República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102017007992-9 A2

(22) Data do Depósito: 18/04/2017

(43) Data da Publicação Nacional: 09/02/2021

(54) Título: BATERIA DE CHUMBO-ÁCIDO.

(51) Int. Cl.: H01M 4/14; H01M 4/62; H01M 10/06; H01M 10/08.

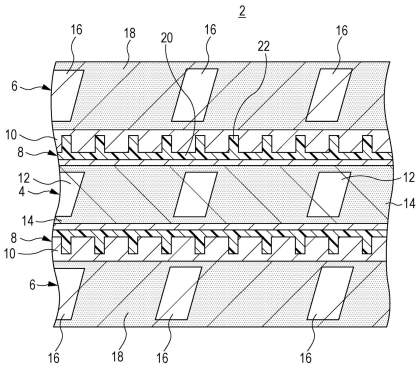
(52) CPC: H01M 4/14; H01M 4/62; H01M 10/06; H01M 10/08.

(30) Prioridade Unionista: 21/04/2016 JP 2016-084938.

(71) Depositante(es): GS YUASA INTERNATIONAL LTD..

(72) Inventor(es): KATSUYUKI SATO; MASAAKI KYO; SATOSHI INAGAKI.

(57) Resumo: BATERIA DE CHUMBO-ÁCIDO É provida uma bateria de chumbo-ácido, incluindo uma placa de eletrodo negativo e uma placa de eletrodo positivo. A placa de eletrodo negativo inclui um material de eletrodo negativo contendo fibra de grafite ou de carbono, e a placa de eletrodo positivo inclui um material de eletrodo positivo contendo antimônio.



“BATERIA DE CHUMBO-ÁCIDO”

CAMPO

[001] A presente invenção refere-se a uma bateria de chumbo-ácido.

FUNDAMENTOS

[002] Com o advento dos veículos de marcha lenta, as baterias de chumbo-ácido têm sido descarregadas com mais frequência do que antes. Por exemplo, as baterias de chumbo-ácido para veículos de marcha lenta são assumidas como sendo usadas em um estado parcial de carga (PSOC). As baterias de chumbo-ácido para aplicações de ciclo, tais como aplicações de empilhadores, têm sido usadas até à profundidade de descarga (DOD) até agora. Quando usado em um estado parcial de carga, uma bateria de chumbo-ácido tem uma vida útil reduzida devido à acumulação de sulfato de chumbo em um eletrodo positivo ou sulfatação de um eletrodo negativo. Em um estado parcial de carga, a agitação de uma solução de eletrólito por geração de gás é insuficiente e, por conseguinte, a solução de eletrólito é facilmente estratificada, de modo que a vida útil de uma bateria de chumbo-ácido é ainda reduzida.

[003] Se uma bateria de chumbo-ácido cai em excesso de descarga de um estado parcial de carga como um resultado de, por exemplo, deixar um veículo abandonado por um longo tempo, o curto-circuito de permeação ocorre facilmente, no qual o chumbo metálico penetra através de um separador, levando a curto-circuito entre placas de eletrodo positivas e negativas. Devido à descarga excessiva, a concentração de íons de sulfato em uma solução de eletrólito diminui, e consequentemente, a concentração de íons de chumbo na solução de eletrólito aumenta. Os íons de chumbo são reduzidos na placa de eletrodo negativo durante a carga e os dendritos de chumbo metálico crescem através dos poros no separador e penetram através do separador, levando a curto-circuito entre a placa de eletrodo positivo e a placa de eletrodo negativo.

[004] Sabe-se até agora que o grafite está contido em um material de eletrodo negativo para uma bateria de chumbo-ácido. Por exemplo, JP 2013-41848 descreve "uma bateria de chumbo-ácido que compreende um recipiente de bateria que aloja uma solução de eletrólito e um grupo de placas de eletrodos em que uma placa de eletrodo negativo é formada por empacotamento de um material ativo negativo em um coletor de corrente de eletrodo negativo e uma Positiva formada por empacotamento de um material ativo positivo em um coletor de corrente de eletrodo positivo estão em camadas com um separador interposto entre eles, em que o material ativo negativo contém grafite escamada e um condensado de formaldeído de aminobenzenossulfonato de bisfenol A de sódio representado pela fórmula estrutural química de [Fórmula química 1], o peso molecular do condensado de formaldeído de sódio bisfenol a aminobenzenossulfonato é de 15.000 a 20.000, o teor de enxofre no composto é de 6 a 10% em massa, e o tamanho médio de partícula primária do grafite escamosa é de 100 µm ou mais e 220 µm ou menos". O documento JP 5584216 B descreve "um agente antirretraimento para uma pasta de acumulador para uma placa de eletrodo negativo de bateria de armazenamento para uma bateria de chumbo-ácido, incluindo o agente de impermeabilidade: sulfato de bário; Uma mistura de carbono e grafite com uma concentração de 1% a 5% com base em um óxido usado na pasta de acumuladores; e lignosulfonato, em que a mistura de carbono e grafite contém de 1% a 3% de grafite com base na quantidade de óxido usado na pasta de acumulador".

[005] As partículas de grafite proveem uma passagem para que os elétrons acessem o sulfato de chumbo e assim facilitam a carga de um eletrodo negativo para melhorar a vida de PSOC de uma bateria de chumbo-ácido. No decurso da realização de estudos sobre a melhoria da vida útil do PSOC, os presentes inventores verificaram que o grafite em um material de eletrodo negativo pode causar um curto-circuito de permeação. Quando

partículas de grafite são expostas a uma superfície de placa de eletrodo negativo ou protrusão da superfície, porções expostas ou semelhantes das partículas de grafite podem atuar como um centro de precipitação de chumbo metálico. Consequentemente, dendritos de chumbo metálico podem crescer a partir das partículas de grafite expostas, e penetrar através de um separador, provocando assim curto-circuito. A possibilidade de que o grafite provoque curto-circuito de permeação não foi conhecida até agora, e os presentes inventores encontraram a possibilidade pela primeira vez.

SUMÁRIO

[006] Um objetivo da presente invenção é prover uma bateria de chumbo-ácido na qual o curto-circuito de permeação é suprimido.

[007] Um aspecto da presente invenção provê uma bateria de chumbo-ácido que inclui uma placa de eletrodo negativo, uma placa de eletrodo positivo e uma solução de eletrólito, em que a placa de eletrodo negativo inclui um material de eletrodo negativo contendo grafite ou fibra de carbono e a placa de eletrodo positivo inclui um Material de eletrodo positivo contendo antimônio.

[008] De acordo com a presente invenção, pode ser provida uma bateria de chumbo-ácido na qual o curto-circuito de permeação é suprimido.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[009] A figura 1 é uma vista seccional de uma bateria de chumbo-ácido em um exemplo.

[0010] A figura 2 é uma vista que mostra esquematicamente um teste de vida de PSOC em um exemplo.

[0011] A figura 3 é um diagrama característico que mostra as influências de um teor de grafite.

[0012] A figura 4 é um diagrama característico que mostra as influências de um teor de antimônio.

[0013] A figura 5 é um diagrama característico que mostra as

influências de um teor de sulfato de bário.

[0014] A figura 6 é um diagrama característico que mostra as influências de uma densidade de um material de eletrodo negativo.

[0015] A figura 7 é um diagrama característico que mostra as influências de um teor de negro de fumo.

[0016] A figura 8 é um diagrama característico que mostra as influências de um teor de íon de alumínio.

DESCRIÇÃO DAS MODALIDADES

[0017] Um aspecto da presente invenção provê uma bateria de chumbo-ácido que inclui uma placa de eletrodo negativo, uma placa de eletrodo positivo e uma solução de eletrólito, em que a placa de eletrodo negativo inclui um material de eletrodo negativo contendo grafite ou fibra de carbono e a placa de eletrodo positivo inclui um Material de eletrodo positivo contendo antimônio.

[0018] A placa de eletrodo negativo inclui um coletor de corrente de eletrodo negativo (grelha de eletrodo negativo) e um material de eletrodo negativo (material ativo negativo). A placa de eletrodo positivo inclui um coletor de corrente de eletrodo positivo (grelha de eletrodo positivo) e um material de eletrodo positivo (material ativo positivo). Os componentes sólidos que não o coletor de corrente pertence a materiais de eletrodo (materiais ativos). Daqui em diante, o teor é mostrado como uma concentração (% em massa) em um material de eletrodo positivo formado ou material de eletrodo negativo em um estado de carga total. A carga total refere-se a um estado em que uma bateria for carregada a atual taxa de 5 horas até um terminal de tensão durante a carga, conforme medido a cada 15 minutos, mostra um valor constante (±0,01 V) três vezes consecutivas.

[0019] A fibra de grafite ou de carbono (daqui em diante referida como grafite ou semelhante) no material de eletrodo negativo provê uma passagem para os elétrons para aceder ao sulfato de chumbo no material de

eletrodo negativo e assim facilita a redução do sulfato de chumbo acumulado na parte inferior do eletrodo Placa na bateria de chumbo-ácido, de modo que a vida de PSOC é melhorada. O teor de grafite ou semelhante no material de eletrodo negativo é preferencialmente 0,5% em massa ou mais porque a vida útil do PSOC é consideravelmente melhorada. O teor de grafite ou semelhante no material de eletrodo negativo é mais preferencialmente 1,0% em massa ou mais porque a vida útil do PSOC é notavelmente melhorada.

[0020] Quando o material do eletrodo negativo contém grafite ou semelhante, ocorre um curto-circuito de permeação. Não se sabe até agora que quando o material de eletrodo negativo na bateria de chumbo-ácido contém grafite ou semelhante, o curto-circuito de permeação ocorre facilmente.

[0021] O teor de grafite ou semelhante no material de eletrodo negativo é, de preferência, 2,4% em massa ou menos, porque o curto-circuito de permeação pode ser suprimido. O teor de grafite ou semelhante no material de eletrodo negativo é mais preferencialmente 2,0% em massa ou menos, porque o curto-circuito de permeação pode ser ainda suprimido.

[0022] Os presentes inventores fizeram uma tentativa de suprimir a ocorrência de curto-circuito de permeação enquanto melhoram a vida útil do PSOC contendo grafite ou semelhante no material de eletrodo negativo. De maneira resultante os presentes inventores verificaram que mesmo quando o material de eletrodo negativo contém grafite ou semelhante, o curto-circuito de permeação pode ser suprimido por conter antimônio no eletrodo positivo. Não se sabe até agora que o curto-circuito de permeação pode ser suprimido por conter antimônio no material do eletrodo positivo.

[0023] O efeito da supressão do curto-circuito de permeação ao conter antimônio no material do eletrodo positivo é elevado quando o material do eletrodo negativo contém grafite (tabela 4). Não se sabe até agora que o grafite no material de eletrodo negativo está associado com curto-circuito de

permeação, e também não foi conhecido até agora que o antimônio no material de eletrodo positivo está associado com o curto-circuito de permeação. Por conseguinte, não é previsível que o efeito da supressão de curto-circuito de permeação por conter antimônio no material de eletrodo positivo seja aumentado quando o material de eletrodo negativo contém grafite.

[0024] O teor de antimônio no material de eletrodo positivo é preferencialmente 0,01% em massa ou mais, porque o curto-circuito de permeação pode ser consideravelmente suprimido. O teor de antimônio no material de eletrodo positivo é mais preferencialmente 0,05% em massa ou mais, porque o curto-circuito de permeação pode ser notavelmente suprimido. O teor de antimônio é um teor em termos de antimônio metálico, e o antimônio pode existir sob a forma de um metal, um óxido ou semelhante.

[0025] O teor de antimônio no material de eletrodo positivo é preferencialmente 0,02% em massa ou mais porque a vida útil do PSOC é consideravelmente melhorada.

[0026] Quando o teor de antimônio no material de eletrodo positivo é 0,10% em massa ou menos, pode ser suprimida uma redução na capacidade inicial de velocidade de 5 horas. Por conseguinte, o teor de antimônio no material de eletrodo positivo é preferencialmente 0,10% em massa ou menos.

[0027] É preferido que o material de eletrodo negativo contenha sulfato de bário porque o curto-circuito de permeação pode ser suprimido. É mais preferido que o material do eletrodo negativo contenha 1,0% em massa ou mais de sulfato de bário porque o curto-circuito de permeação pode ser consideravelmente suprimido. É especialmente preferido que o material de eletrodo negativo contenha 1,2% em massa ou mais de sulfato de bário porque o curto-circuito de permeação pode ser notavelmente suprimido.

[0028] Pode ser usada substância simples de bário ou um composto de bário tal como carbonato de bário em vez de sulfato de bário. Isso ocorre

porque quando a substância simples de bário ou composto de bário é adicionado ao material de eletrodo negativo, ele se transforma em sulfato de bário depois de ser adicionado. A substância simples de bário ou composto de bário é adicionada em uma quantidade de preferencialmente 1,0% em massa ou mais, mais preferencialmente 1,2% em massa ou mais como um teor em termos de sulfato de bário com base na massa do material de eletrodo negativo em um estado de carga total. Como teor em termos de um elemento de bário, o teor de bário no material de eletrodo negativo é preferencialmente 0,59% em massa ou mais, mais preferencialmente 0,70% em massa ou mais.

[0029] Quando o teor de sulfato de bário no material de eletrodo negativo é de 3,0% em massa ou menos, a deterioração da aceitabilidade da carga regenerativa pode ser suprimida. Por conseguinte, o teor de sulfato de bário no material de eletrodo negativo é preferencialmente de 3,0% em massa ou menos. Como teor em termos de um elemento de bário, o teor de bário no material de eletrodo negativo é preferencialmente 1,75% em massa ou menos.

[0030] Quando a densidade do material de eletrodo negativo é 4,0 g/cm^3 ou menos, o curto-circuito de permeação pode ser suprimido e, por conseguinte, a densidade do material de eletrodo negativo é de preferência 4,0 g/cm^3 ou menos. Quando a densidade do material de eletrodo negativo é 3,8 g/cm^3 ou menos, o curto-circuito de permeação pode ser consideravelmente suprimido, e, portanto, a densidade do material de eletrodo negativo é mais preferencialmente 3,8 g/cm^3 ou menos.

[0031] Quando a densidade do material de eletrodo negativo é 3,6 g/cm^3 ou mais, a aceitabilidade de carga regenerativa é melhorada e, portanto, a densidade do material de eletrodo negativo é de preferência 3,6 g/cm^3 ou mais. Quando a densidade do material de eletrodo negativo é 3,7 g/cm^3 ou mais, a carga de regeneração aceitabilidade é consideravelmente melhorada, e, portanto, a densidade do material de eletrodo negativo é mais preferencialmente 3,7 g/cm^3 ou mais.

[0032] De preferência, o material do eletrodo negativo contém negro de fumo. Quando o material do eletrodo negativo contém negro de fumo, o curto-circuito de permeação pode ser suprimido. Quando o teor de negro de fumo no material de eletrodo negativo é 0,10% em massa ou mais, o curto-circuito de permeação pode ser notavelmente suprimido e, por conseguinte, o teor de negro de fumo no material de eletrodo negativo é preferencialmente 0,10% em massa ou mais.

[0033] Quando o teor de negro de fumo no material de eletrodo negativo é 0,05% em massa ou mais, o efeito de melhorar a vida útil de PSOC é aumentado. Por conseguinte, o teor de negro de fumo no material de eletrodo negativo é preferencialmente 0,05% em massa ou mais. Quando o teor de negro de fumo no material de eletrodo negativo é 0,50% em massa ou mais, o efeito de melhorar a vida útil de PSOC é especialmente reforçado e, por conseguinte, o teor de negro de fumo no material de eletrodo negativo é preferencialmente 0,50% em massa ou mais. Quando o teor de negro de fumo no material de eletrodo negativo é superior a 1,00% em massa, uma pasta de material ativo negativo é excessivamente dura e, portanto, difícil de embalar no coletor de corrente e, por conseguinte, o teor de negro de fumo no material de eletrodo negativo preferencialmente 1,00% em massa ou menos.

[0034] Quando uma solução de eletrólito contém íons de alumínio, o curto-circuito de permeação pode ser ainda suprimido. Este efeito é notável quando a solução de eletrólito contém 0,02 mol/L ou mais de íons de alumínio. Por conseguinte, a concentração de íon de alumínio da solução de eletrólito é preferencialmente 0,02 mol/L ou mais.

[0035] Quando a solução de eletrólito contém 0,01 mol/L ou mais de íons de alumínio, a vida útil do PSOC é consideravelmente melhorada e, por conseguinte, a concentração de íon de alumínio da solução de eletrólito é preferencialmente 0,01 mol/L ou mais. Quando a solução de eletrólito contém 0,10 mol/L ou mais de íons de alumínio, a vida útil do PSOC é notavelmente

melhorada e, por conseguinte, a concentração de íon de alumínio da solução de eletrólito é preferencialmente 0,10 mol/L ou mais.

[0036] Quando a solução de eletrólito contém 0,25 mol/L ou menos de íons de alumínio, a vida útil do PSOC é consideravelmente melhorada e, por conseguinte, a concentração de íons de alumínio da solução de eletrólito é preferencialmente 0,25 mol/L ou menos. Quando a solução de eletrólito contém 0,20 mol/L ou menos de íons de alumínio, o tempo de vida do PSOC é notavelmente melhorado e, por conseguinte, a concentração de íon de alumínio da solução de eletrólito é preferencialmente de 0,20 mol/L ou menos.

<Placa de Eletrodo Negativo>

[0037] Uma pasta de material de eletrodo negativo a ser usada é obtida misturando uma quantidade pré-determinada de grafite escamosa, uma quantidade predeterminada de sulfato de bário, negro de fumo, lenhina como agente de retração e fibra de resina sintética como material de reforço com um pó de chumbo preparado por um método de moinho de bolas.

[0038] O grafite não é necessariamente grafite escamada, e pode ser grafite escalar, grafite natural tal como grafite terrestre, ou grafite artificial, ou pode ser grafite expansiva, grafite expandida ou semelhante. O grafite é de preferência grafite escamada ou grafite expandida, especialmente preferencialmente grafite escamada. O grafite expandido é grafite após expansão. De preferência, o grafite tem um tamanho médio de partícula de, por exemplo, 10 µm ou mais e 300 µm ou menos. A fibra de carbono tem o mesmo efeito que a do grafite. A fibra de carbono a ser usado tem um comprimento de, por exemplo, 5 µm ou mais e 500 µm ou menos.

[0039] O sulfato de bário tem um tamanho médio de partícula primária de, por exemplo, 0,3 µm ou mais e 2,0 µm ou menos, e um tamanho de partícula secundária médio de, por exemplo, 1 µm ou mais e 10 µm ou menos. O teor da lenhina é arbitrário. Pode utilizar-se um agente sintético à

prova de retração, tal como um condensado de um bisfenol sulfonado, em vez de lenhina. O teor do material de reforço e o tipo da fibra de resina sintética são arbitrários. O método para produzir o pó de chumbo, o teor de oxigénio e assim por diante são arbitrários, e a placa de eletrodo negativo pode conter outros aditivos, um eletrólito polimérico sintético solúvel em água e assim por diante.

[0040] A mistura acima mencionada é formada em uma pasta com água e ácido sulfúrico, embalada no coletor de corrente do eletrodo negativo e depois curada e seca para preparar uma placa de eletrodo negativo não formada. A quantidade empacotada do material de eletrodo negativo por uma placa de eletrodo negativo formada pode ser, por exemplo, 30 g ou mais e 70 g ou menos. A densidade do material de eletrodo negativo formado é ajustada por alteração da quantidade adicionada de água durante a preparação da pasta. O coletor de corrente de eletrodo negativo é, por exemplo, uma grelha expandida, uma grelha fundida, uma grelha perfurada ou semelhante.

<Placa de Eletrodo Positivo>

[0041] Uma pasta de material de eletrodo positiva a ser usada é obtida misturando um pó de trióxido de antimônio e uma fibra de resina sintética como um material de reforço com um pó de chumbo preparado por um método de moinho de bolas e formando a mistura em uma pasta com água e ácido sulfúrico. A pasta é embalada no coletor de corrente de eletrodo positivo e depois curada e seca para preparar uma placa de eletrodo positivo não formada. O tipo do pó de chumbo e as condições para a produção do pó de chumbo são arbitrárias, e o tamanho médio de partícula do pó de trióxido de antimônio é, de preferência, por exemplo, 0,1 µm ou mais, e 5 µm ou menos. Pó de antimônio metálico ou semelhante pode ser usado em vez de um pó de trióxido de antimônio e o antimônio existe como um metal, um óxido, um composto de ácido sulfúrico ou semelhante no material de eletrodo positivo. A densidade do material de eletrodo positivo formado pode ser, por

exemplo, 3,5 g/cm^3 ou mais e 4,8 g/cm^3 ou menos. O coletor de corrente de eletrodo positivo é, por exemplo, uma grelha expandida, uma grelha fundida, uma grelha perfurada ou semelhante.

[0042] As placas de eletrodo positivo não formadas ou as placas de eletrodo negativo não formadas são cobertas com um separador, as placas de eletrodo negativo não formadas e as placas de eletrodo positivo não formadas estão alternadamente em camadas, e cada uma das placas de eletrodo negativo não formadas e cada uma das placas de eletrodo positivo não formadas estão conectadas por uma tira para obter um grupo de placas de eletrodo. Os grupos de placas de eletrodos são ligados em série, armazenados em uma câmara de célula de um recipiente de bateria e sujeitos a formação no recipiente de bateria por adição de ácido sulfúrico para preparar uma bateria de chumbo-ácido de tipo inundado. O separador é feito de, por exemplo, resina sintética, de preferência uma poliolefina, mais preferencialmente polietileno. De preferência, o separador tem uma nervura que sobressai de uma base. A espessura de base, a espessura total ou semelhante do separador é arbitrária, mas a espessura de base do separador é preferencialmente 0,15 mm ou mais e 0,25 mm ou menos. A espessura de base do separador não está ligada à invenção nas reivindicações. A distância entre a placa de eletrodo positivo e a placa de eletrodo negativo pode ser, por exemplo, 0,5 mm ou mais e 0,9 mm ou menos. A relação N/P da massa P do material do eletrodo positivo e a massa N do material do eletrodo negativo por bateria de chumbo-ácido pode ser, por exemplo, 0,62 ou mais e 0,95 ou menos.

[0043] A figura 1 mostra uma bateria de chumbo-ácido 2. O número de referência 4 indica uma placa de eletrodo negativo, o número de referência 6 indica uma placa de eletrodo positivo, o número de referência 8 indica um separador e o número de referência 10 designa uma solução de eletrólito composta principalmente de ácido sulfúrico. A placa de eletrodo negativo 4 inclui um coletor de corrente de eletrodo negativo 12 e um material de

eletrodo negativo 14 e a placa de eletrodo positivo 6 inclui um coletor de corrente de eletrodo positivo 16 e um material de eletrodo positivo 18. O separador 8 está na forma de um saco, E inclui uma base 20 e uma nervura 22, a placa de eletrodo negativo 4 é armazenada no saco e a nervura 22 fica voltada para a placa de eletrodo positivo 6. No entanto, a placa de eletrodo positivo 6 pode ser armazenada no separador 8 com a nervura 22 Voltada para a placa de eletrodo positivo 6. O separador não é obrigado a estar na forma de um saco desde que separe a placa de eletrodo positivo e a placa de eletrodo negativo um do outro e, por exemplo, um tapete de vidro ou retentor em forma de folheto pode ser usado.

[0044] O teor de bário no material de eletrodo negativo formado é quantitativamente determinado da seguinte maneira. A bateria de chumbo-ácido 2 em um estado de carga completa é desmontada, a placa de eletrodo negativo 4 é lavada com água e seca para remover um componente de ácido sulfúrico e o material de eletrodo negativo 14 é recolhido. O material do eletrodo negativo é esmagado, adiciona-se 300 g/L de água peróxido de hidrogênio em uma quantidade de 20 mL por 100 g do material do eletrodo negativo, ácido nítrico obtido por diluição de 1 parte em volume de ácido nítrico concentrado a 60% em massa com 3 partes em volume de água permutada por íons, e a mistura é aquecida sob agitação durante 5 horas para dissolver o chumbo sob a forma de nitrato de chumbo. O sulfato de bário é dissolvido e a concentração de bário na solução resultante é quantitativamente determinada por medição de absorção atómica e convertida para o teor de bário no material de eletrodo negativo. O teor de sulfato de bário no material de eletrodo negativo pode ser determinado a partir do teor de bário no material de eletrodo negativo.

[0045] O teor de cada grafite e negro de fumo no material de eletrodo negativo formado é quantitativamente determinado da seguinte maneira. A bateria de chumbo-ácido 2 em um estado de carga completa é desmontada, a

placa de eletrodo negativo 4 é lavada com água e seca para remover um componente de ácido sulfúrico e o material de eletrodo negativo 14 é recolhido. O material de eletrodo negativo é esmagado, adiciona-se água de peróxido de hidrogênio em uma concentração de 300 g/L em uma quantidade de 20 mL por 100 g do material de eletrodo negativo, ácido nítrico obtido por diluição de 1 parte em volume de 60% Adiciona-se ácido com 3 partes em volume de água com permuta iónica e aquece-se a mistura sob agitação durante 5 horas para dissolver o chumbo sob a forma de nitrato de chumbo. O sulfato de bário é dissolvido e o grafite, o negro de fumo e um material de reforço são então separados por filtração.

[0046] Em seguida, os componentes sólidos (grafite, negro de fumo e material de reforço) obtidos por filtração são dispersos em água. Peneirou-se a dispersão duas vezes utilizando uma peneira molecular impermeável ao material de reforço e lavou-se com água para remover o material de reforço, de modo que o negro de fumo e o grafite fossem removidos.

[0047] À pasta de material de eletrodo negativo são adicionados o negro de fumo e o grafite juntamente com um agente de impermeabilização orgânico tal como a lenhina e assim mesmo no material de eletrodo negativo após a formação, o negro de fumo e o grafite existem em um estado em que um O seu agregado é colapsado devido ao efeito de ativação de interface do agente de impermeabilização orgânico. Dado que o agente de impermeabilização orgânico é dissolvido em água e perdido na série de operações de separação acima mencionada, o negro de fumo separado e o grafite são novamente dispersos em água, adicionam-se 15 g do agente de impermeabilização orgânico à base de 100 mL De água, a mistura é agitada para recolher o agregado do negro de fumo e do grafite novamente, e neste estado, é realizada a seguinte operação de separação.

[0048] Após a operação acima mencionada, faz-se passar a suspensão contendo o negro de fumo e o grafite através de uma peneira molecular

substancialmente impermeável ao grafite e permeável ao negro de fumo, e assim o negro de fumo e o grafite são separados uns dos outros. Através desta operação, o grafite permanece no peneiro, e um líquido que passa através do peneiro contém o negro de fumo. O grafite e o negro de fumo separados através da série de operações acima mencionada são lavados com água e secos, e depois cada um pesado. A fibra de carbono pode ser separada da mesma maneira que no caso do grafite.

[0049] A solução de eletrólito é extraída e a concentração de íons de alumínio na solução de eletrólito é quantitativamente determinada por análise espectral de emissão de ICP.

[0050] Um método para determinar quantitativamente o teor de antimônio no material de eletrodo positivo é mostrado abaixo. A bateria de chumbo-ácido 2 em um estado de carga total é desmontada, a placa de eletrodo positivo 6 é lavada com água e seca para remover um componente de ácido sulfúrico e o material de eletrodo positivo 18 é recolhido. Com base no mesmo tratamento que no caso do material de eletrodo negativo 14, o chumbo e o antimônio são dissolvidos em ácido nítrico concentrado, e o teor de antimônio é determinado quantitativamente por análise espectral de emissão de ICP.

[0051] Um método para determinar quantitativamente a densidade do material de eletrodo negativo é mostrado abaixo. Um material de eletrodo negativo formado em um estado de carga completa é lavado com água e seca, e o volume v aparente (cm^3) por um g e o volume de poros total de u (cm3) por 1 g do material de eletrodo negativo são medidos em Um estado não triturado por um método de penetração de mercúrio. O volume aparente v é uma soma do volume sólido e do volume de poro fechado do material do eletrodo negativo.

[0052] O material de eletrodo negativo é embalado em um recipiente, o volume V1 (cm^3) do que é conhecido, e V2 (cm^3) de espaços com um

tamanho correspondente a um tamanho de poro de 100 µm ou mais é medido por um mercúrio Método de penetração. Penetração de mercúrio é continuada para medir o volume de poros total de L, o valor de (V1 - V2) - L é definido como o volume v aparente (cm3), e o d densidade (g/cm^3) do material de eletrodo negativo é determinado a partir da equação: d = 1/(v + u) = 1/(V1 - V2). Na medida pelo método de penetração do mercúrio, o material de eletrodo negativo é pressurizado a uma pressão máxima de 4,45 psia (30,7 kPa), e o ângulo de contato e da tensão superficial do mercúrio são ajustados para 130° e 484 dines/cm, respectivamente.

<Outras modalidades>

[0053] A presente invenção não se limita à forma de realização acima descrita, e pode ser realizada em aspectos com várias alterações e modificações feitas no aspecto acima descrito.

[0054] A bateria de chumbo-ácido de acordo com a forma de realização tem excelente desempenho de vida de PSOC e desempenho de resistência de curto-circuito de permeação e é, portanto, apropriada como uma bateria de chumbo-ácido para veículos de marcha lenta sem fim ou semelhantes. A bateria de chumbo-ácido de acordo com a forma de realização pode ser usada para aplicações de ciclo, tais como aplicações de empilhador, para além de aplicações de veículo parado. Em um exemplo, a bateria de chumbo-ácido é uma bateria de ácido-chumbo inundada, mas pode ser uma bateria de chumbo-ácido regulada por válvula. A bateria de chumbo-ácido de acordo com a forma de realização é de preferência uma bateria de chumbo-ácido do tipo inundado. Mesmo quando a bateria de chumbo-ácido de acordo com a forma de realização é usada em um estado parcial de carga, o curto-circuito de permeação é suprimido e, por conseguinte, a bateria de chumbo-ácido é adequada como uma bateria de chumbo-ácido a ser usada em um estado parcial de carga.

[0055] Daqui em diante, serão descritos exemplos da presente

invenção. A presente invenção pode ser levada a cabo enquanto o exemplo é adequadamente alterado de acordo com o conhecimento comum de um especialista na técnica e a descrição de técnicas anteriores. No exemplo, o material de eletrodo negativo é às vezes referido como um material ativo negativo, e o material de eletrodo positivo é por vezes referido como um material ativo positivo.

EXEMPLO

[0056] Uma pasta de material ativo negativo para ser usado foi obtido por mistura de uma quantidade pré-determinada de grafite escamosa (tamanho médio de partícula: 150 µm), uma quantidade predeterminada de sulfato de bário (tamanho médio das partículas primárias: 0,79 µm e o tamanho médio de partícula secundária: 2.5 µm), negro de fumo, lenhina (teor: 0,2% em massa), como um agente à prova de encolhimento e de fibras de resina sintética (teor: 0,1% em massa) como um material de reforço com um pó de grafite preparada por um método de moinho de bolas. O teor de grafite escamada foi alterado dentro de uma gama entre 0% em massa e 2,5% em massa. O teor de sulfato de bário foi alterado dentro de uma gama entre 0,6% em massa e 4,0% em massa.

[0057] A mistura acima mencionada foi formada em uma pasta com água e ácido sulfúrico, embalada em uma grelha de eletrodos negativos do tipo expandida, composta por uma liga à base de Pb-Ca-Sn à base de antimônio, e curada e seca. A densidade do material ativo negativo foi ajustada para 3,4 g/cm^3 ou mais e 4,1 g/cm^3 ou menos, alterando a quantidade de água.

[0058] Uma pasta de material ativo positivo para ser usado foi obtida por mistura de um pó de trióxido de antimônio (tamanho médio de partícula: 0,5 µm) em uma quantidade de 0-0,12% em massa em termos de um metal e fibra de resina sintética como material de reforço em uma quantidade de 0,1% em massa, como um teor em um estado formado e após carga completa, com

um pó de chumbo preparado por um método de moinho de bolas, e formando a mistura em uma pasta com água e ácido sulfúrico. A pasta foi empacotada em uma grelha de eletrodo positivo do tipo expandida constituída por uma liga à base de Pb-Ca-Sn à base de antimônio e curada e seca. A pasta foi ajustada de modo a que um material ativo positivo após a formação tinha uma densidade de 4,1 g/cm^3.

[0059] Uma placa de eletrodo negativo não formada foi coberto com um separador de polietileno (média de tamanho de poro: 0,1 µm) com uma nervura saliente a partir de uma base, e a espessura total da base e a nervura foi fixada a 0,7 mm. No exemplo, foram usados separadores com uma espessura de base de 0,20 mm e com uma espessura de base de 0,25 mm e a distância entre uma placa de eletrodo positivo e uma placa de eletrodo negativo foi ajustada para 0,7 mm. Sete placas de eletrodo negativo não formadas e seis placas de eletrodo positivo não formadas foram alternadamente em camadas e cada uma das placas de eletrodo negativo não formadas e cada uma das placas de eletrodo positivo não formadas foram ligadas por uma tira para obter um grupo de placas de eletrodos. Seis grupos de placas de eletrodos foram ligados em série, armazenado em uma câmara celular de um recipiente de bateria, e submetida à formação no recipiente da bateria por adição de ácido sulfúrico com uma gravidade específica de 1,285 a 20°C para se obter um tipo inundada de chumbo-ácido Bateria com tamanho B20 e capacidade de 5 horas de 30 Ah.

[0060] Os teores de bário, grafite e negro de fumo no material ativo negativo foram medidos cada um da maneira descrita acima. Para a separação do negro de fumo e grafite e do material de reforço no material ativo negativo, utilizou-se um peneira molecular com um diâmetro de abertura de 1,4 mm. O carbono preto separado e grafite foram dispersos em água, VANILLEX N (fabricado por Nippon Paper Industries Co., Ltd.) como um sal de ácido sulfônico de lenhina, em seguida, foi adicionado como um agente

à prova de encolhimento orgânico, e o negro de fumo e o grafite eram separados uns dos outros utilizando um peneiro com um diâmetro de abertura de 20 µm. Mesmo quando se grafite com um tamanho de partícula de menos de 20 µm foi usada, grafite com um tamanho de partícula de 3 µm ou mais foi substancialmente incapaz de passar através da peneira molecular devido ao entupimento da peneira molecular. A concentração de íons de alumínio na solução de eletrólito, o teor de antimônio no material ativo positivo, e a densidade do material ativo negativo foram, cada um medido na maneira descrita acima.

[0061] Para uma bateria de chumbo-ácido 2 em um estado de carga completa, a capacidade da velocidade de 5 horas inicial e a aceitabilidade de carga regenerativa foram medidas, e um teste PSOC vida e um teste de aceleração de curto-circuito de permeação foram conduzidos. A bateria de chumbo-ácido, em um estado de carga completa foi descarregada com uma corrente taxa de 5 horas, com a temperatura da solução de eletrólito definido como 25°C, e o tempo até que a tensão no terminal diminuiu para 1,75 V/célula foi medida. A partir do tempo, a capacidade inicial taxa de 5 horas foi calculada. A bateria de chumbo-ácido, em um estado de carga completa foi descarregada por apenas 10% da capacidade de taxa de 5 horas a uma taxa de corrente de 5 horas, com a temperatura da solução de eletrólito definido como 25°C, e a bateria de chumbo-ácido foi deixado em pé à temperatura ambiente, durante 12 horas, e carregada em 2.42 V/célula. Aqui, a quantidade de carga durante 10 segundos iniciais foi definida como aceitabilidade de carga regenerativa. A aceitabilidade de carga regenerativa é responsável aceitabilidade quando a bateria estiver carregada após ser deixado em pé após a alta. A aceitabilidade de carga regenerativa é diferente de aceitação de carga quando a bateria está carregada sem estar de pé esquerdo após a alta.

[0062] Detalhes do teste PSOC vida são mostrados na figura 2 e na tabela 1. A “1 CA” mostra 30 A, no caso de uma bateria com uma capacidade

de taxa de 5 horas de 30 Ah, e a “40°C de ar” significa que o teste foi realizado em um banho de ar a 40°C. o número de ciclos até que a tensão no terminal atinge 1,2 V/célula no padrão de teste na tabela 1 é definido como um tempo de vida útil de PSOC. Detalhes do ensaio de permeação em curto-circuito de aceleração são mostrados na tabela 2. O teste é realizado sob condições que aceleram a ocorrência de curto-circuito de permeação, e no presente ensaio, a razão de ocorrência de curto-circuito de permeação é notavelmente mais elevada do que em condições de serviço práticos do chumbo bateria ácida. Cinco ciclos de etapas 1 a 4 do curto-circuito padrão de teste de aceleração de permeação mostrado na tabela 2 foram realizadas, e após cinco ciclos, a bateria de chumbo-ácido foi desmontado para examinar a relação de baterias de chumbo-ácido, em que um curto-circuito ocorreram. O “25°C a água” significa que o teste foi realizado em um banho de água a 25°C. Nas tabelas 1 e 2, a “descarga CC” indica a descarga de corrente constante, a “carga CV” indica a carga de tensão constante, e o “carga CC” denota carga de corrente constante. Nas tabelas 1 e 2, a “descarga CC” indica a descarga de corrente constante, a “carga CV” indica a carga de tensão constante, e a “carga CC” indica a corrente de carga constante. Nas tabelas 1 e 2, a “descarga CC” indica a descarga de corrente constante, a “carga CV” indica a carga de tensão constante, e a “carga CC” indica a corrente de carga constante.

[Tabela 1]

Etapas	Detalhes	Condições de ensaio		Temperatura
		Corrente, tensão	Condições de rescisão	
1	Descarga de CC	1CA	59 segundos	Ar de 40°C
2	Descarga de CC	300A	1 segundo	Ar de 40°C
3	Carga CV	2,4 V/célula, máximo: 50 A	10 segundos	Ar de 40°C
4	Descarga de CC	1CA	5 segundos	Ar de 40°C
5	Repita as etapas 3 e 4	5 vezes		Ar de 40°C
6	Repetir as etapas 1 a 5	50 vezes		Ar de 40°C
7	Carga CV	2,4 V/célula, máximo: 50 A	900 segundos	Ar de 40°C
8	Repetir as etapas 1 a 7	72 vezes		Ar de 40°C
9	Descansar	15h		Ar de 40°C
10	Voltar para etapa 1	-		Ar de 40°C

[Tabela 2]

Etapas	Detalhes	Condições de ensaio		Temperatura
		Corrente, tensão	Condições de rescisão	
1	Descarga de CC	0.05CA	1,0 V/célula	Água de 25°C
2	Deixar com resistência ligada	10 □	28 dias	Água de 25°C
3	Carga CV	2,4 V/célula, máximo: 50 A	10 minutos	Água de 25°C
4	Carga CC	0.05CA	27 horas	Água de 25°C
5	Repetir as etapas 1 a 4	5 vezes		Água de 25°C

[0063] Principais resultados são mostrados na tabela 3. A espessura da base do separador era de 0,25 mm e a densidade do material ativo negativo foi de 3,8 g/cm^3. Exceto para a razão de ocorrência circuito curto de permeação, os dados são apresentados como valores relativos a amostra A1 em que o valor para a amostra A1 é de 100%.

[Tabela 3]

Amostras	Grafite escamosa (% em massa)	Sulfato de bário (% em massa)	Antimônio (% em massa)	Espessura da base do separador (mm)	Densidade de material ativo negativo (g/cm^3)	Aceitabilidade de carga regenerativa (Razão A1)	Vida útil de PSOC (Razão A1)	Razão de ocorrência de curto-circuito de permeação (%)	Capacidade inicial de taxa de 5 horas (Razão A1)
A1	0	0,6	0,04	0,25	3,8	100	100	20	100
A2	0,5	0,6	0,04	0,25	3,8	99	109	40	100
A3	0,5	1,0	0,04	0,25	3,8	96	114	20	100
A4	0,5	1.2	0,04	0,25	3,8	96	118	0	100
A5	0,5	1,5	0,04	0,25	3,8	94	121	0	100
A6	0,5	2,0	0,04	0,25	3,8	93	118	0	100
A7	0,5	3,0	0,04	0,25	3,8	91	120	0	100
A8	0,5	4,0	0,04	0,25	3,8	89	116	0	100
A9	1,0	0,6	0,04	0,25	3,8	98	112	40	100
A10	1,0	1,0	0,04	0,25	3,8	95	118	40	100
A11	1,0	1.2	0,04	0,25	3,8	95	121	20	100
A12	1,0	1,5	0,04	0,25	3,8	93	124	0	100
A13	1,0	2,0	0,04	0,25	3,8	92	121	0	100
A14	1,0	3,0	0,04	0,25	3,8	90	123	0	100
A15	1,0	4,0	0,04	0,25	3,8	88	119	0	100
A16	1,5	0,6	0,04	0,25	3,8	98	119	60	100
A17	1,5	1,0	0,04	0,25	3,8	95	125	40	100
A18	1,5	1.2	0,04	0,25	3,8	95	129	20	100
A19	1,5	1,5	0,04	0,25	3,8	93	132	20	100
A20	1,5	2,0	0,04	0,25	3,8	91	129	0	100
A21	1,5	3,0	0,04	0,25	3,8	90	131	0	100

A22 *	1,5	4,0	0,04	0,25	3,8	-	-	-	-
A23	2,0	0,6	0,04	0,25	3,8	98	115	60	100
A24	2,0	1,0	0,04	0,25	3,8	95	121	40	100
A25	2,0	1.2	0,04	0,25	3,8	95	124	20	100
A26	2,0	1,5	0,04	0,25	3,8	93	128	20	100
A27	2,0	2,0	0,04	0,25	3,8	92	124	20	100
A28	2,0	3,0	0,04	0,25	3,8	91	127	0	100
A29 *	2,0	4,0	0,04	0,25	3,8	-	-	-	-
A30	2,5	0,6	0,04	0,25	3,8	97	103	80	100
A31	2,5	1,0	0,04	0,25	3,8	94	108	60	100
A32	2,5	1.2	0,04	0,25	3,8	94	111	60	100
A33	2,5	1,5	0,04	0,25	3,8	92	114	40	100
A34	2,5	2,0	0,04	0,25	3,8	91	111	40	100
A35	2,5	3,0	0,04	0,25	3,8	89	113	20	100
A36 *	2,5	4,0	0,04	0,25	3,8	-	-	-	-
B1	1,5	0,6	0	0,25	3,8	97	99	80	100
B2	1,5	1.2	0	0,25	3,8	94	107	40	100
B3	1,5	1,5	0	0,25	3,8	92	110	40	100
B4	1,5	3,0	0	0,25	3,8	91	112	20	100
B5	1,5	1,5	0,01	0,25	3,8	92	112	20	101
B6	1,5	1,5	0,02	0,25	3,8	92	130	20	101
B7	1,5	1,5	0,10	0,25	3,8	94	140	0	95
B8	1,5	1,5	0,12	0,25	3,8	93	146	0	93
B9	2,0	3,0	0,01	0,25	3,8	91	108	0	100
B10	2,0	3,0	0,02	0,25	3,8	91	123	0	100
B11	2,0	3,0	0,10	0,25	3,8	92	130	0	97

* A preparação foi impossível porque a pasta de material ativo era excessivamente dura.

[0064] A tabela 3 e a figura 3 mostram que, quando o material ativo negativo contém grafite, o tempo de vida útil de PSOC é melhorada. Quando o material ativo negativo contém 0,5% em massa ou mais de grafite, o tempo de vida útil de PSOC é consideravelmente melhorado, e quando o material ativo negativo contém 1,0% em massa ou mais de grafite, o tempo de vida útil de PSOC é notavelmente melhorado.

[0065] É aparente que, quando o material ativo negativo contém grafite, o curto-circuito de permeação ocorre facilmente. Não tem sido conhecido até agora de que, quando o material ativo negativo contém grafite, o curto-circuito de permeação ocorre facilmente. Quando o teor de grafite no material ativo negativo é de 2,4% em massa ou menos, o curto-circuito de permeação é suprimido, e quando o teor de grafite no material ativo negativo é de 2,0% em massa ou menos, o curto-circuito de permeação é

consideravelmente suprimido (figura 3). Não tem sido conhecido até agora que o grafite no material ativo negativo está associado com curto-circuito de permeação, e, por conseguinte, o efeito acima mencionado não é previsível.

[0066] Os presentes inventores fizeram uma tentativa para suprimir a ocorrência de curto-circuito de permeação, melhorando o tempo de vida por PSOC contendo grafite no material ativo negativo. De maneira resultante, os presentes inventores verificaram que o curto-circuito de permeação pode ser suprimido pela contendo antimônio no material ativo positivo (figura 4). Não tem sido conhecido até agora que o curto-circuito de permeação pode ser suprimido pela contendo antimônio no material ativo positivo, e supressão de permeação em curto-circuito por contendo antimônio no material ativo positivo foi um resultado inesperado.

[Tabela 4]

Amostras	Grafite escamosa (% em massa)	Sulfato de bário (% em massa)	Antimônio (% em massa)	Espessura da base do separador (mm)	Densidade de material ativo negativo (g/cm^3)	Vida útil de PSOC (Razão A1)	Razão de ocorrência de curto-circuito de permeação (%)
X1	0	0,6	0	0,2	3,6	86	30
X2	0	0,6	0,01	0,2	3,6	88	25
X3	0	0,6	0,02	0,2	3,6	100	25
Y1	0,5	0,6	0	0,2	3,6	90	60
Y2	0,5	0,6	0,01	0,2	3,6	96	45
Y3	0,5	0,6	0,02	0,2	3,6	110	45

[0067] A tabela 4 mostra as influências de grafite no material ativo negativo sobre o efeito de suprimir o curto-circuito de permeação por antimônio no material ativo positivo. O efeito de suprimir o curto-circuito de permeação por conter de 0,01% em massa de antimônio no material ativo positivo foi de 5%, quando o material ativo negativo não contém grafite, enquanto que o efeito acima mencionado foi de 15%, quando o material ativo negativo continho grafite (tabela 4). Este resultado mostra que o efeito de suprimir o curto-circuito de permeação por contendo antimônio no material ativo positivo é alta quando o material ativo negativo contém grafite. Não tem sido conhecido até agora que o grafite no material ativo negativo está

associado com curto-circuito de permeação, e que não tem sido conhecido até agora que antimônio no material ativo positivo está associado com curto-circuito de permeação. Portanto, não é previsível que o efeito de suprimir o curto-circuito de permeação por contendo antimônio no material ativo positivo é reforçada quando o material ativo negativo contém grafite.

[0068] O efeito de suprimir o curto-circuito de permeação por antimônio é notavelmente observado quando o teor de antimônio é de 0,01% em massa ou mais (figura 4). Quando o teor de antimônio no material ativo positivo é de 0,10% em massa ou menos, uma redução na capacidade inicial taxa de 5 horas pode ser suprimida (tabela 3).

[0069] A tabela 3 e a figura 5 mostram que, quando o material ativo negativo contém sulfato de bário, o curto-circuito de permeação pode ser suprimido. Não tem sido conhecido até agora que o sulfato de bário no material ativo negativo está associado com curto-circuito de permeação, e, portanto, a supressão o curto-circuito de permeação através da inclusão de sulfato de bário no material ativo negativo era resultado inesperado. Quando o teor de sulfato de bário no material ativo negativo é de 1,0% em massa ou mais, o efeito de suprimir o curto-circuito de permeação é melhorado, e quando o teor de sulfato de bário no material ativo negativo é de 1,2% em massa ou mais, o efeito de suprimir curto-circuito de permeação é notavelmente melhorado (figura 5).

[0070] A tabela 3 mostra que, quando o teor de sulfato de bário no material ativo negativo é de 3,0% em massa ou menos, a deterioração de aceitabilidade carga regenerativo pode ser suprimida. Quando 4,0% em massa de sulfato de bário estava contida no material ativo negativo no caso em que o material ativo negativo continha 1,5% em massa ou mais de grafite, a pasta de material ativo era excessivamente dura, e, assim, difíceis de embalar em uma grade.

[Tabela 5]

Amostras	Grafite escamosa (% em massa)	Sulfato de bário (% em massa)	Densidade de material ativo negativo (g/cm^3)	Espessura da base do separador (mm)	Antimônio (% em massa)	Aceitabilidade de carga regenerativa (Razão A1)	Vida útil de PSOC (Razão A1)	Razão de ocorrência de curto-circuito de permeação (%)
C1	1,5	1,5	3,4	0,25	0,04	88	125	0
C2	1,5	1,5	3.6	0,25	0,04	92	139	0
A19	1,5	1,5	3,8	0,25	0,04	93	132	20
C3	1,5	1,5	4,0	0,25	0,04	96	136	20
C4	1,5	1,5	4.1	0,25	0,04	97	129	40
C5	1,5	0,6	3.6	0,25	0,04	96	124	40
A16	1,5	0,6	3,8	0,25	0,04	98	119	60
C6	2,0	3,0	3,4	0,25	0,04	85	123	0
A28	2,0	3,0	3,8	0,25	0,04	91	127	0
C7	2,0	3,0	4,0	0,25	0,04	93	125	20

[0071] A tabela 5 e a figura 6 mostram os resultados quando a densidade do material ativo negativo é alterada. A tabela 5 e a figura 6 mostram que, quando a densidade do material ativo negativo é 4,0 g/cm^3 ou menos, o curto-circuito de permeação pode ser suprimido. Não tem sido até agora conhecido que a densidade do material ativo negativo está associada com curto-circuito de permeação. Por isso, a supressão o curto-circuito de permeação, definindo a densidade do material ativo negativo a 4,0 g/cm^3 ou menos foi um resultado inesperado. Quando a densidade do material ativo negativo é 3,8 g/cm^3 ou menos, o curto-circuito de permeação efeito supressor é adicionalmente melhorada.

[0072] A tabela 5 e a figura 6 mostram que, quando a densidade do material ativo negativo é aumentada, regenerativa aceitabilidade carga é melhorada. Quando a densidade do material de eletrodo negativo é 3,6 g/cm^3 ou mais, a carga de regeneração aceitabilidade é consideravelmente melhorada, e quando a densidade do material ativo negativo é 3,7 g/cm^3 ou mais, a carga de regeneração aceitabilidade é notavelmente melhorada.

[Tabela 6]

Amostras	Grafite escamosa (% em massa)	Sulfato de bário (% em massa)	Antimônio (% em massa)	Espessura da base do separador (mm)	Densidade de material ativo negativo	Negro de fumo (% em massa)	Aceitabilidade de carga regenerativa (Razão A1)	Vida útil de PSOC (Razão A1)	Razão de ocorrência de curto-circuito de permeação

					(g/cm^3)				(%)
A1	0	0,6	0,04	0,25	3,8	0	100	100	20
D1	0	0,6	0,04	0,25	3,8	0,10	100	102	20
A19	1,5	1,5	0,04	0,25	3,8	0	93	132	20
D2	1,5	1,5	0,04	0,25	3,8	0,05	95	134	20
D3	1,5	1,5	0,04	0,25	3,8	0,10	95	137	0
D4	1,5	1,5	0,04	0,25	3,8	0,50	96	139	0
D5	1,5	1,5	0,04	0,25	3,8	1,00	98	143	0
D6 *	1,5	1,5	0,04	0,25	3,8	1,20	-	-	-
A27	2,0	2,0	0,04	0,25	3,8	0	92	124	20
D7	2,0	2,0	0,04	0,25	3,8	0,05	94	128	20
D8	2,0	2,0	0,04	0,25	3,8	0,10	95	131	0

* A preparação foi impossível porque a pasta era excessivamente dura.

[0073] A tabela 6 e a figura 7 mostram os resultados quando o material ativo negativo contém negro de fumo. A tabela 6 e a figura 7 mostram que, quando o material ativo negativo contém negro de fumo, o curto-circuito de permeação pode ser suprimido. Não tem sido conhecido até agora que o curto-circuito de permeação pode ser suprimido por, contendo negro de fumo no material ativo negativo, e este foi um resultado inesperado. O efeito de suprimir o curto-circuito de permeação por negro de fumo é notavelmente observado quando o teor de negro de fumo no material ativo negativo é de 0,1% em massa ou mais. Quando o material ativo negativo contém 1,2% em massa ou mais de negro de fumo, a pasta de material ativo negativo é excessivamente difícil, e, portanto, difíceis de embalar, o teor de negro de fumo no material ativo negativo é de preferência 1,0% em massa ou menos.

[0074] Quando o material ativo negativo não contém grafite, o efeito supressor de curto-circuito de permeação não é obtido mesmo quando o material ativo negativo contém negro de fumo (amostras A1 e D1 na tabela 6). Assim, é evidente que o efeito de suprimir o curto-circuito de permeação por negro de fumo é alto quando o material ativo negativo contém grafite. Não tem sido conhecido até agora que o grafite e negro de fumo no material ativo negativo está associada com curto-circuito de permeação. Portanto, não

é previsível que o efeito de suprimir o curto-circuito de permeação por negro de fumo no material ativo negativo é reforçado quando o material ativo negativo contém grafite.

[Tabela 7]

Amostras	Grafite escamosa (% em massa)	Sulfato de bário (% em massa)	Antimônio (% em massa)	Espessura da base do separador (mm)	Densidade de material ativo negativo (g/cm^3)	Al em e solução lectrolyte (Mol/L)	Aceitabilidade de carga regenerativa (Razão A1)	Vida útil de PSOC (Razão A1)	Razão de ocorrência de curto-circuito de permeação (%)
A19	1,5	1,5	0,04	0,25	3,8	0	93	132	20
D9	1,5	1,5	0,04	0,25	3,8	0,01	94	135	20
D10	1,5	1,5	0,04	0,25	3,8	0,02	95	139	0
D11	1,5	1,5	0,04	0,25	3,8	0,10	94	143	0
D12	1,5	1,5	0,04	0,25	3,8	0.20	91	140	0
D13	1,5	1,5	0,04	0,25	3,8	0,30	90	135	0

[0075] A tabela 7 e a figura 8 mostram os resultados quando o material ativo negativo contém íons de alumínio. A tabela 7 e a figura 8 mostram que quando a solução de eletrólito contém íons de alumínio, o curto-circuito de permeação pode ser suprimido. O efeito de suprimir o curto-circuito de permeação por íons de alumínio é notavelmente observado quando a concentração de íons de alumínio na solução de eletrólito é de 0,02% em massa ou mais.

[0076] Quando a solução de eletrólito contém 0,01 mol/L ou mais de íons de alumínio, o tempo de vida útil de PSOC é consideravelmente melhorado, e quando a solução de eletrólito contém 0,1 mol/L ou mais de íons de alumínio, o tempo de vida útil de PSOC é notavelmente melhorado. Quando a solução de eletrólito contém 0,25 mol/L ou menos de íons de alumínio, o tempo de vida útil de PSOC é consideravelmente melhorado, e quando a solução de eletrólito contém 0,2 mol/L ou menos de íons de alumínio, o tempo de vida útil de PSOC é notavelmente melhorado.

[Tabela 8]

Amostras	Grafite escamosa (% em massa)	Sulfato de bário (% em massa)	Antimônio (% em massa)	Espessura da base do separador (mm)	Densidade de material ativo negativo (g/cm^3)	Aceitabilidade de carga regenerativa (Razão E1)	Vida útil de PSOC (Razão E1)	Razão de ocorrência de curto-circuito de permeação (%)

E1	0,0	0,6	0,04	0,2	3,6	100	100	20
E2	1,5	0,6	0,04	0,2	3,6	97	118	40
E3	1,5	1.2	0,04	0,2	3,6	95	129	20
E4	1,5	3,0	0,04	0,2	3,6	90	135	0
E5	2,0	0,6	0,04	0,2	3,6	97	113	60
E6	2,0	1.2	0,04	0,2	3,6	94	125	20
E7	2,0	3,0	0,04	0,2	3,6	91	133	0

[0077] A tabela 8 mostra os resultados quando a espessura da base do separador é de 0,2 mm e a densidade do material ativo negativo foi de 3,6 g/cm^3. Aqui, o material ativo negativo não contém negro de fumo, e os íons de alumínio não são adicionados à solução de eletrólito. Exceto para a razão de ocorrência circuito curto de permeação, os dados são apresentados como valores relativos a amostra E1, onde o valor de E1 amostra é de 100%. É aparente que, mesmo quando a espessura da base do separador é mudada, uma bateria de chumbo-ácido tendo reduzido o curto-circuito de permeação, como no caso das amostras da tabela 3, é obtida.

[0078] No exemplo, uma bateria de chumbo-ácido do tipo inundada tendo reduzido o curto-circuito de permeação é obtido, e uma bateria de chumbo-ácido regulada válvula pode ser preparado com uma esteira de vidro ou semelhantes, usados como um separador.

[0079] A presente invenção pode ser levada a cabo no modo seguinte.

[0080] (1) Uma bateria de chumbo-ácido, incluindo uma placa negativa de eletrodo, uma placa eletrodo positivo e uma solução de eletrólito, em que a placa de eletrodo negativo inclui um material de eletrodo negativo contendo fibra de grafite ou de carbono, e a placa de eletrodo positivo inclui um material de eletrodo positivo contendo antimônio.

[0081] (2) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com (1), o material de eletrodo negativo pode conter um elemento de bário.

[0082] (3) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com (1) ou (2), o material de eletrodo negativo pode conter preto de carbono.

[0083] (4) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (3), uma densidade do material de eletrodo negativo pode ser de 4,0

g/cm^3 ou menos.

[0084] (5) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (4), o material de eletrodo negativo pode conter de 2,4% em massa ou menos, de grafite ou fibras de carbono.

[0085] (6) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (5), uma densidade do material de eletrodo negativo pode ser de 3,6 g/cm^3 ou mais.

[0086] (7) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (6), o material de eletrodo negativo pode conter 0,59% em massa ou mais do elemento de bário.

[0087] (8) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (7), a solução de eletrólito pode conter íons de alumínio.

[0088] (9) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (8), o material do eletrodo positivo pode conter antimônio em uma quantidade de 0,01% em massa ou mais, em termos de um metal.

[0089] (10) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (9), o material do eletrodo positivo pode conter antimônio em uma quantidade de 0,10% em massa ou menos, em termos de um metal.

[0090] (11) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (10), o material de eletrodo negativo pode conter de 0,70% em massa ou mais do elemento de bário.

[0091] (12) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (11), o material de eletrodo negativo pode conter de 1,75% em massa ou menos do elemento de bário.

[0092] (13) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (12), o material de eletrodo negativo pode conter de 0,10% em massa ou mais de negro de fumo.

[0093] (14) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (2) a (13), o material de eletrodo negativo pode conter o elemento de bário

sob a forma de sulfato de bário.

[0094] (15) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (14), o material de eletrodo negativo pode conter 2,0% em massa ou menos, de grafite ou fibras de carbono.

[0095] (16) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (15), o material de eletrodo negativo pode conter de 0,5% em massa ou mais de grafite ou fibras de carbono.

[0096] (17) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (16), o material de eletrodo negativo pode conter de 1,0% em massa ou mais de grafite ou fibras de carbono.

[0097] (18) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (17), o material do eletrodo positivo pode conter antimônio em uma quantidade de 0,02% em massa ou mais, em termos de um metal.

[0098] (19) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (18), o material do eletrodo positivo pode conter antimônio em uma quantidade de 0,05% em massa ou mais, em termos de um metal.

[0099] (20) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (19), o material de eletrodo negativo pode conter 0,50% em massa ou mais de negro de fumo.

[00100] (21) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (20), o material de eletrodo negativo pode conter 1,00% em massa ou menos do negro de fumo.

[00101] (22) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (21), uma densidade do material de eletrodo negativo pode ser de 3,8 g/cm^3 ou menos.

[00102] (23) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (22), uma densidade do material de eletrodo negativo pode ser de 3,7 g/cm^3 ou menos.

[00103] (24) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um

de (1) a (23), a solução de eletrólito pode conter de 0,01 mol/L ou mais de íons de alumínio.

[00104] (25) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (24), a solução de eletrólito pode conter de 0,02 mol/L ou mais de íons de alumínio.

[00105] (26) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (25), a solução de eletrólito pode conter de 0,25 mol/L ou menos de íons de alumínio.

[00106] (27) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (26), a solução de eletrólito pode conter de 0,2 mol/L ou menos de íons de alumínio.

[00107] (28) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (27), o material do eletrodo negativo na placa de eletrodo negativo pode conter grafite.

[00108] (29) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (27), o grafite é grafite escamosa.

[00109] (30) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (29), a bateria de chumbo-ácido é usada em um estado parcial de carga.

[00110] (31) Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (30), a bateria de chumbo-ácido pode ser uma bateria de chumbo-ácido para veículos em marcha lenta.

[00111] Na bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer um de (1) a (31) (32), a bateria de chumbo-ácido pode ser uma bateria de chumbo-ácido do tipo inundada

REIVINDICAÇÕES

1. Bateria de chumbo-ácido, caracterizada pelo fato de que compreende:

uma placa de eletrodo negativo;

uma placa de eletrodo positivo; e

uma solução de eletrólito,

em que a placa de eletrodo negativo inclui um material de eletrodo negativo contendo grafite ou fibras de carbono, e

a placa de eletrodo positivo inclui um material de eletrodo positivo contendo antimônio.

2. Bateria de chumbo-ácido de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o material de eletrodo negativo contém um elemento de bário.

3. Bateria de chumbo-ácido de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o material de eletrodo negativo contém negro de fumo.

4. Bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que uma densidade do material de eletrodo negativo é 4g/cm^3 ou menos.

5. Bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que o material de eletrodo negativo contém 2,4% em massa ou menos, de grafite ou fibras de carbono.

6. Bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que uma densidade do material de eletrodo negativo é 3,6 g/cm^3 ou mais.

7. Bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que o material de eletrodo negativo contém 0,59% em massa ou mais do elemento de bário.

8. Bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que a solução de eletrólito contém íons de alumínio.

9. Bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que o material de eletrodo positivo contém antimônio em uma quantidade de 0,01% em massa ou mais, em termos de um metal.

10. Bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que o material de eletrodo positivo contém antimônio em uma quantidade de 0,10% em massa ou menos, em termos de um metal.

11. Bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizada pelo fato de que o material de eletrodo negativo contém 0,70% em massa ou mais do elemento de bário.

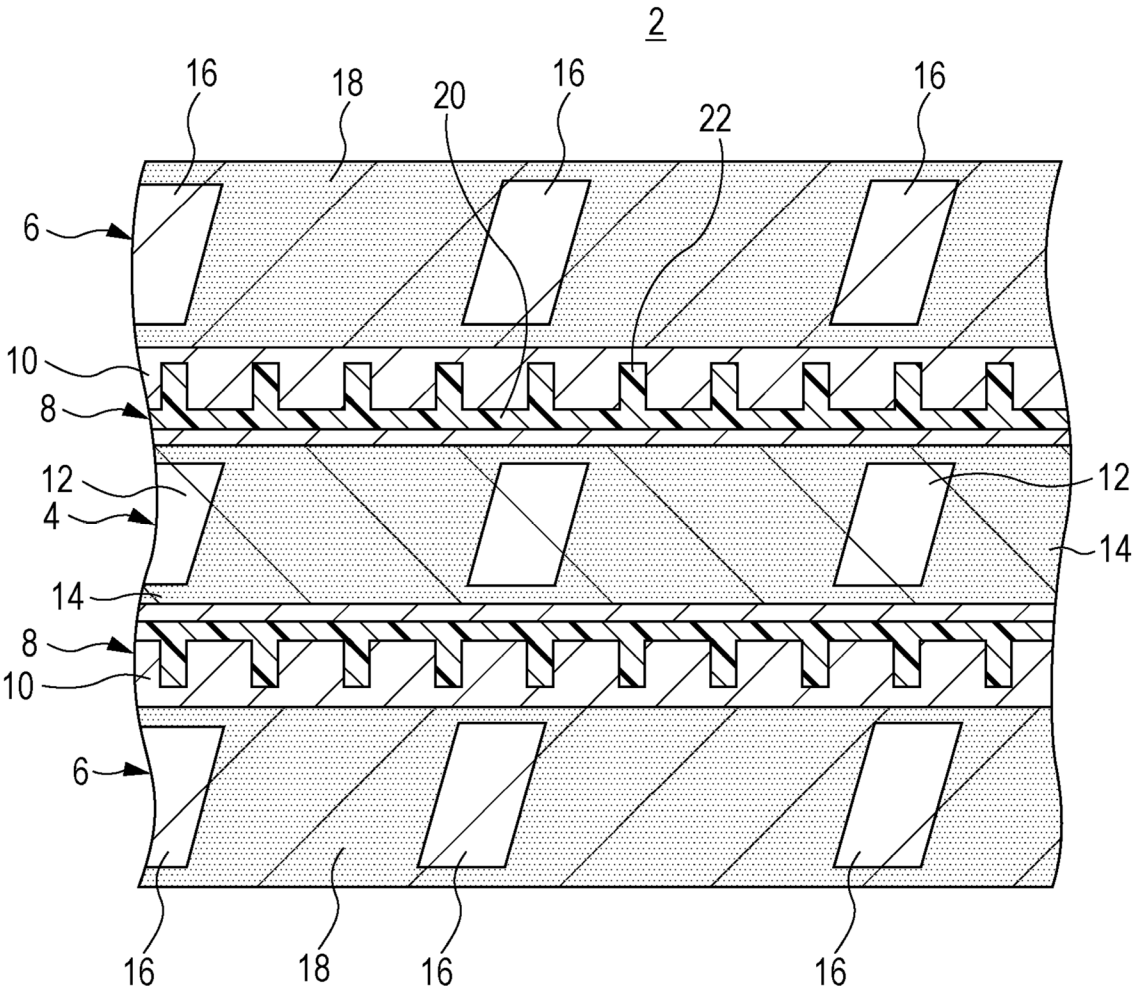
12. Bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizada pelo fato de que o material de eletrodo negativo contém 1,75% em massa ou menos do elemento de bário.

13. Bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizada pelo fato de que o material de eletrodo negativo contém 0,10% em massa ou mais de negro de fumo.

14. Bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 13, caracterizada pelo fato de que o material de eletrodo negativo contém o elemento de bário sob a forma de sulfato de bário.

15. Bateria de chumbo-ácido de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 14, caracterizada pelo fato de que a bateria de chumbo-ácido é uma bateria de chumbo-ácido para veículos de marcha lenta.

FIG. 1



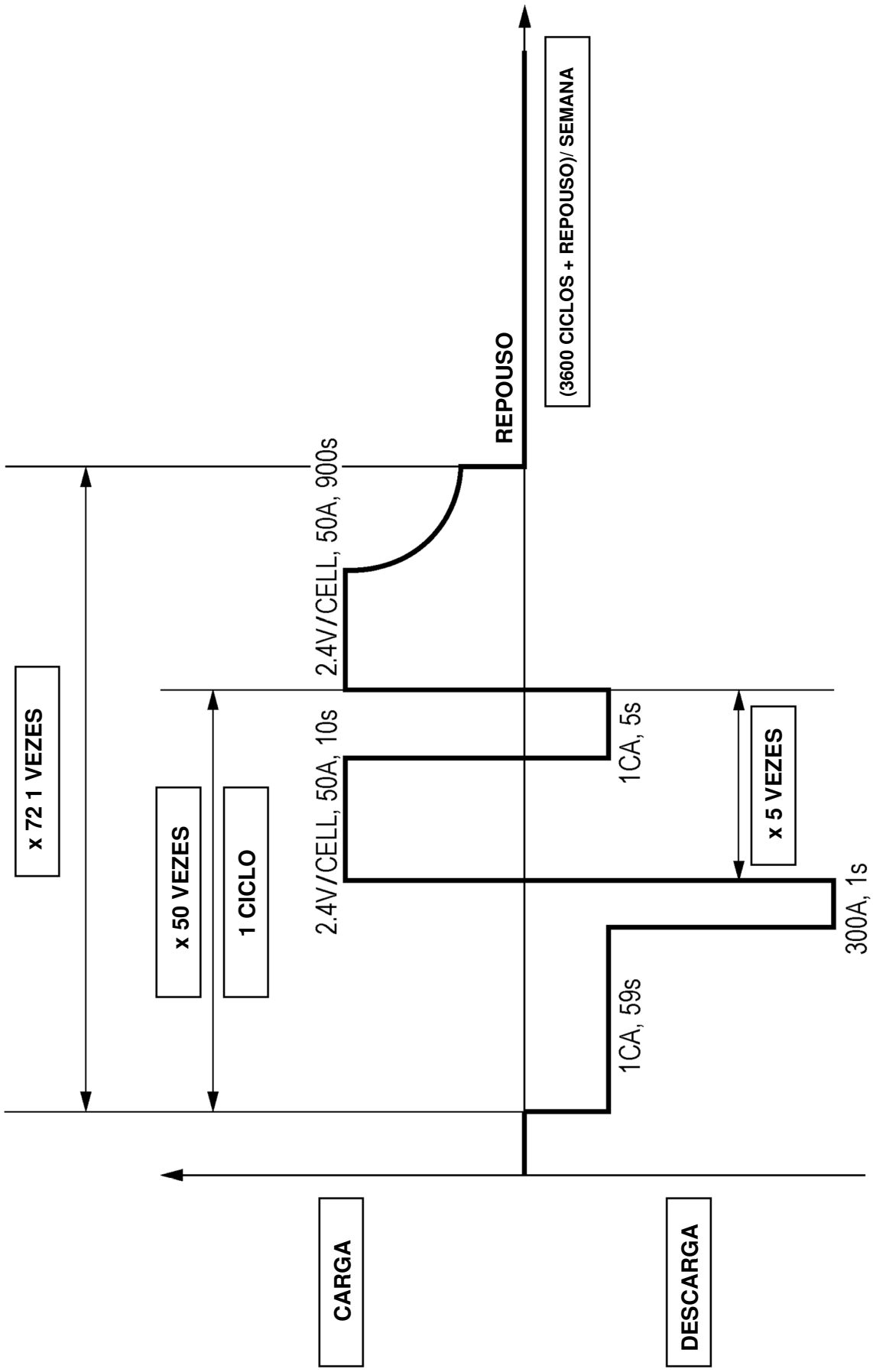

(3600 CICLOS + REPOUSO)/ SEMANA
REPOUSO
2.4V/CELL, 50A, 900s
x 72 1 VEZES
x 50 VEZES
1 CICLO
2.4V/CELL, 50A, 10s
1CA, 5s
x 5 VEZES
300A, 1s
1CA, 59s
CARGA
DESCARGA

FIG. 2

FIG. 3

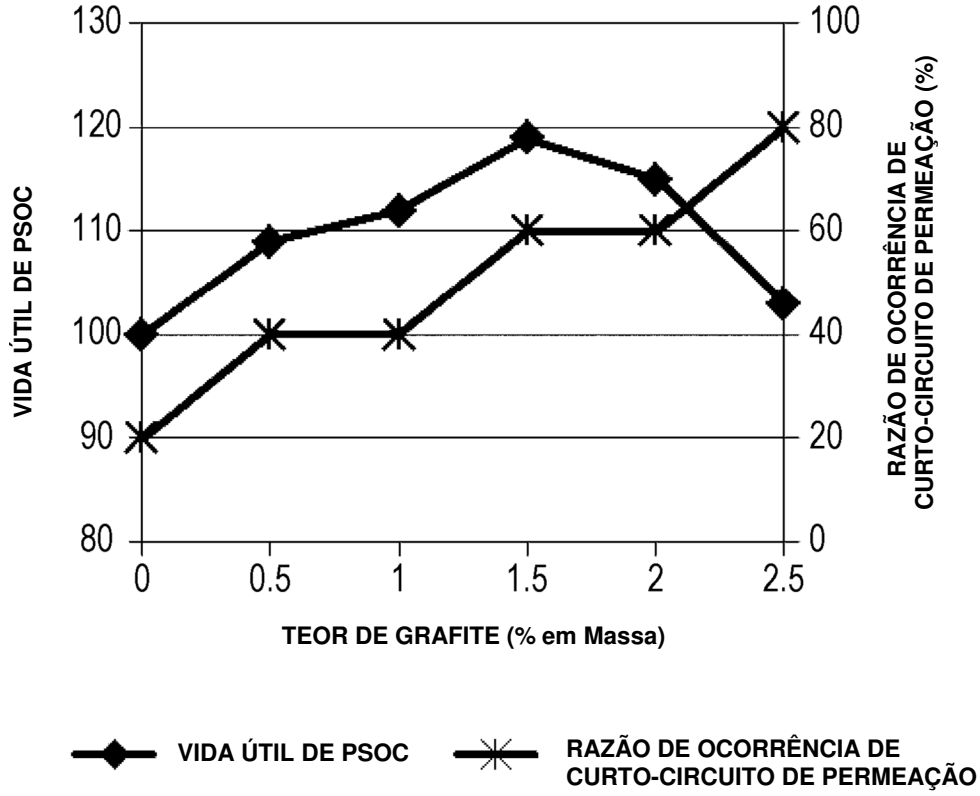

130
120
110
100
90
80
100
80
60
40
20
0
0
0.5
1
1.5
2
2.5
VIDA ÚTIL DE PSOC
RAZÃO DE OCORRÊNCIA DE CURTO-CIRCUITO DE PERMEAÇÃO (%)
TEOR DE GRAFITE (% em Massa)
VIDA ÚTIL DE PSOC
RAZÃO DE OCORRÊNCIA DE CURTO-CIRCUITO DE PERMEAÇÃO

FIG. 4

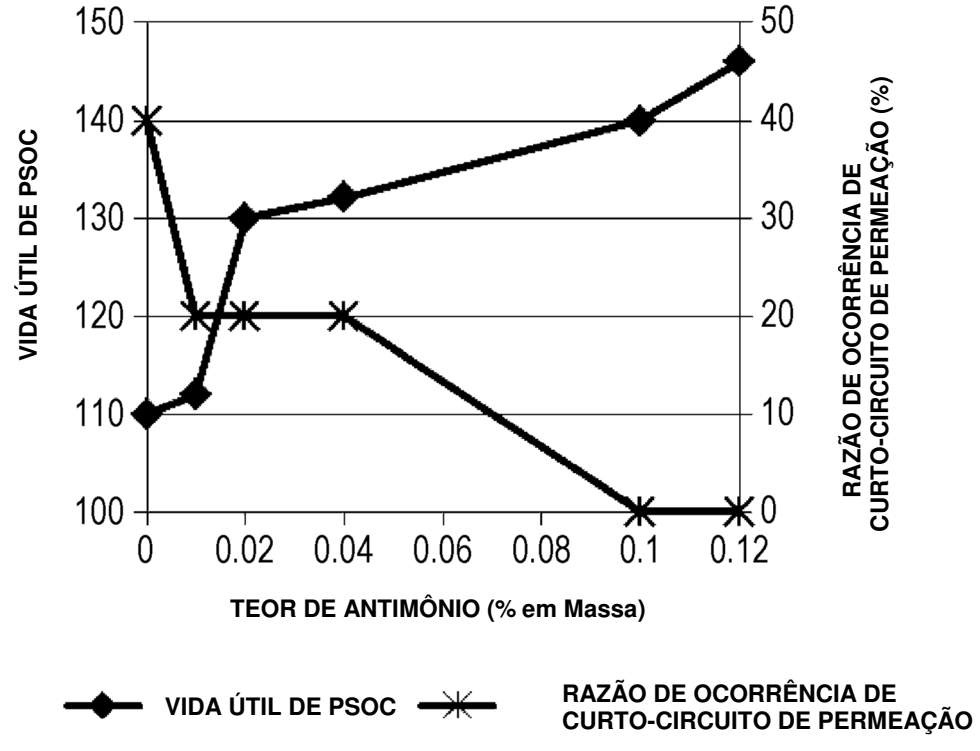

150
140
130
120
110
100
50
40
30
20
10
0
0
0.02
0.04
0.06
0.08
0.1
0.12
VIDA ÚTIL DE PSOC
RAZÃO DE OCORRÊNCIA DE CURTO-CIRCUITO DE PERMEAÇÃO (%)
TEOR DE ANTIMÔNIO (% em Massa)
VIDA ÚTIL DE PSOC
RAZÃO DE OCORRÊNCIA DE CURTO-CIRCUITO DE PERMEAÇÃO

FIG. 5

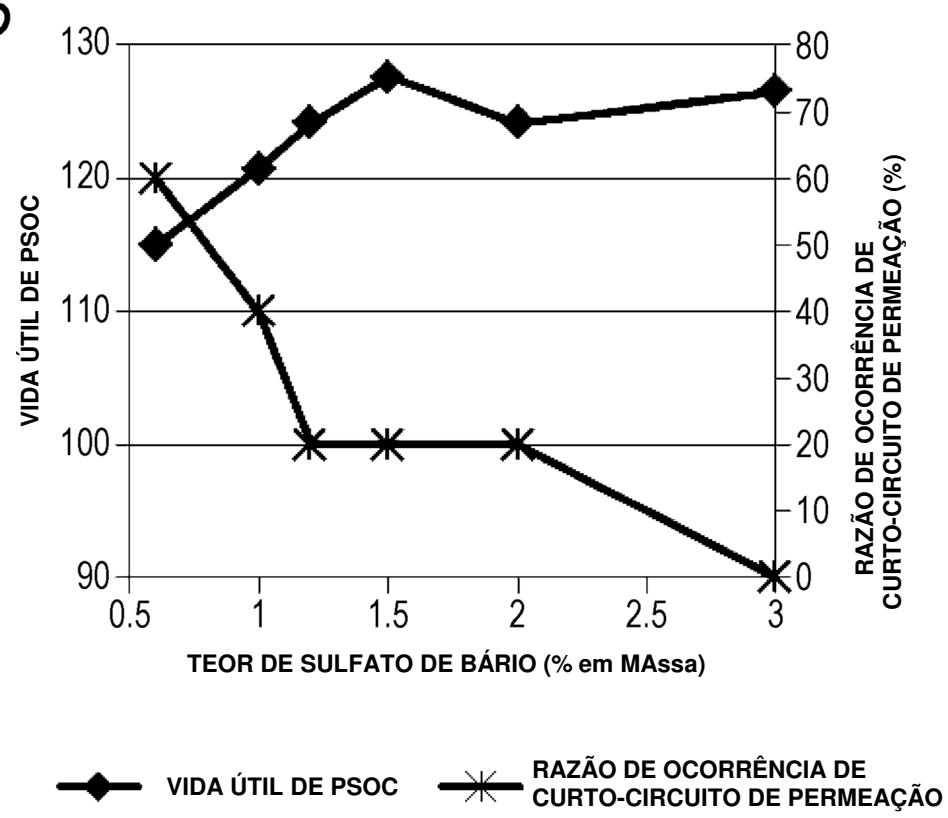

130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
VIDA ÚTIL DE PSOC
RAZÃO DE OCORRÊNCIA DE CURTO-CIRCUITO DE PERMEAÇÃO (%)
TEOR DE SULFATO DE BÁRIO (% em MAssa)
VIDA ÚTIL DE PSOC
RAZÃO DE OCORRÊNCIA DE CURTO-CIRCUITO DE PERMEAÇÃO

FIG. 6

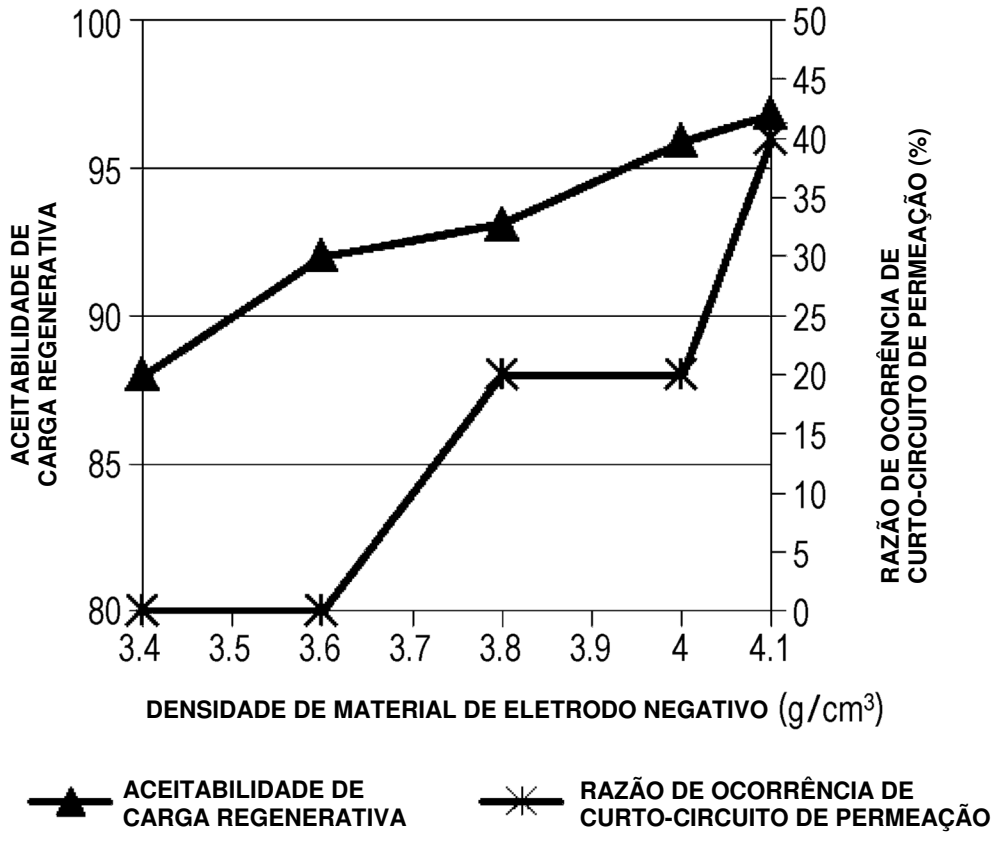

100
95
90
85
80
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
3.4
3.5
3.6
3.7
3.8
3.9
4
4.1
ACEITABILIDADE DE CARGA REGENERATIVA
RAZÃO DE OCORRÊNCIA DE CURTO-CIRCUITO DE PERMEAÇÃO (%)
DENSIDADE DE MATERIAL DE ELETRODO NEGATIVO (g/cm3)
ACEITABILIDADE DE CARGA REGENERATIVA
RAZÃO DE OCORRÊNCIA DE CURTO-CIRCUITO DE PERMEAÇÃO

FIG. 7

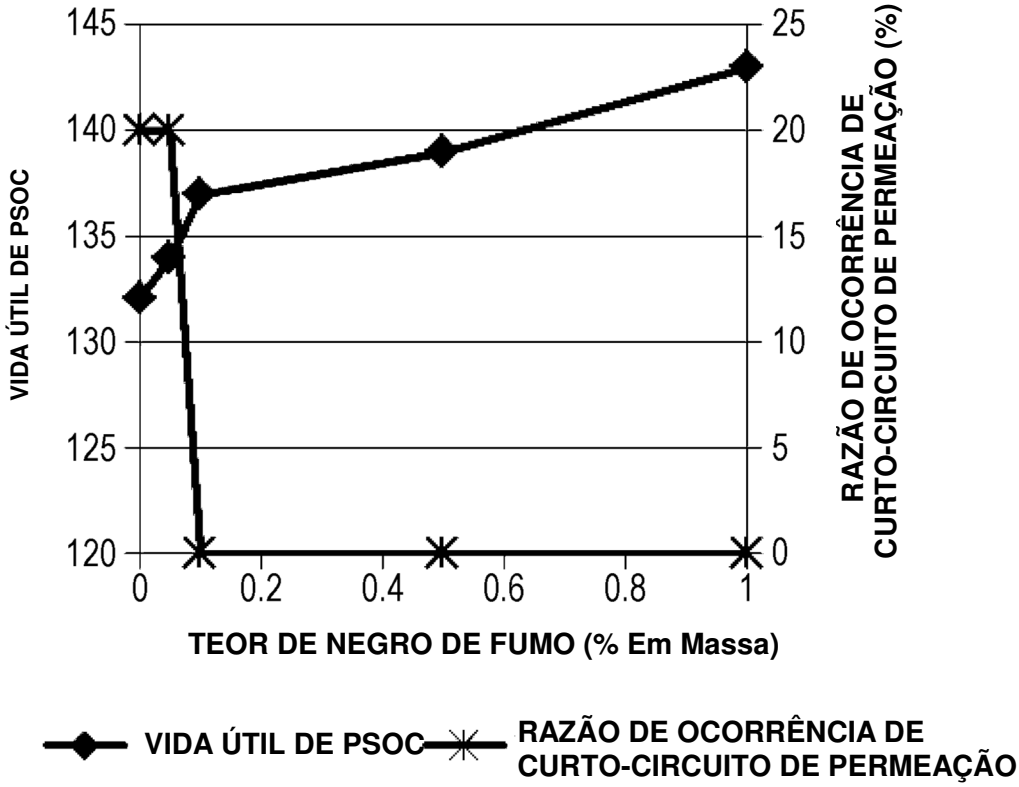
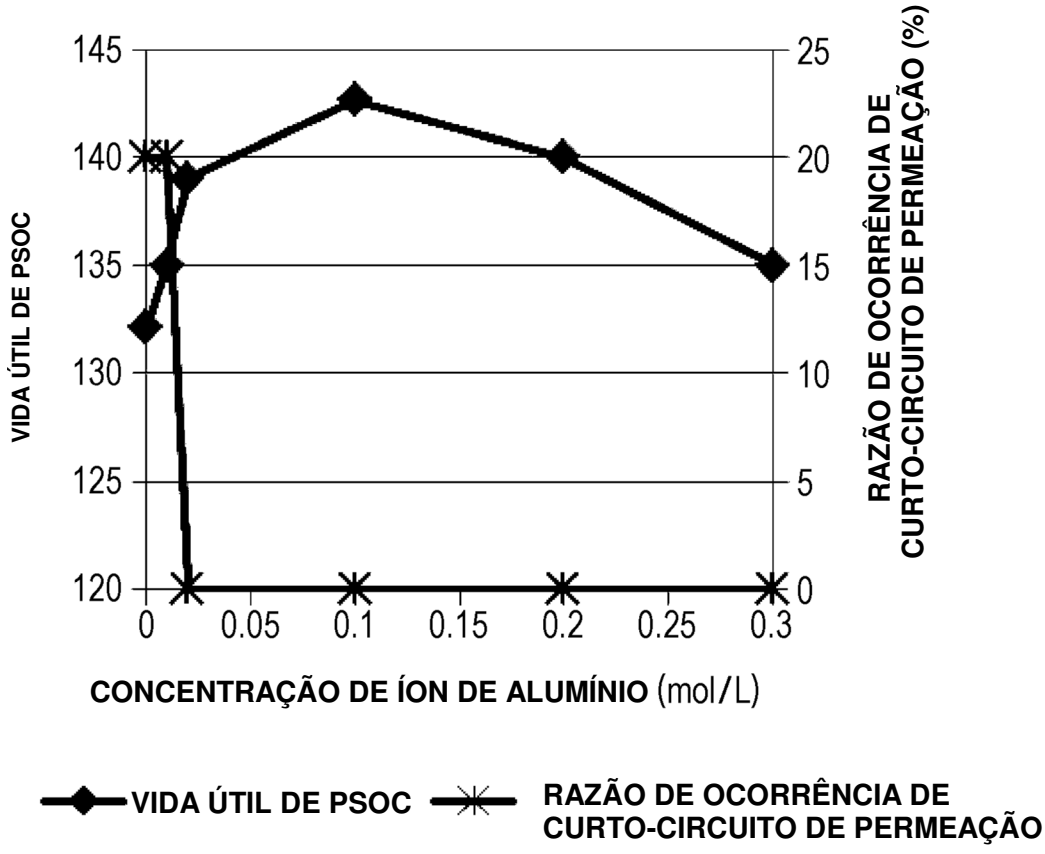

145
140
135
130
125
120
25
20
15
10
5
0
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
VIDA ÚTIL DE PSOC
RAZÃO DE OCORRÊNCIA DE CURTO-CIRCUITO DE PERMEAÇÃO (%)
TEOR DE NEGRO DE FUMO (% Em Massa)
VIDA ÚTIL DE PSOC
RAZÃO DE OCORRÊNCIA DE CURTO-CIRCUITO DE PERMEAÇÃO

FIG. 8


145
140
135
130
125
120
25
20
15
10
5
0
0
0.05
0.1
0.15
0.2
0.25
0.3
VIDA ÚTIL DE PSOC
RAZÃO DE OCORRÊNCIA DE CURTO-CIRCUITO DE PERMEAÇÃO (%)
CONCENTRAÇÃO DE ÍON DE ALUMÍNIO (mol/L)
VIDA ÚTIL DE PSOC
RAZÃO DE OCORRÊNCIA DE CURTO-CIRCUITO DE PERMEAÇÃO

RESUMO

“BATERIA DE CHUMBO-ÁCIDO”

É provida uma bateria de chumbo-ácido, incluindo uma placa de eletrodo negativo e uma placa de eletrodo positivo. A placa de eletrodo negativo inclui um material de eletrodo negativo contendo fibra de grafite ou de carbono, e a placa de eletrodo positivo inclui um material de eletrodo positivo contendo antimônio.