tiene una densidad aparente dentro de un intervalo de aproximadamente 230 a 310 g/L, por ejemplo, de 230 a 250, de 230 a 270 de 230 a 290; o de 250 a 270; de 250 a 290, de 250 a 310; o de 270 a 290, de 270 a 310; o de 290 a 310 g/L. Un material de CNSF ilustrativo tiene una densidad aparente de 182,7 g/l. Un material de SCNSF ilustrativo tiene una densidad aparente de 276,8 g/l.

35 En algunas realizaciones, la CNS y/o el material que contiene sustrato, por ejemplo, CNSF o

SCNSF, se "recubre", también se describe en la presente como "hecho al tamaño" o "encapsulado". En un proceso de dimensionamiento habitual, el recubrimiento se aplica sobre los CNT que forman la CNS. El proceso de dimensionamiento puede formar un recubrimiento parcial o completo que se une no covalentemente a los CNT y, en algunos casos, puede actuar como agente de unión. Además, o en la alternativa, el tamaño se puede aplicar a CNS ya formados en un proceso de recubrimiento posterior (o encapsulación). Con tamaños que tienen propiedades de unión, las CNS se pueden formar en estructuras, gránulos o comprimidos más grandes, a manera de ejemplo. En otras realizaciones, los gránulos o comprimidos se forman independientemente de la función del dimensionamiento.

Las cantidades de recubrimiento pueden variar. Por ejemplo, en relación con el peso total de las CNS recubiertos desprovistos de sustrato o de un material de CNS que contiene sustrato recubierto, el recubrimiento puede estar dentro del intervalo de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 10 % en peso (por ejemplo, dentro del intervalo, en peso, de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 0,5 %; de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 1 %; de aproximadamente 1 % a aproximadamente 1,5 %; de aproximadamente 1,5 % a aproximadamente 2 %; de aproximadamente 2 % a aproximadamente 2,5 %; de aproximadamente 2,5 % a aproximadamente 3 %; de aproximadamente 3 % a aproximadamente 3,5 %; de aproximadamente 3,5 % a aproximadamente 4 %; de aproximadamente 4 % a aproximadamente 4,5 %; de aproximadamente 4,5 % a aproximadamente 5 %; de aproximadamente 5 % a aproximadamente 5,5 %; de aproximadamente 5,5 % a aproximadamente 6 %; de aproximadamente 6 % a aproximadamente 6,5 %; de aproximadamente 6,5 % a aproximadamente 7 %; de aproximadamente 7 % a aproximadamente 7,5 %; de aproximadamente 7,5 % a aproximadamente 8 %; de aproximadamente 8 % a aproximadamente 8,5 %; de aproximadamente 8,5 % a aproximadamente 9 %; de aproximadamente 9 % a aproximadamente 9,5 %; o de aproximadamente 9,5 % a aproximadamente 10 %).

En muchos casos, controlar la cantidad de recubrimiento (o tamaño) reduce o minimiza los efectos indeseables en las propiedades del material de CNS mismo. Los bajos niveles de recubrimiento, por ejemplo, es más probable que conserven las propiedades eléctricas provocadas por la incorporación de CNS o materiales derivados de CNS (por ejemplo, fragmentos de CNS de CNT fracturados) en las composiciones, electrodos y/o baterías descritas en la presente.

Se pueden seleccionar varios tipos de recubrimientos. En muchos casos, las soluciones de dimensionamiento comúnmente utilizadas en el recubrimiento de fibras de carbono o fibras de vidrio también se podrían utilizar para recubrir las CNS. Los ejemplos específicos de materiales de recubrimiento incluyen, pero no se limitan a, polímeros fluorados tal como poli(vinildifluoroetileno) (PVDF), poli(vinildifluoroetileno-co-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP), poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), poliidmidas, y agentes de unión solubles en agua, tal como poli(óxido de etileno), alcohol polivinílico (PVA), celulosa, carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona (PVP), y copolímeros y mezclas de los mismos. En muchas implementaciones, las CNS utilizadas se tratan con un poliuretano (PU), un poliuretano termoplástico (TPU), o con polietilenglicol (PEG).

También se pueden usar en algunos casos polímeros tal como, por ejemplo, epoxi, poliéster, éster vinílico, polieterimida, polietercetonacetona, poliftalamida, polietercetona, polieteretercetona, poliidmida, fenol-formaldehído, bismaleimida, acrilonitrilo-butadieno estireno (ABS), policarbonato, polietilenimina, poliuretano, cloruro de polivinilo, poliestireno, poliolefinas, polipropilenos, polietilenos, politetrafluoroetileno, elastómeros tal como, por ejemplo, poliisopreno, polibutadieno, caucho de butilo, caucho de nitrilo, polímeros de etileno-acetato de vinilo, polímeros de silicona, y polímeros de fluorosilicona, combinaciones de los mismos, u otros polímeros o mezclas poliméricas. A fin de potenciar la conductividad eléctrica, también se pueden utilizar polímeros conductores tal como, por ejemplo, polianilinas, polipirroles y politiofenos.

Es posible que la mezcla y/u otras operaciones usadas para preparar las composiciones, electrodos o baterías descritas en la presente puedan generar especies derivadas de CNS tal como “fragmentos de CNS” y/o “CNT fracturados”. Excepto por sus tamaños reducidos, los fragmentos de CNS (un término que también incluye CNS parcialmente fragmentadas) en general comparten las propiedades de una CNS intacta. Los CNT fracturados se pueden formar cuando se rompen las reticulaciones entre los CNT dentro de la CNS, bajo esfuerzo cortante aplicado, a manera de ejemplo. Derivados (generados o preparados) de CNS, los CNT fracturados se ramifican y comparten paredes comunes entre sí.

Es posible que las operaciones (mezcla, por ejemplo) usadas para preparar las composiciones, electrodos o baterías descritas en la presente puedan dar por resultado la separación o desprendimiento de las CNS del sustrato de crecimiento (por ejemplo, un material de fibra) presente en el material que contiene sustrato, por ejemplo, CNSF o SCNSF. En algunos casos, se encontró que las fibras infundidas con CNS permanecieron intactas.

Además, una investigación de otras áreas en la muestra no reveló ninguna CNS en regiones fuera de CNSF. Las figuras 6A a 6D son imágenes de SEM (a diferentes aumentos) de un electrodo (después de las operaciones de mezcla de pasta y formación de electrodos). La superficie de vidrio que queda tiene un recubrimiento que contiene Fe, Si y carbono que se conoce como capa de tapa de carbono sobre partículas de catalizador de Fe, una etapa muy inicial del crecimiento de CNS como se muestra en las imágenes de SEM.

La presencia de CNS, fragmentos de CNS y/o CNS fracturadas se puede identificar y/o caracterizar por diversas técnicas. La microscopía óptica y la microscopía electrónica, incluyendo técnicas tal como microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM), por ejemplo, pueden proporcionar información sobre características tal como la frecuencia del número específico de paredes presentes, ramificación, la ausencia de partículas de catalizador, etc. (Ver, por ejemplo, las figuras 2A-2D). La espectroscopia de Raman puede apuntar a bandas asociadas con impurezas. Por ejemplo, una banda D (alrededor de 1350 cm⁻¹) se asocia con carbono amorfo; una banda G (alrededor de 1580 cm⁻¹) se asocia con grafito cristalino o CNT). Se espera que se presente una banda G' (alrededor de 2700 cm⁻¹) a aproximadamente 2 veces la frecuencia de la banda D. En algunos casos, puede ser posible discriminar entre las estructuras de CNS y CNT por análisis termogravimétrico (TGA).

Las fibras u otros tipos de sustratos de crecimiento presentes en fibras de CNS y/o fibras de CNS gastadas se pueden identificar y a menudo cuantificar usando SEM u otro método analítico adecuado. Si las CNS permanecen o no unidos al sustrato de fibra a lo largo de las operaciones preparativas se puede determinar por imagenología de SEM, a manera de ejemplo.

El aditivo basado en carbono empleado en la práctica de la invención a menudo incluye más de un tipo de material de la CNS. Por lo tanto, en algunas implementaciones, el aditivo basado en carbono incluirá un constituyente seleccionado del grupo que consta de CNS (nanoestructuras de carbono libres de sustrato), uno o más materiales de CNS que contienen sustrato, por ejemplo, CNSF y/o SCNSF) y cualquier combinación de estos.

Además, en muchas realizaciones de la invención, el aditivo basado en carbono incluirá además otro aditivo carbonáceo, a menudo un aditivo de carbono conductor, tal como, por ejemplo, un negro de carbono (CB), una mezcla de CB y/o CNT convencionales, es decir, CNT que no se generan o derivan de CNS, por ejemplo, durante el procesamiento. Estos CNT

se pueden proporcionar en forma individualizada, tal como se fabrican comercialmente, a manera de ejemplo. En muchos casos, los CNT convencionales son MWCNT, que contienen habitualmente cantidades razonables de catalizador y residuos de soporte, especies que pueden observarse por técnicas tal como SEM, TEM, espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente o ICP-AES, etc.

En implementaciones específicas, el componente de CNS que incluye CNS (nanoestructuras de carbono libres de sustrato) y/o uno o más materiales de CNS que contienen sustrato, por ejemplo, CNSF y/o SCNSF, se proporcionan en conjunto con CB.

Los negros de carbono se pueden describir por propiedades determinadas de acuerdo con procedimientos, a menudo protocolos estandarizados, bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, los CB se pueden caracterizar por su área de superficie de Brunauer-Emmett-Teller (BET), medida, por ejemplo, de acuerdo con ASTM D6556-10; por su número de adsorción de aceite (OAN), determinado, por ejemplo, de acuerdo con ASTM D 2414-16; por sus áreas de superficie de espesor estadístico (STSA), una propiedad que se puede determinar por ASTM D 6556-10.

Para un CB determinado, también puede ser de interés, en algunos casos, especificar la relación de su STSA a su área de superficie de BET (relación de STSA:BET).

Los dominios cristalinos se pueden caracterizar por un tamaño de cristalito L_a , como se determina por espectroscopia de Raman. L_a se define como $43,5 \times (\text{área de banda G}/\text{área de banda D})$. El tamaño de cristalito puede proporcionar una indicación del grado de grafitización, donde un mayor valor de L_a se correlaciona con un mayor grado de grafitización. Las mediciones de Raman de L_a fueron con base en Gruber et al., "Raman studies of heat-treated carbon blacks", Carbon Vol. 32 (7), págs. 1377-1382, 1994, que se incorpora en la presente como referencia. El espectro de carbono de Raman incluye dos bandas principales de "resonancia" a aproximadamente 1340 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} , indicadas como las bandas "D" y "G", respectivamente. En general se considera que la banda D se atribuye a carbono de sp^2 desordenado, y la banda G a carbono de sp^2 gráfico u "ordenado". Usando un enfoque empírico, la relación de las bandas G/D y una L_a medida por difracción de rayos X (XRD) están altamente correlacionadas, y el análisis de regresión proporciona la relación empírica:

$L_a = 43,5 \times (\text{área de banda G}/\text{área de banda D}),$

en la que L_c se calcula en Angstrom. Por consiguiente, un valor de L_c más alto corresponde a una estructura cristalina más ordenada.

Los dominios cristalinos se pueden caracterizar por un tamaño de cristalito de L_c . El tamaño de cristalito L_c se determinó por difracción de rayos X usando un difractómetro de rayos X (PANalytical X'Pert Pro, PANalytical B. V.), con un tubo de cobre, voltaje de tubo de 45 kV, y una corriente de tubo de 40 mA. Una muestra de partículas de negro de carbono se envasó en un retenedor de muestra (un accesorio del difractómetro), y la medición se realizó en un intervalo de ángulo (2θ) de 10° a 80° , a una velocidad de $0,14^\circ/\text{min}$. Las posiciones de picos y el ancho completo a la mitad de valores máximos se calcularon por medio del software del difractómetro. Para la calibración del ángulo de medición, se utilizó hexaboruro de lantano (LaB6) como un estándar de rayos X. A partir de las mediciones obtenidas, se determinó el tamaño de cristalito L_c utilizando la ecuación de Scherrer: $L_c (\text{\AA}) = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta)$, donde K es la constante de factor de forma (0,9); λ es la longitud de onda de la línea de rayos X característica de Cu K α 1 (1,54056 \AA); β es el ancho de pico a la mitad del máximo en radianes; y θ se determina al tomar la mitad de la posición de pico de ángulo de medición (2θ).

La BET del CB empleado puede estar dentro del intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 2000, por ejemplo, de aproximadamente 1300 a aproximadamente 1600, tal como, por ejemplo, dentro del intervalo de 1300 a 1350; de 1300 a 1400, de 1300 a 1450, de 1300 a 1500, de 1300 a 1550; o de 1400 a 1450, de 1400 a 1500, de 1400 a 1550, de 1400 a 1600; o de 1500 a 1550, de 1500 a 1600 m²/g. Las composiciones descritas en la presente pueden contener CB caracterizadas por diferentes valores de BET.

El OAN del CB empleado puede estar dentro del intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 400, por ejemplo, de aproximadamente 130 a aproximadamente 250 ml/100 g, tal como, por ejemplo, dentro de un intervalo de aproximadamente 130 a 150, de 130 a 170, de 130 a 190, de 130 a 210, de 130 a 230, de 130 a 250; o de 150 a 170, de 150 a 190, de 150 a 210, de 150 a 230, de 150 a 250; o de 170 a 190, de 170 a 210, de 170 a 230, de 170 a 250; o de 190 a 210, de 190 a 230, de 190 a 250; o de 210 a 230, de 210 a 250; o de 230 a 250 ml/100 g.

El STSA del CB empleado puede estar dentro del intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 800, por ejemplo, de aproximadamente 500 a aproximadamente 600 m²/g. En realizaciones específicas, el STSA está dentro de un intervalo de 500 a 520, de 500 a 540, de 500 a 560, de 500 a 580; o de 520 a 540, de 520 a 560, de 520 a 580, de 520 a 600; o de

540 a 560, de 540 a 580, de 540 a 600; o de 560 a 580, de 560 a 600; o de 580 a 600 m²/g.

Con el propósito de esta solicitud, la relación de STSA:BET para las partículas de CB usadas puede estar dentro del intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1, por ejemplo, dentro de un intervalo de 0,2 a 0,4, de 0,2 a 0,6, de 0,2 a 0,8; o de 0,4 a 0,6, de 0,4 a 0,8, de 0,4 a 1; o de 0,6 a 0,8, de 0,6 a 1; o de 0,8 a 1.

Los CB de ejemplo que se podrían utilizar se describen, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos de América Núm. 9,053,871, 8,932,482, 9,112,231, 9,281,520, 9,287,565, 9,985,281, 9,923,205, la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos de América Núm. 20140093775A1 y la Solicitud de Patente Internacional Núm. PCT/US2019/063209, publicada como WO 2020/117555. Estos documentos, en su totalidad, se incorporan en la presente como esta referencia.

En un ejemplo ilustrativo, el CB tiene: a) un área superficial de BET de nitrógeno (BET) de 650 m²/g a 2050 m²/g; b) un valor de adsorción de ftalato de dibutilo para el negro de carbono determinado después de la compresión controlada (CDBP valorado en mL/100 g de aproximadamente $(-2,8 + (b \cdot \text{BET}))$ a aproximadamente $(108 + (b \cdot \text{BET}))$, donde b es 0,087 y BET se expresa en m²/g; y c) una densidad aparente (ρ , g/cm³) de al menos aproximadamente $0,820 + q \cdot \text{BET}$, donde $q = -2,5 \times 10^{-4}$, como se determina a una fuerza de compresión (P) de 200 kgf/cm² en polvo de negro de carbono seco.

En otro ejemplo ilustrativo, el CB es un CB oxidado caracterizado por: un área superficial de BET que varía de 650 a 2100 m²/g; un número de absorción de aceite (OAN) que varía de 35 a 500 mL/100 g; y al menos una de las siguientes propiedades: (a) un contenido de productos volátiles de al menos 5,5 % en peso con relación al peso total del negro de carbono oxidado, como se determina por la pérdida de peso a 950 grados. C.; (b) un contenido de oxígeno total de al menos 3,5 % en peso con relación al peso total del negro de carbono oxidado; (c) un contenido de grupo ácido titulable total de al menos 0,5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, como se determina por el método de titulación de Boehm; y (d) un contenido de grupo ácido titulable total de al menos 0,5 mmol/g, como se determina por el método de titulación de Boehm.

En otros ejemplos ilustrativos, el CB tiene un área de superficie de Bnmauer-Emmett-Teller (BET) mayor que o igual a 90 m²/g y menor que o igual a 900 m²/g, y un número de adsorción de aceite (OAN) mayor que o igual a 150 mL/100 g y menor que o igual a 300 mL/100 g.

En aun otro ejemplo ilustrativo, el CB tiene: (a) un área superficial de BET entre aproximadamente 600 y aproximadamente 2100 m²/g; y (b) un número de adsorción de aceite (OAN) en el intervalo de aproximadamente 35 a aproximadamente 360 cc/100 g, siempre que el número de absorción de aceite sea menor que 0,14 x el área superficial de BET + 65.

En otro ejemplo ilustrativo, el CB tiene un área superficial de BET que varía de 100 m²/g a 1100 m²/g, y una energía superficial (SE) de 10 mJ/m² o menos, y un tamaño plano microcristalino de Raman (La) de al menos 22 Angstrom, por ejemplo, que varía de 22 Angstrom a 50 Angstrom. En algunos casos, el CB también tiene un área superficial de espesor estadístico (STSA) de al menos 100 m²/g, por ejemplo, que varía de 100 m²/g a 600 m²/g.

En un ejemplo ilustrativo adicional, el CB tiene un área superficial que varía de 400 m²/g a 1800 m²/g y/o un DBP que varía de 32 mL/100 g a 500 mL/100 g.

En muchos casos, las partículas de CB están comercialmente disponibles. Los ejemplos incluyen pero no se limitan a PBXMR09, PBXMR140, PBXMR135, VulcanXCMR72, PBXMR51, VulcanMRXCmax™, CSXMR946, partículas de negro de carbono CSXMR960, disponibles de Cabot Corporation. También se pueden emplear otros negros de carbono tal como aquellos con el nombre de DenkaMR Black de Denka Company Limited o PRINTEXMR Kappa 210, 220, 240 de ORION Engineering Carbons. Los ejemplos específicos de aditivos basados en carbono utilizan una combinación de CNS, CNSF y/o SCNSF con partículas de negro de carbono PBXMR09 o PBXMR51.

Algunas realizaciones de la invención emplean más de un tipo de partículas de CB, por ejemplo, en una mezcla. En una ilustración, el aditivo basado en carbono contendrá al menos dos negros de carbono que tienen STSA que son diferentes entre sí. También son posibles mezclas de negros de carbono con OAN de estructura que son diferentes entre sí y/o mezclas de diferente morfología de carbono, es decir, carbono activado o grafito con negro de carbono.

Las nanoestructuras de carbono libres de sustrato y/o el material de CNS que contiene sustrato (por ejemplo, CNSF y/o SCNSF) también se pueden usar en conjunto con otros aditivos carbonosos, tal como, por ejemplo, CNT convencionales, es decir, CNT que no se generan o derivan de CNS, por ejemplo, durante el procesamiento. Estos CNT se pueden proporcionar en forma individualizada, tal como se fabrican comercialmente, a manera de

ejemplo. En muchos casos, los CNT convencionales son MWCNT que contienen habitualmente cantidades razonables de catalizador y residuos de soporte, como se determina, por ejemplo, por técnicas tal como ICP-AES.

- 5 Algunos CNT de ejemplo se ilustran por la especificación I-III en la tabla 2, a continuación.

Tabla 2

Especificación de CB	BET SA, m ² /g	STSA, *m ² /g	OAN, mL/100g	Raman de La Å	(IG/(IG+ID)) % de Cr, Raman	XRD de Lc Å
I	230	N/A	N/A	52,5	55	45
II.	170	N/A	N/A	30	40	41
III	191	N/A	N/A	56	55	31

Los valores presentados en la tabla 2 se determinan habitualmente usando las técnicas descritas anteriormente con respecto a CB.

Los constituyentes que componen el aditivo basado en carbono se pueden proporcionar en cualquier relación deseada. Por ejemplo, un aditivo basado en carbono puede contener CNS (nanoestructuras de carbono libres de sustrato) y CB en una relación de CNS:CB dentro de un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5, por ejemplo, de 0,5 a 1, de 0,5 a 2, de 0,5 a 3, de 0,5 a 4, de 0,5 a 5; o de 1 a 2, de 1 a 3, de 1 a 4, de 1 a 5; o de 2 a 3, de 2 a 4, de 2 a 5; o de 3 a 4, de 3 a 5; o de 4 a 5.

Otro aditivo basado en carbono puede contener CNSF y CB en una relación de CNSF:CB dentro de un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5, por ejemplo, de 0,5 a 1, de 0,5 a 2, de 0,5 a 3, de 0,5 a 4, de 0,5 a 5; o de 1 a 2, de 1 a 3, de 1 a 4, de 1 a 5; o de 2 a 3, de 2 a 4, de 2 a 5; o de 3 a 4, de 3 a 5; o de 4 a 5.

Aún otro aditivo basado en carbono puede contener SCNSF y CB en una relación de SCNSF:CB dentro de un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5, por ejemplo, de 0,5 a 1, de 0,5 a 2, de 0,5 a 3, de 0,5 a 4, de 0,5 a 5; o de 1 a 2, de 1 a 3, de 1 a 4, de 1 a 5; o de 2 a 3, de 2 a 4, de 2 a 5; o de 3 a 4, de 3 a 5; o de 4 a 5.

CNS y CNSF se pueden combinar en una relación de CNS:CNSF dentro de un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5, por ejemplo, de 0,5 a 1, de 0,5 a 2, de 0,5 a 3,

de 0,5 a 4, de 0,5 a 5; o de 1 a 2, de 1 a 3, de 1 a 4, de 1 a 5; o de 2 a 3, de 2 a 4, de 2 a 5; o de 3 a 4, de 3 a 5; o de 4 a 5.

5 CNS y SCNSF se pueden combinar en una relación de CNS:SCNSF dentro de un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5, por ejemplo, de 0,5 a 1, de 0,5 a 2, de 0,5 a 3, de 0,5 a 4, de 0,5 a 5; o de 1 a 2, de 1 a 3, de 1 a 4, de 1 a 5; o de 2 a 3, de 2 a 4, de 2 a 5; o de 3 a 4, de 3 a 5; o de 4 a 5.

10 CNSF y SCNSF se pueden combinar en una relación de CNSF:SCNSF de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10, por ejemplo, de 0,5 a 2, de 0,5 a 4, de 0,5 a 6, de 0,4 a 8, de 0,5 a 10; o de 1 a 2, de 1 a 4, de 1 a 6, de 1 a 8, de 1 a 10; o de 2 a 4, de 2 a 6, de 2 a 8, de 2 a 10; o de 4 a 6, de 4 a 8, de 4 a 10; o de 6 a 8, de 6 a 10; o de 8 a 10.

15 Las relaciones ilustrativas proporcionadas anteriormente se pueden ajustar para acomodar uno o más constituyentes adicionales, por ejemplo, al mantener una carga deseada para todo el aditivo basado en carbono. En un ejemplo, el aditivo basado en carbono contiene CB en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5 % en peso; CNS en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5 %; y CNSF o SCNSF en una cantidad de aproximadamente 0,05 % a aproximadamente 0,5 % en peso.

20 Se pueden utilizar materiales adicionales, tal como, por ejemplo, fibras de vidrio (sin CNS), fibras de carbono, por ejemplo, nanofibras de carbono, carbono activado, carbono grafitico, grafeno, sílice, silicato, fibras de silicato en conjunto con las CNS (desprovistas de sustrato) y/o materiales de CNS que contienen sustrato (por ejemplo, CNSF y/o SCNSF), CB opcional y/o CNT opcionales.

30 Las realizaciones de la invención usan un aditivo basado en carbono que incluye, por ejemplo, CNS (nanoestructuras de carbono libres de sustrato), un material de CNS que contiene sustrato (por ejemplo, CNSF y/o SCNSF), cualquier combinación de los mismos, o cualquier combinación de CNS, un material que contiene sustrato (por ejemplo, CNSF y/o SCNSF) con CB y/o CNT, para preparar una composición de electrodo.

35 En una base seca, la carga del aditivo basado en carbono (compuesto, por ejemplo, de uno o más de CNS (libre de sustrato), material de CNS que contiene sustrato (por ejemplo, CNSF y/o SCNSF), con o sin CB y/o CNT) en la composición de electrodo puede ser del 3 % en peso o menos, a menudo menor que o igual a 2,5, 2, 1,5, 1, 0,5 o incluso menor, por ejemplo,

menor que o igual a 0,45, 0,4, 0,35, 0,3, 0,25, 0,2, 0,15 o 0,1 % en peso. Con respecto a los intervalos, estos materiales pueden estar presentes en una cantidad dentro de un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5, de 0,1 a aproximadamente 2., de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2,5, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3; o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1, de 0,5 a aproximadamente 1,5, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,5, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3; o de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,5, de aproximadamente 1 a aproximadamente 2, de aproximadamente 1 a aproximadamente 2,5, de aproximadamente 1 a aproximadamente 3; o de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3; o de aproximadamente 2 a aproximadamente 2,5, de aproximadamente 2 a aproximadamente 3; o de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3. También se pueden seleccionar valores entre o fuera de estos intervalos específicos.

Es posible, en algunos casos, que a cargas más altas de CNSF (o SCNSF), por ejemplo, carga superior al 0,5 % en peso, y longitudes de fibra de 5 mm, los entrelazamientos de fibra puedan afectar negativamente a la uniformidad de electrodo. En un ejemplo, la carga de CNSF y/o SCNSF está dentro de un intervalo de 0,25 a 0,20, de 0,25 a 0,15, de 0,25 a 0,10, de 0,25 a 0,05, de 0,25 a 0,01 % en peso.

Para las baterías de plomo y ácido, la composición, a menudo una pasta, también contendrá materiales activos negativos (NAM).

En muchas realizaciones, el NAM incluye un material que contiene plomo, tal como, por ejemplo, Pb, PbO, Pb₃O₄, 3PbO · PbSO₄ (3BS), 4PbO · PbSO₄ (4BS), PbSO₄, hidróxidos de estos, ácidos de estos, y/u otros complejos de plomo polimetálico. Una fuente del material que contiene plomo puede ser una composición conocida como "óxido de plomo", que comprende principalmente PbO y Pb. En un óxido de plomo ilustrativo, Pb está presente en una cantidad de 20 % en peso, en tanto que PbO está presente en una cantidad de 80 % en peso. Más en general, el Pb puede estar presente en un óxido de plomo en una cantidad dentro del intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 % en peso, en tanto que el PbO puede estar presente en el óxido de plomo en una cantidad dentro del intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 100 %.

El óxido de plomo puede incluir óxido de plomo tetragonal rojo (tet-PbO) (también conocido como α -PbO o litargirio) y óxido de plomo ortorrómbico amarillo (PbO ortorrómbico) (también conocido como β -PbO o massicot). Un ejemplo ilustrativo incluye 80 % en peso de α -PbO y 20 % en peso de β -PbO. Más en general, los óxidos de plomo pueden emplear α -PbO en una cantidad dentro del intervalo de aproximadamente 65 a aproximadamente 95 % en peso; y β -PbO en una cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 35 % en peso.

El óxido principal se puede proporcionar en un tamaño de partícula adecuado, tal como, por ejemplo, un tamaño de partícula dentro del intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 micrones, por ejemplo, dentro del intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 8, tal como dentro del intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 5 micrones (μm). En muchos casos, el óxido de plomo, en diversas especificaciones, está disponible comercialmente.

Habitualmente, la composición de electrodo negativo también incluirá un expansor de molécula orgánica, un término que se refiere a una molécula capaz de adsorber o unirse covalentemente a la superficie de una especie que contiene plomo para formar una red porosa que impide o disminuye sustancialmente la tasa de formación de una capa lisa de PbSO₄ en la superficie de la especie que contiene plomo. En una realización, el expansor de molécula orgánica tiene un peso molecular mayor que 300 g/mol. Los expansores de moléculas orgánicas de ejemplo incluyen lignosulfonatos, ligninas, harina de madera, pulpa, ácido húmico, y productos de madera, y derivados o productos de descomposición de los mismos. En implementaciones específicas, el expansor es un lignosulfonato, con una porción sustancial del mismo que contiene una estructura de lignina. Las ligninas son especies poliméricas que comprenden principalmente grupos fenilpropano con algún número de grupos metoxi, fenólico, azufre (orgánico e inorgánico) y ácido carboxílico. Habitualmente, los lignosulfonatos son moléculas de lignina que se han sulfonado. Los ejemplos de lignosulfonatos incluyen productos con los nombres de UP-393, UP-413, UP-414, UP-416, UP-417, M, D, VS-A (Vanisperse A), VS-HT, VS-DCA (Vanisperse DCA) de Borregaard Lignotech. Otros lignosulfonatos de ejemplo útiles se listan en "Lead Acid Batteries", Pavlov, Elsevier Publishing, 2011, la divulgación de la cual se incorpora en la presente como referencia.

El expansor de molécula orgánica puede estar presente en la composición de electrodo en una cantidad que varía de 0,1 % a 1,5 % en peso con relación al peso total de la composición, por ejemplo, de 0,2 % a 1,5 % en peso, de 0,2 % a 1 % en peso, de 0,3 % a 1,5 % en peso,

de 0,3 % a 1 % en peso, o de 0,3 % a 0,8 % en peso.

Otro constituyente de la composición de electrodo incluye un ion metálico, tal como, por ejemplo, ion de calcio, bario, potasio, magnesio, o estroncio. Un compuesto frecuentemente usado es sulfato de bario (que representa las formas tanto de blanco fijo como de barita de este compuesto y mezclas de los mismos). El sulfato de bario (BaSO_4) se puede proporcionar en tamaños de partícula de 0,1 a 5 micrómetros y actúa como un agente de nucleación para el sulfato de plomo producido cuando se descarga la placa. Con más detalle, se cree que el producto de descarga de sulfato de plomo se deposita sobre las partículas de sulfato de bario asegurando una distribución homogénea de principio a fin del material activo e impidiendo el recubrimiento de las partículas de plomo. El término sulfato de bario representa tanto las formas de blanco fijo como de baritas de este compuesto y mezclas de los mismos. Es deseable que los cristales de sulfato de bario tengan un tamaño de partícula muy pequeño, del orden de 1 micrómetro o menos, tal que se implante un número muy grande de cristales de siembra pequeños en el material activo negativo. Esto asegura que los cristales de sulfato de plomo, que están creciendo en los núcleos de sulfato de bario, sean pequeños y de un tamaño uniforme tal que se conviertan fácilmente en material activo de plomo cuando se carga la placa.

En muchas implementaciones, la relación en peso de bario con respecto a carbono (Ba:C) en la formulación es de 0,1 a 6. En más detalle, la cantidad de iones metálicos (iones de bario, por ejemplo) está presente en una relación de 0,1-6 con relación al peso total de aditivo basado en carbono (por ejemplo, incluyendo CNS, CNSF, SCNSF, CB y/o CNT opcionales, etc.).

La relación en peso del aditivo basado en carbono (que incluye, por ejemplo, CNS, un material de CNS que contiene sustrato (por ejemplo, CNSF y/o SCNSF) o cualquier combinación de los mismos, que incluye opcionalmente además CB y/o CNT) a óxido de plomo puede estar dentro de un intervalo de aproximadamente 20:80 a aproximadamente 0,5:99,5, tal como de aproximadamente 5:95 a aproximadamente 1:99.

La relación en peso del aditivo basado en carbono con respecto al sulfato de bario puede ser de aproximadamente 90:10 a aproximadamente 20:80, tal como de aproximadamente 80:20 a aproximadamente 30:70.

La relación en peso de aditivo basado en carbono con respecto a lignosulfonato puede ser de

aproximadamente 90:10 a aproximadamente 40:60, tal como de aproximadamente 80:20 a aproximadamente 60:40.

5 Habitualmente, la composición también incluirá ácido sulfúrico y agua. El H₂SO₄ puede tener una densidad que varía de 1,05 g/cm³ a 1,5 g/cm³. También se puede emplear H₂SO₄ que tiene un peso específico (sp) dentro del intervalo de 1,0 a 1,5.

Los componentes se pueden mezclar en cualquier orden conveniente, usando equipo de mezcla adecuado y parámetros de mezcla (temperatura, tiempo, energía, etc.).

10

Por ejemplo, el aditivo "basado en carbono" o "carbonáceo" (también conocido en la presente como material, componente o constituyente) y que incluye al menos uno de CNS, un material de CNS que contiene sustrato (por ejemplo, CNSF y/o SCNSF), a menudo en la presencia de CB y/o CNT, se puede combinar con el material que contiene plomo, expansor, y

15 opcionalmente otros componentes, por ejemplo, BaSO₄ y H₂SO₄.

20

Las combinaciones de dos o más ingredientes (por ejemplo, CNS, CNSF, SCNSF, CB, CNT) se pueden proporcionar al adicionarlos individualmente (de manera secuencial, en cualquier orden, o de manera simultánea) o como una mezcla preformada. El material que contiene plomo, expansor, y BaSO₄ se pueden combinar y proporcionar como una mezcla seca. El ácido sulfúrico y/o el agua se pueden combinar con esta mezcla seca simultáneamente o de manera secuencial (en cualquier orden).

25

En algunos casos, el material que contiene plomo, un expansor de moléculas orgánicas, BaSO₄, y ácido sulfúrico y/o agua (adicionados simultáneamente o de manera secuencial en cualquier orden) se combinan en una suspensión espesa. La suspensión espesa se combina entonces con el material carbonáceo.

30

En algunas implementaciones, el aditivo basado en carbono (o constituyentes del mismo) se prehumedece con agua y/o ácido sulfúrico antes de combinarse con otros ingredientes. Un experto en la técnica puede determinar la cantidad de agua o ácido necesario para la prehumectación, con base, por ejemplo, en la cantidad de material carbonáceo adicionado. En una realización, para un material prehumedecido con agua, la relación de aditivo basado en carbono con respecto a agua varía de 1:1 a 1:3 en peso. El paso de prehumectación se

35 puede realizar de acuerdo con cualquier método conocido en la técnica, por ejemplo, al adicionar el agua gota a gota al constituyente carbonáceo o al adicionar el constituyente

basado en carbono (por ejemplo, lentamente) a un volumen de agua.

En otras implementaciones, el aditivo basado en carbono comprende agua. En una realización, este material es un polvo "húmedo" en el que el agua se contiene o se contiene principalmente en los poros del material carbonáceo. El polvo húmedo se comporta más como un polvo en oposición a una dispersión o suspensión espesa. En ciertos casos, el polvo húmedo es más fácilmente dispersable en comparación a un polvo seco. La presencia de agua en los poros del material carbonáceo permite la eliminación de un paso de prehumectación, y el material carbonáceo se puede incorporar en la composición de electrodo como está.

El polvo prehumedecido o húmedo se puede combinar directamente con un material que contiene plomo, expansor de moléculas orgánicas, y otros componentes tal como BaSO_4 y H_2SO_4 para formar la composición de electrodo. En algunos casos, el polvo húmedo se puede almacenar en condiciones para conservar el contenido de agua y entonces combinarse con el material que contiene plomo, expansor de moléculas orgánicas y opcionalmente otros componentes para formar la composición de electrodo.

Una vez que se combinan los ingredientes (por ejemplo, por mezcla o mezcla, usando equipo conocido en la técnica, por ejemplo, mezclador planetario con o sin medios de molienda), la composición de electrodo, por ejemplo, pasta, se puede evaluar para diversas características, tal como, por ejemplo, contenido de humedad (MC), densidad, penetración y otros. Las propiedades de interés en una pasta de electrodo a menudo pertenecen a la capacidad de la pasta para adherirse a un sustrato, habitualmente una rejilla metálica. Los métodos para medir estas propiedades están bien establecidos; algunos se describen en los ejemplos de trabajo a continuación. Los valores deseados se conocen en la técnica, se pueden determinar por experimentación de rutina o estimarse, con base en la experiencia, a manera de ejemplo.

La composición de fase de la pasta puede depender de la relación de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{LO}$ (LO que es el polvo de plomo oxidado), temperatura, aditivos y tiempo de mezcla. La pasta representa a menudo un sistema de no equilibrio que incluye sulfatos y óxidos de plomo básicos cristalinos, y componentes que contienen sulfato amorfo.

En una ilustración, a temperaturas por debajo de 60°C , la relación de H_2SO_4 con respecto a LO puede ser de hasta 12 %, y la pasta podría contener sulfato de plomo tribásico ($3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ o "3BS") + tet-PbO + PbO ortorrómbico + Pb. Un contenido máximo de

3BS a menudo se puede obtener al 10 % de H₂SO₄/LO.

A temperaturas por encima de 70 ° C, la relación de H₂SO₄/LO puede ser de hasta 7 %. La pasta contiene habitualmente sulfato de plomo tetrabásico (4 PbO·PbSO₄ o "4BS") + tet-PbO + PbO ortorrómbico + Pb. El contenido máximo de 4BS se puede obtener a 6,5 % de H₂SO₄/LO.

Durante el curso de la mezcla, 3BS y PbO ortorrómbico tienden a formarse primero. Entonces se forma 4BS por la reacción de 3BS + tet-PbO + PbO ortorrómbico. La nucleación de 4BS es el proceso más lento y depende en gran medida de la temperatura. (En la presencia de aditivos tensioactivos (expansores), 4BS y PbO ortorrómbico pueden no formarse en absoluto).

Para preparar una batería de plomo y ácido o un electrodo de la misma, la composición (habitualmente que pertenece a la placa negativa) se aplica a un sustrato, por ejemplo, una placa metálica de rejilla, a menudo hecha de una aleación de plomo. La aplicación puede ser a una carga y/o espesor deseados y la rejilla recubierta se puede evaluar con respecto a su peso, espesor y/u otros parámetros de interés en la fabricación de baterías de plomo y ácido.

La rejilla recubierta se cura, por ejemplo, en un horno, habitualmente en condiciones de temperatura y humedad controladas. Esta operación se lleva a cabo durante un intervalo de tiempo adecuado e implica secado, cristalización y/o densificación de componentes de plomo, por ejemplo, PbO, 3BS, 4BS.

En la operación de formación, la estructura curada se convierte en parte de una celda de batería, con las fases de 3BS/4BS que se convierten en PbSO₄ y Pb, entonces sólo en Pb. El voltaje, la corriente y el tiempo, son algunos de los parámetros controlados durante la formación. En esta etapa, el electrodo resultante se compondrá principalmente de plomo poroso.

Los electrodos se pueden caracterizar por su volumen de poro, distribución de tamaño de poro, conductividad, mediciones de difracción de rayos X (XRD), imagenología de SEM, etc. En un ejemplo ilustrativo, un electrodo de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente contendrá Pb poroso con un tamaño de poro medio de 0,1 a 10 µm y un volumen de poro de 20-70 %, por ejemplo, 20-60 %, 20-50 %, 20- 40 %, 20-30 %, o 30-70, 30-60, 30-50, 30-50, 30-40; o 40-70, 40-60, 40-50; o 50-70, 50-60 o 60-70.

En algunos casos, el aditivo basado en carbono reduce el tamaño de los cristalitos de Pb en la pasta de curada y formada por NAM. En algunos ejemplos, el cristalito de Pb tiene un tamaño de partícula de 0,1 a 3 μm , por ejemplo, de 0,1 a 0,5, 0,1 a 1, 0,5 a 1,5, 0,5 a 2, 0,1 a 2,5, 0,1 a 3; o de 0,5 a 1, 0,5 a 1,5, 0,5 a 2, 0,5 a 2,5, 0,5 a 3; o de 1 a 1,5, 1 a 2, 1 a 2,5, 1 a 3; o de 1,5 a 2, 1,5 a 2,5, 1,5 a 3; o de 2 a 2,5, 2 a 3; o de 2,5 a 3.

Las composiciones y/o electrodos descritos en la presente se pueden utilizar en conjunto con una placa positiva (electrodo) en la que un colector de corriente (es decir, una placa o rejilla de metal) se cubre con una capa de dióxido de plomo positivo, eléctricamente conductor (PbO_2). Los diseños comunes incluyen un separador de estera de vidrio absorbido (AGM), o un separador de polietileno poroso.

En muchas realizaciones, el diseño de batería, el método de fabricación y/o el equipo empleado son como se conocen en la técnica o como se desarrollan en el futuro. La adición de ingredientes tal como CNS, CNSF, SCNSF, opcionalmente en combinación con CB y/o CNT, se puede llevar a cabo en el marco de los procesos de fabricación existentes, dependiendo, por ejemplo, de protocolos operativos desarrollados para la adición de CB.

Las baterías de plomo y ácido que emplean composiciones y electrodos descritos anteriormente se pueden caracterizar con respecto a diversas propiedades (por ejemplo, espectroscopia de impedancia electroquímica, comportamiento de carga/descarga, ciclo de vida, u otras características de rendimiento) usando un diseño de celda inundada. Un dispositivo de prueba puede incluir celdas individuales de 2V, 2 negativos, 3 positivos (2n-3p), con una capacidad nominal de 4,8 Ah, positivos envueltos con resaltes que dan a positivos y electrodos comprimidos. Un electrolito habitual es ácido sulfúrico, por ejemplo, 37 % en peso (peso específico (sg) de 1,28 H_2SO_4 (en una condición completamente cargada). En una base de pasta seca, los aditivos para la pasta de NAM en el dispositivo de prueba incluyen, por ejemplo: BaSO_4 en una cantidad de aproximadamente 0,8 % en peso; un compuesto tipo lignosulfonato con una carga de aproximadamente 0,2 % en peso; y CNS, CNSF y/o SCNSF, a menudo en combinación con CB y/o CNT.

En algunos casos, el rendimiento (por ejemplo, usando un dispositivo o celda tal como se describe anteriormente) de una batería de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente se puede evaluar con relación a una batería (dispositivo) "comparativa" preparada de la misma manera y usando los mismos ingredientes, excepto para reemplazar el aditivo

basado en carbono con un aditivo convencional, CB, a manera de ejemplo. En algunos casos, una batería de acuerdo con realizaciones descritas en la presente requerirá cantidades menores de aditivo basado en plomo y/o carbono con relación a una batería comparativa.

- 5 Las pruebas de celdas se pueden llevar a cabo de acuerdo con los procedimientos establecidos en los estándares de industria u otros protocolos reconocidos.

En un ejemplo, la prueba de aceptación de carga dinámica (DCA) se lleva a cabo de acuerdo con el EN50342-6:2015 Sec. 7,3 protocolo de prueba que incluye tres segmentos de prueba
10 diferentes: I_c , I_d e I_r para evaluar el rendimiento de placa negativa en la batería. Este estándar europeo es aplicable a las baterías de plomo y ácido con un voltaje nominal de 12V, utilizadas principalmente como fuente de alimentación para el arranque, iluminación y encendido (SLI), así como equipo auxiliar de vehículos de motor de combustión interna (ICE). Además, las baterías bajo el alcance de este estándar se utilizan para aplicaciones de microciclos en
15 vehículos que se pueden llamar aplicaciones de Arranque-Parada (o ISS (sistema de parada en ralentí), microhíbrido o parada y marcha inactivo). Las especificaciones estándar se pueden reducir, por ejemplo, a al voltaje nominal de un dispositivo de prueba de 2V, tal como el descrito anteriormente.

- 20 El EN50342-6:2015 establece tres partes consecutivas: preciclación, prueba de aceptación de carga qDCA que entrega I_c e I_d ; y parte de microciclación de DCRss que entrega I_r .

El DCA de EN o IDCA notificado se calcula por la siguiente fórmula:

25
$$EN\ IDCA = 0,512I_c + 0,223I_d + 0,218I_r - 0,181$$

Una ilustración del estándar de prueba: EN50342 6:2015, la sección 7,3 se presenta en la figura 7, que muestra el DCA de EN (A/Ah) versus el número de ciclo en tres partes diferentes: I_c , I_d , e I_r .

30 Las baterías de plomo y ácido de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente pueden tener una aceptación de carga dinámica dentro de un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,6 A/Ah, como se mide por EN50342-6:2015. Usando este protocolo, las baterías de plomo y ácido de ejemplo pueden tener una aceptación de carga dinámica
35 dentro de un intervalo de 0,5 a 1, de 0,5 a 1,5, de 0,5 a 2, de 0,5 a 2,3, de 0,5 a 2,5; o de 1 a 1,5, de 1 a 2, de 1 a 2,3 o de 1 a 2,6; o de 2 a 2,3, de 2 a 2,6; o de 2,3 a 2,6 A/Ah. En

implementaciones específicas, la batería de plomo y ácido tiene una DCA de al menos 0,5 A/Ah, por ejemplo, dentro de un intervalo de aproximadamente 0,5 a 1,5, tal como, dentro de un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,7, de aproximadamente 0,5 a 0,9, de 0,5 a 0,9, de 0,5 a 1,1, de 0,5 a 1,3; o de 0,7 a 0,9, de 0,7 a 1,1, de 0,7 a 1,3, de 0,7 a 1,5; o de 0,9 a 1,1, de 0,9 a 1,3, de 0,9 a 1,5; o de 1,1 a 1,3, de 1,1 a 1,5; o de 1,3 a 1,5.

Los valores de DCA para dispositivos de prueba ilustrativos (celdas) a diversas cargas de aditivos basados en carbono se presentan en la tabla 3 a continuación. Específicamente, la tabla compara los valores de DCA para una celda de prueba que utilizó un aditivo basado en carbono representado por CNS y varias mezclas. El CB fue negro de carbono PBXMR 51 de Cabot Corporation (abreviado en esta y otras tablas como "PBX51").

Tabla 3

Formulación	DCA de EN (A/Ah)
CNS (0,1 %)	0,34
CNS (0,5 %)	0,67
PBX51/CNS/gastado CNSF (0,375 %/0,125 %/0,25 %)	0,86
PBX51/CNS/gastado CNSF (0,375 %/0,25 %/0,1 %)	0,93
PBX51/CNS/gastado CNSF (0,5 %/0,075 %/0,425 %)	0,92
0,25 % de CNSF gastado + 0,25 % de CNS	0,59
0,25 % de CNSF gastado + 0,5 % de CNS	0,92

Un atributo importante que caracteriza a las baterías de plomo y ácido y a los electrodos de las mismas es la utilización de plomo, medida habitualmente por la capacidad de descarga de C/20. Una tasa de 1C se refiere a la carga/descarga de la capacidad de celda en una hora; la tasa de C/20 es la tasa de la capacidad de celda de carga/descarga durante 20 horas.

Una prueba de utilización de plomo se puede realizar como sigue. Después de la formación de una celda de prueba, la celda se somete a un procedimiento de preciclación. El procedimiento incluye dos ciclos completos de descarga/carga seguidos por un ciclo de descarga C/20 como se lista en EN50342-6:2015 tabla 10. La utilización de plomo (Ah/Kg) se

calcula con base en la capacidad de descarga (Ah) dividida por el peso de NAM en kilogramos (kg).

Con base en un procedimiento como se describe anteriormente, las baterías de plomo y ácido de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente se pueden caracterizar por una utilización de plomo dentro de un intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 200 Ah/kg, por ejemplo, dentro de un intervalo de 150 a 160, de 150 a 170, de 150 a 180, de 150 a 190; o de 160 a 170, de 160 a 180, de 160 a 190, de 160 a 200; o de 170 a 180, de 170 a 190, de 170 a 200; o de 180 a 190, de 180 a 200; o de 190 a 200 Ah/kg.

Las mejoras en la DCA a menudo se pueden acompañar por una pérdida de agua incrementada. Se espera que las baterías de acuerdo con realizaciones de la invención puedan lograr una pérdida de agua que sea menor que 3 g/Ah, un estándar de la industria ampliamente aceptado.

En algunas realizaciones de la invención, la pasta de electrodo se prepara al combinar más de un tipo de partículas de CB. Las mezclas de diferentes tipos de CB pueden ser particularmente útiles en casos en los que la adición de un segundo tipo de partículas de CB puede facilitar la dispersabilidad o mejorar la reología de pasta. Por ejemplo, a altas cargas, las partículas de negro de carbono PBXMR51 (de Cabot Corp.) pueden resultar difíciles de dispersar, lo que conduce potencialmente a altas pérdidas de agua. Para mejorar la dispersabilidad de CB y la gestión de STSA, se puede adicionar un CB de BET más bajo, lo que da por resultado una DCA potenciada y una reología de pasta mejorada. En un ejemplo específico, las partículas de negro de carbono PBXMR51 se utilizan en conjunto con partículas de negro de carbono PBXMR140. Los valores de DCA para diferentes formulaciones que contienen partículas de CB de PBX51 se muestran en la tabla 4:

Tabla 4

Formulación	DCA de EN (A/Ah)
1 % de PBX51	0,66
1 % de PBX51 + 0,5 % de PBX140	0,79
1 % de PBX51 + 1 % de PBX140	0,88

Un parámetro útil para evaluar los efectos de los aditivos basados en carbono en el rendimiento de batería es el "STSA efectivo", medido en unidades de m²/g y definido como el

% de carga de la especie carbonácea (por ejemplo, CB, CNS, CNSF, SCNSF) multiplicado por el STSA de la especie carbonácea. Para ilustrar, en la mezcla de CNSF/CB, CNSF no parece hacer una contribución importante a STSA. Por ejemplo, el STSA para los comprimidos de CNS puede ser de aproximadamente 230 m²/g y, como resultado, CNSF sólo contribuiría con 0,5 % x 17 % x 230 = 0,1955 m²/g. Por lo tanto, CB sería el componente principal para un incremento en STSA. Las fibras, sin embargo, pueden proporcionar beneficios adicionales, es decir, porosidad y/o conductividad, con relación a un electrodo hecho usando sólo CB.

En algunas realizaciones, el STSA efectivo está dentro de un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 8, por ejemplo, de 0,1 a 5. En ejemplos ilustrativos, el STSA efectivo está dentro de un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5, por ejemplo, 0,5 a 1, de 0,5 a 2, de 0,5 a 3, de 0,5 a 4; o de 1 a 2, de 1 a 3, de 1 a 4, de 1 a 5; o de 2 a 3, de 2 a 4, de 2 a 5; o de 3 a 4, de 3 a 5; o de 4 a 5 m²/g.

Las ventajas asociadas con el uso de CNS, CNSF y/o SCNSF en combinación con CB se presentan en la tabla 5, que muestra una comparación de los valores de DCA para CNSF por sí mismo, CB (negro de carbono PBXMR51 de Cabot Corp) y una mezcla de los dos. (Las cargas son con relación a PbO).

Tabla 5

#	Formulación	DCA de EN (A/Ah)
1	0,5 % de CNSF	0,44
2	0,5 % de PBX51_comparativo	0,36
3	0,5 % de PBX51 + 0,5 % de CNSF	0,94

La figura 8 ilustra la DCA en función de STSA efectivo para diversos aditivos basados en carbono de acuerdo con realizaciones de la invención. Como se ve en esta figura, STSA altamente efectivo en NAM (carga, % x STSA, m²/g) conduce a una DCA incrementada en todas las formulaciones. Tanto CNSF (verde) como SCNSF (rojo) muestran un incremento de cambio de paso en las formulaciones de DCA versus CB solamente. El CNS de STSA baja mejora significativamente la DCA a una carga baja de 0,5 %. Las mezclas de CB/CNS/SCNSF (azul) pueden ser útiles para reducir el STSA efectivo (asociado con la reducción de pérdida de agua), y la pérdida de agua.

El rendimiento de utilización de plomo para diversos aditivos basados en carbono en función

de STSA efectivo se ilustra en la figura 9. La alta utilización de plomo es esencial para reducir el uso tanto de PbO como de carbono en NAM, una consideración importante en el control de costos de fabricación. La utilización de Pb para formulaciones que contienen CNS es aproximadamente 10 % mayor que para formulaciones de CB (aproximadamente 145 a aproximadamente 165 Ah/kg). Las mejoras en la utilización de plomo pueden reducir las cantidades de óxido de plomo requeridas y, como resultado, también las cantidades de aditivos de carbono necesarias en la formulación. Con propósitos de comparación, la utilización de plomo para CB puede ser de 160, en tanto que el uso de CNS o CNSF (a una concentración apropiada) podría mejorar este parámetro a 180 Ah/kg.

La figura 10 ilustra el rendimiento de pérdida de agua de diversos aditivos basados en carbono. Las gráficas presentan la capacidad al integrar una corriente de sobrecarga (Ah) de una semana en función de STSA efectivo. Los datos muestran que las mezclas de CB con SCNSF no incrementan la pérdida de agua, en tanto que aquellas mezclas con CNSF parecen afectar negativamente el rendimiento de pérdida de agua. Se espera que una mezcla de CB/CNS/SCNSF (azul) tenga una pérdida de agua similar o menor que el control (0,5 % de PBXMR51).

Se utilizaron varias formulaciones para evaluar la resistencia de CC, que es una medida de la conductividad electrónica del electrodo. Las cargas utilizadas fueron: negro de carbono de PBX51 de Cabot Corp: 0,25 % en peso; CNSF: 0,5 % en peso; y SCNSF: 0,5 % en peso. Se encontró que la resistencia de CC se podría reducir al mezclar CB con CNSF o con SCNSF. Ver figura 11A. CNSF (17 % de recubrimiento de CNS) mostró la disminución de resistencia de CC más baja con relación a SCNSF (2 % de recubrimiento de CNS), un resultado que sugiere que un recubrimiento de nanoestructuras de carbono es beneficioso para mejorar la DCA. De acuerdo con la figura 11B, las resistencias de CC para las mezclas permanecieron bajas y se mantuvieron consistentes durante el curso de ciclos de frenado regenerativo de 5 días, lo que potencialmente indica buen rendimiento de ciclación.

La tabla 6 presenta datos para tres formulaciones que sugieren que el incremento en la porosidad para mezclas de CB/CNSF puede ser significativo. En más detalle, se encontró que la mezcla de fibras de CNS con CB puede modificar las estructuras de poros para el electrodo, e incrementar la porosidad total, lo que sugiere que los poros aislados (poros no accesibles por mercurio en la prueba de caracterización de intrusión de Hg o electrolito de manera similar en la batería) se minimizan en mezclas de CB/CNSF.

Tabla 6

Aditivo	Diámetro de poro medio (µm) (Vol)	Porosidad (%)	BET (m ² /g)
PBX51	2,41	44,43	1,8
PBX51+CNSF	2,16	56,22	1,6
CNSF	5,06	43,06	0,7

El volumen de poro acumulado y la distribución del tamaño de poro para estas tres formulaciones se muestran, respectivamente, en las figuras 12A y 12B.

5

Sin desear limitarse por una interpretación o mecanismo particular, se cree que un STSA de carbono altamente efectivo en una pasta que contiene NAM (el STSA efectivo que se expresa como: la carga de carbono (%) multiplicada por el STSA de carbono (en m²/g)) contribuye tanto a una alta pérdida de DCA como de agua; que, en general, las CNS, solas o cultivadas en fibra de vidrio, mejoran la utilización de plomo (por ejemplo, al menos 10 % con relación a CB); que la modificación de estructura de poro de NAM por fibras y la reducción de resistencia óhmica de electrodo por CNS son las fuerzas de impulsión principales para alto rendimiento de DCA.

10

También se cree que los altos valores de DCA obtenidos para una mezcla de CB y CNSF se provocan por: potenciaciones de porosidad, distribución de tamaño de poro mejorada, incremento del volumen de poros accesibles al electrolito, y/o conductividad de electrodo incrementada (o una resistencia óhmica de CC baja). Además, las fibras en el componente de CNSF pueden mitigar la tendencia de los materiales activos a desprenderse del electrodo durante el crecimiento y la disolución repetidos de partículas. Por lo tanto, las fibras en CNSF (y, también, en SCNSF) pueden mejorar la resistencia mecánica del electrodo, contribuir a su integridad y prolongar potencialmente la vida de ciclo.

20

Incluso si los mecanismos pueden no entenderse completamente, las mejoras de DCA observadas con los aditivos basados en carbono descritos en la presente pueden estar con relación a: (i) un incremento en el área superficial activa de electrodo negativo (que se manifiesta a través de la despolarización del electrodo negativo (conductividad electrónica) y el efecto supercapacitivo para los aditivos de carbono de área superficial alta; (ii) la formación de sitios de nucleación adicionales (el efecto electrocatalítico), con el material carbonáceo que facilita la reacción de carga $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}$ al proporcionar un área superficial conductora para

25

30

la nucleación de Pb; (iii) modificación de la morfología de electrodo negativo (barrera física para impedir el crecimiento excesivo de PbSO₄), puesto que las partículas de carbono afectan la cristalización de Pb/PbSO₄, el tamaño de los cristalitos y/o la porosidad del electrodo.

- 5 Las realizaciones adicionales de la invención se refieren al "efecto de memoria" o "DCA dependiente del historial" que a menudo caracteriza las baterías de plomo y ácido de alta DCA. De acuerdo con este fenómeno, el rendimiento de DCA se ve fuertemente influenciado por el historial operativo a corto plazo anterior, es decir, carga o descarga, antes de los impulsos de DCA. Habitualmente, la DCA es más alta después del historial de descarga y de
10 2 a 10 veces menor después del historial de carga.

Una escuela de pensamiento con respecto a este fenómeno considera la cantidad y el tamaño de las partículas de sulfato de plomo (PbSO₄) como el impulsor de memoria clave. Se acepta ampliamente que durante un paso de carga anterior, las partículas pequeñas de PbSO₄ se
15 disuelven en el electrolito en primer lugar, y por lo tanto, las partículas grandes restantes de PbSO₄ se consideran el paso determinante de tasa para los impulsos de carga posteriores (es decir, DCA) debido a su baja solubilidad inherente.

La llamada "maduración de Ostwald" describe además cómo las partículas pequeñas de
20 PbSO₄ pueden crecer con el paso del tiempo, reduciendo sustancialmente la solubilidad en el electrolito. Por el contrario, durante un historial de descarga anterior, se están creando numerosas partículas pequeñas de sulfato de plomo por adelantado y entonces se pueden utilizar para los impulsos de DCA de carga. Por lo tanto, en general se observa una DCA más alta para el historial de descarga que para el historial de carga.

25 No parece que los aditivos actuales para NAM, o, más en general, los diseños de baterías actuales han sido capaces de cambiar este comportamiento.

Sorprendentemente, sin embargo, se descubrió que el efecto de memoria (o DCA dependiente
30 del historial) era insignificante para composiciones que combinan NAM y ciertos materiales de carbono, CNS, a manera de ejemplo. Se encontró que los electrodos que contenían CNS mostraron no sólo una DCA mucho más alta (1,5 ~ 2A/Ah) tanto para I_c como para I_d, (con relación a los electrodos que usan CB en el mismo STSA efectivo), sino que también mostraron una diferencia baja, a veces apenas perceptible entre I_c e I_d.

35 Más en general, las baterías de plomo y ácido con electrodos de NAM-CNS pueden tener

tanto I_c como I_d que son mayores que 0,5 A/Ah, por ejemplo, al menos 0,6, al menos 0,8, al menos 1,0, al menos 1,2, al menos 1,4, al menos 1,6, al menos 1,8, o al menos 2 A/Ah. En una implementación, I_c es mayor que 1,5 A/Ah e I_d es mayor que 2,0 A/Ah. Por ejemplo, I_c puede ser mayor que 1,6, que 1,7, que 1,8, que 1,9, que 2 A/Ah, en tanto que I_d puede ser mayor que 2, que 2,1, que 2,2, que 2,3, que 2,4, que 2,5 A/Ah.

La relación de I_d con respecto a I_c (I_d/I_c) puede estar dentro de un intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,5, por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,1, de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,2, de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,3, de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,4; o de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 1,2, de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 1,3, de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 1,4, de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 1,5; o de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 1,3, de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 1,4, de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 1,5; o de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 1,4, de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 1,5; o de aproximadamente 1,4 a aproximadamente 1,5.

Una técnica adecuada para caracterizar baterías de plomo y ácido descrita en la presente es con base en EN 50342-6: 2015 Sección 7,3 y se describe en el ejemplo 19 a continuación. De acuerdo con este procedimiento, I_c e I_d (perfil de impulso de DCApp) se miden a 80 % de SOC con historial de carga o descarga, respectivamente. El DSOC (carga por adelantado o cambios de SOC de descarga) no es mayor que 20 %. Las baterías caracterizadas de esta manera pueden mostrar valores de I_c e I_d mayores que 1,5 A/Ah y 2,0 A/Ah, respectivamente, con una diferencia entre I_c e I_d que no es mayor que 50 %. Los valores de I_c e I_d en 80 % de SOC y Δ SOC de 10 % pueden ser más altos que 1,5 A/Ah y dentro de 15 % o menos entre sí.

Observaciones adicionales parecían indicar que las estructuras de CNS-NAM continuaron evolucionando durante los pulsos de carga de manera positiva; por consiguiente, la DCA podría continuar incrementando durante la vida útil de batería.

Sin desear limitarse por una interpretación particular de estos hallazgos, es posible que las CNS (que tienen una morfología de nanotubos de carbono de reticulación y/o ramificados) puedan cubrir y conectar partículas individuales de una manera que no sólo proporcione una red conductora para los electrodos, sino que también puede actuar como una barrera física para limitar el crecimiento/expansión de partículas de plomo/sulfato de plomo. En otras

palabras, la distribución de tamaño de partícula para materiales de NAM-CNS ciclados es pequeña o cercana a la monodispersa como se muestra en la figura 13, en tanto que para otros tipos de aditivos de carbono, la distribución de tamaño de partícula es amplia o incluso multimodal. Si las partículas monodispersas dominan en el electrodo, el historial de carga o descarga ya no es pertinente puesto que todas las partículas tienen una solubilidad (o tamaño) similar.

Además, el efecto de maduración de Ostwald se puede minimizar puesto que el crecimiento de partículas se limita físicamente por las estructuras reticuladas y ramificadas de la CNS. Esto se indica por las flechas rojas en la figura 14 (una imagen de SEM para un electrodo de CNS-NAM). En más detalle, la imagen de SEM en la figura 14 muestra el material de CNS ramificado que cubre y conecta las partículas, formando una red de carbono percolado. Las flechas rojas marcan las barreras formadas por el material de CNS, barreras que circundan las partículas de NAM, bloqueando físicamente el crecimiento de la partícula. Algún material de CNS agrupado puede estar presente en el NAM, que se cree que está disperso y no forma aglomerados a través de múltiples ciclos de carga/descarga (disolución y reprecipitación de partículas) cuando la batería está en uso. Este mecanismo también puede explicar por qué la DCA incrementa durante los segmentos de impulso de carga, puesto que pueden estar disponible fácilmente más áreas/sitios de reacción conductores para aceptar cargas durante la ciclación.

También es posible que el tamaño de poro y la porosidad de CNS en las composiciones que contienen NAM sean únicos de una manera que pueda transportar mejor el electrolito dentro y fuera de los electrodos debido a la naturaleza de la alta relación de aspecto y la ramificación que caracteriza las CNS. En otras palabras, el equilibrio de electrolitos se puede lograr en un corto período de tiempo tal que el entorno esté fácilmente disponible para más disolución de sulfato de plomo. En general, se forma alta densidad de electrolito o alta concentración de iones sulfato después de la carga, lo contrario que tiene lugar después de la descarga. Por lo tanto, después del historial de carga, la condición de iones de alto sulfato impide la disolución de sulfato de plomo debido al efecto de iones comunes, lo que da por resultado una baja DCA. Por lo tanto, puede ser crítico transportar el ion de sulfato desde el interior a la superficie de electrodo tal que la disolución de sulfato de plomo pueda continuar presentándose incluso dentro del electrodo. La red formada por el material de CNS puede ser crítica para el transporte de iones, especialmente para electrodos espesos (2~3 mm). Este puede no ser el caso de otros aditivos de carbono, por ejemplo, negros de carbono, donde los canales se pueden llegar a obstruir o bloquear, haciendo al equilibrio electrolítico más difícil de lograr.

También se pueden encontrar tendencias de efecto de memoria descritas en la presente con respecto a CNS para electrodos que emplean materiales de CNSF y/o SCNSF, o para mezclas que utilizan CNS, CNSF y/o SCNSF en combinación con CB, CNT y así sucesivamente. También se pueden encontrar efectos deseables sobre la DCA dependiente del historial cuando se combina NAM con CNT.

Además, los resultados de DCA dependientes del historial deseables a menudo se observan a cargas de carbono relativamente modestas. Las CNS, por ejemplo, se pueden emplear en una cantidad de aproximadamente 3 % en peso o menos, a menudo menor que o igual a 2,5, 2, 1,5, 1, 0,5 % en peso o incluso menor, por ejemplo, menor que o igual a 0,45, 0,4, 0,35, 0,3, 0,25, 0,2, 0,15 o 0,1 % en peso. Con respecto a los intervalos, las CNS pueden estar presentes en una cantidad dentro de un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5, de 0,1 a aproximadamente 2., de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2,5, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3; o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1, de 0,5 a aproximadamente 1,5, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,5, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3; o de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,5, de aproximadamente 1 a aproximadamente 2, de aproximadamente 1 a aproximadamente 2,5, de aproximadamente 1 a aproximadamente 3; o de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3; o de aproximadamente 2 a aproximadamente 2,5, de aproximadamente 2 a aproximadamente 3; o de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 3. También se pueden seleccionar valores entre o fuera de estos intervalos específicos.

La invención se ilustra además por los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Ejemplo 1 - Preparación de CB prehumedecido

La pre-humectación de negro de carbono por agua es beneficiosa para mejorar la dispersabilidad de carbono en la pasta. El negro de carbono PBXMR51 pre-humedecido (un producto de Cabot Corp.) se preparó al adicionar 12 g de agua desionizada gota a gota a 5 g

de polvo de carbono PBXMR51 agitado manualmente durante el curso de 5 minutos en un vaso de precipitados. La relación de agua/CB en este paso de pre-humectación fue de 2,4. La PBXMR51 pre-humedecida estaba entonces lista para mezclarse con otros polvos secos usados para la mezcla de pasta.

5

Ejemplo 2 - Preparación de una muestra controlada que contiene 0,5 % de aditivo de carbono de PBX51 en NAM

En primer lugar se carga una cámara de mezcla con 1 kg de óxido de plomo (grado de HM-T, Producto de Hammond Group. Inc. Hammon IN 46320), 5 g de potencia seca para 0,5 % en peso de PBXMR51 (pre-humedecido de acuerdo con el ejemplo 1), 2 g para 0,2 % en peso de DCA Vanisperse (un aditivo basado en lignina modificado, Borregaard Lignotech, Rothschild WI 54474) y 8 g para 0,8 % en peso de sulfato de bario (Blanc Fixe F, producto de Deutsche Baryt & Minerals Groton, MA 01450). Los polvos de aditivo secos se mezclaron en la cámara cerrada durante 5 minutos a una velocidad de 400 rotaciones por minuto (rpm). Se introducen 100 g de agua desionizada en la mezcla seca por una bomba peristáltica ISMATECMR Ecoline (un producto de ISMATEC, una unidad de IDEX Corp) a una tasa de 6,67 g/min, escala de velocidad de bomba ajustada a "15". El mezclador se hizo funcionar a una velocidad de 400 rpm durante el curso de la adición de agua. Después de la adición de agua, los residuos de polvo seco en la pared lateral de la cámara se rasparon para mezclar con la pasta usando una espátula para asegurar una mezcla homogénea. Entonces se bombearon 112 g de ácido sulfúrico (s.g. = 1,40 o 50 % en peso) a la mezcla de pasta a una tasa de adición de 3 g/min para limitar que la temperatura de pasta incrementara más allá de 60°C. También se utilizó la misma velocidad de rotación de mezclador de 400 rpm para la adición de ácido. Cuando se terminó, la pared lateral se raspó de nuevo y la mezcla se continuó durante otros 25 minutos. Esta mezcla de pasta se utilizó como materiales activos negativos (NAM) para electrodos negativos.

Ejemplo 3 - Métodos de control de calidad para las propiedades de pasta

30

La densidad de pasta se midió por el método de picnómetro (volumen fijo). Se envasó manualmente un vaso de volumen fijo (65,87 cc) con pasta hecha a partir del ejemplo 2, y se usó una espátula para suavizar la superficie superior de la pasta para asegurar que el volumen envasado de la pasta estuviera cerca del volumen designado del vaso. La pasta entonces se pesó. Entonces se calculó la densidad de pasta. Usando la fórmula: densidad de pasta = peso de pasta (g)/65,87cc, la densidad de pasta del ejemplo 2 fue de 4,09 g/cc.

35

La penetración de pasta se midió por penetrómetro Humbolt. La punta de la sonda se colocó en la superficie superior de la pasta, entonces la sonda se dejó caer para obtener la medición en la unidad de 1/10 mm. La profundidad de penetración para la pasta de NAM del ejemplo 2 fue de 20 (1/10 mm).

El contenido de humedad se midió por el analizador de humedad de halógeno (OHAUS, Modelo: MB35). Por ejemplo, se pueden colocar 2-3 g de pasta en la bandeja de pesaje y la prueba se puede iniciar a 130°C durante 20 minutos. El contenido de humedad (MC) para la pasta preparada de acuerdo con el ejemplo 2 fue de 11,95 %.

Ejemplo 4 - Preparación de una pasta para el electrodo positivo

Se cargó una cámara de mezcla con 1 kg de óxido de plomo (grado de HM-T, producto de Hammond Group. Inc. Hammon IN 46320). Se introdujeron 115 g de agua desionizada en el polvo de óxido de plomo por una bomba peristáltica ISMATECMR ecoline (producto de ISMATEC, una unidad de IDEX Corp.) a una velocidad de 6,67g/min, escala de velocidad de bomba ajustada a "15", y el mezclador se operó a una velocidad de 400 rpm durante el curso de la adición de agua. Después de que se completó la adición de agua, los residuos de polvo seco en la pared lateral de la cámara se rasparon usando una espátula para asegurar la mezcla uniforme. A continuación, se bombearon 112 g de ácido sulfúrico (peso específico de 1,40 o 50 % en volumen) a la mezcla a una tasa de 3 g/min para limitar que la temperatura incrementara más allá de 60°C. También se utilizó una velocidad de rotación de mezclador de 400 rpm para la adición de ácido. Cuando se terminó, la pared lateral se raspó de nuevo y la mezcla se continuó durante otros 25 minutos. Se utilizó la mezcla de pasta resultante como materiales activos positivos (PAM) para electrodos de batería positivos.

Ejemplo 5 - Procedimientos para aplicar pastas de NAM y/o PAM a la rejilla de Pb de electrodo

Se aplicó una pasta preparada de acuerdo con el ejemplo 2 sobre una rejilla de Pb-Ca-Sn (suministrada por IEES-BAS, Institute of Electrochemical and Energy System, Bulgarian Academy of Science). El peso de NAM diana para el electrodo negativo fue de $\sim 23,5 \pm 0,5$ g. Se utilizó el mismo enfoque para la pasta de PAM obtenida de acuerdo con el ejemplo 4. El peso de PAM diana para el electrodo positivo fue de $\sim 24,5 \pm 0,5$ g

Ejemplo 6 – Proceso de curado de electrodo

Los electrodos empastados de acuerdo con el ejemplo 5 se colocaron en una rejilla de acero inoxidable y se curaron en un horno, específicamente un horno de acondicionamiento Tenney, Modelo T2RC. El protocolo de curado se ajustó a 350°C con una humedad de cámara del 85 % durante 72 horas, seguido por 60°C/10 % durante 24 horas. Después de enfriarse a temperatura ambiente, los electrodos estaban listos para montaje.

Ejemplo 7 - Montaje de una celda de prueba de 2V

Una celda de prueba se componía de dos electrodos negativos y tres positivos (2n-3p) interdigitados. El separador de perfil de rasgadura sólida de DaramicMR se envolvió alrededor de los positivos con resaltes que dan a positivos. Los postes de plomo utilizados para las conexiones de terminales externos se soldaron a ya sea placas negativas o positivas. Se utilizó material de soldadura de Pb con alta pureza (>99,95 %) para minimizar la resistencia de contacto. El conjunto de electrodos con separadores (espesor total de ~20 mm) junto con cuatro cuñas resistentes al ácido (hechas de material de PP (polipropileno), cada una de 2,8 mm de espesor) se apretó en una caja de poliestireno (diámetro interno = 28 mm) tal que la celda estuviera bajo una compresión adecuada para garantizar la fiabilidad de prueba de celda.

Ejemplo 8 - Preparación de la celda para la prueba

Antes del paso de formación, se adicionaron 80 ml de ácido sulfúrico (gravedad específica de 1,18) a la celda y la celda se dejó reposar durante al menos una hora para garantizar que el electrolito penetrara completamente y se empapara en el NAM, PAM y separador. Después de un paso de formación realizado de acuerdo con un protocolo adecuado, el electrolito se drenó completamente y se reemplazó con una solución de ácido sulfúrico que tenía una gravedad específica de 1,28 o 37 % en peso. La celda ya estaba lista para la prueba.

Ejemplo 9

Se preparó un NAM que contenía 0,5 % de CNSF (longitud = 5 mm) o 0,5 % de SCNSF (longitud = 5 mm) utilizando el enfoque en el ejemplo 2, pero reemplazando el 0,5 % de PBXMR51 con 5 g de 0,5 % de fibras de CNS (CNSF) o 5 g de fibras de 0,5 % de CNS gastadas (SCNSF). Los otros aditivos en el ejemplo 2, es decir, sulfato de bario, DCA vanisperse, se mezclaron con 1 kg de óxido de plomo.

También se prepararon otros dos lotes de NAM (#3, #5) que incluían CB mezclado con CNSF o CB con SCNSF de acuerdo con el ejemplo 2. Para la mezcla de pasta, se mezclaron 5 g de 0,5 % de PBXMR51 (pre-humedecido de acuerdo con el ejemplo 1) y 5 g de 0,5 % de CNSF al o de 0,5 % de SCNSF con 0,2 % de DCA Vanisperse, 0,8 % de sulfato de bario y óxido de plomo. Se adicionaron 5 g de agua desionizada para suavizar la pasta para que pudiera manejarse fácilmente y empastarse en la rejilla de plomo.

Las formulaciones probadas se muestran en la tabla A a continuación.

Tabla A

#	Formulación	MC, %	Densidad, g/cc	Penetración, 1/10 mm	DCA de EN, A/Ah	Utilización de plomo, Ah/Kg
1	0,5 % de PBX51 (ejemplo 2)	11,95	4,09	20	0,36	158,9
2	0,5 % de CNSF	13,4	3,6	18	0,44	175
3	0,5 % de PBX51 + 0,5 % de CNSF	13,6	4,27	15	0,94	177,5
4	0,5 % de SCNSF	10,45	3,55	31	0,4	168,3
5	0,5 % de PBX51 + 0,5 % de SCNSF	14,35	3,9	19	0,87	160,3

El negro de carbono mezclado, PBXMR51, con CNSF o con SCNSF mostró una mejora significativa en la DCA en comparación al negro de carbono (formulación #1), CNSF (formulación #2) o SCNSF (formulación #4) usados por separado en el NAM.

El otro beneficio que aportan las fibras es la mejora de la utilización de plomo. En comparación a las formulaciones de CB solamente, las fibras mejoran la utilización de plomo por hasta 11,7 %. La alta utilización de plomo en la batería de plomo y ácido sugiere que se puede necesitar menos plomo en la batería para distribuir la misma capacidad. A su vez, esto produce los beneficios de bajo peso, bajo uso de aditivos y, por lo tanto, reduce los costos de fabricación. Además, se encontró que CNSF era más efectiva que la SCNSF en términos de mantener la alta utilización de plomo, lo que puede ser debido al recubrimiento de CNS conductor más alto sobre las fibras.

Ejemplo 10

Se evaluaron diferentes cargas de CNSF (longitud = 5 mm) o SCNSF (longitud = 5 mm) para la mejora de DCA. La siguiente tabla B muestra las formulaciones #2 y #4 preparadas de acuerdo con el protocolo del ejemplo 2, excepto por la adición de 5 g de agua desionizada que se adicionó para modificar la reología de pasta. Incluso con una carga baja de fibras, la mejora de DCA fue significativa en comparación a las formulaciones que usaron el CB, CNSF del material de SCNSF por sí mismo. Además, se observó una tendencia similar con respecto a la utilización de plomo que mejoró conforme se adicionaba la CNSF más conductora en el NAM.

Tabla B

#	Formulación	MC, %	Densidad, g/cc	Penetración, 1/10 mm	DCA de EN, (A/Ah)	Utilización de plomo, Ah/Kg
1	0,5 % de PBX51 + 0,5 % de CNSF	13,6	4,27	15	0,94	177,5
2	0,5 % de PBX51 + 0,1 % de CNSF	13,3	3,97	22	0,9	169,5
3	0,5 % de PBX51 + 0,5 % de SCNSF	14,35	3,9	19	0,87	160,3
4	0,5 % de PBX51 + 0,1 % de SCNSF	13,75	3,98	32	0,74	153,5

Ejemplo 11

Un material de SCNSF de fibra corta (2 mm) se probó en una mezcla con 0,5 % de PBXMR51 en NAM. Específicamente, se mezcló 1 g de 0,1 % de CNSF corta con 5 g de 0,5 % de PBXMR51 (pre-humedecido como se describe en el ejemplo 1) y todos los otros aditivos como se describe en el ejemplo 2. Tanto la utilización de DCA como de plomo se mejoraron en comparación a las mezclas de SCNSF donde la longitud de SCNSF fue de 5 mm. Los valores específicos se muestran en la tabla C.

Tabla C

#	Formulación	MC, %	Densidad, g/cc	Penetración, 1/10 mm	DCA de EN (A/Ah)	Utilización de plomo, Ah/Kg
1	0,5 % de PBX51 + 0,1 % de SCNSF (corta)	14,15	3,86	35	0,81	162,1

Ejemplo 12

- 5 Las cargas de CB altas se probaron para la mejora de DCA por la mezcla con CNSF o SCNSF. Debido a que la carga para este carbono de alta área superficial es tan alta que se adsorberá más agua en la superficie de CB, el agua necesaria durante el paso de adición de agua en el ejemplo 2 se cambió de 100 g a 110 g para garantizar una mezcla uniforme sin ninguna segregación de pasta local. Las propiedades de pasta se muestran a continuación y la mejora
- 10 de DCA seguía siendo válida a altas cargas. La mejora es de al menos 50 %, en cargas de CB tan altas. Las formulaciones de mezclas de fibras también muestran una utilización de plomo mejorada en comparación a las formulaciones con CB por sí mismas a esta carga de CB. Los resultados se muestran en la tabla D a continuación.

15 Tabla D

#	Formulación	MC, %	Densidad, g/cc	Penetración, 1/10 mm	DCA de EN (A/Ah)	Utilización de plomo, Ah/Kg
1	1 % de PBX51	13,5	4,08	20	0,66	149,7
2	1 % de PBX51 + 0,5 % de CNSF	13,7	3,98	10	1,16	166,2
3	1 % de PBX51 + 0,5 % de SCNSF	14,3	3,74	12	0,99	154,9

Ejemplo 13

- 20 Este ejemplo describe el procedimiento para medir la porosidad del electrodo formado. Con este objetivo, los electrodos formados para las formulaciones (#1 a #3) en el ejemplo 9 se desmontaron de la carcasa de celda. Como el electrodo formado era principalmente partículas de plomo que se someten a oxidación en el aire, se utilizó etanol anhidro (fabricado por Alfa Aesar) para impedir la oxidación de plomo. Para remover el ácido sulfúrico residual en el NAM,

el NAM se dejó en una solución de etanol deshidratado durante al menos 30 minutos, seguido por la medición de pH. La solución de etanol se decantó, seguido por rellenado con etanol fresco para disminuir efectivamente la concentración de ácido sulfúrico. Este paso se repitió y el pH se midió varias veces hasta alcanzar un pH neutral. El NAM se empapó entonces en 1,5 % de ácido estérico en etanol durante al menos 24 horas. El electrodo de NAM con etanol residual se secó al vacío a 60°C en una atmósfera de nitrógeno durante al menos 12 horas. En este punto, el electrodo estaba listo para las mediciones de porosidad de mercurio. La figura 12B muestra la distribución de tamaño de poro de NAM con diferentes composiciones. En comparación al negro de carbono o CNSF utilizada por separado, la formulación combinada mostró una distribución más amplia del tamaño de poro, que es beneficioso para la accesibilidad de electrolitos y, por lo tanto, se cree que mejora la DCA en la batería de plomo y ácido.

Ejemplo 14

Se usó PBXMR09 con una BET de aproximadamente 210-260 m²/g, STSA de aproximadamente 140-180 m²/g, y OAN de aproximadamente 100-130 m²/g (de Cabot Corp.) para mezclar con CNSF y se evaluó con respecto a las mejoras de DCA. Se probaron dos formulaciones para NAM producidas de acuerdo con el protocolo establecido en el ejemplo 2. Las formulaciones fueron: (1) 10 g de 1 % de PBXMR09; y (2) 10 g de 1 % de PBXMR09 mezclado con 5 g de 0,5 % de CNSF. Las propiedades de pasta y el rendimiento de DCA de EN se muestran en la tabla E a continuación. Se encontró que las mezclas de CNSF mejoran significativamente la DCA (por 24 %).

Tabla E

#	Formulación	MC, %	Densidad, g/cc	Penetración, 1/10 mm	DCA de EN (A/Ah)	Utilización de plomo, Ah/Kg
1	1 % de PBX09	13,6	3,95	38	0,5	156,1
2	1 % de PBX09/0,5 % de mezclas de CNSF	13,45	3,74	15	0,62	147,4

Ejemplo 15

Se usaron CNS (nanoestructuras de carbono libres de sustratos de crecimiento) con una BET de aproximadamente 210-250 m²/g y STSA de 200-260 m²/g (producto de Cabot Corp.) en

una mezcla con CNSF y se evaluaron con respecto a DCA. Se prepararon dos formulaciones de NAM de acuerdo con el protocolo del ejemplo 2, usando: 1) 5 g de 0,5 % de CNS; y 2) 5 g de 0,5 % de CNS mezclados con 5 g de 0,5 % de SCNSF. Las propiedades de pasta y el rendimiento de DCA de EN se muestran en la tabla F a continuación. SCNSF mezcla DCA significativamente mejorada (por 37 %). La SCNSF también mostró una alta utilización de plomo en esta formulación de CNS, lo que sugiere que las CNS dominan la utilización de plomo, en tanto que la adición de SCNSF no afecta el rendimiento de utilización de plomo de batería.

10

Tabla F

#	Formulación	MC, %	Densidad, g/cc	Penetración, 1/10 mm	DCA de EN (A/Ah)	Utilización de plomo, Ah/Kg
1	0,5 % de CNS	13,15	3,88	12	0,67	180
2	0,5 % de CNS/0,5 % de mezclas de SCNSF	12,5	4,34	10	0,92	180,2

Ejemplo 16

15 Este ejemplo comparó dos formulaciones con la misma concentración de aditivo, pero en una forma diferente. Los detalles se muestran en la tabla G. Se cree que CNSF se puede separar literalmente en CNS y SCNSF. El resultado mostró claramente que la DCA era similar en tanto que la utilización de plomo sufría si la CNS conductora se separaba de las fibras. Por lo tanto, se puede concluir que un recubrimiento de CNS conductora está esencialmente en la fibra

20 para lograr tanto el rendimiento de DCA como de utilización.

Tabla G

#	Formulación	MC, %	Densidad, g/cc	Penetración, 1/10 mm	DCA de EN (A/Ah)	Utilización de plomo, Ah/Kg
1	0,5 % de PBX51/0,5 % de CNSF mezclas	13,6	4,27	15	0,94	177,5
2	0,5 % de PBX51/0,5 % (CNS + SCNSF) de mezclas	12,35	4,04	22	0,92	163,3

Ejemplo 17

Se preparó 1,5 % de PBXMR51 en NAM siguiendo los procedimientos en el ejemplo 2. Además del agua pre-humedecida de 36 g usada (para pre-humedecimiento), se usó un total de 140 g de agua DI durante el paso de adición de agua. Se cree que el exceso de agua mejora la calidad de la reología de pasta, un atributo importante para el manejo de pasta durante el empaste de rejilla (como se muestra en el ejemplo 5). Las altas cargas de PBXMR51 condujeron a una STSA altamente efectiva y, por lo tanto, a una alta DCA. La adición de CNSF mejoró la utilización de plomo en tanto que las mezclas que usan GF, fibras de vidrio, o fibras de silicato (producto de Hollingsworth & Vose) reducen significativamente la utilización de DCA y plomo. Los resultados se muestran en la tabla H.

Tabla H

#	Formulación	MC, %	Densidad, g/cc	Penetración, 1/10 mm	DCA de EN (A/Ah)	Utilización de plomo, Ah/Kg
1	1,5 % de PBX51	14,1	3,8	9	1,1	148
2	1,5 % de PBX51/0,5 % de mezclas de CNSF	14,75	3,83	13	0,97	153,5
3	1,5 % de PBX51/0,5 % de fibra de vidrio	14,1	3,73	14	0,78	143,75
4	1,5 % de PBX51/0,1 % de fibras de silicato	14,65	3,73	24	0,76	145,3

Ejemplo 18

Se prepararon mezclas de tres componentes, que contenían CB, CNS, y SCNSF utilizando el enfoque del ejemplo 2. Se encontró que una baja carga de CB de 0,375 % en combinación con CNS y SCNSF también logra una alta DCA y una alta utilización de plomo en comparación a las mezclas con una alta carga de CB, por ejemplo, 0,5 %. La información se presenta en la tabla I a continuación.

Los beneficios de esta carga de CB es potencialmente para reducir la pérdida de agua. Se ha conocido en la industria de baterías de plomo y ácido que STSA alto efectivo (carga de carbono, %) x (STSA de carbono, m²/g) es el impulsor clave para una alta pérdida de agua. Esto ilustra que la DCA se puede mantener en un STSA más bajo, lo que potencialmente

mitiga el rendimiento de pérdida de agua.

Tabla I

#	Formulación	MC, %	Densidad, g/cc	Penetración, 1/10 mm	DCA de EN (A/Ah)	Utilización de plomo, Ah/Kg
1	0,375 % de PBX51/0,125 % de CNS/0,25 % de SCNSF	12,85	4,11	10	0,86	168,7
2	0,375 % de PBX51/0,25 %/0,1 % de SCNSF	15,35	3,75	30	0,93	172,9

5 Ejemplo 19

Se realizaron experimentos para comparar los rendimientos de DCA para electrodos que incorporan negro de carbono PBXMR51 (BET de 1300 - 1550 m²/g y STSA de 450 - 600 m²/g) y CNS (nanoestructuras de carbono libres de sustratos de crecimiento, que tienen una BET de aproximadamente 210 - 250 m²/g y STSA de 200 -260 m²/g), ambos de Cabot Corp.

Se utilizan cargas de 0,5 % y 1,25 % para PBXMR51 (STSA = 576 m²/g) y CNS (STSA = 230 m²/g), respectivamente. Como se analiza anteriormente, la DCA depende de la tendencia de valores de "STSA efectivo" y DCA alta con STSA efectivo con alto contenido de carbono. Por lo tanto, en este ejemplo, el "STSA efectivo", es decir, [(carga de carbono (%)) x [STSA de carbono (m²/g)]] se hace coincidir (se mantiene igual o sustancialmente igual) para los dos aditivos: 0,5 x 576 para el negro de carbono PBXMR51 y 1,25 x 230 para el material de CNS. (Se pueden emplear otras cargas para la comparación. Por ejemplo, el 0,25 % de PBXMR51 y el 0,625 % de CNS tienen el mismo STSA).

20

La preparación de electrodos y el montaje de celdas se llevaron a cabo como se describe en los ejemplos anteriores.

El estado de carga (SOC) se define y calcula con base en la capacidad nominal utilizando una utilización de material activo de 110Ah/Kg. Por ejemplo, una celda con capacidad nominal de 5Ah se define como 100 % de SOC; por lo tanto, la descarga de la celda con una capacidad de 6Ah indicaría -20 % de SOC.

25

El protocolo de prueba fue con base en la publicación de EN50342-6:2015, siguiendo la secuencia de prueba que se describe a continuación:

- (a) formación de celdas
- (b) pre-ciclación: EN50342-6: 2015 Sección 7,3 (Tabla 10)
- 5 (c) historial de carga/descarga: Comenzando con 100 % de SOC y descarga a -20 % de SOC (Ruta A en la figura 15), seguido por la carga al 80 % de SOC (Ruta B en la figura 15). El procedimiento detallado de carga o descarga en este paso fue con base en EN50342-6:2015 (tabla 11). El SOC final para todos los segmentos fue al 80 % antes de realizar DCApp, para evitar la variabilidad debido a las diferencias de SOC.
- 10 (d) descanso: 20 horas
- (e) prueba de DCApp: EN50342-6: 2015 Sección 7,3 (tabla 12). En esta prueba se incluyeron veinte impulsos de carga. Se registró la DCA para el ciclo #1-#20.
- (f) los pasos (c) a (e) se repitieron, pero siguiendo la ruta "C" y "D" para el ciclo #21-40; la secuencia restante se continuó (ciclo #41-ciclo #140) como se muestra en la figura 15 en
- 15 varios Δ SOC.

Se observa que los pasos (c) a (e) se consideran "historial de carga" puesto que DCApp se realiza justo después de la carga, la ruta B, y el descanso de 20 horas.

- 20 En la figura 15, la DCA para la muestra de PBXMR51 es de aproximadamente 0,5 A/Ah para el historial de I_c (hasta 100 ciclos) independientemente del grado de oscilaciones de SOC (es decir, Δ SOC). También se encuentra que I_d (es decir, 1-2A/Ah, ciclo 101-140) es varias veces mayor que I_c (ciclo 1-100) y mucho más dependiente de Δ SOC. A más alto es el Δ SOC para el I_d , más alta es la DCA. El hecho de que I_d sea más alto que I_c no es inesperado, puesto
- 25 que este comportamiento se ha reconocido y explicado en el pasado.

- Sin embargo, fue sorprendente que los electrodos que incorporaban CNS mostraron no sólo una DCA mucho más alta (1,5 ~ 2,5A/Ah) tanto para I_c como para I_d , dado el STSA efectivo similar a ese de la muestra de PBXMR51, sino también que la diferencia entre I_c e I_d apenas
- 30 se observó. Esto sugiere que el efecto de memoria o el rendimiento de DCA dependiente del historial es insignificante para los electrodos de NAM que contienen CNS.

- Además, la DCA para cada segmento de DCApp (por ejemplo, ciclo #1~ciclo 20) en Δ SOC=100 % incrementa gradualmente para NAM + CNS, en tanto que se estabiliza para
- 35 NAM + PBXMR51. Esto sugiere que la estructura de NAM para el material que contiene CNS continuó evolucionando durante los impulsos de carga de manera positiva, y que la DCA

puede continuar incrementando durante la vida útil de batería. La implicación para la aplicación de batería de vida real es que la batería podría mantener un alto rendimiento de DCA sin preocuparse por el historial de usuario.

5 Para ilustrar mejor este efecto, los impulsos de DCA de cada segmento se promediaron y normalizaron con respecto al punto de referencia (es decir, $\Delta\text{SOC}=100\%$) en la figura 16. Por ejemplo, la DCA del ciclo #81-100 se promedió, normalizó y definió como I_c (historial de carga) con ΔSOC de $+10\%$ ($\text{SOC}_{\text{FIN}} - \text{SOC}_{\text{INICIO}} = 80\% - 70\%$), en tanto que el ciclo #101-120 se definió como I_d (historial de descarga) con ΔSOC de -10% ($\text{SOC}_{\text{FIN}} - \text{SOC}_{\text{INICIO}} = 80\% - 90\%$). La figura muestra claramente que con la misma oscilación de SOC, es decir, $+10\%$ o -10% , I_d es ~2 veces mayor que I_c para PBXMR51/NAM en tanto que es sólo ~15 % mayor para CNS/NAM. Esta tendencia es aún más pronunciada conforme el ΔSOC incrementa al 20% , tal que I_d es ~250 % más alto que I_c ($I_d/I_c = 3,5$) para PBXMR51/NAM y sólo ~30 % más alto ($I_d/I_c = 1,3$) para CNS/NAM.

15 Como la batería está experimentando constantemente un historial de carga y descarga durante el curso de su vida útil, especialmente para la aplicación microhíbrida, la falta de efecto de memoria es una consideración importante para que la batería de plomo y ácido sea competitiva con relación a otras tecnologías, por ejemplo, baterías de iones de litio.

20 Como se utiliza en la presente, el término "y/o" incluye todas y cada una de las combinaciones de uno o más de los artículos listados asociados. Además, se pretende que las formas singulares y los artículos "uno", "una", "el" y "la" incluyan también las formas plurales, salvo que se indique expresamente lo contrario. Se entenderá además que los términos: incluye, comprende, que incluye y/o que comprende, cuando se utilizan en esta especificación, especifican la presencia de características, números enteros, pasos, operaciones, elementos y/o componentes indicados, pero no excluyen la presencia o adición de una o más características, números enteros, pasos, operaciones, elementos, componentes y/o grupos de los mismos. Además, se entenderá que cuando un elemento, que incluye un componente o subsistema, se refiere y/o se muestra como conectado o acoplado a otro elemento, se puede conectar o acoplar directamente al otro elemento o pueden estar presentes elementos intermedios.

35 Se entenderá que, aunque en la presente se utilizan términos tal como "primero" y "segundo" para describir diversos elementos, estos elementos no se deben limitar por estos términos. Estos términos sólo se utilizan para distinguir un elemento de otro. Por consiguiente, un

elemento analizado a continuación se puede denominar un segundo elemento, y de manera similar, un segundo elemento se puede denominar un primer elemento sin desviarse de las enseñanzas de la presente invención.

- 5 Salvo que se definan de otra manera, todos los términos (incluyendo los términos técnicos y científicos) utilizados en la presente tienen el mismo significado entendido comúnmente por el técnico en la técnica a la que pertenece esta invención. Se entenderá además que los términos, tal como aquellos definidos en los diccionarios utilizados comúnmente, se deben interpretar como que tienen un significado que es consistente con su significado en el contexto
- 10 de la técnica pertinente y no se interpretarán en un sentido idealizado o excesivamente formal salvo que se defina expresamente en la presente.

- Aunque se ha mostrado y descrito en particular esta invención con referencias a realizaciones preferidas de la misma, se entenderá por aquellos expertos en la técnica que se pueden
- 15 realizar varios cambios en la forma y detalles en los mismos sin desviarse del alcance de la invención abarcado por las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de electrodo, que comprende:
un material activo negativo para una batería de plomo y ácido; y
5 un aditivo basado en carbono que incluye un primer constituyente seleccionado del grupo que consta de nanoestructuras de carbono libres de un sustrato de crecimiento, un material de nanoestructura de carbono que contiene sustrato, y cualquier combinación de los mismos, y un segundo constituyente seleccionado del grupo que consta de negro de carbono, nanotubos de carbono convencionales y cualquier combinación de los mismos,
10 donde las nanoestructuras de carbono incluyen una pluralidad de nanotubos de carbono de múltiples paredes que se reticularan en una estructura polimérica al ramificarse, interdigitarse, enredarse y/o compartir paredes comunes.

2. La composición de electrodo de acuerdo con la reivindicación 1, donde:
15 al menos uno de los nanotubos de carbono de múltiples paredes tiene una longitud igual a o mayor que 2 micrómetros, como se determina por SEM,
al menos uno de los nanotubos de carbono de múltiples paredes tiene una relación de aspecto de longitud con respecto a diámetro dentro de un intervalo de 200 a 1000,
hay al menos dos ramas a lo largo de una longitud de 2 micrómetros de al menos uno de los
20 nanotubos de carbono de múltiples paredes, como se determina por SEM,
al menos un nanotubo de carbono de múltiples paredes exhibe una asimetría en el número de paredes observadas en el área después de un punto de ramificación con relación al área antes del punto de ramificación, y/o
ninguna partícula de catalizador está presente en o cerca de los puntos de ramificación, como
25 se determina por TEM.

3. La composición de electrodo de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, donde los nanotubos de múltiples paredes incluyen de 2 a 30 nanotubos coaxiales, como se determina por TEM a un aumento suficiente para contar el número de paredes.
30

4. La composición de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde al menos el 1 % de los nanotubos de carbono tienen una longitud igual o mayor que 2 micrómetros, como se determina por SEM,
una relación de aspecto de longitud con respecto a diámetro dentro de un intervalo de 200 a
35 1000, y/o exhibir una asimetría en la cantidad de paredes observadas en el área después de un punto de ramificación con relación al área antes del punto de ramificación.

5. La composición de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además fragmentos de nanoestructura de carbono y/o nanotubos de múltiples paredes fracturados.

5

6. La composición de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el segundo constituyente comprende un negro de carbono que tiene un STSA dentro de un intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 700 m²/g.

10 7. La composición de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el segundo constituyente comprende un negro de carbono que tiene un STSA dentro de un intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 600 m²/g y/o un negro de carbono que tiene un STSA dentro de un intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 200 m²/g.

15

8. La composición de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el aditivo basado en carbono tiene un STSA efectivo dentro de un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 8 m²/g.

20 9. La composición de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el aditivo basado en carbono tiene un STSA efectivo dentro de un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 m²/g.

25 10. La composición de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el segundo constituyente comprende un negro de carbono que está presente en una mezcla de negros de carbono, los negros de carbono en la mezcla que se caracterizan por diferentes STSA.

30 11. La composición de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el material de nanoestructura de carbono que contiene sustrato comprende nanoestructuras de carbono en una cantidad dentro de un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 % en peso.

35 12. La composición de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde el material de nanoestructura de carbono que contiene sustrato comprende nanoestructuras de carbono en una cantidad dentro de un intervalo de aproximadamente 0,5

a aproximadamente 5 % en peso o en una cantidad dentro de un intervalo de 5 a 20 % en peso.

5 13. La composición de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el material de nanoestructura de carbono que contiene sustrato comprende fibras en una cantidad dentro de un intervalo de aproximadamente 70 a aproximadamente 99 % en peso.

10 14. La composición de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el material de nanoestructura de carbono que contiene sustrato se selecciona del grupo que consta de fibras de nanoestructura de carbono, fibras de nanoestructura de carbono gastadas, y cualquier combinación de los mismos.

15 15. La composición de electrodo de acuerdo con la reivindicación 14, donde las nanoestructuras de carbono, las fibras de nanoestructura de carbono y/o las fibras de nanoestructuras de carbono gastadas incluyen un recubrimiento.

20 16. La composición de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la relación del primer constituyente con respecto al segundo constituyente está dentro de un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5.

25 17. La composición de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde, cuando se seca, la composición de electrodo comprende el aditivo basado en carbono en una cantidad no mayor que aproximadamente 10 % en peso.

18. La composición de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde, cuando se seca, la composición de electrodo comprende el aditivo basado en carbono en una cantidad dentro de un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 % en peso con relación a PbO.

30 19. La composición de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un expansor de molécula orgánica, sulfato de bario y/o ácido sulfúrico.

35 20. La composición de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición de electrodo es una pasta.

21. La composición de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición es una composición de electrodo curada.
- 5 22. La composición de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el material activo negativo incluye un material que contiene plomo.
23. La composición de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el material activo negativo está presente en la composición en una cantidad
10 de aproximadamente 90 a aproximadamente 99 % en peso.
24. Un electrodo que comprende una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 15 25. Una batería que comprende una composición o un electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
26. Una composición de electrodo, que comprende:
un material activo negativo para una batería de plomo y ácido; y
20 un aditivo basado en carbono que incluye nanoestructuras de carbono y, opcionalmente, un componente seleccionado del grupo que consta de negro de carbono, nanotubos de carbono convencionales y cualquier combinación de los mismos,
donde las nanoestructuras de carbono incluyen una pluralidad de nanotubos de carbono de múltiples paredes que se reticulan en una estructura polimérica al ramificarse, interdigitarse,
25 enredarse y/o compartir paredes comunes.
27. La composición de electrodo de acuerdo con la reivindicación 26, donde las nanoestructuras de carbono están libres de un sustrato de crecimiento.
- 30 28. La composición de electrodo de acuerdo con la reivindicación 26, donde las nanoestructuras de carbono se infunden en un sustrato de crecimiento de fibra.
29. La composición de electrodo de acuerdo con la reivindicación 28, donde las nanoestructuras de carbono infundidas sobre un sustrato de crecimiento de fibra comprenden
35 fibra en una cantidad dentro de un intervalo de aproximadamente 70 a aproximadamente 99 % en peso.

30. Un método para preparar una composición de electrodo, el método que comprende:
combinar un material activo negativo para una batería de plomo y ácido con un aditivo basado
en carbono que incluye un primer constituyente seleccionado del grupo que consta de
5 nanoestructuras de carbono libres de un sustrato de crecimiento, un material de
nanoestructura de carbono que contiene sustrato, y cualquier combinación de los mismos, y
un segundo constituyente seleccionado del grupo que consta de negro de carbono, nanotubos
de carbono convencionales, y cualquier combinación de los mismos,
donde las nanoestructuras de carbono incluyen una pluralidad de nanotubos de carbono de
10 múltiples paredes que se reticulan en una estructura polimérica al ramificarse, interdigitarse,
enredarse y/o compartir paredes comunes.

31. El método de acuerdo con la reivindicación 30, donde:
al menos uno de los nanotubos de carbono de múltiples paredes tiene una longitud igual a o
15 mayor que 2 micrómetros, como se determina por SEM,
al menos uno de los nanotubos de carbono de múltiples paredes tiene una relación de aspecto
de longitud con respecto a diámetro dentro de un intervalo de 200 a 1000,
hay al menos dos ramas a lo largo de una longitud de 2 micrómetros de al menos uno de los
nanotubos de carbono de múltiples paredes, como se determina por SEM,
20 al menos un nanotubo de carbono de múltiples paredes exhibe una asimetría en el número
de paredes observadas en el área después de un punto de ramificación con relación al área
antes del punto de ramificación, y/o
ninguna partícula de catalizador está presente en o cerca de los puntos de ramificación, como
se determina por TEM.

25 32. El método de acuerdo con las reivindicaciones 30 o 31, donde los nanotubos de
múltiples paredes incluyen de 2 a 30 nanotubos coaxiales, como se determina por TEM a un
aumento suficiente para contar el número de paredes.

30 33. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30 a 32, donde al menos
1 % de los nanotubos de carbono tienen una longitud igual o mayor que 2 micrones, como se
determina por SEM,
una relación de aspecto de longitud con respecto a diámetro dentro de un intervalo de 200 a
1000, y/o exhibir una asimetría en la cantidad de paredes observadas en el área después de
35 un punto de ramificación con relación al área antes del punto de ramificación.

34. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30 a 33, donde el aditivo basado en carbono comprende además fragmentos de nanoestructura de carbono y/o nanotubos de múltiples paredes fracturados.
- 5 35. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30 a 34, donde el segundo constituyente comprende un negro de carbono que tiene un STSA dentro de un intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 700 m²/g.
- 10 36. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30 a 35, donde el segundo constituyente comprende un negro de carbono que tiene un STSA dentro de un intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 600 m²/g y/o un negro de carbono que tiene un STSA dentro de un intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 200 m²/g.
- 15 37. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30 a 30, donde el aditivo basado en carbono tiene un STSA efectivo dentro de un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 8 m²/g.
- 20 38. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30 a 37, donde el aditivo basado en carbono tiene un STSA efectivo dentro de un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 m²/g.
- 25 39. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30 a 38, donde el segundo constituyente comprende un negro de carbono que está presente en una mezcla de negros de carbono, los negros de carbono en la mezcla que se caracterizan por diferentes STSA.
- 30 40. La composición de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30 a 39, donde el material de nanoestructura de carbono que contiene sustrato comprende nanoestructuras de carbono en una cantidad dentro de un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 % en peso.
- 35 41. La composición de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30 a 40, donde el material de nanoestructura de carbono que contiene sustrato comprende nanoestructuras de carbono en una cantidad dentro de un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 % en peso o de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 % en peso.

42. La composición de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30 a 41, donde el material de nanoestructura de carbono que contiene sustrato comprende fibras en una cantidad dentro de un intervalo de aproximadamente 70 a aproximadamente 99 % en peso.
43. El método de acuerdo con cualquiera de acuerdo con las reivindicaciones 30 a 42, donde el material de nanoestructura de carbono que contiene sustrato se selecciona del grupo que consta de fibras de nanoestructura de carbono, fibras de nanoestructura de carbono gastadas, y cualquier combinación de las mismas.
44. El método de acuerdo con cualquiera de acuerdo con las reivindicaciones 30 a 43, donde las nanoestructuras de carbono, las fibras de nanoestructura de carbono o las fibras de nanoestructuras de carbono gastadas incluyen un recubrimiento.
45. El método de acuerdo con cualquiera de acuerdo con las reivindicaciones 30 a 44, donde la relación del primer constituyente con respecto al segundo constituyente está dentro de un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5.
46. El método de acuerdo con cualquiera de acuerdo con las reivindicaciones 30 a 45, donde el material activo negativo se combina con un expansor de molécula orgánica, sulfato de bario y/o ácido sulfúrico.
47. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30 a 45, donde la composición es una pasta.
48. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30 a 47, que comprende además aplicar la composición a un sustrato.
49. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30 a 48, que comprende además secar la composición.
50. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30 a 49, que comprende además curar la composición.
51. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30 a 50, donde el aditivo

basado en carbono se proporciona en una cantidad no mayor que aproximadamente 10 % en peso, con base en el peso de la composición cuando se seca.

52. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30 a 51, donde el material activo negativo incluye un material que contiene plomo.

53. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30 a 52, donde el material activo negativo se proporciona en una cantidad de aproximadamente 90 a aproximadamente 99 % en peso con base en el peso de la composición cuando se seca.

54. Un electrodo para una batería de plomo y ácido que comprende una composición preparada por cualquiera de las reivindicaciones 30 a 54.

55. Una batería de plomo y ácido que comprende una composición preparada por el método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 30 a 53.

56. Un método para preparar una composición de electrodo, el método que comprende: combinar un material activo negativo para una batería de plomo y ácido con un aditivo basado en carbono, donde el aditivo basado en carbono incluye nanoestructuras de carbono y, opcionalmente, un componente seleccionado del grupo que consta de negro de carbono, nanotubos de carbono convencionales individualizados, y cualquier combinación de los mismos,

donde las nanoestructuras de carbono incluyen una pluralidad de nanotubos de carbono de múltiples paredes que se reticulan en una estructura polimérica al ramificarse, interdigitarse, enredarse y/o compartir paredes comunes.

57. El método de acuerdo con la reivindicación 56, donde las nanoestructuras de carbono están libres de un sustrato de crecimiento de fibra.

58. El método de acuerdo con la reivindicación 56, donde las nanoestructuras de carbono se infunden en un sustrato de crecimiento de fibra.

59. El método de acuerdo con la reivindicación 58, donde las nanoestructuras de carbono infundidas en un sustrato de crecimiento de fibra comprenden fibra en una cantidad dentro de un intervalo de aproximadamente 70 a 99 % en peso.

60. Un electrodo, que comprende:
materiales activos negativos para una batería de plomo y ácido y nanoestructuras de carbono,
donde las nanoestructuras de carbono incluyen una pluralidad de nanotubos de carbono de
múltiples paredes que se reticulan en una estructura polimérica al ramificarse, interdigitarse,
5 enredarse y/o compartir paredes comunes.
61. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 60, donde las nanoestructuras de carbono están libres de un sustrato de fibra.
- 10 62. El electrodo de acuerdo con la reivindicación 60, donde las nanoestructuras de carbono se infunden en un sustrato de fibra.
63. El electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 60 a 62, que comprende además negro de carbono.
- 15 64. Una batería de plomo y ácido que comprende materiales activos negativos, nanoestructuras de carbono y, opcionalmente, negro de carbono, donde las nanoestructuras de carbono incluyen una pluralidad de nanotubos de carbono de múltiples paredes que se reticulan en una estructura polimérica al ramificarse, interdigitarse,
20 enredarse y/o compartir paredes comunes.
65. La batería de plomo y ácido de acuerdo con la reivindicación 64, donde:
al menos uno de los nanotubos de carbono de múltiples paredes tiene una longitud igual a o mayor que 2 micrómetros, como se determina por SEM,
25 al menos uno de los nanotubos de carbono de múltiples paredes tiene una relación de aspecto de longitud con respecto a diámetro dentro de un intervalo de 200 a 1000,
hay al menos dos ramas a lo largo de una longitud de 2 micrómetros de al menos uno de los nanotubos de carbono de múltiples paredes, como se determina por SEM,
al menos un nanotubo de carbono de múltiples paredes exhibe una asimetría en el número
30 de paredes observadas en el área después de un punto de ramificación con relación al área antes del punto de ramificación, y/o
ninguna partícula de catalizador está presente en o cerca de los puntos de ramificación, como se determina por TEM.
- 35 66. La batería de plomo y ácido de acuerdo con las reivindicaciones 64 o 65, donde los nanotubos de múltiples paredes incluyen de 2 a 30 nanotubos coaxiales, como se determina

por TEM a un aumento suficiente para contar el número de paredes.

67. La batería de plomo y ácido de acuerdo con cualquiera de acuerdo con las reivindicaciones 64 a 66, donde al menos 1 % de los nanotubos de carbono tienen una longitud
5 igual a o mayor que 2 micrones, como se determina por SEM,

una relación de aspecto de longitud con respecto a diámetro dentro de un intervalo de 200 a 1000, y/o exhibir una asimetría en la cantidad de paredes observadas en el área después de un punto de ramificación con relación al área antes del punto de ramificación.

10

68. La batería de ácido de plomo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 64 a 67, donde las nanoestructuras de carbono se seleccionan del grupo que consta de nanoestructuras de carbono que están libres de un sustrato de crecimiento de fibra, nanoestructuras de carbono infundidas en un sustrato de fibra o cualquier combinación de los
15 mismos.

69. La batería de plomo y ácido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 64 a 68, donde la batería comprende un negro de carbono que tiene un STSA dentro de un intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 700 m²/g.

20

70. La batería de plomo y ácido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 64 a 69, donde la batería comprende un negro de carbono que tiene un STSA dentro de un intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 600 m²/g.

25 71. La batería de plomo y ácido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 64 a 70, donde la batería comprende negro de carbono y donde las nanoestructuras de carbono y el negro de carbono tienen un STSA efectivo dentro de un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 8 m²/g.

30 72. La batería de plomo y ácido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 64 a 71, donde la batería comprende negro de carbono y donde las nanoestructuras de carbono y el negro de carbono tienen un STSA efectivo dentro de un intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 m²/g.

35 73. La batería de plomo y ácido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 64 a 72, donde la batería comprende más de un negro de carbono.

74. La batería de plomo y ácido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 64 a 73, que tiene una aceptación de carga dinámica dentro de un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2,6 A/Ah como se mide de acuerdo con EN50342-6:2015.

5

75. La batería de plomo y ácido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 64 a 74, que tiene una utilización de plomo dentro de un intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 200 Ah/kg.

10 76. La batería de plomo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 64 a 75, donde, la batería se caracteriza por valores de I_c e I_d al 80 % de SOC, con 10 % de Δ SOC, como se determina de acuerdo con EN 50342-6: 2015 Sección 7,3, donde tanto I_c como I_d son más altos que 1,5 A/Ah y están dentro de 15 % o menos entre sí.

15 77. La batería de plomo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 64 a 75, donde tanto I_c como I_d , determinados de acuerdo con EN 50342-6: 2015 Sección 7,3, son mayores que 0,5 A/Ah y una relación de I_d/I_c es de entre 1 y 1,5.

20 78. Un método para producir una batería de plomo y ácido con una DCA dependiente del historial baja, el método que comprende:
combinar un material activo negativo para una batería de plomo y ácido con nanoestructura de carbono para formar una composición de electrodo;
aplicar la composición de electrodo a un sustrato;
curar la composición de electrodo para producir un electrodo de batería de plomo y ácido; y
25 formar una batería de plomo y ácido que incluye el electrodo de batería de plomo y ácido, donde la batería de plomo y ácido se caracteriza por un procedimiento con base en EN 50342-6: 2015 Sección 7,3, donde I_c e I_d (perfil de impulso de DCApp) se miden a 80 % de SOC con historial de carga o descarga, respectivamente, y el DSOC, o cambio de SOC de carga o descarga por adelantado, no es mayor que 20 %, donde I_c es mayor que 1,5 A/Ah, I_d es mayor
30 que 2,0 A/Ah y una diferencia entre I_c e I_d no es mayor que 50 %.

79. Un método para preparar una batería de plomo y ácido, el método que comprende:
combinar un material activo negativo para baterías de plomo y ácido con nanoestructuras de carbono para formar una composición de electrodo;
35 aplicar la composición de electrodo a un sustrato;
curar la composición de electrodo para producir un electrodo de batería de plomo y ácido;

formar una batería de plomo y ácido que incluye el electrodo de plomo y ácido, donde una batería de plomo y ácido tiene una DCA dependiente del historial más baja con relación a una batería de plomo y ácido comparativa que comprende negro de carbono en el mismo o sustancialmente el mismo STSA efectivo que las nanoestructuras de carbono.

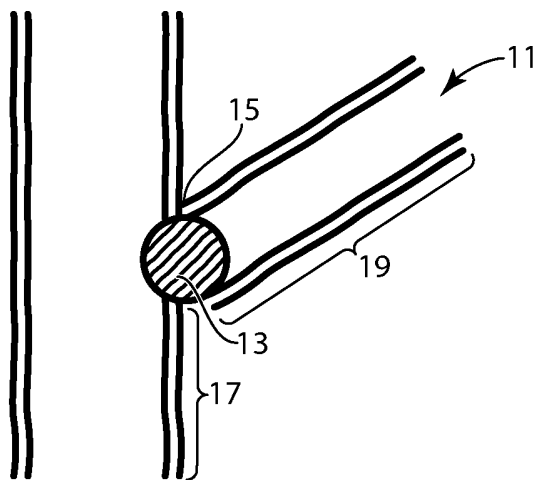


FIGURA 1A

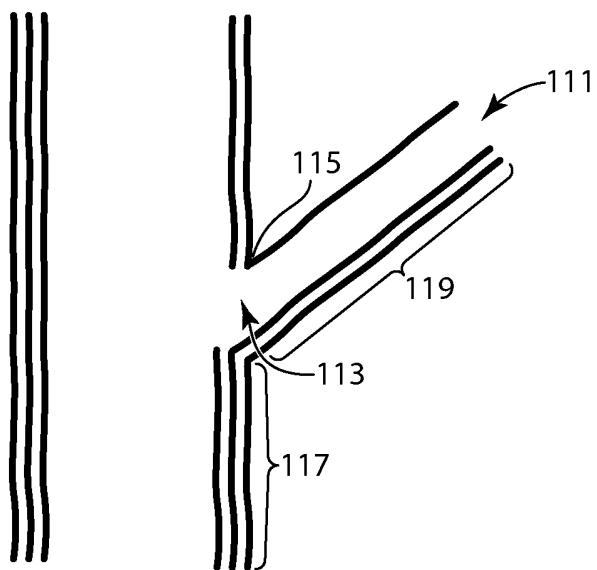


FIGURA 1B

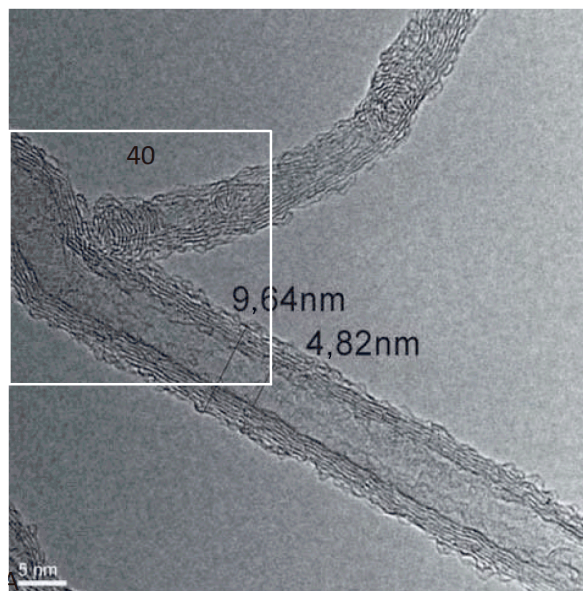
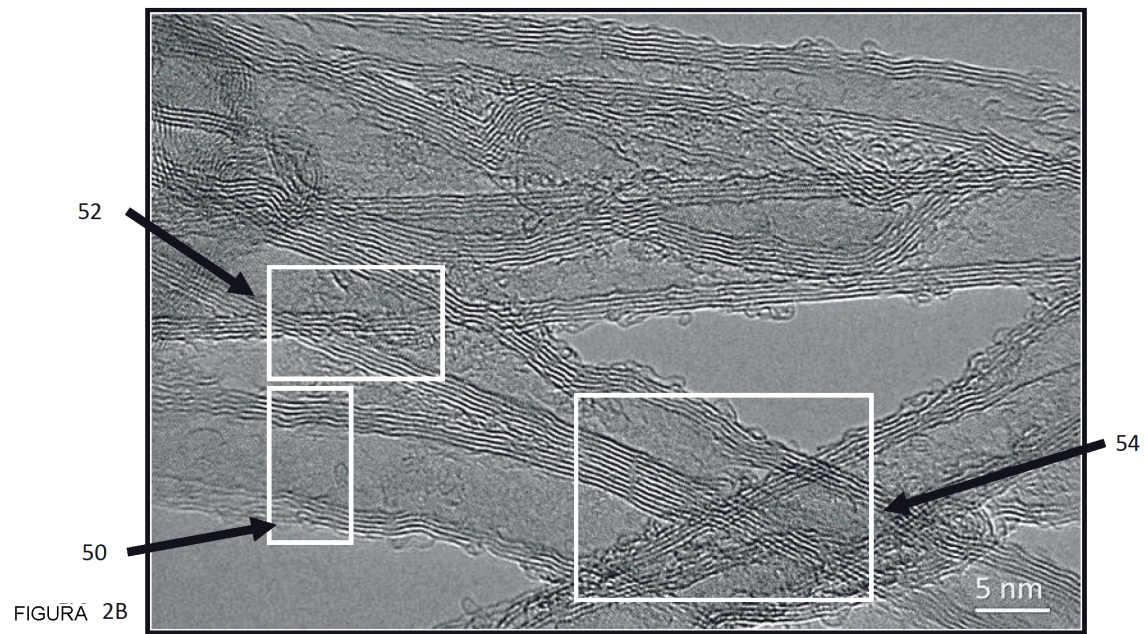


FIGURA 2A



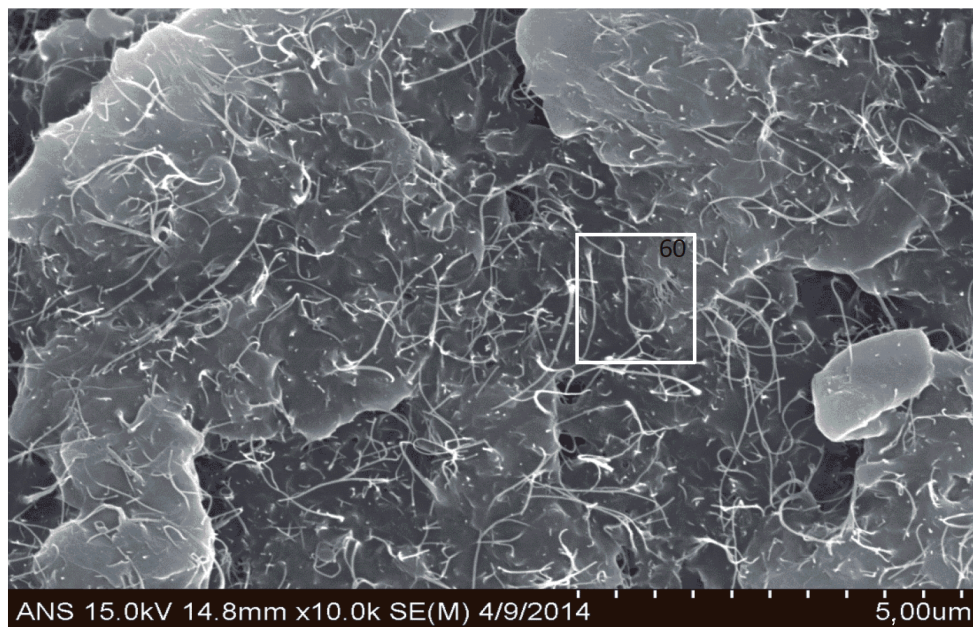


FIGURA 2C

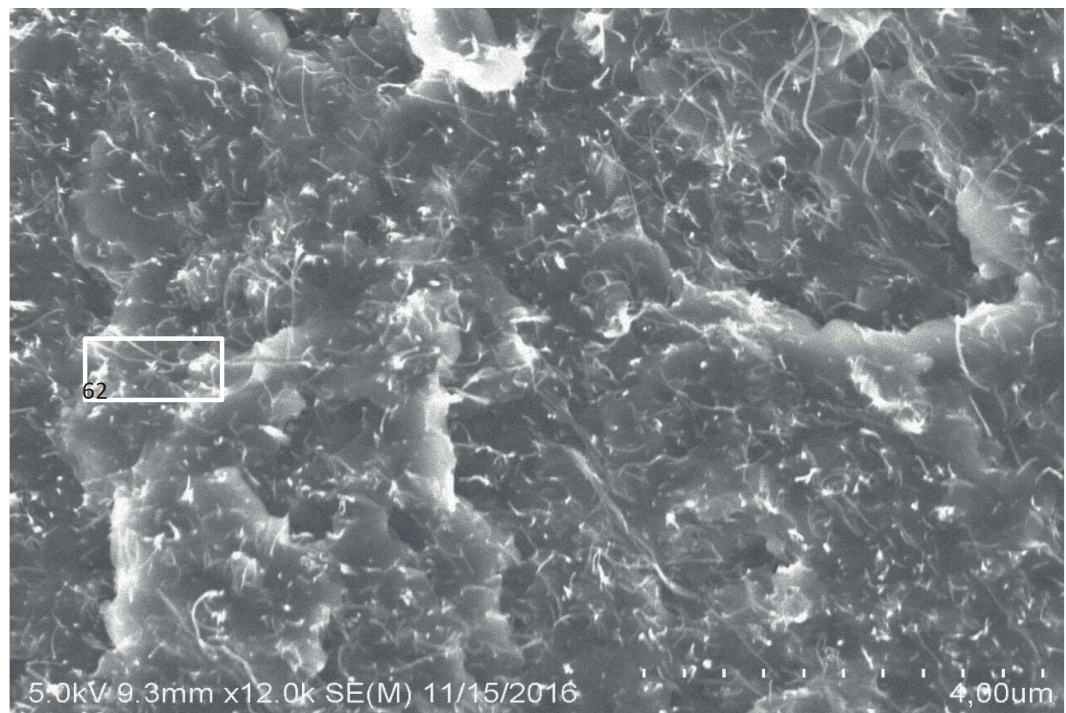


FIGURA 2D

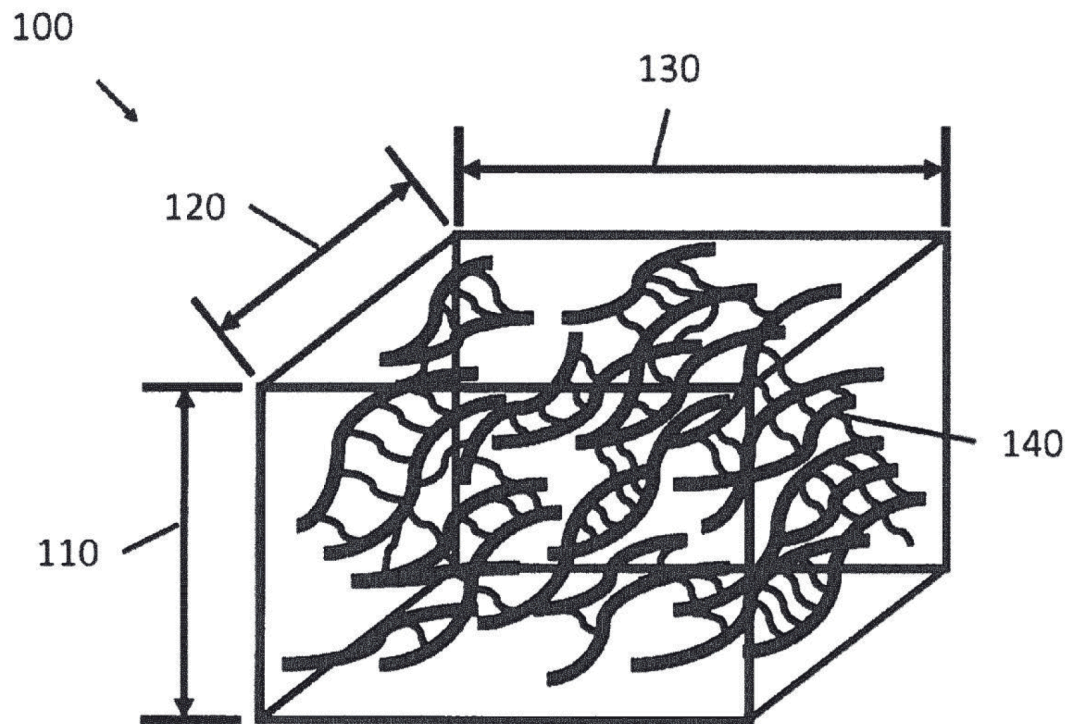


FIGURA 3A

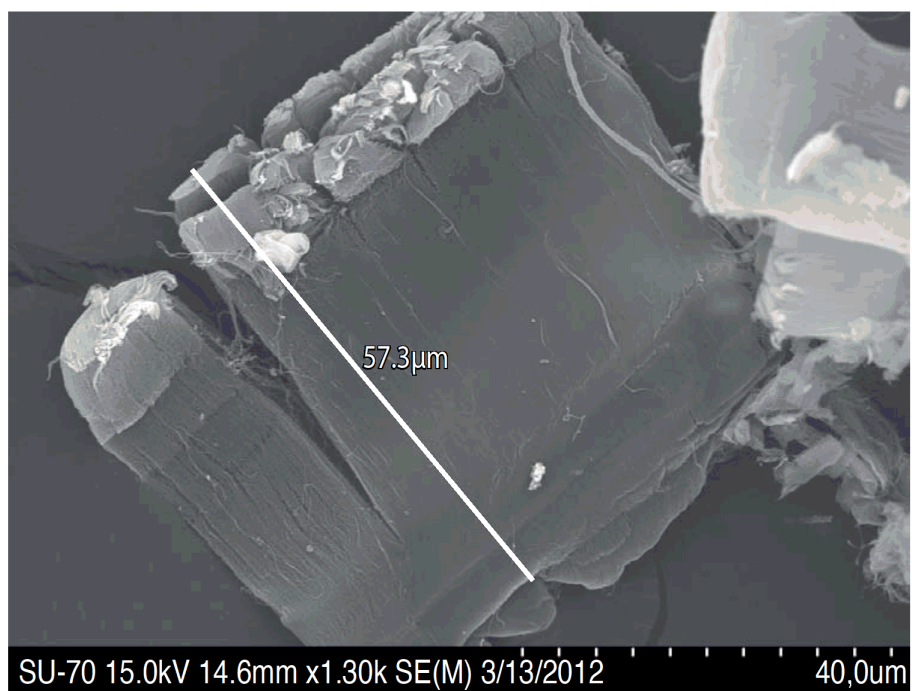


FIGURA 3B

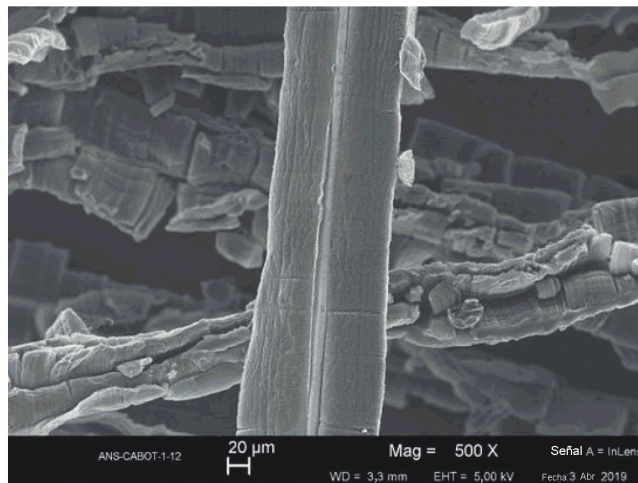


FIGURA 4

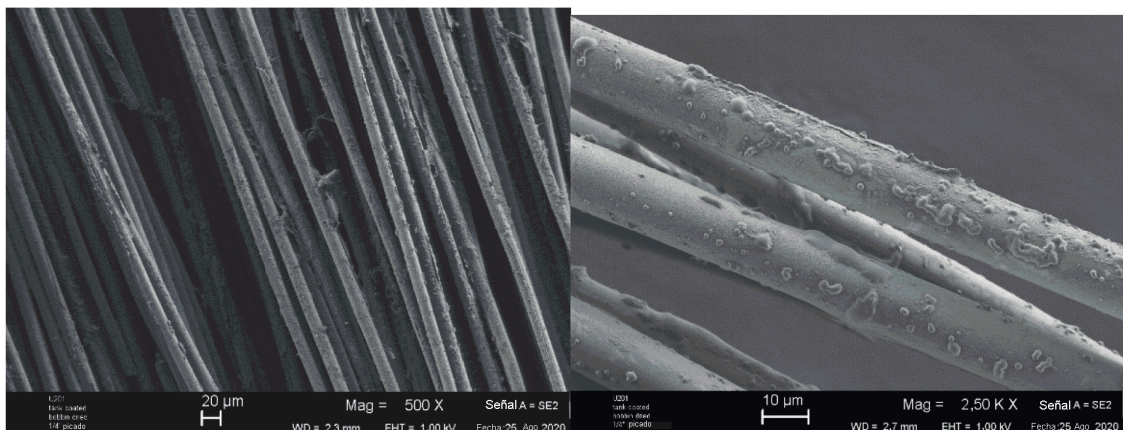


FIGURA 5A

FIGURA 5B

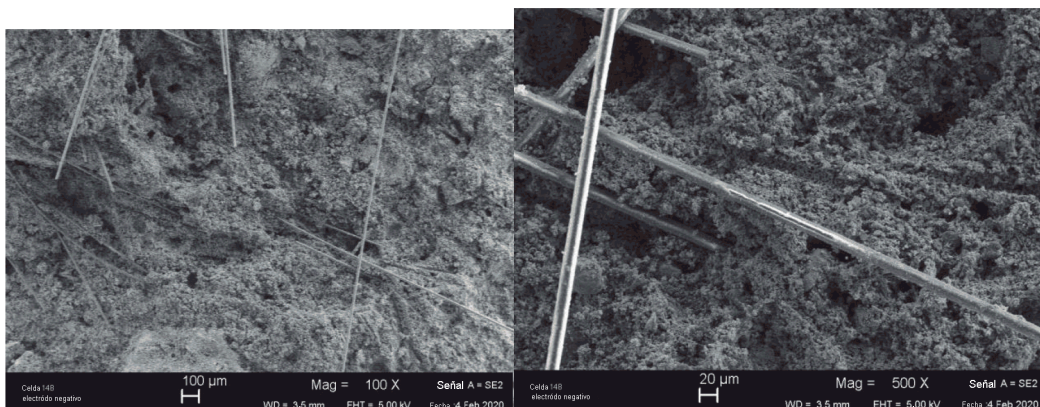


FIGURA 6A

FIGURA 6B

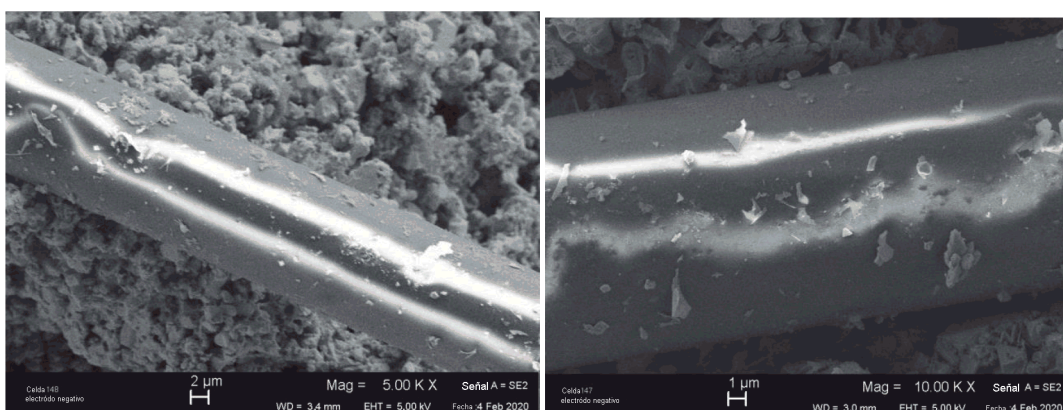


FIGURA 6C

FIGURA 6D

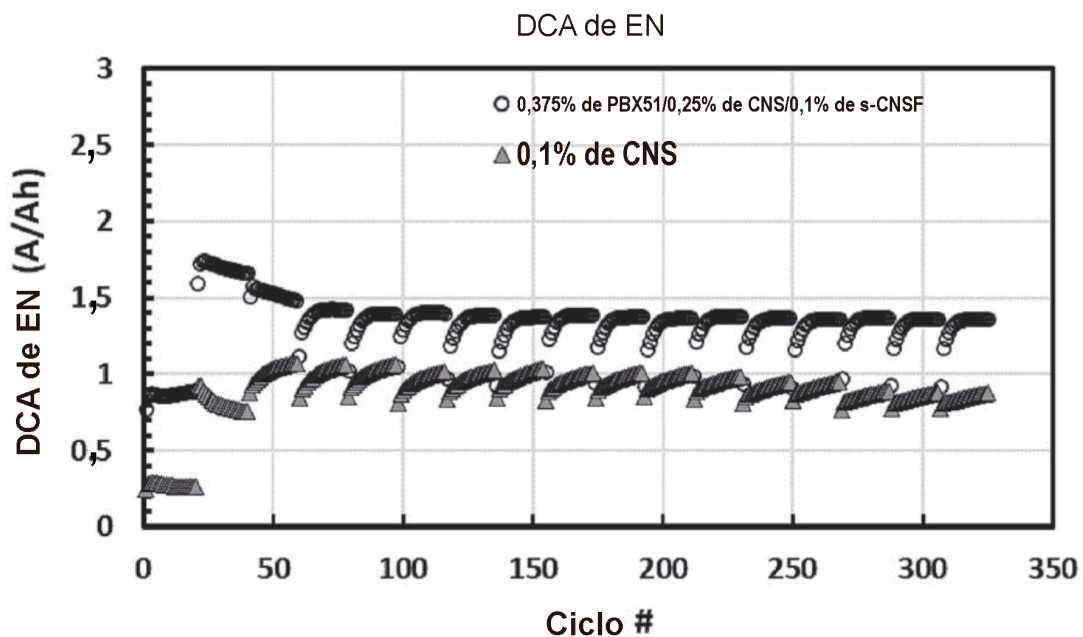


FIGURA 7

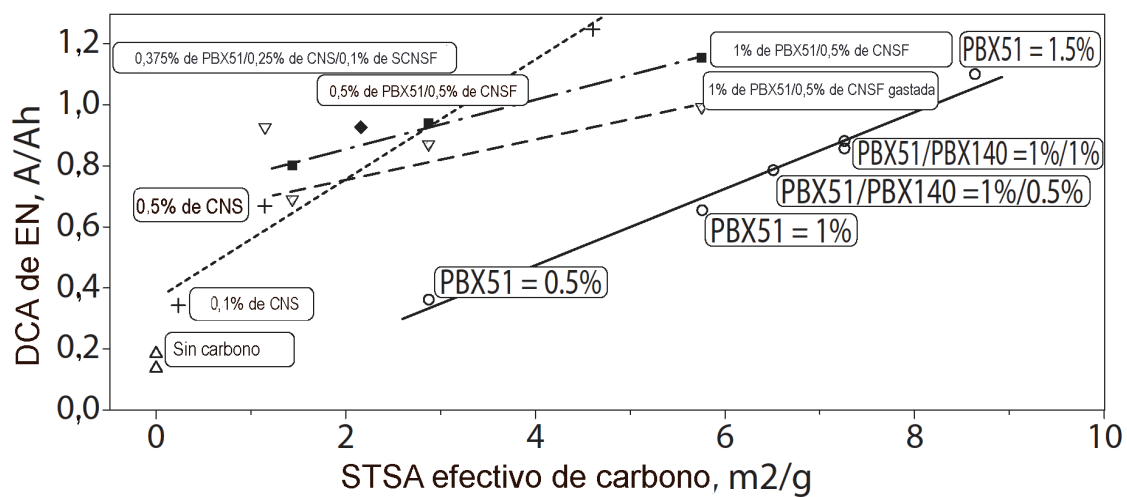


FIGURA 8

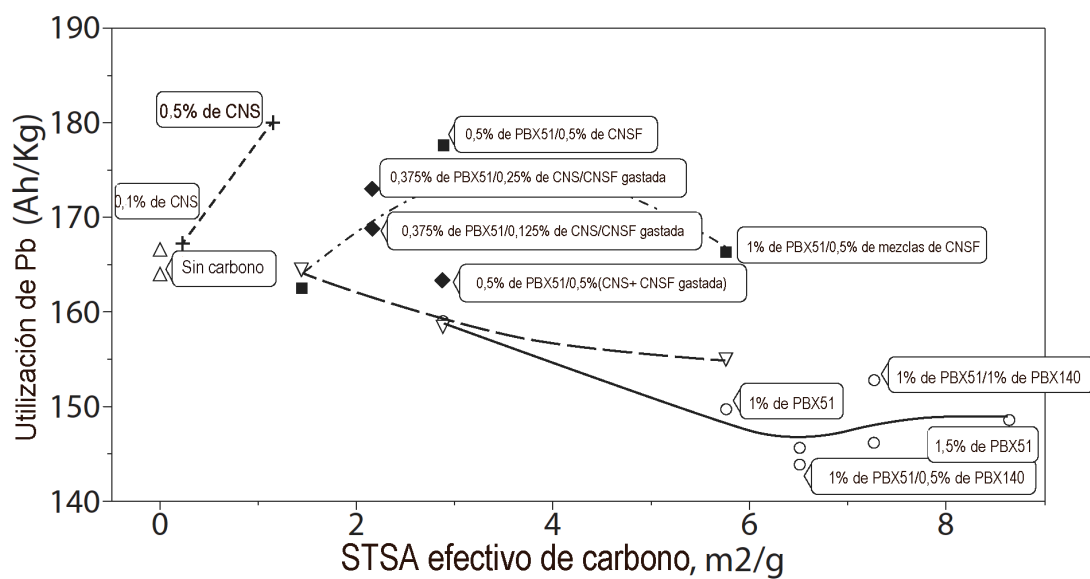


FIGURA 9

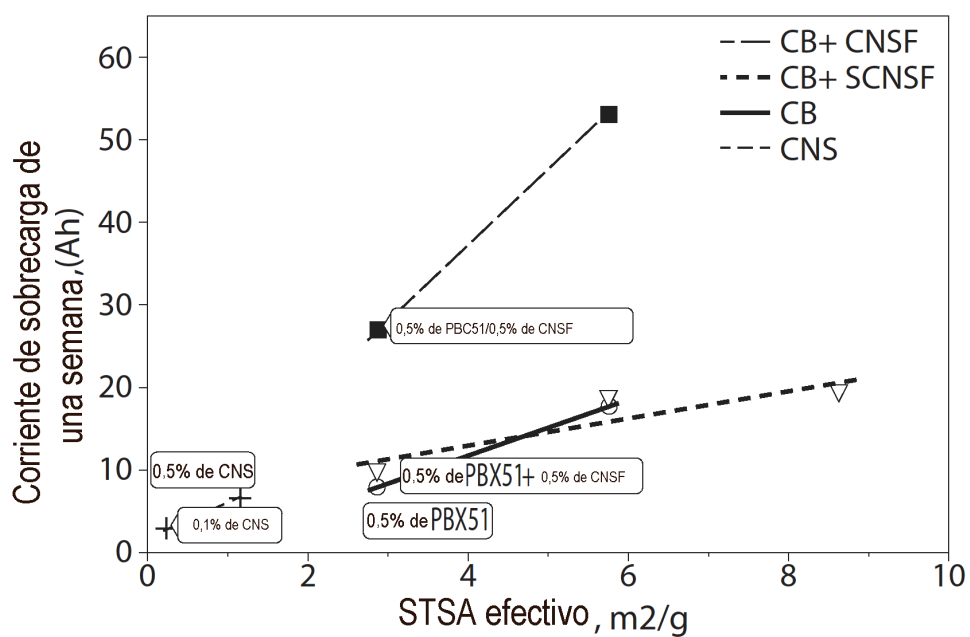


FIGURA 10

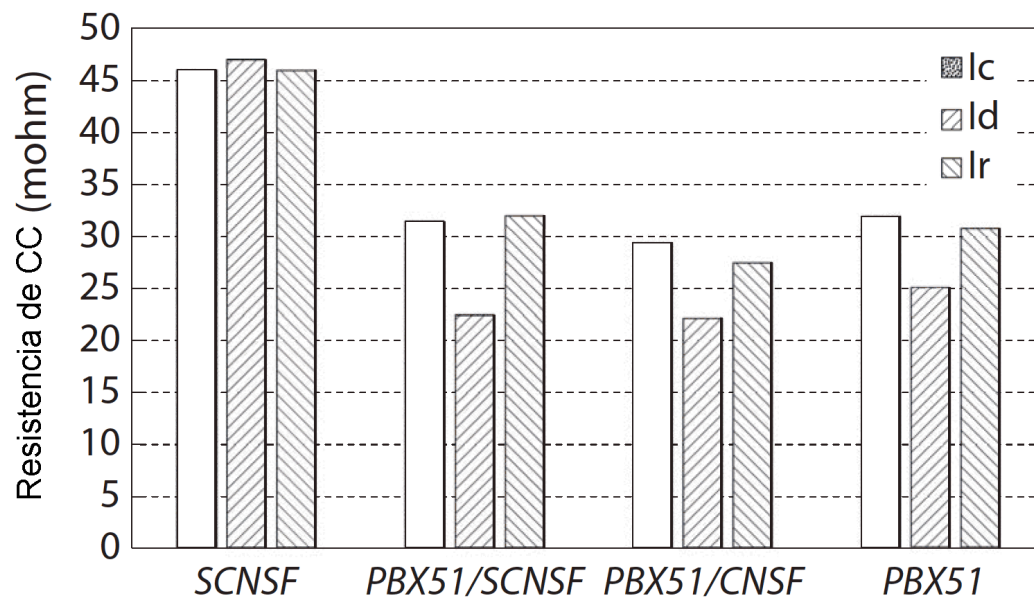


FIGURA 11A

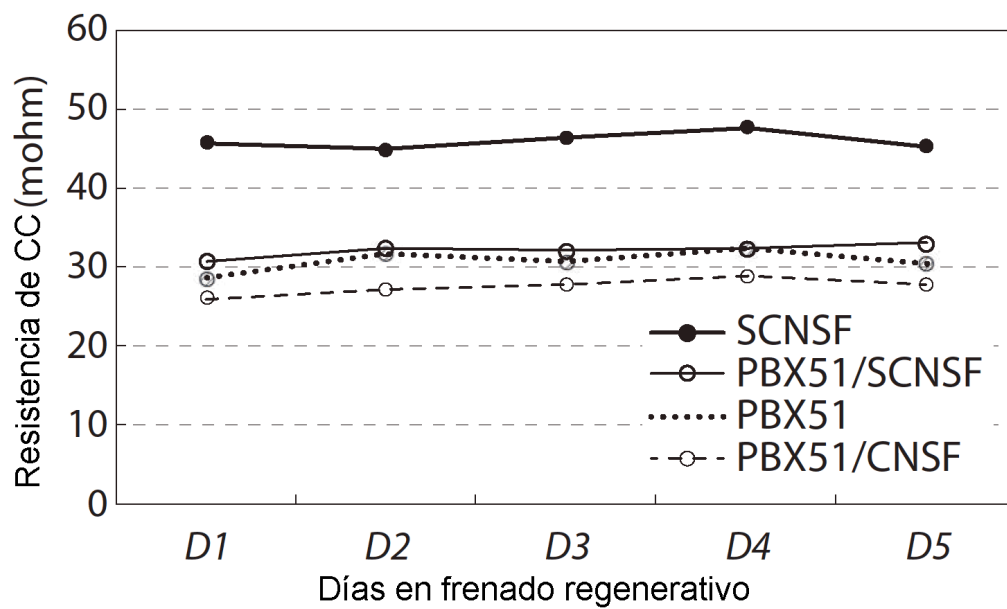


FIGURA 11B

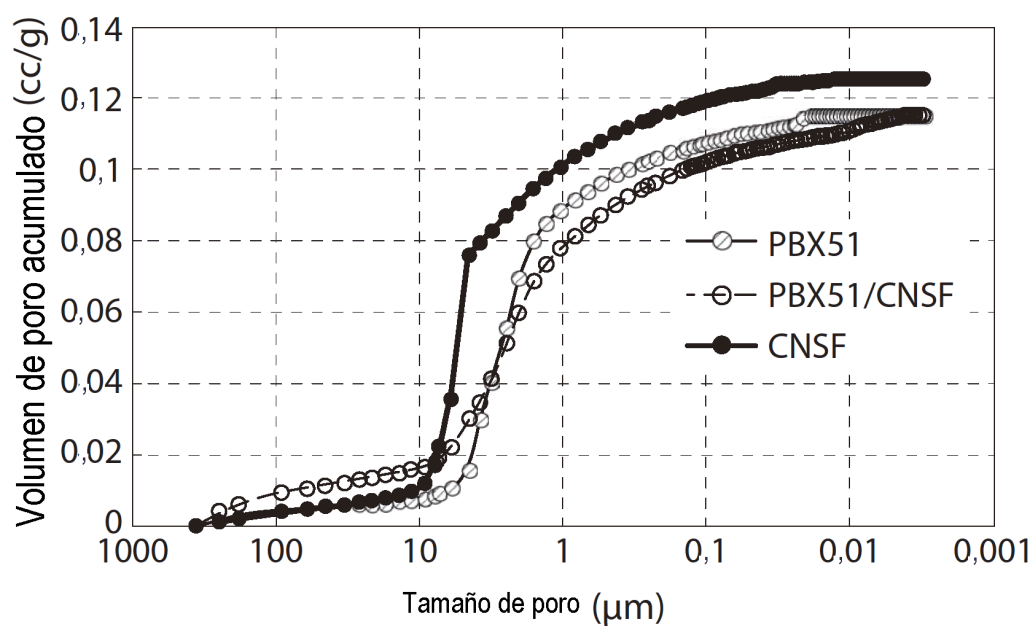


FIGURA 12A

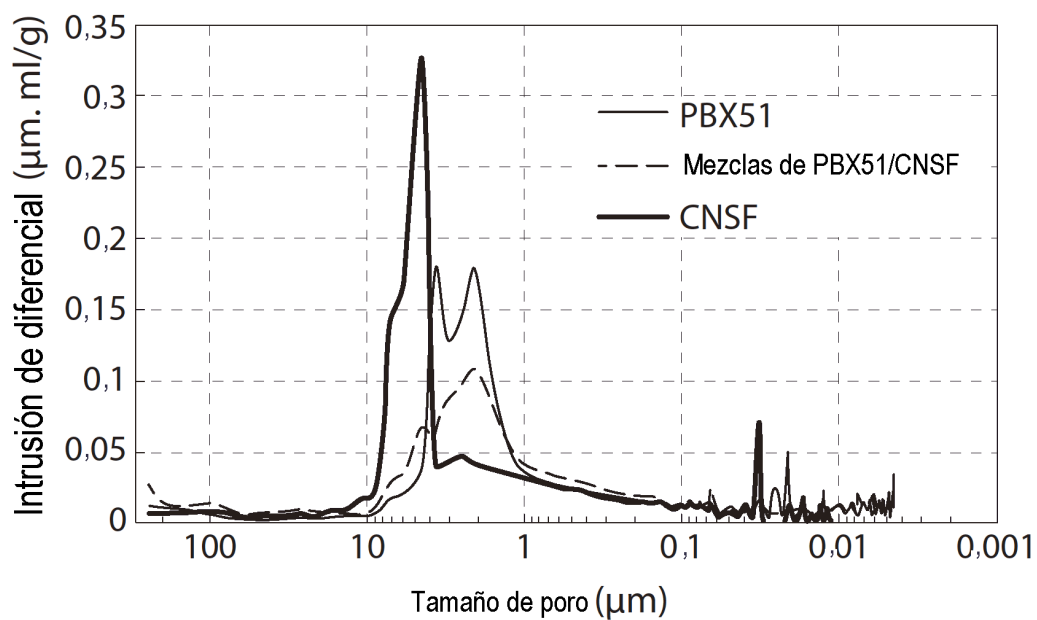


FIGURA 12B

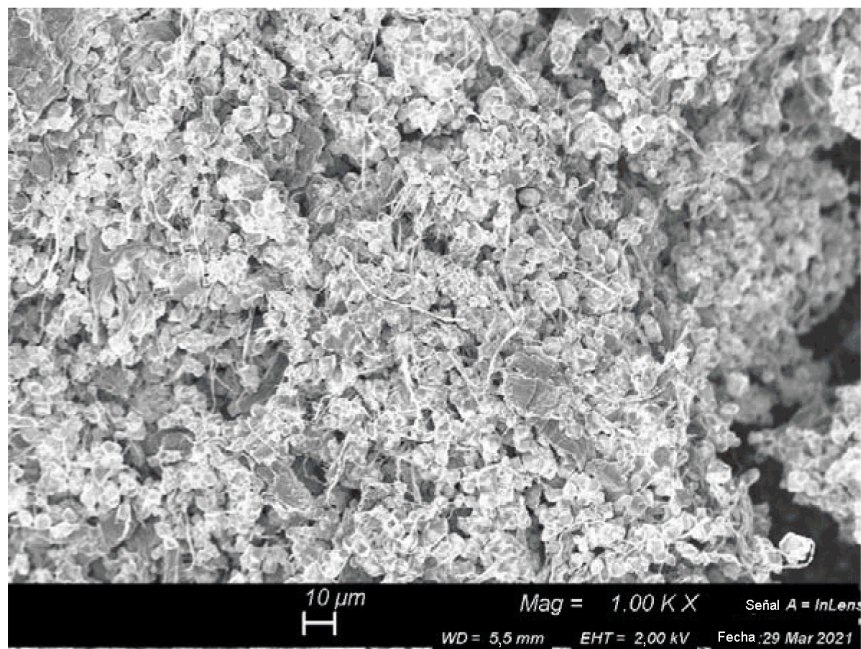


FIGURA 13

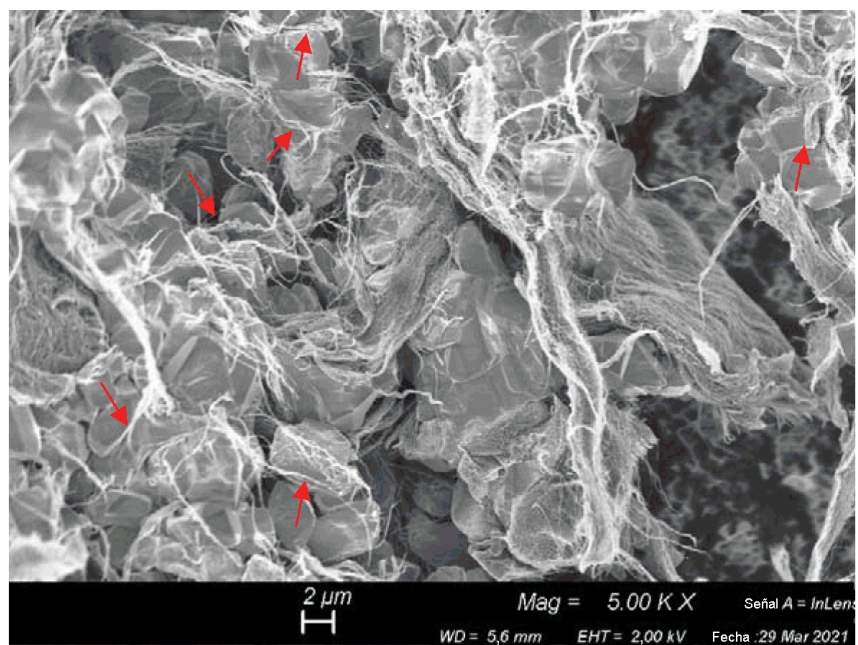


FIGURA 14

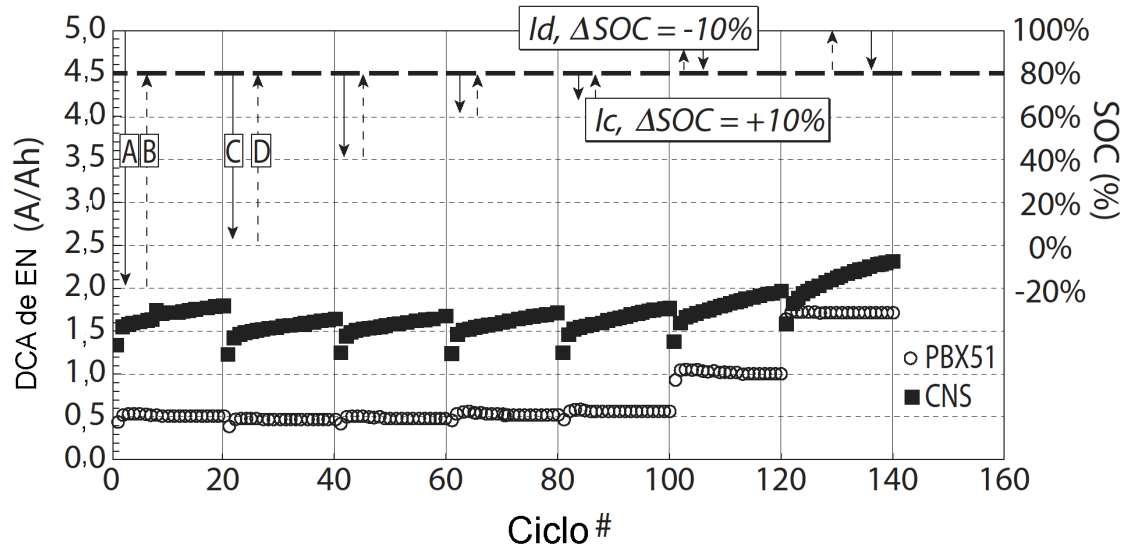


FIGURA 15

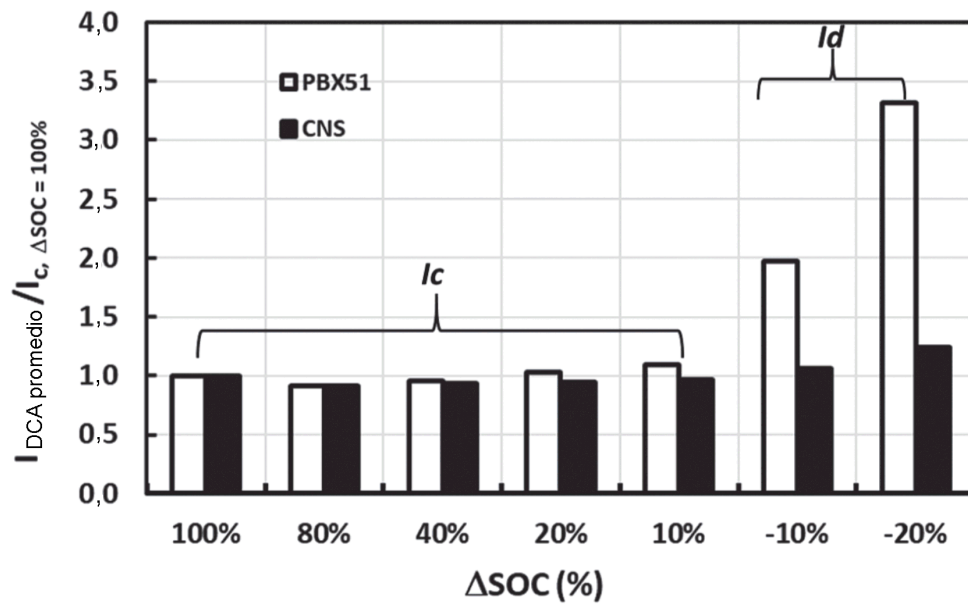


FIGURA 16