



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

(11) PI 0719985-6 B1

(22) Data do Depósito: 12/12/2007

(45) Data de Concessão: 17/07/2018



(54) Título: DISPOSITIVO DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA E CAPACITOR DE BATERIA HÍBRIDO

(51) Int.Cl.: H01M 4/00; H01M 10/06; H01M 10/36; H01M 4/14; H01M 10/20; H01M 10/38; H01M 4/96; H01M 10/28; H01M 12/00

(30) Prioridade Unionista: 12/12/2006 AU 2006906932

(73) Titular(es): COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION.
THE FURUKAWA BATTERY CO., LTD

(72) Inventor(es): LAN TRIEU LAM; JUN FURUKAWA

**DISPOSITIVO DE ARMAZENAMENTO DE ENERGIA E CAPACITOR DE
BATERIA HÍBRIDO**

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção está relacionada aos dispositivos de armazenamento de energia, incluindo baterias de chumbo-ácido, além de eletrodos e dispositivos de armazenamento de energia que compreendem esses eletrodos.

[002] Há uma demanda crescente por baterias que permitam que uma corrente elevada seja retirada da bateria em vários estágios de operação e que sejam, ao mesmo tempo, capazes de fornecer uma corrente mais baixa por mais tempo para outros estágios de operação. Também é necessário que essas baterias sejam capazes de serem recarregadas eficientemente em taxas de recarga altas e baixas. Aplicações para baterias desse tipo incluem o uso em aplicações em baterias de carro convencionais, veículos elétricos e elétricos híbridos, veículos movidos à bateria como, por exemplo, empilhadeiras, aplicações de energia renovável como, por exemplo, painéis solares e gerador de vento, em que a energia da bateria auxiliar é necessária para facilitar aplicações de fonte de alimentação e energia de reserva como, por exemplo, UPS ("Uninterruptable Power Supply" - Fonte de Energia Ininterrupta, também conhecida como "nobreak"; é um equipamento que fornece energia elétrica no caso de faltar a energia comercial da concessionária).

[003] Embora tenha havido muitos avanços significativos no desenvolvimento de novas baterias e redes de energia para veículo e outras aplicações, essas baterias

ainda sofrem de inúmeros problemas.

[004] Em todas essas baterias, diferentes demandas são colocadas na bateria em termos da corrente retirada e recarregada na bateria em vários estágios de operação. No caso de aplicações veiculares, como um exemplo, é necessária uma alta taxa de descarga da bateria para permitir a aceleração ou arranque do motor em veículos elétricos e elétricos híbridos, respectivamente. Uma alta taxa de recarga da bateria está associada à frenagem regenerativa. Nessas operações de alta taxa (e na carga de alta taxa em outras aplicações para as baterias), a bateria preferivelmente precisa ser capaz de fornecer a alta taxa de descarga ao longo de um período de 1 minuto ou mais.

[005] Nas baterias de chumbo-ácido de estágios iniciais usadas nessas aplicações, tende a ocorrer falha da bateria na placa negativa, em consequência do acúmulo progressivo de sulfato de chumbo nas superfícies das placas negativas. Isso ocorre porque o sulfato de chumbo não pode ser convertido eficientemente de volta a chumbo poroso durante recarga rápida. Eventualmente, essa camada de sulfato de chumbo se desenvolve em tal grau que a área de superfície efetiva da placa é reduzida acentuadamente, e a placa não consegue mais liberar a corrente mais elevada demandada pelo automóvel. Isso reduz significativamente a vida útil potencial da bateria.

[006] Aprimoramentos recentes nas placas negativas dessas baterias melhoraram a situação em um grau em que agora as placas positivas da bateria têm maior probabilidade de parar de funcionar antes das placas negativas. É, portanto, um objetivo aumentar a vida útil

das placas positivas, e desenvolver ainda mais baterias de alto rendimento que utilizem esses aprimoramentos. Também há necessidade de baterias modificadas, tais como baterias de chumbo-ácido, que geralmente possuam uma vida útil aumentada e/ou desempenho global aprimorado, comparado com as baterias atuais.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[007] De acordo com a presente invenção, é fornecido um dispositivo de armazenamento de energia que compreende:

- pelo menos um eletrodo negativo, em que cada eletrodo negativo é selecionado individualmente de:

- (i) um eletrodo que compreende material de eletrodo negativo de bateria;

- (ii) um eletrodo negativo de capacitor;

- (iii) um eletrodo misto que compreende:

- uma mistura de material de eletrodo de bateria e de capacitor ou

- uma região de material de eletrodo de bateria e uma região de material de eletrodo de capacitor, ou

- uma combinação destes,

e em que o dispositivo de armazenamento de energia compreende pelo menos um eletrodo do tipo (iii), ou compreende pelo menos um eletrodo de cada um dos tipos (i) e (ii),

- pelo menos um eletrodo positivo,

em que o eletrodo positivo compreende material de eletrodo positivo de bateria e um aditivo de aumento da capacidade de carga.

[008] Foi identificado e demonstrado pelo requerente que a inclusão de um aditivo de aumento da capacidade de

carga no material de eletrodo positivo de bateria (tipicamente com adição durante a mistura da pasta positiva) torna possível aumentar a vida útil da placa positiva de modo a torná-la mais próxima com a da placa negativa - a qual possui uma vida mais longa em consequência dos tipos de eletrodo usados (o que inclui material de eletrodo de capacitor para carga e descarga rápidas). Idealmente, ambos os tipos de eletrodo são equilibrados de tal forma que as placas positivas e negativas falham aproximadamente ao mesmo tempo - embora, evidentemente, haverá ocasiões em que a falha ocorrerá em uma polaridade antes da outra.

[009] A capacidade de carga refere-se à capacidade de certo eletrodo para receber carga (durante a carga) e a capacidade de fornecer (durante a descarga) uma quantidade similar de carga. Isso normalmente é medido por referência à proporção da quantidade elétrica (por exemplo, ampère-hora) que entra (ou seja, carga) e que sai (ou seja, descarga) do eletrodo (denominada proporção de carga/descarga). Em uma situação ideal, a proporção de carga/descarga de um eletrodo é 1. Na prática, a proporção de carga/descarga do eletrodo é normalmente maior do que um porque um pouco da quantidade de carga recebida pelo eletrodo durante a carga será perdida em consequência de aquecimento e gaseificação sob ação repetitiva de carga e descarga. Um teste para identificar se certo aditivo tem ou não as propriedades de aumento da capacidade de carga será apresentado nos exemplos. Isso envolve a ciclagem do dispositivo de armazenamento de energia através de um perfil de carga para simular a operação-padrão do

dispositivo, e avaliação do número de ciclos obtidos antes de ser atingido um valor de corte.

[010] A capacidade de carga do eletrodo positivo de dióxido de chumbo também é influenciada pelos seguintes fatores:

(i) Concentração de eletrólitos

A diminuição da concentração de eletrólitos aumentará a capacidade de carga do eletrodo positivo de dióxido de chumbo. A densidade específica de eletrólito de ácido sulfúrico usada na fabricação de dispositivos de armazenamento de energia baseados em chumbo-ácido da presente invenção está adequadamente entre 1,26-1,32.

(ii) Condutividade da placa

[011] Como mencionado acima, durante a carga e descarga, parte da carga recebida será transformada em calor e gaseificação e, portanto, o aumento da condutividade do material da placa (eletrodo) reduzirá os efeitos do aquecimento. Isso pode ser obtido por:

- aumento da densidade da pasta do eletrodo positivo de dióxido de chumbo: previamente eram usadas densidades de 3,8 a 4,3 g/cm³, mas aqui uma densidade de 4,2 a 4,7, adequadamente 4,4 a 4,7 g/cm³, gera resultados melhores; e

- redução da espessura do eletrodo por utilização de uma tela fina (otimamente de 0,8 a 2,2, por exemplo, 0,8 a 1,2 mm).

[012] Todos esses fatores podem ser aplicados, assim como a adição de um dos aditivos identificados de aumento da capacidade de carga ao material de eletrodo positivo de bateria através da mistura da pasta.

[013] Esses fatores não são essenciais. Geralmente, a

densidade da placa pode estar entre 4,0 - 4,7 g/cm³, e a espessura da tela pode ser de 0,8 - 6 mm de espessura.

(iii) Taxa de evolução de oxigênio

[014] Como mencionado acima, durante a carga e descarga, parte de carga recebida será transformada em calor e gaseificação. O aumento da condutividade do eletrodo pode minimizar o aquecimento, mas não a gaseificação. Para essa última, aditivos de supressão de oxigênio podem ser vantajosamente adicionados ao material da placa positiva durante a mistura da pasta.

[015] O efeito da concentração de ácido sobre a capacidade de carga do eletrodo positivo de dióxido de chumbo será explicado com detalhes nos Exemplos. O dióxido de chumbo reage com o ácido sulfúrico e é convertido em sulfato de chumbo durante a descarga. Consequentemente, a concentração de solução de ácido sulfúrico diminui. Por outro lado, o sulfato de chumbo reage com água e forma dióxido de chumbo durante a carga. Consequentemente, a concentração de ácido sulfúrico aumenta. A conversão de sulfato de chumbo em dióxido de chumbo durante a carga é mais rápida em solução de ácido com concentração baixa. Infelizmente, no entanto, uma bateria que utiliza uma concentração baixa de ácido gera uma capacidade baixa durante descarga. Dessa forma, verificou-se que é melhor utilizar placas positivas com densidade da pasta elevada (por exemplo, 4,4 - 4,7 g cm⁻³) e um volume baixo de solução de ácido com gravidade específica de cerca de 1,28. Na medida em que a placa positiva com densidade da pasta elevada terá menos porosidade do que aquela com densidade da pasta baixa, a difusão da solução de ácido tanto da

solução para o interior da placa positiva quanto do interior da placa positiva para a solução é mais difícil. Dessa forma, após descarga, a concentração de ácido no interior da placa positiva com densidade da pasta elevada será diminuída até um valor muito baixo, e isso promoverá a carga de sulfato de chumbo de volta em dióxido de chumbo durante a recarga subsequente. Além disso, o aumento da densidade da pasta reduzirá a porosidade do material da placa. Isso aumentará o contato das partículas individuais e, portanto, aumentará a condutividade do material em pasta.

[016] Os aditivos de aumento da capacidade de carga, nesse caso, compreendem material condutor. Um material que suprime oxigênio também é usado vantajosamente junto com os aditivos de aumento da capacidade de carga no material do eletrodo positivo. Dentre os aditivos de aumento da capacidade de carga que podem ser usados, os seguintes funcionam extremamente bem:

(a) um material condutor de carbono selecionado de nanomaterial de carbono, por exemplo, nanotubo de carbono ou nanofibra de carbono, fibra de carbono desenvolvida por vapor (VGCF) e/ou fulereno, e

(b) materiais condutores de dióxido de estanho, tais como nanotubos de dióxido de estanho, nanobastões de dióxido de estanho e/ou flocos, fibras ou esferas de vidro revestidas com dióxido de estanho.

[017] A quantidade de aditivo de aumento da capacidade de carga a ser usada no material do eletrodo positivo pode ser de 0,05-10% por peso, com base no peso total de material do eletrodo positivo aplicado durante a

produção do eletrodo positivo. Essa aplicação geralmente é feita por mistura do material do eletrodo positivo em forma de pasta até um coletor de corrente, por exemplo, uma tela. Tipicamente, a quantidade de aditivo que pode ser usada está entre 0,1% e 1,0% por peso, por exemplo, 0,1-0,5% por peso. As quantidades dos aditivos de aumento da capacidade de carga são baseadas no total do aditivo de aumento da capacidade de carga, em que esse compreende mais de um componente.

[018] Exemplos de materiais de supressão de oxigênio adequados são um ou mais dos seguintes materiais:

- um óxido, hidróxido ou sulfato de antimônio,
- um óxido, hidróxido ou sulfato de bismuto,
- um óxido, hidróxido ou sulfato de arsênio.

[019] A quantidade do aditivo de supressão de oxigênio acima pode ser a seguinte:

- 0-500 ppm de antimônio (por exemplo, 20-200 ppm)
- 100-1.000 ppm de bismuto (por exemplo, 200-600 ppm)
- 0-500 ppm de arsênio (preferivelmente 20-200 ppm).

[020] As quantidades de ppm são baseadas na quantidade de aditivo em relação ao material ativo do eletrodo (ou precursor), medidas durante a mistura da pasta. No caso de um material do eletrodo positivo de dióxido de chumbo, isso equivale a partes por milhão com base no óxido de chumbo na mistura da pasta.

[021] De acordo com a presente invenção, também é fornecido um novo tipo de eletrodo para um dispositivo de armazenamento de energia, o eletrodo compreendendo um coletor de corrente e pelo menos uma região que recebe um revestimento de pasta, em que o revestimento de pasta

compreende uma mistura de material de eletrodo de bateria e entre 0,05-15% em peso do revestimento de pasta, de um ou mais de:

(a) um material de eletrodo de capacitor que compreende:

- 5-85% em peso de negro-de-fumo
 - 20-80% em peso de carbono ativado
 - 0-25% em peso de material de carbono diferente de negro-de-fumo e carbono ativado como, por exemplo, fibra de carbono, grafite, nanotubo de carbono e/ou fulereno,
 - 0-30% em peso de aglutinante, e
 - 0-20% em peso de um material aditivo de capacitor,
- (b) nanomaterial de carbono, VGCF e/ou fulereno, e
- (c) material condutor com base em dióxido de estanho.

[022] Para eletrodos positivos adequados ao uso em dispositivos de armazenamento de energia do tipo chumbo-ácido, o material de eletrodo de bateria é adequadamente dióxido de chumbo ou óxido de chumbo, que se converte em dióxido de chumbo durante a formação. Nesse caso, o material misturado com o material de eletrodo de bateria é selecionado de (b) e (c).

[023] Para eletrodos negativos adequados ao uso em dispositivos de armazenamento de energia do tipo chumbo-ácido, o material de eletrodo de bateria adequado é chumbo poroso ou óxido de chumbo, que se converte em chumbo poroso em formação. Nesse caso, o material misturado com o material de eletrodo de bateria é o material (a).

[024] O material aditivo de capacitor para o eletrodo negativo compreende adequadamente um ou mais aditivos selecionados de óxidos, hidróxidos ou sulfatos de zinco,

cádmio, bismuto, chumbo, prata. As quantidades desses aditivos podem ser adequadamente as seguintes:

- 0-5% de zinco (preferivelmente 0,02-1%)
- 0-2% de cádmio (preferivelmente 0-1%)
- 0,01-2% de bismuto (preferivelmente 0,02-1%)
- 0-10% de chumbo (preferivelmente 2-6%)
- 0-5% de prata (preferivelmente 0,02-2%)

[025] Verificou-se em particular que o uso do material de capacitor em uma quantidade de cerca de 0,5-15% do peso, por exemplo, 2-10% do peso, com base no peso de material ativo do eletrodo negativo de bateria, fornece vantagens significativas aos dispositivos de armazenamento de energia.

[026] De acordo com outro aspecto, uma forma apropriada do dispositivo de armazenamento de energia é um capacitor de bateria híbrido.

[027] Em uma forma, o capacitor de bateria híbrido pode compreender:

- pelo menos um eletrodo positivo que compreende material de eletrodo positivo de bateria com a adição de um aditivo de aumento da capacidade de carga (como descrito previamente),

- pelo menos um eletrodo negativo ou região do eletrodo que compreende material de eletrodo negativo de bateria,

- material de capacitor incorporado em pelo menos um eletrodo negativo do dispositivo:

- i) como uma mistura com material de eletrodo negativo de bateria;

- ii) como uma região de material de capacitor no

eletrodo negativo que compreende material de eletrodo de bateria;

iii) em um eletrodo negativo separado que abriga o material de capacitor e sem material de eletrodo de bateria; ou

iv) em uma combinação dessas localizações, e
- um eletrólito em contato com os eletrodos.

[028] O dispositivo pode compreender eletrodos de bateria adicionais, eletrodos de capacitor ou eletrodos mistos que compreendem material de eletrodo de bateria e de capacitor.

[029] De acordo com uma modalidade, o eletrodo positivo pode ainda compreender uma região de material de capacitor. Essa pode estar localizada em qualquer localização no eletrodo, mas está mais adequadamente localizada em um coletor de corrente do eletrodo positivo, com o material de eletrodo de bateria aplicado no topo.

[030] O capacitor de bateria híbrido inclui material de bateria e material de capacitor, com cada eletrodo negativo e positivo conectado em paralelo na unidade comum. Consequentemente, o material de capacitor nos eletrodos preferencialmente recebe ou libera carga durante carga ou descarga de corrente elevada, e o material de bateria receberá ou liberará carga durante carga ou descarga de corrente baixa. Consequentemente, o material de capacitor irá compartilhar a operação rápida da bateria, e dará à bateria uma vida útil significativamente mais longa. Tudo isso é conseguido sem nenhum controle eletrônico ou comutação entre as partes de bateria e capacitor.

[031] O material de bateria positivo pode ser de

qualquer um dos tipos conhecidos, embora dióxido de chumbo seja um exemplo em particular. Similarmente, o material de eletrodo negativo de bateria pode ser de qualquer um dos tipos conhecidos, com chumbo sendo um dos exemplos. Observa-se que, antes da etapa de formação do eletrodo, o material aplicado aos eletrodos pode ser um composto de chumbo, por exemplo, óxido de chumbo, que pode ser convertido em chumbo poroso ou dióxido de chumbo nas respectivas polaridades.

[032] Se combinado a um eletrólito ácido, o dispositivo híbrido será baseado em um design de bateria de chumbo-ácido que é o mais adequado para muitas aplicações.

[033] O capacitor de bateria híbrido pode compreender uma série alternante de eletrodos positivos e negativos. Dos eletrodos alternantes, cada um destes pode ser um eletrodo de bateria, um eletrodo de capacitor ou um eletrodo de bateria/capacitor combinado. Esses tipos de eletrodo serão descritos com mais detalhes abaixo.

[034] Verificou-se também que, caso exista uma não combinação na janela potencial ou na faixa operacional potencial de um dos eletrodos, pode ocorrer gaseificação de oxigênio e hidrogênio. Isso se aplica particularmente quando a da célula é maior do que a faixa potencial de um eletrodo. A gaseificação de hidrogênio é indesejável, na medida em que ela leva à falha prematura da bateria no eletrodo onde ocorre a gaseificação.

[035] Para evitar uma não combinação, de acordo com uma modalidade, o material de capacitor nos materiais do eletrodo negativo e/ou no eletrodo positivo de bateria usados no dispositivo deve ter uma constituição específica

para minimizar a gaseificação. O material negativo de capacitor adequadamente compreende um material de capacitor de grande área de superfície e um ou mais aditivos selecionados de óxidos, hidróxidos ou sulfatos de chumbo, zinco, cádmio, prata e bismuto. Os aditivos são adicionados preferivelmente na forma de óxido. O aditivo é preferivelmente a mistura dos aditivos acima.

[036] Os aditivos de supressão de oxigênio adequados para uso no material de eletrodo positivo de bateria são antimônio, bismuto e arsênio, que foram descritos previamente.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[037] A Figura 1 é uma visão esquemática lateral de um dispositivo de armazenamento de energia de chumbo-ácido de acordo com uma modalidade da invenção;

A Figura 2 é uma visão esquemática lateral que representa a configuração do eletrodo do dispositivo de armazenamento de energia da Figura 1;

A Figura 3 é um gráfico do perfil de teste usado para simular as condições de condução em alta velocidade e na subida e descida de inclinações de um veículo elétrico híbrido;

A Figura 4 é um gráfico das mudanças nas voltagens mínimas de duas células de controle e três células de alto desempenho, quando construídas como mostrado nas Figuras 1 e 2 e cicladas sob o perfil ilustrado na Figura 3;

A Figura 5 é um gráfico das mudanças nos potenciais da placa positiva e negativa de duas células de controle e três células de alto desempenho, quando construídas como mostrado nas Figuras 1 e 2 e cicladas sob o perfil

ilustrado na Figura 3;

A Figura 6 é um gráfico do perfil usado para simular as condições de condução urbana de um veículo elétrico híbrido;

A Figura 7 é um gráfico das mudanças nas voltagens no final da descarga de duas células de controle e uma célula de alto desempenho, quando construídas como mostrado nas Figuras 1 e 2 e cicladas sob o perfil ilustrado na Figura 6;

A Figura 8 é um gráfico das mudanças dos potenciais da placa positiva e negativa de duas células de controle e uma célula de alto desempenho, quando a última é construída como mostrado nas Figuras 1 e 2, e cicladas sob o perfil ilustrado na Figura 6;

A Figura 9 é um gráfico das concentrações de ácido sulfúrico contra concentração de Pb^{2+} para as reações eletromecânicas que ocorrem durante descarga e carga da bateria;

A Figura 10 é um gráfico do perfil desenvolvido usado para avaliar os efeitos de aditivos sobre a capacidade de carga das placas positivas;

A Figura 11 é um gráfico das mudanças nas voltagens do final da descarga de uma célula de controle e de células que utilizam placas positivas que possuem nanotubos de carbono em diferentes níveis, quando cicladas sob o perfil ilustrado na Figura 10;

A Figura 12 é um gráfico das mudanças nos potenciais positivos do final da descarga de uma célula de controle e de células que utilizam placas positivas que possuem nanotubos de carbono em diferentes níveis, quando cicladas

sob o perfil ilustrado na Figura 10;

A Figura 13 é um gráfico das mudanças nas voltagens do final da descarga, potenciais da placa positiva e negativa de uma célula de controle e de células de alto desempenho com o uso de placas positivas que possuem diferentes aditivos em diferentes níveis, quando construídas como mostrado nas Figuras 1 e 2 e cicladas sob o perfil ilustrado na Figura 6;

A Figura 14 é um gráfico do perfil usado para simular as condições de condução dos ônibus e caminhões híbridos;

As Figuras 15 e 16 são uma visão lateral esquemática e uma visão superior esquemática de um dispositivo de armazenamento de energia de chumbo-ácido de acordo com uma segunda modalidade da invenção;

A Figura 17 é uma visão esquemática lateral que representa o arranjo de eletrodos de uma bateria de uma terceira modalidade da invenção;

A Figura 18 é uma visão esquemática lateral de um dos eletrodos negativos de chumbo-ácido com uma superfície sendo revestida por uma camada de material de capacitor;

As Figuras 19 e 20 são as visões frontais e laterais de um dos eletrodos negativos de chumbo-ácido com uma região com uma pasta de material de capacitor;

A Figura 21 é uma visão esquemática lateral que representa o arranjo de eletrodos de uma bateria de chumbo-ácido de uma quarta modalidade da invenção com o uso de eletrodos negativos com a configuração das Figuras 19 e 20;

A Figura 22 é uma visão lateral esquemática que representa o arranjo de eletrodos de uma bateria;

A Figura 23 é uma visão esquemática lateral de um dos

eletrodos positivos com ambas as superfícies sendo revestidas com material de capacitor;

A Figura 24 é uma visão lateral esquemática que representa o arranjo de eletrodos de uma bateria;

A Figura 25 é uma visão esquemática lateral de um dos eletrodos positivos com um revestimento de material de eletrodo de capacitor no coletor de corrente e com uma pasta de material de bateria positivo nele aplicada subsequentemente.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[038] A presente invenção será agora descrita com mais detalhes com referência às modalidades preferidas da invenção.

[039] Para evitar qualquer dúvida, exceto quando o contexto exigir de forma diferente para expressar uma terminologia ou implicação necessária, a palavra "compreende" ou variações como "que compreende" ou "compreendendo" é usada em um sentido inclusivo, ou seja, para especificar a presença das características definidas, mas não para excluir a presença ou adição de características adicionais em várias modalidades da invenção.

Características gerais

[040] O termo "dispositivo de armazenamento de energia" refere-se a qualquer dispositivo que armazene energia. Isso pode ocorrer por meio de reações eletromecânicas, por meio de separação de cargas (ou seja, de forma capacitiva - como no caso de um capacitor) ou por meio de uma combinação desses mecanismos.

[041] O termo "bateria" é usado de forma ampla para

se referir a qualquer dispositivo que principalmente armazene energia eletroquimicamente. Como exemplo, o termo "bateria de chumbo-ácido" é usado em seu sentido mais amplo para englobar uma unidade que contém uma ou mais células de bateria de chumbo-ácido.

[042] As baterias de chumbo-ácido aqui descritas contêm pelo menos um eletrodo ou região negativa baseada em chumbo, pelo menos um eletrodo positivo baseado em dióxido de chumbo e material de capacitor em um ou mais dos eletrodos negativos.

[043] O termo "capacitor de bateria híbrido" é usado em seu sentido mais amplo para se referir a qualquer dispositivo híbrido que contenha eletrodos positivos e negativos, incluindo material de bateria e material de capacitor, de modo a armazenar energia eletroquimicamente e capacitivamente. O termo "híbrido" é uma referência à presença de material de bateria e de material de capacitor no mesmo dispositivo.

[044] A seguir, os vários tipos possíveis de eletrodo serão descritos, seguidos pelo conceito de região do eletrodo.

[045] Quando for estabelecido que o dispositivo de armazenamento de energia contém pelo menos um eletrodo do tipo (iii) (o eletrodo misto), ou pelo menos um eletrodo de cada um dos tipos (i) (o eletrodo de bateria) e (ii) (o eletrodo de capacitor), pode alternativamente ser dito que, quando o dispositivo não contém nenhum eletrodo do tipo (iii), o dispositivo de armazenamento de energia compreende pelo menos um eletrodo do tipo (i) e pelo menos um eletrodo do tipo (ii). Cada tipo de eletrodo - eletrodo de bateria,

eletrodo de capacitor e o eletrodo misto - será descrito com mais detalhes abaixo.

Estrutura do eletrodo

[046] Eletrodos geralmente compreendem um coletor de corrente (também conhecido como tela), com o material ativo do eletrodo nele aplicado. O material ativo do eletrodo é mais comumente aplicado na forma de uma pasta ao coletor de corrente e, no presente pedido, o termo pasta se aplica às composições que contêm esse material ativo aplicado de alguma forma ao coletor de corrente. Quando usado no contexto de eletrodos "que compreendem" certo material, essa expressão indica que o eletrodo contém o material especificado, e pode incluir outros materiais. Um eletrodo desse tipo pode adequadamente ser baseado naquele material de eletrodo, de tal modo que tenha apenas a função daquele tipo de eletrodo. O termo "baseado" usado no contexto de eletrodos visa a se referir ao material ativo do eletrodo. Esse termo é usado para evitar sugerir que o eletrodo é formado inteiramente pelo material ativo, já que esse não é o caso. O termo também visa indicar que o material ativo desse certo eletrodo pode conter aditivos ou materiais diferentes do material ativo mencionado especificamente. Aglutinante é um exemplo não limitante.

Eletrodos que compreendem material de eletrodo negativo de bateria

[047] Os eletrodos negativos da bateria usados na presente invenção podem ser do tipo de bateria de chumbo-ácido, ou eletrodos de outros tipos. Eletrodos negativos de bateria de chumbo serão descritos com mais detalhes abaixo. Os tipos alternativos de eletrodo de bateria são aqueles

usados em baterias recarregáveis de níquel, baterias recarregáveis de lítio metálico ou íon-lítio, e assim por diante. Materiais adequados de eletrodo negativo de bateria nessa classe incluem zinco, cádmio, hidretos metálicos, lítio na forma de metal ou de liga com outros metais como, por exemplo, alumínio e materiais de intercalação de íon-lítio. Os detalhes e alternativas para esses materiais de eletrodo usados em vários tipos de baterias são conhecidos por aqueles habilitados na técnica, e podem ser reunidos em publicações na técnica.

Eletrodos positivos que compreendem material de eletrodo positivo de bateria

[048] Os eletrodos positivos de bateria usados na presente invenção podem ser do tipo bateria de chumbo-ácido, ou de outros tipos. Eletrodos positivos de bateria dióxido de chumbo (ou óxido de chumbo, conversível em dióxido de chumbo) serão descritos com mais detalhes abaixo. Os tipos alternativos de eletrodo de bateria são aqueles usados em baterias recarregáveis de níquel, baterias recarregáveis de lítio metálico ou íon-lítio, e assim por diante. Materiais adequados de eletrodo positivo do tipo bateria nesse caso incluem óxido de níquel, óxido de prata, óxido de manganês, materiais poliméricos de lítio, óxidos mistos de lítio, incluindo óxidos de lítio-níquel, óxidos de lítio-cobalto, óxidos de lítio-manganês e óxidos de lítio-vanádio, e materiais de catodo de polímero condutor de lítio. Os detalhes e alternativas para esses materiais de eletrodo usados em vários tipos de baterias são conhecidos por aqueles habilitados na técnica, e podem ser reunidos em publicações na técnica. Os princípios

descritos neste pedido para maximizar e equilibrar a capacidade de cada uma das placas negativas e positivas (usando baterias de chumbo-ácido como exemplo) podem ser aplicados similarmente a outros tipos de baterias.

Eletrodos baseados em chumbo e em dióxido de chumbo.

[049] No caso de eletrodos de chumbo e de dióxido de chumbo, esses podem ser de qualquer arranjo ou tipo adequado para uso em uma bateria de chumbo-ácido. Geralmente, esses eletrodos estão na forma de uma tela metálica (normalmente feita de chumbo ou liga de chumbo) que apóia o material eletroquimicamente ativo (chumbo ou dióxido de chumbo) que é aplicado na forma de pasta sobre a tela. A operação de aplicação da pasta é bem conhecida no campo. Embora qualquer chumbo ou dióxido de chumbo adequado conhecido na técnica possa ser usado, seria vantajoso usar as composições de chumbo reveladas no pedido co-pendente PCT/AU2003/001404. Deve-se observar que, antes da formação da bateria, o material ativo pode não estar na forma ativa (ou seja, ele pode não estar na forma do metal, ou na forma de dióxido). Dessa forma, os termos "chumbo" e "dióxido de chumbo" englobam essas outras formas que são convertidas no metal chumbo (chumbo poroso) ou em dióxido de chumbo quando a bateria for formada.

Aditivo de aumento da capacidade de carga para eletrodos positivos

[050] Foram descritas duas subclasses de material condutor que fornecem boas propriedades de aumento da capacidade de carga.

(i) Os materiais condutores baseados em carbono: nanomateriais de carbono, VGCF e/ou fulereno

O termo "nanomaterial de carbono" é usado para se referir geralmente aos materiais de carbono com um tamanho de partícula de menos de um nanômetro (por exemplo, 0,5 nm) até 500 nm. Isso engloba nanotubos de carbono e nanofibras de carbono.

[051] Nanotubos de carbono são normalmente preparados por deposição de precursores de carbono dentro dos poros de materiais inorgânicos porosos, seguida pela dissolução do modelo inorgânico. Eles possuem normalmente entre 0,9 nm e 50 nm de diâmetro. Ocasionalmente, um nanotubo de material de carbono pode conter fibras não ocas. Essas podem ser descritas como nanofibras. Dessa forma, uma mistura dos dois materiais pode estar presente em um material de "nanotubo".

[052] Outro material condutor de carbono que fornece essas propriedades é a fibra de carbono desenvolvida por vapor. Essas fibras geralmente possuem 0,1 µm a 100 µm de diâmetro.

[053] Fullerenos são moléculas baseadas em carbono, na forma de esferas, elipsóides ou tubos ocas. Fullerenos possuem geralmente entre 0,5 nm e 4 nm de diâmetro. Fullerenos são moléculas estruturadas baseadas em carbono de pelo menos C₆₀ átomos de carbono.

[054] Nanotubos de carbono, VGCF e fullerenos geram capacidade de carga aumentada. Em contraste, outros materiais que foram testados como, por exemplo, grafite, e material de capacitor (que compreende negro-de-fumo e carbono ativado) não fornecem a capacidade de carga aumentada necessária.

(ii) Materiais condutores de dióxido de estanho

Materiais condutores de dióxido de estanho incluem nanotubos de dióxido de estanho, nanobastões ou nanofibras de dióxido de estanho e vidros revestidos com dióxido de estanho (ou com outro óxido metálico), algumas vezes denominados "vidros condutores".

[055] Vidros condutores que compreendem dióxido de estanho e outros materiais de vidro revestidos com uma liga metálica são usados em forma de lâmina em várias aplicações, incluindo a tecnologia de monitores e aplicações de microestruturação. Aditivos de vidro condutor com dióxido de estanho de interesse neste pedido são formas de floco, fibra ou esfera de vidros condutores, que possuem características de tamanho que permitam que o material forneça condutividade, área de superfície elevada e porosidade ao eletrodo positivo. Esse aditivo é preferivelmente eletrólito-estável. No caso de um eletrólito ácido, o aditivo é adequadamente ácido-estável.

[056] Foi descrito acima que a capacidade de carga se refere à habilidade de certo eletrodo para receber carga (durante a carga) e capaz de fornecer (durante descarga) quantidade de carga similar. O teste usado para avaliar a capacidade de carga de certo eletrodo envolve descarga e carga do eletrodo sucessivamente em uma taxa de capacidade de 1 h ou 2 h dentro de certa janela de estado de carga (por exemplo, entre 20 e 80% do estado de carga) até que a voltagem da célula ou o potencial da placa positiva alcance um valor de corte. Além disso, durante ciclagem, a capacidade de descarga e carga deve ser mantida igualmente. O eletrodo que possui a melhor capacidade de carga obterá o maior número de ciclos (número de descargas e cargas) antes

que seu potencial alcance valor de corte. Comparando-se os resultados desse teste para um eletrodo com o aditivo e para o mesmo eletrodo sem o aditivo, pode ser feita uma avaliação sobre se o aditivo aumentou ou não a capacidade de carga do eletrodo. Nesse contexto, o termo "placa" refere-se aos eletrodos totais da mesma carga (ou seja, eletrodos positivos ou eletrodos negativos), e não um eletrodo individual, em um dispositivo de armazenamento de energia.

[057] A avaliação de se a capacidade de carga aumentou será evidente, independentemente da taxa de ciclo ou capacidade usada - com base em uma comparação da amostra de referência (sem aditivos) com a amostra que contém aditivo. O aditivo deve fornecer um aumento mínimo de 10% ou 15% nos ciclos de vida. Embora esse seja o caso, é útil usar o perfil de teste mostrado na Figura 14 como padrão universal.

Eletrodos de capacitor e material de capacitor

[058] Eletrodos de capacitor tipicamente compreendem um coletor de corrente e um revestimento de um material de capacitor. Esse é normalmente aplicado como uma pasta.

[059] O termo "capacitor" é usado no contexto de eletrodos para se referir aos eletrodos ou regiões de eletrodo que armazenam energia por meio da capacitância de camada dupla de uma interface partícula/solução entre materiais com área de superfície elevada e uma solução de eletrólito.

[060] Geralmente, como ocorre com os eletrodos de chumbo e de óxido de chumbo, o eletrodo de capacitor compreende um coletor de corrente, por exemplo, uma tela

metálica (normalmente feita de uma liga de chumbo) e um revestimento em pasta que contém o material de capacitor, normalmente com um aglutinante. Exemplos de aglutinantes adequados para as composições da pasta são carboximetil celulose e neopreno.

[061] O material de eletrodo de capacitor compreende materiais com área de superfície elevada (ou de alta taxa) adequados para uso em capacitores. Esses materiais são bem conhecidos na técnica.

[062] Esses materiais de capacitor de alta taxa incluem carbono com área de superfície elevada, óxido de rutênio, óxido de prata, óxido de cobalto e polímeros condutores. De preferência, o material de capacitor compreende um material de carbono com área de superfície elevada. Exemplos de materiais de carbono com área de superfície elevada são carbono ativado, negro-de-fumo e materiais de carbono diferentes desses dois, tais como carbono amorfo, nanopartículas de carbono, nanotubos de carbono, fibras de carbono.

[063] De acordo com uma modalidade, o material de capacitor compreende:

- 5-85% em peso de negro-de-fumo
- 20-80% em peso de carbono ativado
- 0-25% em peso de material de carbono diferente de negro-de-fumo e carbono ativado como, por exemplo, fibra de carbono, grafite, nanotubo de carbono e/ou fulereno,
- 0-30% em peso de aglutinante, e
- 0-20% em peso de um material aditivo de capacitor.

[064] Um material de carbono ativado adequado é aquele com uma área de superfície entre 1.000 e 3.000 m²/g,

preferivelmente 1.000-2.500 m²/g. Um material de negro-de-fumo adequado possui uma área de superfície entre 60-1.000 m²/g. Uma mistura adequada desses materiais compreende entre 5-85% de negro-de-fumo, 20-80% de carbono ativado, 0-20% de outro material de carbono, 0-20% de aditivos de capacitor opcionais, e o resto de aglutinante em um nível entre 0-30% ou 5-25%, quando presente. Quando é usado material de capacitor como um aditivo de aumento da capacidade de carga para o material de eletrodo positivo de bateria, o aglutinante pode ser fornecido como um componente do material em pasta do eletrodo de bateria e, conseqüentemente, pode não precisar ser fornecido como um componente do material de capacitor (como aditivo ao material de eletrodo de bateria). Todas as medidas são por peso, a menos que especificado de forma diferente.

Teor de aditivo do material de capacitor

[065] O material de eletrodo de capacitor compreende adequadamente um aditivo para suprimir a gaseificação de hidrogênio e/ou oxigênio. O aditivo para materiais de eletrodo negativo de capacitor usado no ambiente de um dispositivo de armazenamento de energia de chumbo-ácido compreende adequadamente um óxido, hidróxido ou sulfato de chumbo, zinco, cádmio, prata e bismuto, ou uma mistura destes. Geralmente, prefere-se que o aditivo inclua pelo menos um óxido, hidróxido ou sulfato de chumbo ou zinco. Por conveniência, o aditivo é adequadamente um ou mais óxidos selecionados de óxido de chumbo, óxido de zinco, óxido de cádmio, óxido de prata e óxido de bismuto. De preferência, cada um dos eletrodos de capacitor negativos contém o aditivo além do material de capacitor com área de

superfície elevada. Em razão da toxicidade, compostos de cádmio não são preferidos e, portanto, a composição preferivelmente compreende um composto de chumbo e/ou um composto de zinco e/ou um composto de bismuto e, opcionalmente, um composto de prata.

[066] Independentemente da forma na qual o aditivo é adicionado, quando o material de capacitor entra em contato com o eletrólito (por exemplo, ácido sulfúrico), o aditivo pode reagir com o eletrólito e, dessa forma, ser convertido em outro composto metálico derivado do óxido, sulfato ou hidróxido metálico original. Referências aos óxidos, sulfatos e hidróxidos dos aditivos em questão devem ser consideradas como englobando os produtos das reações entre os aditivos e o eletrólito. Similarmente, caso durante o estado carregado ou descarregado da bateria o aditivo seja convertido em outra forma por meio de reações redox, as referências aos óxidos, sulfatos e hidróxidos devem ser consideradas como englobando os produtos das reações redox nesses aditivos.

[067] Aditivos adequados para o material do eletrodo positivo de capacitor (material com área de superfície elevada, como descrito acima) para a supressão da gaseificação de oxigênio são:

- um óxido, hidróxido ou sulfato de antimônio,
- um óxido, hidróxido ou sulfato de bismuto,
- um óxido, hidróxido ou sulfato de arsênio.

[068] O composto de antimônio é benéfico na supressão da gaseificação (de oxigênio) no eletrodo positivo de capacitor. No entanto, caso ele migre para o eletrodo negativo de capacitor, ele produzirá um efeito adverso

sobre a gaseificação de hidrogênio naquele eletrodo. Na ausência de um agente para fixar o composto de antimônio ao eletrodo positivo de capacitor, quando o composto de antimônio entrar em contato com o eletrólito, ele poderá se dissolver no eletrólito, e ser depositado no eletrodo negativo quando for aplicada uma corrente. O chumbo vermelho pode ser usado para fixar ou evitar a transferência do antimônio para o eletrodo negativo. Compostos (ou seja, óxidos, sulfatos ou hidróxidos) de bismuto e arsênio também são vantajosos nesse eletrodo, e também podem ser usados na mistura do aditivo.

[069] Em cada caso, o aditivo do capacitor é usado em uma quantidade para evitar a gaseificação de hidrogênio e oxigênio. Essa é geralmente uma quantidade que aumenta a janela potencial do eletrodo negativo de capacitor e do eletrodo positivo de bateria do valor típico de +0,9 V ou +1,0 V para pelo menos +1,2 V e, preferivelmente, pelo menos +1,3 V. Em termos gerais, o teor total de óxido pode estar entre 5-40% do peso, com base na composição total de material ativo (incluindo material ativo com superfície elevada, aglutinante, e qualquer outro componente na composição da pasta seca).

[070] O aditivo do eletrodo negativo de capacitor pode compreender entre 0-40% em peso de Composto de chumbo (por exemplo, 0-20%), 0-20% em peso de composto de zinco (por exemplo, 0-10%), 0-5% em peso de composto de cádmio e 0-5% em peso de composto de prata. O total deve estar dentro da faixa de 2-40% em peso mencionada acima. O uso de aditivo de ZnO isoladamente fornece bons resultados, o mesmo ocorrendo com PbO isoladamente, ou uma mistura de PbO

e ZnO.

[071] O aditivo do material positivo de capacitor pode compreender entre 0-20% em peso de Pb_2O_3 (por exemplo, 1-10% do peso), 0,01-1% em peso de Sb (por exemplo, 0,05-0,1% do peso) na forma de óxido, sulfato ou hidróxido, 0,02 a 1% em peso de Bi na forma de óxido, sulfato ou hidróxido e 0,01-0,06% em peso de As na forma de óxido, sulfato ou hidróxido. Sb é adicionado adequadamente como um óxido. O total deve ser 5-40% da faixa de peso mencionada acima.

Eletrodos mistos

[072] De acordo com certas modalidades, o dispositivo de armazenamento de energia contém um ou mais eletrodos mistos.

Eletrodo misto de primeira classe

[073] Uma primeira classe de eletrodo misto compreende uma mistura de material de eletrodo de bateria e de capacitor. Esse material misto em pasta pode ser passado em um coletor de corrente (tela) para fornecer um eletrodo que armazene energia tanto eletroquimicamente quanto capacitivamente. Com esse material em uma forma mista (distribuído igualmente, ou distribuído desigualmente, mas sem regiões definidas que contenham um material sem o outro), há a vantagem de produtividade. Isso torna a construção do dispositivo mais simples. Uma mistura simples do material pode ser preparada, passada sobre o coletor de corrente e formada. A formação pode ser realizada por dois procedimentos, especificamente formação em tanque ou formação em recipiente. Esses procedimentos de formação são bem conhecidos no campo. Para eletrodos que possuem regiões separadas, o processo exige pelo menos duas etapas de

empastamento para colocar o material de eletrodo de bateria no coletor de corrente, para curá-lo e secá-lo, ou para curá-lo e secá-lo e formá-lo, e depois aplicar o material de eletrodo de capacitor.

[074] O material de capacitor preferivelmente constitui 0,5-15% do material de eletrodo misto aplicado ao coletor de corrente, por peso, com o resto sendo material de eletrodo de bateria, aglutinante e quaisquer aditivos adicionais opcionais. Mais preferivelmente, o material de capacitor constitui 2-10% por peso.

[075] O material de capacitor usado nesse caso adequadamente compreende:

- 5-85% de negro-de-fumo,
- 20-80% de carbono ativado,
- 0-25% de materiais de carbono diferentes de negro-de-fumo e carbono ativado,
- 0-30% de aglutinante, e
- 0-20% de material de aditivo de capacitor negativo (por exemplo, 1-10% deste material de aditivo, quando presente).

[076] Os aditivos ao eletrodo negativo de capacitor ou ao material de capacitor misturado com material de bateria negativo durante a mistura da pasta são similares àqueles mencionados acima, embora a quantidade de aglutinante seja diferente. A quantidade de aglutinante usada para o material de capacitor misturado com material de bateria negativo é geralmente menor do que aquela usada para fazer os eletrodos de capacitor.

Eletrodo misto de segunda classe

[077] O eletrodo misto pode compreender uma região de

material de eletrodo de bateria e uma região de material de eletrodo de capacitor. O termo "região" é usado para se referir a qualquer seção, segmento, camada, área ou qualquer outra parte de um eletrodo que seja do material do eletrodo do tipo definido como distinto do outro tipo de material do eletrodo. Como exemplo, o eletrodo poderia ser preparado como um eletrodo de bateria, com um revestimento de pasta em ambos os lados do material de eletrodo de bateria, e uma camada de material de eletrodo de capacitor (uma região) aplicada no topo do material de eletrodo de bateria em uma ou em ambas as faces. Alternativamente, a região de material de eletrodo de capacitor pode ser aplicada em uma face, ou em uma seção ou segmento dela, diretamente na tela. Observa-se que, nesse contexto, o material de eletrodo de bateria pode conter até 15% em peso de material de eletrodo de capacitor (pelos benefícios descritos acima), e a região será considerada como sendo uma região de "material de eletrodo de bateria" caso o comportamento dominante da região do eletrodo seja aquele de um eletrodo de bateria. Dessa forma, a presença de uma pequena quantidade de material de capacitor no material de eletrodo de bateria não resultará no fato de aquela região ser considerada como não sendo uma região de eletrodo de bateria.

[078] A quantidade de material de eletrodo de capacitor que forma a região de material de eletrodo de capacitor pode ser de 1-15% em peso do material de eletrodo de bateria, por exemplo, 2%-7%.

[079] É necessário que os dispositivos de armazenamento de energia do primeiro aspecto tenham

eletrodos negativos que armazenam energia, tanto capacitivamente por meio de um efeito de dupla camada elétrica, quanto eletroquimicamente e, portanto, é necessário que os dispositivos conttenham eletrodos do tipo misto (iii), ou uma combinação de eletrodos do tipo (i) e tipo (ii). De acordo com certas modalidades, o dispositivo compreende diversos eletrodos do tipo (iii) e, de acordo com uma modalidade em particular, os eletrodos do tipo (iii) compreendem regiões de material de eletrodo de bateria e material de eletrodo de capacitor. As regiões de material de eletrodo de capacitor podem ser constituídas por um revestimento de material de eletrodo de capacitor em ambas as faces de um eletrodo de bateria.

Regiões

[080] A menos que seja expressa indicação em contrário, será subentendido que os eletrodos da presente invenção podem ser eletrodos compostos (ou seja, que podem ser compostos por materiais de eletrodo de bateria e materiais de eletrodo de capacitor). As referências a eletrodos "baseados em chumbo", "baseados em dióxido de chumbo", de "bateria" e de "capacitor" englobam as regiões de um eletrodo que possuem a função especificada como a função dominante daquela região, independentemente de se o eletrodo simples possui ou não outras regiões em um tipo ou função dominante diferente.

[081] De acordo com uma modalidade da invenção, eletrodos que possuem regiões de tipos diferentes são deliberadamente usados. De acordo com essa modalidade, um ou mais dos eletrodos negativos possuem pelo menos duas regiões, incluindo um material de bateria da região do

eletrodo e um material de capacitor da região do eletrodo. Como exemplo, o eletrodo que possui duas regiões compreende um coletor de corrente do eletrodo, que pode ser do tipo descrito acima, que possui uma face emplastada com material de eletrodo de bateria (por exemplo, chumbo) e a face oposta empastada com material de eletrodo negativo de capacitor. Alternativamente, um eletrodo do tipo bateria que contém material de eletrodo de bateria em ambos os lados pode ser revestido em uma face ou em ambas as faces, ou qualquer outra região deste, por material de eletrodo de capacitor. Um tipo de eletrodo misto de interesse particular é aquele que contém material de eletrodo do tipo bateria em ambos os lados, e um revestimento no topo de ambos os lados de material de eletrodo de capacitor. O arranjo do revestimento é adequadamente o reverso para eletrodos positivos, com o revestimento do topo sendo de material de eletrodo de bateria superposto ao material de capacitor.

Configuração física

[082] Os eletrodos podem ser de qualquer formato adequado e, portanto, podem estar na forma de placa ou na forma de uma placa torcida em espiral para a formação de células prismáticas ou torcidas em espiral. No caso de células torcidas em espiral, referências prévias às faces do eletrodo devem ser subentendidas como se referindo ao eletrodo desenrolado. Para simplificar o design, preferem-se placas planas.

Eletrólito

[083] No caso de baterias de chumbo-ácido, qualquer eletrólito ácido adequado pode ser usado. O eletrólito pode

estar, por exemplo, na forma de um líquido ou um gel. Prefere-se eletrólito de ácido sulfúrico.

[084] No caso de outros tipos de baterias, o eletrólito pode ser um eletrólito aquoso ou orgânico, incluindo álcalis como, por exemplo, potássio e outros hidróxidos, solventes orgânicos contendo íon-lítio, eletrólitos poliméricos, eletrólitos iônicos líquidos em estado líquido ou sólido, e assim por diante. Eletrólitos adequados para os materiais de eletrodo positivo e negativo de bateria escolhidos podem ser selecionados rotineiramente por aqueles habilitados na técnica.

Barras coletoras ou condutores

[085] A barra coletora do dispositivo de armazenamento de energia, por exemplo, bateria de chumbo-ácido, pode ser de qualquer construção adequada, e pode ser feita de qualquer material condutor adequado conhecido na técnica. O termo "conectadas a" usado no contexto das barras coletoras refere-se à conexão elétrica, embora o contato físico direto seja preferido. No caso de outros tipos de baterias, pode ser usado qualquer condutor que não envolva circuitos externos à bateria.

Outras características do dispositivo de armazenamento de energia

[086] Geralmente, os componentes do dispositivo de armazenamento de energia, por exemplo, bateria, estarão contidos em uma carcaça, por exemplo, uma carcaça de "bateria", com características adicionais adequadas ao tipo de dispositivo de armazenamento de energia empregado. Por exemplo, no caso do dispositivo de armazenamento de energia de chumbo-ácido, o dispositivo de armazenamento de energia

de chumbo-ácido pode ser de um design inundado em eletrólito ou de um design regulado por válvulas. Quando o dispositivo de armazenamento de energia de chumbo-ácido for um dispositivo de armazenamento de energia de chumbo-ácido regulado por válvulas, o dispositivo de armazenamento de energia pode ser de qualquer design adequado, e pode, por exemplo, conter eletrólito em gel. As características específicas da unidade do dispositivo de armazenamento de energia apropriadas para esses designs são bem conhecidas na técnica da invenção.

[087] A pressão do grupo de placas (por exemplo, placas positivas e negativas, junto com separadores), quando montadas na carcaça da bateria de chumbo-ácido, pode se situar na faixa de 1-60 kPa para o design inundado em eletrólito, e de 20-80 kPa para o design do dispositivo de armazenamento de energia de chumbo-ácido regulado por válvulas.

Separadores

[088] Geralmente, cada um dos eletrodos positivos e negativos está separado de eletrodos adjacentes por separadores porosos.

[089] Os separadores mantêm uma distância de separação apropriada entre eletrodos adjacentes. Separadores localizados entre superfícies imediatamente adjacentes do material de eletrodo negativo baseado em chumbo e superfícies de material de eletrodo positivo baseado em dióxido de chumbo, ou similar, podem ser feitos de qualquer material poroso adequado normalmente usado na técnica como, por exemplo, materiais poliméricos porosos ou microfibra absorviva de vidro ("AGM"). A distância de

separação (que corresponde à espessura do separador) é geralmente de 0,4-5 milímetros para esses separadores, dependendo dos designs da bateria (designs inundados em eletrólito ou regulados por válvulas) e das espessuras das placas positivas e negativas. Materiais poliméricos adequados úteis para a formação dos separadores são polietileno e AGM. Separadores de polietileno possuem adequadamente espessura entre 0,4 e 1,5 milímetro, enquanto separadores de AGM possuem adequadamente espessura entre 0,4 e 2,5 milímetros.

[090] No caso de separadores localizados entre ou adjacentes às superfícies que abrigam material de eletrodo de capacitor, esses são adequadamente bem mais finos do que os separadores entre eletrodos de bateria adjacentes. Vantajosamente, os separadores possuem espessura entre 0,01 e 0,1 milímetro e, mais preferivelmente ainda, uma espessura entre 0,03 e 0,07 milímetro. Esses separadores são adequadamente feitos de material polimérico microporoso como, por exemplo, polipropileno. Outros separadores são de AGM, e a espessura desse tipo de separadores está entre 0,1 e 1 milímetro e, preferivelmente, entre 0,1 e 0,5 milímetro.

Formação de dispositivos de armazenamento de energia de chumbo-ácido

[091] Geralmente, eletrodos de dispositivo de armazenamento de energia do tipo bateria precisam passar por um estágio de formação. A operação de formação é bem conhecida no campo. Por meio do processo de formação, no caso de dispositivos de armazenamento de energia de chumbo-ácido, o estado de oxidação do material baseado em chumbo

que é empastado sobre os eletrodos é convertido no estado ativo ou carregado. Deve-se entender que as referências aos materiais "baseados em chumbo" e "baseados em dióxido de chumbo" são usadas para se referir ao próprio chumbo ou dióxido de chumbo, materiais que contêm o metal/dióxido do metal ou aos materiais que são convertidos em chumbo ou dióxido de chumbo, como a carcaça pode ser, em certo eletrodo. Em alguns casos, é possível que os eletrodos sejam formados em um tanque em larga escala (denominada formação em tanque). De outro modo, a formação tem que ocorrer após montagem dos componentes apropriados em conjunto na carcaça (denominada formação em recipiente ou em jarro).

[092] Um dispositivo de armazenamento de energia conterá sempre pelo menos um eletrodo positivo e um eletrodo negativo. O número de células individuais (constituídas por um eletrodo negativo e um positivo) na bateria depende da voltagem desejada de cada bateria. Para uma bateria de 36 volts (que pode ser carregada até 42 volts), isso envolveria o uso de 18 células, que são conectadas em série.

Arranjo do eletrodo

[093] De acordo com uma modalidade, os eletrodos positivos e negativos são intercalados em um arranjo alternante. Em uma modalidade, cada eletrodo positivo pode ser projetado com um eletrodo negativo baseado em chumbo a um de seus lados, e um eletrodo negativo de capacitor ou face de eletrodo no lado oposto. Consequentemente, o arranjo de uma modalidade possui eletrodos positivos e negativos alternantes, com as faces do eletrodo negativo

através de cada face externa do eletrodo positivo sendo, alternadamente, uma face do eletrodo baseado em chumbo e uma face do eletrodo negativo de capacitor.

[094] Todos os eletrodos negativos (de bateria, de capacitor e/ou mistos) estão conectados à barra coletora negativa, e os eletrodos positivos estão conectados à barra coletora positiva, de modo que cada eletrodo da mesma polaridade esteja conectado em paralelo na bateria de chumbo-ácido comum.

Operação

[095] Como explicado acima, o material de capacitor no arranjo do dispositivo de armazenamento de energia de chumbo-ácido descrito possui uma resistência interna menor do que o material da bateria de chumbo-ácido e, portanto, ele primeiro irá absorver uma liberação de carga durante carga rápida ou durante descarga rápida. Consequentemente, o material de capacitor irá compartilhar a operação rápida do material da bateria de chumbo-ácido e dará à bateria de chumbo-ácido uma vida significativamente mais longa. Mais especificamente, a distribuição desigual de sulfato de chumbo desenvolvida através do corte transversal das placas negativas que geralmente ocorre durante carga e descarga com corrente elevada da bateria é minimizada, porque a carga e descarga com corrente elevada é geralmente recolhida pelo material de capacitor.

[096] Cada célula de bateria de uma modalidade da invenção fornece uma voltagem de 2 volts. Uma bateria de chumbo-ácido de uma modalidade adequada para uso na ampla gama de aplicações pode conter 8 eletrodos negativos e 9 eletrodos positivos em um arranjo alternante. Variações

nesse arranjo e nos números relativos de eletrodos também são adequadas, desde que haja no mínimo um de cada eletrodo.

EXEMPLOS

Exemplo de referência 1

[097] Foi feito um dispositivo de armazenamento de energia baseado em chumbo-ácido adequado para fins de teste no arranjo ilustrado esquematicamente nas Figuras 1 e 2.

[098] O dispositivo inclui dois eletrodos negativos compostos (1), que incluem um coletor de corrente (2) com material de bateria negativo (3) nele empastado, e com um revestimento de material de eletrodo de capacitor (4) em cada face do material negativo curado ou formado, formando os eletrodos negativos compostos. O dispositivo também inclui eletrodos positivos de dióxido de chumbo (5) que podem ou não conter um material de aditivo, dependendo do experimento. Os eletrodos positivos e negativos foram posicionados em um arranjo alternante, como ilustrado na Figura 1 em uma carcaça de bateria (7). Os eletrodos positivos de dióxido de chumbo (5) podem ter largura de 20-500 milímetros por 20-1.200 milímetros de altura por 0,6-5 milímetros de espessura. Os eletrodos negativos compostos (1, que compreendem 3 e 4) possuíam as mesmas dimensões de largura e altura que a placa positiva. A espessura da placa negativa composta é, no entanto, ligeiramente mais espessa, por exemplo, 0,8 a 5,5 milímetros, em função das camadas de material de eletrodo de capacitor revestidas em ambas as faces da negativa. Os eletrodos de bateria foram feitos pelos métodos descritos na descrição detalhada acima.

[099] No que será apresentado a seguir, a menos que

definido de forma diferente, o negro-de-fumo usado tinha uma área de superfície específica de $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (CABOT, EUA), e o carbono ativado tinha área de superfície específica de $2.500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Kurarekemikaru Co. Ltd. Japão).

[0100] Para a construção do eletrodo negativo composto (1), a estrutura central foi aquela de um eletrodo negativo de chumbo de bateria, e esse foi construído com o material e com utilização das técnicas totalmente descritas em PCT/AU2003/001404, cujo conteúdo total é aqui incorporado por referência. A composição da pasta para o eletrodo negativo de chumbo consistia em óxido de chumbo (1 kg), fibra 0,6 a 1 g, BaSO_4 3,7 a 5 g, *vanisperse* 3,7 a 5 g, negro-de-fumo 0,26 a 12 g, H_2SO_4 (1,400 de dens. rel.) 57 a 80 cm^3 , água 110 a 126 cm^3 , proporção de ácido para óxido de 4 a 5,5% e densidade da pasta 4,3 a 4,7 g/cm^3 .

[0101] A composição do material de capacitor em pasta consistiu em 45% de negro-de-fumo, 35% de carbono ativado, 5% fibra de carbono, 2% carboximetilcelulose e 13% neopreno.

[0102] A aplicação de material de capacitor em ambas as faces da placa negativa de chumbo pode ser feita nas três formas seguintes:

(i) aplicar o material de capacitor em pasta (4) em ambas as faces da placa negativa de chumbo empastada (3) e então submeter a placa negativa composta empastada à cura, secagem e formação;

(ii) aplicar o material de capacitor em pasta (4) em ambas as faces da placa negativa de chumbo curada e seca (3) e depois submeter à secagem e subsequente formação;

(iii) aplicar o material de capacitor em pasta em

ambas as faces da placa negativa de chumbo formada e submeter à secagem.

[0103] A composição da pasta para os eletrodos positivos baseados em dióxido de chumbo (5) consistiu em óxido de chumbo 1 kg, fibra 0,5 a 1,0 g, H_2SO_4 (1,400 de dens. rel.) 65 a 95 cm^3 , água 100 a 140 cm^3 , proporção de ácido para óxido de 4,0 a 6,6% e densidade da pasta 4,0 a 4,5 g/cm^3 . O óxido de chumbo do material do eletrodo positivo foi convertido em dióxido de chumbo por técnicas padronizadas de formação.

[0104] Os separadores (6) estavam localizados entre os eletrodos adjacentes. Esses podem ser separadores de microfibras absorbtivas de vidro (AGM) ou de polipropileno microporoso.

[0105] Nesse exemplo de referência 1, as placas positivas e negativas possuem as mesmas dimensões de largura e altura de 76 milímetros, mas diferente espessura. A espessura da placa positiva é de 1,6 milímetro, mas a da placa negativa composta é de 2,3 milímetros. O material negativo de capacitor foi revestido em ambos os lados da placa negativa formada. Quatro positivos e cinco negativos, juntos com oito separadores de AGM, foram montados em uma carcaça de célula (7) como um design regulado por válvulas. Com esse design, toda a solução ácida de preenchimento (8) foi absorvida pelos materiais de placa e pelos separadores. Os eletrodos positivos foram conectados a uma barra coletora positiva (9), e os eletrodos negativos conectados a uma barra coletora negativa (10). A capacidade de 5 horas da célula é de cerca de 8 ampères/hora. Para fins de teste, foi adotado um perfil de carga e descarga (linha 11) para

simular as condições de condução combinadas em alta velocidade e de subida e descida de inclinações de condução do veículo elétrico híbrido (HEV). O perfil é composto por partes de descarga e carga, como mostrado na Figura 3. Há três níveis de corrente de descarga no perfil:

(i) o maior nível é para simular a aceleração do HEV, linha pontilhada 12;

(ii) o nível médio é para simular a condução em alta velocidade do HEV, linha pontilhada 13;

(iii) o nível mais baixo é para simular a condução em baixa velocidade ou em velocidade de cruzeiro do HEV, linha pontilhada 14.

[0106] Há também dois níveis de corrente de carga no perfil:

(i) o maior nível é para simular a carga por frenagem regenerativa do HEV, linha pontilhada 15;

(ii) o nível mais baixo é para simular a carga do motor do HEV, linha pontilhada 16.

Sob cada perfil acima, a célula de 8 ampères-hora necessita descarregar 45% da profundidade de descarga (linha 17).

Testes

[0107] Foram feitas duas células de controle pela placa positiva sem aditivos e placa negativa sem revestimento de material de capacitor. Foram feitas três "células de alto desempenho" pela placa positiva sem aditivos, mas com a placa negativa com material de capacitor revestida em ambas as faces. Duas células de controle e três células de alto desempenho foram submetidas repetidamente ao perfil acima, até que a voltagem da célula

alcançasse ou se aproximasse de 0 V. Além disso, durante o período de carga do perfil, não foi estabelecida uma limitação da voltagem do topo de carga. Os resultados do teste são mostrados na Figura 4.

[0108] As duas células de controle falharam após 150 e 180 ciclos, respectivamente, como indicado pelas curvas 18 e 19, enquanto as células de alto desempenho falharam após 720, 1.000 e 1.750 ciclos, como indicado pelas curvas 20, 21 e 22. Os resultados mostraram que as células de alto desempenho geram uma duração pelo menos quatro vezes maior em termos de ciclos de vida do que as células de controle. As mudanças do potencial positivo e negativo durante a ciclagem sob o perfil combinado de alta velocidade e na subida e descida de inclinações são mostradas na Figura 5. Pode ser observado que há poucas mudanças nos potenciais da placa positiva (curvas 23 e 24 para células de controle e curvas 25, 26 e 27 para células de alto desempenho), independentemente dos tipos de células, enquanto há mudanças significativas nos potenciais da placa negativa (curvas 28 e 29 para células de controle e curvas 30, 31 e 32 para células de alto desempenho). Os potenciais da placa negativa aumentam de -1 V até valores próximos a +1 V, e o comportamento de mudança do potencial da placa negativa de cada célula segue seu correspondente da voltagem da célula. Isso indica que a falha da célula sob esse perfil é causada pelo desempenho das placas negativas. Na medida em que as células de alto desempenho foram construídas com o uso de placas negativas revestidas com material de capacitor, as vidas longas do ciclo dessas células são indesejáveis.

Exemplo de referência 2

[0109] Três células foram usadas para este exemplo e foram feitas de placas positivas e negativas com a mesma dimensão de largura e altura, especificamente, 102 e 107 milímetros, respectivamente. A espessura das placas positivas em cada célula era similar, especificamente, 1,45 milímetro, mas a da placa negativa era diferente. Cada célula era composta por quatro positivas e cinco negativas. Duas células eram células de controle (sem aditivo no material positivo e sem revestimento de material de capacitor nas placas negativas) e tinham a espessura da placa negativa de 1,35 milímetro. Uma célula era uma "célula de alto desempenho" (sem aditivo no material positivo, mas com material de capacitor revestido em ambas as faces das placas negativas) e tinha a espessura da placa negativa de 1,6 milímetro. Cada célula tinha uma capacidade de 2 horas de 25 ampères-hora. O perfil usado para avaliar essas células é mostrado na Figura 6. Esse perfil é usado para simular as condições de condução urbana do HEV e é composto por uma etapa de descarga de corrente e três etapas de carga de corrente. A amplitude de cada etapa de corrente é igual a um múltiplo da capacidade de 2 horas (C_2), especificamente, $5C_2$ para a corrente de descarga e $4,5C_2$, $2,5C_2$ e $1C_2$ para as correntes de carga. Inicialmente, as células foram descarregadas na taxa de capacidade de 2 horas até 60% de SoC, e depois submetidas repetidamente ao perfil acima a 40°C até que a voltagem de cada célula alcançasse o valor de corte de 1,75 V. Os resultados do teste são mostrados na Figura 7. As duas células de controle alcançaram a voltagem de corte de 1,75 V após 10.000 e 13.000 ciclos (curvas 33 e 34), enquanto a célula

de alto desempenho alcançou a mesma voltagem após 26.000 ciclos (curva 35). Esse desempenho é pelo menos duas vezes mais longo em termos de ciclos de vida do que seus equivalentes de controle. As mudanças nos potenciais da placa negativa e positiva das células de controle e das células de alto desempenho durante a ciclagem são mostradas na Figura 8. Não há mudanças maiores nos potenciais da placa negativa de controle (curvas 36 e 37) e nas células de alto desempenho (curva 38) durante a ciclagem. No entanto, foram observadas mudanças significativas no potencial da placa positiva. O potencial da placa positiva diminuiu com a ciclagem, mas as taxas de diminuição foram maiores para as células de controle (curvas 39 e 40) do que para a célula de alto desempenho (curva 41). Isso indica que o desempenho das células é limitado pelo desempenho das placas positivas. As placas positivas não podiam receber carga eficientemente durante as condições de condução urbana. Na medida em que o desempenho da célula sob o perfil acima é limitado pelo desempenho da placa positiva, o aprimoramento da ciclagem da célula de alto desempenho não é tão grande quanto daquela ciclada sob o perfil de alta velocidade e na subida e descida de inclinações (desempenho limitado da placa negativa). Foi identificado que, a fim de aumentar ainda mais o desempenho da ciclagem de "células de alto desempenho" sob condições de condução urbana, a placa positiva tinha que ser aprimorada.

Exemplo 3

[0110] Os processos de descarga e carga de uma placa positiva e a dissolução de sulfato de chumbo em diferentes concentrações de solução de ácido sulfúrico são mostrados

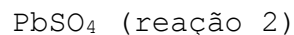
abaixo e estão representados na Figura 9.

Processo de descarga:

Dissolução

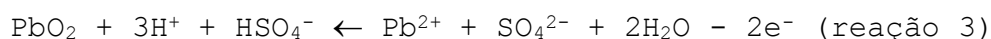


Deposição $\uparrow\downarrow$



Processo de carga:

Deposição



Dissolução $\uparrow\downarrow$



[0111] Durante a descarga, a conversão de dióxido de chumbo em sulfato de chumbo evolui por meio de duas etapas. Primeiro, o dióxido de chumbo na placa positiva reage com HSO_4^- e H^+ para formar Pb^{2+} , SO_4^{2-} e H_2O , ou seja, o chamado “processo de dissolução” (reação 1). A seguir, o Pb^{2+} se combina com SO_4^{2-} para formar PbSO_4 , ou seja, o chamado “processo de deposição” ou “processo de precipitação” (reação 2). A primeira etapa é uma reação eletroquímica e, desse modo, envolve movimentação e transferência de elétrons. Os elétrons passam da placa negativa oposta para a placa positiva e se movem para os sítios reativos (ou seja, dióxido de chumbo), onde ocorre a transferência de elétrons. A movimentação de elétrons no material positivo ocorre através das vias condutoras. Isso exige mais vias condutoras na matriz do material positivo. Caso contrário, o potencial da placa positiva apresentará uma queda em função do efeito de resistência. A taxa da reação eletroquímica é, portanto, dependente da movimentação de elétrons, da difusão de espécies HSO_4^- e da área de

superfície efetiva do dióxido de chumbo. Por outro lado, a segunda etapa é uma reação química e procede em uma taxa que é ácido-dependente. A solubilidade do sulfato de chumbo não aumenta com o aumento da concentração de ácido sulfúrico. Em vez disso, ela alcança um valor máximo em uma concentração de 10% em peso de ácido sulfúrico (1,07 de dens. rel.), e depois diminui rapidamente com aumento adicional da concentração (Figura 9, curva (d)). Dessa forma, o Pb^{2+} irá precipitar como sulfato de chumbo em concentrações acima da curva de solubilidade. Para certa concentração de Pb^{2+} acima de aproximadamente 1 mg l^{-1} , a deposição (ou precipitação) de Pb^{2+} em sulfato de chumbo será mais rápida nas localizações da placa que apresentam altas concentrações de ácido.

[0112] Após descarga, a concentração da solução de ácido diminui, uma vez que a conversão de dióxido de chumbo em sulfato de chumbo consome ácido sulfúrico.

[0113] Durante a carga, a conversão de sulfato de chumbo em dióxido de chumbo também evolui por meio de duas reações, especificamente, dissolução (reação 4) e deposição (reação 3). No entanto, a natureza dessas reações difere daquela das reações de descarga correspondentes. A dissolução é agora a reação química, enquanto a deposição subsequente é a reação eletroquímica. Primeiro, o sulfato de chumbo se dissocia em íons Pb^{2+} e SO_4^{2-} (reação 4). O Pb^{2+} então libera dois elétrons e se reduz em dióxido de chumbo sob a presença de H_2O (reação 3). Simultaneamente, o SO_4^{2-} se combina com H^+ para formar HSO_4^- . Os elétrons fluem dos sítios reativos (ou seja, sulfato de chumbo) através das vias condutoras no material da placa positiva para os

membros da tela e depois para a placa negativa oposta. Além da oxidação de Pb^{2+} em dióxido de chumbo, há uma reação competitiva de evolução de oxigênio. Após carga, a concentração de solução de ácido sulfúrico aumenta, uma vez que a conversão de sulfato de chumbo em dióxido de chumbo consome água.

[0114] A partir da discussão acima, a fim de aumentar a capacidade de carga da placa positiva, foi proposto o seguinte:

(i) Após descarga, a concentração da solução de ácido sulfúrico no interior da placa positiva deve estar diminuída a um valor menor em torno de 5-20% em peso (em torno de 10% em peso) a fim de promover a dissociação de sulfato de chumbo em Pb^{2+} e SO_4^{-2} para o processo de carga subsequente. A gravidade específica para essas concentrações é de cerca de 1,03-1,16 g/cm³. O método para reduzir a concentração da solução de ácido sulfúrico para um valor baixo após a descarga é o uso de menos volume de solução de ácido na placa positiva. Isso pode ser obtido por utilização da placa positiva feita de densidade de pasta elevada (ou seja, 4,4-4,7 g/cm³). Isso ocorre porque o aumento da densidade da pasta reduzirá a porosidade do material da placa e, dessa forma, diminui o volume de poro para retenção da solução de ácido. Além disso, a placa positiva com densidade da pasta elevada (por exemplo, menos porosidade) irá retardar a difusão do ácido sulfúrico do volume da solução para o interior da placa.

(ii) O processo de carga exige uma movimentação suave de elétrons dentro da matriz do material positivo. Dessa forma, a adição dos materiais condutores desenvolverá mais

vias condutoras dentro do material positivo.

(iii) Na medida em que a evolução de oxigênio é a reação competitiva para a conversão de dióxido de chumbo em direção ao final do processo de carga, devem ser adicionados aditivos de supressão de oxigênio ao material positivo.

[0115] Em resumo, a fim de aumentar a capacidade de carga da placa positiva da bateria de chumbo-ácido, a placa (eletrodo positivo de bateria) deve ser feita de material positivo contendo aditivos condutores que aumentam a capacidade de carga do eletrodo e, preferivelmente, também com uma densidade da pasta elevada e aditivo(s) de supressão de oxigênio.

Exemplo de referência 4

[0116] Foi desenvolvido um perfil simplificado de carga e descarga para avaliar a capacidade de carga da placa positiva, com ou sem aditivos na Figura 10. O perfil inclui:

(a) Descarga da célula com carga total até 20% do estado de carga (SoC) na taxa de capacidade de 1 hora;

(b) Recarga da célula até 80% do SoC na taxa de capacidade de 1 hora;

(c) Descarga da célula até 20% do SoC na taxa de capacidade de 1 hora;

(d) Repetir as etapas (b) e (c) até que a voltagem da célula ou o potencial da placa positiva alcance 1,67 ou 0,75 V, respectivamente.

[0117] A entrada e saída de carga da célula durante as etapas (b) e (c) são mantidas igualmente.

Testes

[0118] Foram construídas cinco células de três placas (uma positiva e duas negativas) como design inundado usando separadores de polipropileno microporoso. Além disso, o material negativo total em cada célula é mais do que o material positivo e, portanto, espera-se que o desempenho da célula seja limitado pelo desempenho da placa positiva. Com essa configuração de célula, é possível examinar os efeitos de aditivos sobre o desempenho da placa positiva, quando adicionados ao material positivo. As placas positivas e negativas possuem as mesmas dimensões de largura e altura de 76 milímetros, possuem diferentes espessuras, ou seja, 1,45 milímetro para a placa positiva e 1,35 milímetro para a placa negativa. Uma das células foi feita de placa positiva não embebida (célula de controle) e as células restantes foram feitas de placa positiva que possui nanotubos de carbono a 0,25, 0,5, 1,0 e 1,5% do peso. As placas negativas de todas as células neste exemplo eram placa negativa de chumbo sem revestimento de material de capacitor. As células foram submetidas repetidamente ao perfil acima em temperatura ambiente (21°C). Os resultados do teste são mostrados na Figura 11. Fica evidente que o desempenho da célula aumenta na ordem: célula com 1,5% de nanotubos de carbono (curva 46) < célula de controle (curva 42) < célula com 1% de nanotubos de carbono (curva 45) < célula com 0,5% de nanotubos de carbono = célula com 0,25% de nanotubos de carbono. Observe que a célula com 0,25% de nanotubos de carbono completou em 160 ciclos, mas os dados foram perdidos após 103 ciclos em função do mau funcionamento do sistema de registro de dados. As mudanças dos potenciais da placa positiva de todos os tipos de

células também são mostradas na Figura 12. A mudança dos potenciais da placa positiva de cada célula (ou seja, curva 51 para a célula com 1,5% de nanotubos de carbono, curva 47 para a célula de controle, curva 50 para a célula com 1,0% de nanotubos de carbono, curva 49 para a célula com 0,5% de nanotubos de carbono e curva 48 para a célula com 0,25% de nanotubos de carbono) segue a tendência de sua voltagem da célula correspondente. Isso indica que o desempenho de todas as células é limitado por aquele de suas placas positivas.

[0119] A partir dos resultados de desempenho acima, pode-se formular a seguinte questão: "por que o desempenho da placa positiva diminui quando mais material condutor (nanotubos de carbono) é adicionado?". Nós determinamos que a razão é que o nanotubo de carbono é um material poroso. Quando o teor desse material era aumentado até certo valor, a densidade da pasta positiva era reduzida. Consequentemente, o volume da solução de ácido no material positivo aumentava e, como mencionado no Exemplo 3, a concentração de solução de ácido sulfúrico no interior da placa após descarga ainda estava em um valor elevado. Isso tornaria mais lenta a dissociação de sulfato de chumbo em Pb^{2+} e SO_4^{2-} . Além disso, a diminuição da densidade da pasta reduziria a conectividade das partículas individuais na matriz do material.

Exemplo 5

[0120] O perfil usado neste exemplo é similar àquele no exemplo de referência 2, Figura 6. Foram construídas cinco células com o uso de placas positivas e negativas com as mesmas dimensões de largura e altura (ou seja, 44

milímetros para a largura e 71 milímetros para a altura), mas com diferentes espessuras, densidades, assim como aditivos ao material positivo. As células foram submetidas ao mesmo procedimento de teste descrito no exemplo de referência 2. Os resultados do teste são mostrados na Figura 13. As condições aplicadas a cada célula (ou seja, espessura, densidade, aditivos da placa) e o desempenho são os seguintes:

(i) Célula de controle, como indicada pelas curvas 51, com a espessura da placa positiva de 1,55 milímetros, densidade da pasta de $4,0 \text{ g cm}^{-3}$, no aditivo; espessura da placa negativa de 1,65 milímetro, densidade da pasta de $4,1 \text{ g cm}^{-3}$, no revestimento de material de capacitor. Essa célula completou 45.000 ciclos e falhou por causa do desempenho das placas positivas.

(ii) Célula, como indicada pela curva 52, com espessura da placa positiva de 1,55 milímetro, densidade da pasta de $4,5 \text{ g cm}^{-3}$, sem aditivo; espessura da placa negativa de 1,65 milímetro, densidade da pasta de $4,1 \text{ g cm}^{-3}$, no revestimento de material de capacitor. Essa célula completou 56.000 ciclos e falhou por causa do desempenho das placas positivas.

(iii) Célula, como indicada pela curva 53, com espessura da placa positiva de 1,55 milímetro, densidade da pasta de $4,0 \text{ g cm}^{-3}$, com adição de 0,5% de nanotubos de carbono; espessura da placa negativa de 2,4 milímetros, densidade da pasta de $4,1 \text{ g cm}^{-3}$ e revestimento com material negativo de capacitor. Essa célula foi ciclada até 113.000 ciclos, e ainda estava em condições de funcionamento.

(iv) Célula, como indicada pela curva 54, com espessura da placa positiva de 1,65 milímetro, densidade da pasta de $4,0 \text{ g cm}^{-3}$, com adição de 2% de flocos de vidro revestidos com dióxido de estanho; espessura da placa negativa de 2,4 milímetros, densidade da pasta de $4,1 \text{ g cm}^{-3}$ e revestida com material negativo de capacitor. Essa célula ciclou até 116.000 ciclos, e ainda estava em condições de funcionamento.

(v) Célula, como indicada pela curva 55, com espessura da placa positiva de 1,65 milímetro, densidade da pasta de $4,0 \text{ g cm}^{-3}$, com adição de 1% de material positivo de capacitor; espessura da placa negativa de 2,4 milímetros, densidade da pasta de $4,1 \text{ g cm}^{-3}$ e revestida com revestimento de material negativo de capacitor. Essa célula ciclou até 11.0000 ciclos, e ainda estava em condições de funcionamento.

Exemplo 6

[0121] O perfil usado neste exemplo é o perfil simplificado de descarga e carga usado para simular as condições de condução dos ônibus e caminhões híbridos, Figura 14. O perfil consiste em uma descarga a 4C A por 60 segundos e uma carga a 4C A por 60 segundos. Há dois períodos de repouso de 10 segundos cada entre descarga e carga ou pulsos de carga e descarga. Inicialmente, a célula com carga total foi descarregada até 50% do SoC e depois submetida a esse perfil repetidamente até que a voltagem da célula alcançasse 1,83 V. O teste também seria terminado quando a voltagem alcançasse 2,83 V durante a parte de carga do perfil.

[0122] As células usadas para o teste acima eram

feitas de 4 positivas e 5 negativas. As placas positivas e negativas possuem as mesmas dimensões de largura e altura de 76 milímetros, possuem diferentes espessuras, ou seja, 1,6 milímetro para a placa positiva e 2,3 milímetros para a placa negativa. Além disso, todas as células eram feitas da mesma composição de placas negativas compostas, mas com diferentes aditivos no material da placa positiva. As condições da célula e o desempenho de ciclagem são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Efeitos de aditivos sobre o desempenho da célula.

Tipo de célula	Aditivos no material positivo	Desempenho de ciclagem (ciclos)
R-1	Nenhum	1.656
R-2	0,25% em peso de grafite	1.600
R-3	0,5% em peso de grafite	1.850
R-4	1,0% em peso de grafite	1.750
R-5	1% em peso de material de capacitor	1.654
R-6	1,5% em peso de material de capacitor	1.365
R-7	2,0% em peso de material de capacitor	1.155
A-1	0,1% em peso de Fulereno	2.319
A-2	0,25% em peso de Fulereno	2.282
A-3	0,1% em peso de nanotubo de carbono	1.970
A-4	0,25% em peso de nanotubo de carbono	2.797
A-5	0,50% em peso de nanotubo de carbono	2.207
A-6	0,75% em peso de nanotubo de carbono	1.896*
A-7	0,25% em peso de fibra de carbono desenvolvida por vapor	2.724
A-8	0,5% em peso de fibra de carbono	2.486

	desenvolvida por vapor	
--	------------------------	--

[0123] Desejavelmente, o aumento do desempenho de ciclagem precisa ser de pelo menos 10%, geralmente pelo menos 15%, acima da referência (sem aditivos). Grafite e material de capacitor não alcançam o nível e/ou o desempenho apresenta uma queda com adição maior. Em contraste, esse nível é alcançado com a seleção apropriada do aditivo e de sua quantidade. *Observa-se que o desempenho para o nanotubo de carbono sofre queda em função das razões estabelecidas no último parágrafo sob o Exemplo de referência 4.

[0124] A seguir, serão apresentados exemplos de diferentes configurações de bateria.

Exemplo 7

[0125] Uma variação adicional da configuração de bateria do Exemplo 1 é ilustrada na Figura 15. Para facilitar a comparação, são usados os mesmos numerais para se referir às características comuns das duas baterias.

[0126] A bateria deste Exemplo compreende uma série alternante de eletrodos positivos e negativos. Os eletrodos são, em ordem da esquerda para a direita, um eletrodo negativo de bateria baseado em chumbo (3), um eletrodo positivo de bateria de dióxido de chumbo (5), um material negativo de eletrodo de capacitor (4), um segundo eletrodo positivo de bateria de dióxido de chumbo (5), um segundo eletrodo negativo de bateria baseado em chumbo (3). Cada um dos eletrodos positivos está conectado a um condutor positivo e o material negativo de eletrodo de capacitor e os eletrodos negativos de chumbo estão conectados a um condutor negativo. Cada um dos condutores positivos e

negativos, respectivamente, está conectado aos terminais positivos e negativos da bateria. A visão superior dessa montagem é mostrada na Figura 16.

Exemplo 8

[0127] Uma variação da bateria do Exemplo 1 é ilustrada nas Figuras 17 e 18. Para facilitar a comparação, são usados os mesmos numerais para se referir às características comuns das duas baterias.

[0128] A modalidade deste Exemplo compreende três eletrodos de placa positiva de dióxido de chumbo (5) e dois eletrodos negativos compostos (1). Os eletrodos negativos compostos compreendem um coletor de corrente ou tela (2) com a composição da pasta que contém chumbo descrita acima aplicada a um lado de um coletor de corrente ou tela (2) deste (2) e material de capacitor de carbono em pasta com área de superfície elevada (4) aplicado sobre o outro lado da tela. Com essa configuração, a espessura da placa positiva de dióxido de chumbo entre dois eletrodos negativos compostos pode ser reduzida, reduzindo, dessa forma, o peso da bateria.

Exemplo 9

[0129] Uma variação da bateria do Exemplo 1 é ilustrada nas Figuras 19, 20 e 21. Para facilitar a comparação, são usados os mesmos numerais para se referir às características comuns das duas baterias.

[0130] A modalidade deste Exemplo compreende três eletrodos de placa positiva de dióxido de chumbo (5) e dois eletrodos negativos compostos (1). Os eletrodos negativos compostos compreendem um coletor de corrente ou tela (2) com a composição da pasta que contém chumbo descrita acima

aplicada à parte inferior à tela (2) deste (3) e material de capacitor de carbono em pasta com área de superfície elevada aplicado à parte superior da tela (2) deste (4). Observe que o material de capacitor de carbono com área de superfície elevada pode não ser aplicado apenas na parte superior, mas também pode ser aplicado a qualquer região da tela (2) (por exemplo, à parte inferior, à lateral esquerda ou à lateral direita da tela). Na medida em que o material de capacitor é significativamente mais leve do que o material negativo de chumbo, o peso de bateria é reduzido.

[0131] A formação do eletrodo é efetuada da forma conhecida na técnica. Em uma variação nessa modalidade que possui fabricação mais simples, um eletrodo negativo baseado em chumbo é preparado com pasta de chumbo por técnicas convencionais à seção do corpo principal em material de chumbo em pasta e, após curado e seco, o material de capacitor é aplicado à região superior da tela, seguida por formação. Os eletrodos positivos (5) e negativos (1) compostos são posicionados em um arranjo alternante, como ilustrado na Figura 19, em uma carcaça de bateria (7).

[0132] Os eletrodos positivos de dióxido de chumbo (5) e os eletrodos negativos compostos (1) da modalidade ilustrada na Figura podem ter largura de 20-500 milímetros por 20-1.200 milímetros de altura por 0,6-5,0 milímetros de espessura. A região do eletrodo de carbono (4) do eletrodo negativo pode constituir 5,0 milímetros da espessura do eletrodo negativo.

[0133] Separadores (6) estão localizados entre os eletrodos adjacentes. Separadores de microfibras absorptivas

de vidro (AGM) (5) de 0,8-5,2 milímetros de espessura estão posicionados entre o eletrodo de dióxido de chumbo (5) e o eletrodo negativo (1).

[0134] A carcaça de bateria (7) é preenchida com solução de ácido sulfúrico (8). Os eletrodos positivos são conectados a uma barra coletora positiva (9), e os eletrodos negativos conectados a uma barra coletora negativa (10).

Exemplo 10

[0135] Uma variação adicional da configuração de bateria do Exemplo 1 é ilustrada nas Figuras 22 e 23. O dispositivo inclui três eletrodos negativos compostos (3'), que são similares ao eletrodo negativo composto (1) do Exemplo 1, e dois eletrodos positivos (1'). Cada eletrodo positivo inclui um coletor de corrente (2) com material de bateria positivo (5) nele empastado, e com um revestimento de material de eletrodo de capacitor (4') em cada face do material positivo curado ou formado, que formam os eletrodos positivos compostos. O material positivo de dióxido de chumbo pode ou não conter aditivos, dependendo do experimento.

[0136] Os eletrodos positivos e negativos foram posicionados em um arranjo alternante, como ilustrado na Figura 22, em uma carcaça de bateria (7). Os eletrodos positivos compostos (1', que compreendem 5 e 4') possuíam as mesmas dimensões de largura e altura da placa negativa composta. A espessura da placa positiva composta está na faixa entre 0,8 a 6,5 milímetros, em função das camadas de material de eletrodo de capacitor revestidas em ambas as faces do positivo. Os eletrodos de bateria que incluem uma

camada de capacitor foram feitos pelos métodos descritos no Exemplo 1.

[0137] As células usadas para validar essa configuração de bateria foram feitas de 4 placas positivas e 5 negativas. As placas positivas e negativas possuem as mesmas dimensões de largura e altura de 76 milímetros, possuem diferentes espessuras, ou seja, 2,0 a 2,5 milímetros para a placa positiva e 2,3 milímetros para a placa negativa. Além disso, todas as células foram feitas da mesma composição das placas negativas compostas, e tinham uma composição da placa positiva idêntica, exceto pela adição de quantidades diferentes de material de capacitor revestido nas placas positivas de dióxido de chumbo, como indicado na Tabela 2. As células foram submetidas ao mesmo perfil (Figura 14) e procedimento de teste usados no Exemplo 6. As condições da célula e o desempenho de ciclagem são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Efeitos da quantidade de material de capacitor revestido na superfície de eletrodo positivo sobre o desempenho da célula.

Tipo de célula	Quantidade de material capacitor revestido na superfície da placa positiva (% do peso)*	Desempenho de ciclagem
R-1	Nenhuma	1.656
B-1	4% do peso	2.629
B-2	2% do peso	3.309

* percentagem do peso de material de capacitor contra o material de eletrodo positivo.

Exemplo 11

[0138] Uma variação da configuração de bateria do

Exemplo 10 é ilustrada nas Figuras 24 e 25. Para facilitar a comparação, são usados os mesmos numerais para se referir às características comuns das duas baterias.

[0139] A modalidade deste Exemplo compreende três eletrodos negativos compostos (3) e dois eletrodos positivos compostos (1). Cada eletrodo positivo inclui um coletor de corrente (2) com um revestimento de material de eletrodo de capacitor (4'), e com uma camada subsequente de uma pasta de material de bateria positivo nele aplicada (5), formando os eletrodos positivos compostos.

[0140] Durante a carga e descarga, há dois fenômenos que ocorrem na interface entre o coletor de corrente (ou liga de tela) e o material positivo, especificamente, a passagem de elétrons e o desenvolvimento de uma camada de corrosão.

[0141] No primeiro ponto, os elétrons fluirão entre o coletor de corrente e o material positivo durante carga e descarga. A passagem dos elétrons se tornará mais rápida (ou mais suave) caso a área de superfície da interface seja elevada. Verificou-se que o revestimento do material de capacitor baseado em carbono no coletor de corrente ajuda esse fato.

[0142] No segundo ponto, o coletor de corrente apresenta um risco de corrosão no dispositivo. A composição de fase do produto de corrosão é principalmente PbO_x (ou seja, $x = 1$ a 2). O produto de corrosão é um óxido de chumbo não condutor quando x estiver próximo de 1 (ou seja, menor do que 1,5), ou é um dióxido de chumbo condutor quando x estiver próximo de 2. Caso a maioria dos produtos de corrosão seja feita de óxido de chumbo, a resistência da

placa positiva irá aumentar. O número de x depende da composição da liga da tela, da concentração de ácido e da carga sob a qual as baterias são operadas. Na medida em que o material de carbono é mais duro do que a liga de chumbo, as partículas de carbono podem se imobilizar sobre a superfície da tela quando se aplica o material de capacitor sobre a tela de liga de chumbo. Verificou-se que isso fará com que a camada de corrosão desenvolvida durante a ciclagem subsequente seja descontínua (a camada de corrosão não pode se desenvolver na superfície de partículas de carbono), o que minimiza o nível de corrosão e melhora o desempenho.

[0143] Dessa forma, as vantagens de se aplicar o material de capacitor sobre a liga da tela são: (i) promover o fluxo de elétrons entre a liga da tela e o material positivo por meio do aumento da área de superfície da interface, e (ii) minimizar a formação da camada de corrosão contínua que circunda a superfície da tela. No geral, há uma redução da resistência interna da placa positiva e, conseqüentemente, a placa é capaz de lidar com taxas mais altas adicionais de descarga e carga.

[0144] Além de revestir o coletor de corrente com material de eletrodo de capacitor, o material positivo de dióxido de chumbo aplicado no topo deve conter o aditivo de aumento da capacidade de carga, por exemplo, o dióxido de estanho, a nanofibra de carbono e/ou o fulereno, para aumentar a eficiência de carga da placa positiva composta.

[0145] Um exemplo da composição preferida das placas negativas e positivas compostas é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Composição preferida das placas positivas e negativas compostas.

Componentes	Placa negativa composta	Placa positiva composta
Ligas da tela	0,07 a 0,09% em peso de Ca 0,3 a 0,5% em peso de Sn (restante é Pb) Outros materiais de liga podem ser usados.	0,06 a 0,1% em peso Ca 0,3 a 0,6% em peso de Sn 0 a 0,01% em peso de Ba (restante é Pb) Outros materiais de liga podem ser usados.
Material de capacitor	45% em peso de negro-de-fumo 35% em peso de carbono ativado 20% em peso de aglutinante A composição pode variar, como descrito previamente.	45% em peso de negro-de-fumo 35% em peso de carbono ativado 20% em peso de aglutinante A composição pode variar, como descrito previamente.
Localização da camada de material de	Revestimento em ambas as superfícies da camada de material de bateria na placa negativa no total de 4 a 5% do	Revestimento na tela de liga de chumbo no total de cerca de 5% do peso, em relação ao peso de material

capacitor	peso, em relação ao peso do material de bateria negativo da placa. A faixa ampla permitida é de 1-7% do peso.	da placa positiva. A faixa ampla permitida é de entre 1-6% do peso.
Material da placa negativa e positiva	92% em peso de PbO (de forma mais ampla, 90-95% de PbO) 0,07% em peso de fibra plástica (de forma mais ampla, 0,05-0,1% de plástico) 1,4% em peso BaSO₄ (de forma mais ampla, 1-2% de BaSO₄) 0,3% em peso <i>Vanisperse</i> (de forma mais ampla, 0,1-0,6% de <i>Vanisperse</i>) 1,11% em peso de negro-de-fumo (de forma mais ampla, 0,5-3% de negro-de-fumo) 5,12% em peso de H₂SO₄ (de forma mais ampla, 4-6% de H₂SO₄) O óxido de chumbo e H₂SO₄ se convertem em	95% em peso PbO (de forma mais ampla, 90-98% de PbO) 0,076% em peso de fibra plástica (de forma mais ampla, 0,05-0,1% de plástico) 4,924% em peso H₂SO₄ (de forma mais ampla, 3-7% de H₂SO₄) O PbO e H₂SO₄ se convertem em dióxido de chumbo em formação.

	chumbo poroso em formação.	
Aditivos ao material de placa	Nenhum	0,25 a 0,5% em peso de nanotubos de carbono ou fulereno ou, mais geralmente, 0,1-15% do peso. Observe que podem ser usados VGCF dióxido de estanho condutor no lugar destes, nos mesmos níveis.

[0146] Podem ser feitas muitas modificações às modalidades e aos exemplos descritos acima, sem se afastar do conceito inventivo e do escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Dispositivo de armazenamento de energia compreendendo:

- pelo menos um eletrodo negativo,
- pelo menos um eletrodo positivo,

o dispositivo **caracterizado** pelo fato de que:

- o eletrodo negativo compreende um eletrodo misto que compreende uma região de material de eletrodo de bateria e uma região de material de eletrodo de capacitor em uma quantidade de 1%-15% em peso do material de eletrodo de bateria, e o eletrodo positivo compreende um material de eletrodo positivo de bateria misturado com um aditivo de aumento da capacidade de carga selecionado de um ou uma mistura de:

(a) nanomaterial de carbono, fibra de carbono desenvolvida por vapor, fulereno, ou uma mistura destes, e

(b) materiais condutores de dióxido de estanho; e a quantidade de aditivo de aumento da capacidade de carga no material do eletrodo positivo de bateria é entre 0,05-10% em peso, com base no peso total de material de eletrodo positivo de bateria.

2. Dispositivo de armazenamento de energia, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a quantidade de aditivo de aumento da capacidade de carga é entre 0,1% e 1,0% em peso.

3. Dispositivo de armazenamento de energia, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que o dispositivo de armazenamento de energia é um dispositivo de armazenamento de energia de chumbo-ácido, em que o material de bateria negativo é chumbo poroso, e o material

de bateria positivo é dióxido de chumbo, e em que o dispositivo ainda compreende eletrólito de ácido sulfúrico.

4. Dispositivo de armazenamento de energia, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo fato de que a densidade específica do eletrólito de ácido sulfúrico é entre 1,26 e 1,32.

5. Dispositivo de armazenamento de energia, de acordo com a reivindicação 3 ou 4, **caracterizado** pelo fato de que a densidade de pasta de uma pasta de material de eletrodo positivo de bateria no eletrodo positivo está entre 4,4 e 4,7 g/cm³.

6. Dispositivo de armazenamento de energia, de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 5, **caracterizado** pelo fato de que o eletrodo positivo compreende um coletor de corrente que possui entre 0,8 e 2,2 mm de espessura.

7. Dispositivo de armazenamento de energia, de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 6, **caracterizado** pelo fato de que o material de eletrodo positivo de bateria compreende um aditivo de supressão de oxigênio.

8. Dispositivo de armazenamento de energia, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato de que o aditivo de supressão de oxigênio é selecionado de um ou mais dos seguintes:

- um óxido, hidróxido ou sulfato de antimônio,
- um óxido, hidróxido ou sulfato de bismuto, e
- um óxido, hidróxido ou sulfato de arsênio.

9. Dispositivo de armazenamento de energia, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato de que o aditivo de supressão de oxigênio está presente nas seguintes quantidades:

- 0-500 ppm de antimônio
- 100-1.000 ppm de bismuto
- 0-500 ppm de arsênio,

em que os níveis de ppm se referem às partes por milhão com base no óxido de chumbo na pasta de material de eletrodo positivo de bateria aplicada ao eletrodo positivo.

10. Dispositivo de armazenamento de energia, de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 9, **caracterizado** pelo fato de que o material de eletrodo de capacitor do eletrodo negativo compreende:

- 5-85% em peso de negro-de-fumo
- 20-80% em peso de carbono ativado
- 0-25% em peso de material de carbono diferente de negro-de-fumo e carbono ativado,
- 0-30% em peso de aglutinante, e
- 0-20% em peso de um material aditivo de capacitor.

11. Dispositivo de armazenamento de energia, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de que o material aditivo de capacitor compreende um ou mais aditivos selecionados de óxidos, hidróxidos ou sulfatos de zinco, cádmio, bismuto, chumbo, prata.

12. Dispositivo de armazenamento de energia, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, **caracterizado** pelo fato de que o material de capacitor constitui de 2-10% em peso da mistura de material de eletrodo de bateria e de capacitor.

13. Dispositivo de armazenamento de energia, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, **caracterizado** pelo fato de que a região de material de eletrodo de bateria compreende uma camada de material de eletrodo de

bateria que cobre as faces de um coletor de corrente, e a região de material de eletrodo de capacitor está na forma de uma camada de material de eletrodo de capacitor que sobrepõe ambas as faces do material de eletrodo de bateria.

14. Dispositivo de armazenamento de energia, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato de que a quantidade do material de eletrodo de capacitor que forma a região é de 1% a 7% em peso do material de eletrodo de bateria.

15. Dispositivo de armazenamento de energia, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, **caracterizado** pelo fato de que os eletrodos positivos compreendem um coletor de corrente, uma região de material de capacitor e uma região de material de eletrodo positivo de bateria.

16. Dispositivo de armazenamento de energia, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado** pelo fato de que o material de capacitor se superpõe ao coletor de corrente, e o material de eletrodo positivo de bateria se superpõe ao material de capacitor.

17. Dispositivo de armazenamento de energia, de acordo com a reivindicação 15 ou 16, **caracterizado** pelo fato de que o material de capacitor do eletrodo positivo compreende de 1 a 6% em peso do peso de material de eletrodo positivo de bateria.

18. Dispositivo de armazenamento de energia, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, **caracterizado** pelo fato de que a submissão do dispositivo ao teste de perfil de ciclagem apresentado no Exemplo 6 gera um número de ciclos pelo menos 10% maior do que o número de ciclos para um dispositivo idêntico sem o aditivo de aumento da

capacidade de carga.

19. Dispositivo de armazenamento de energia, de acordo com a reivindicação 18, **caracterizado** pelo fato de que o número de ciclos é pelo menos 15% maior do que o número de ciclos para o dispositivo idêntico sem o aditivo de aumento da capacidade de carga.

20. Dispositivo de armazenamento de energia, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o dispositivo compreende:

- uma pluralidade de eletrodos negativos, cada eletrodo negativo compreendendo:

- um coletor de corrente, com um revestimento de material de eletrodo negativo de bateria que compreende:

- 90-95% de PbO
 - 0,05-0,1% em peso de fibra plástica
 - 1-2% em peso de BaSO₄
 - 0,1-0,6% em peso de *Vanisperse*
 - 0,5-3% em peso de negro de fumo
 - 4-6% em peso de H₂SO₄, em que o PbO e H₂SO₄ podem estar presentes como chumbo poroso após formação, e um revestimento de um material de capacitor em ambas as faces do material de eletrodo negativo de bateria em um nível de 1 a 7% em peso com base na quantidade de material de eletrodo negativo de bateria, o material de capacitor compreendendo:

- 5-85% em peso de negro-de-fumo
 - 20-80% em peso de carbono ativado
 - 5-25% em peso aglutinante, e
 - uma pluralidade de eletrodos positivos, cada

eletrodo positivo compreendendo:

um coletor de corrente com um revestimento de material de capacitor que compreende:

- 5-85% em peso de negro-de-fumo
- 20-80% em peso de carbono ativado
- 5-25% em peso de aglutinante, e

e um revestimento de um material de eletrodo positivo de bateria em ambas as faces do material de capacitor, o material de eletrodo positivo de bateria compreendendo:

- 90-98% em peso de PbO
- 0,05-0,1% em peso de fibra plástica
- 3-7 % em peso de H₂SO₄, e
- 0,05-10% em peso de um aditivo selecionado do grupo

que consiste em nanomaterial de carbono, fibra de carbono desenvolvida por vapor, fulereno, material condutor de dióxido de estanho, e misturas destes,

em que o PbO e H₂SO₄ podem estar presentes como dióxido de chumbo após formação, e em que a quantidade de material de capacitor no eletrodo positivo está entre 1-6% em peso com base no material de eletrodo positivo de bateria.

21. Capacitor de bateria híbrido compreendendo:

- pelo menos um eletrodo positivo,
- pelo menos um eletrodo negativo, e
- um eletrólito em contato com os eletrodos,

o capacitor caracterizado pelo fato de que:

- o eletrodo positivo compreende material de eletrodo positivo misturado com 0,05-10% em peso, com base no peso total de material do eletrodo positivo de bateria, de um aditivo de aumento da capacidade de carga selecionado de

uma ou de uma mistura de:

(a) nanomaterial de carbono, fibra de carbono desenvolvida por vapor, fulereno, ou uma mistura destes,

(b) materiais condutores de dióxido de estanho, e

- o eletrodo negativo compreende um eletrodo misto que compreende uma região de material de eletrodo negativo de bateria e uma região de material de capacitor incorporado no eletrodo negativo que está presente em uma quantidade de 1%-15% em peso do material de eletrodo de bateria.

22. Capacitor de bateria híbrido, de acordo com a reivindicação 21, **caracterizado** pelo fato de que os eletrodos positivos compreendem um coletor de corrente, uma região de material de capacitor e uma região do referido material de eletrodo positivo de bateria.

23. Capacitor de bateria híbrido, de acordo com a reivindicação 22, **caracterizado** pelo fato de que o material de capacitor se superpõe ao coletor de corrente, e o material de eletrodo positivo de bateria se superpõe ao material de capacitor.

24. Capacitor de bateria híbrido, de acordo com a reivindicação 22 ou 23, **caracterizado** pelo fato de que o material de capacitor do eletrodo positivo compreende de 1-6% em peso do peso de material de eletrodo positivo de bateria.

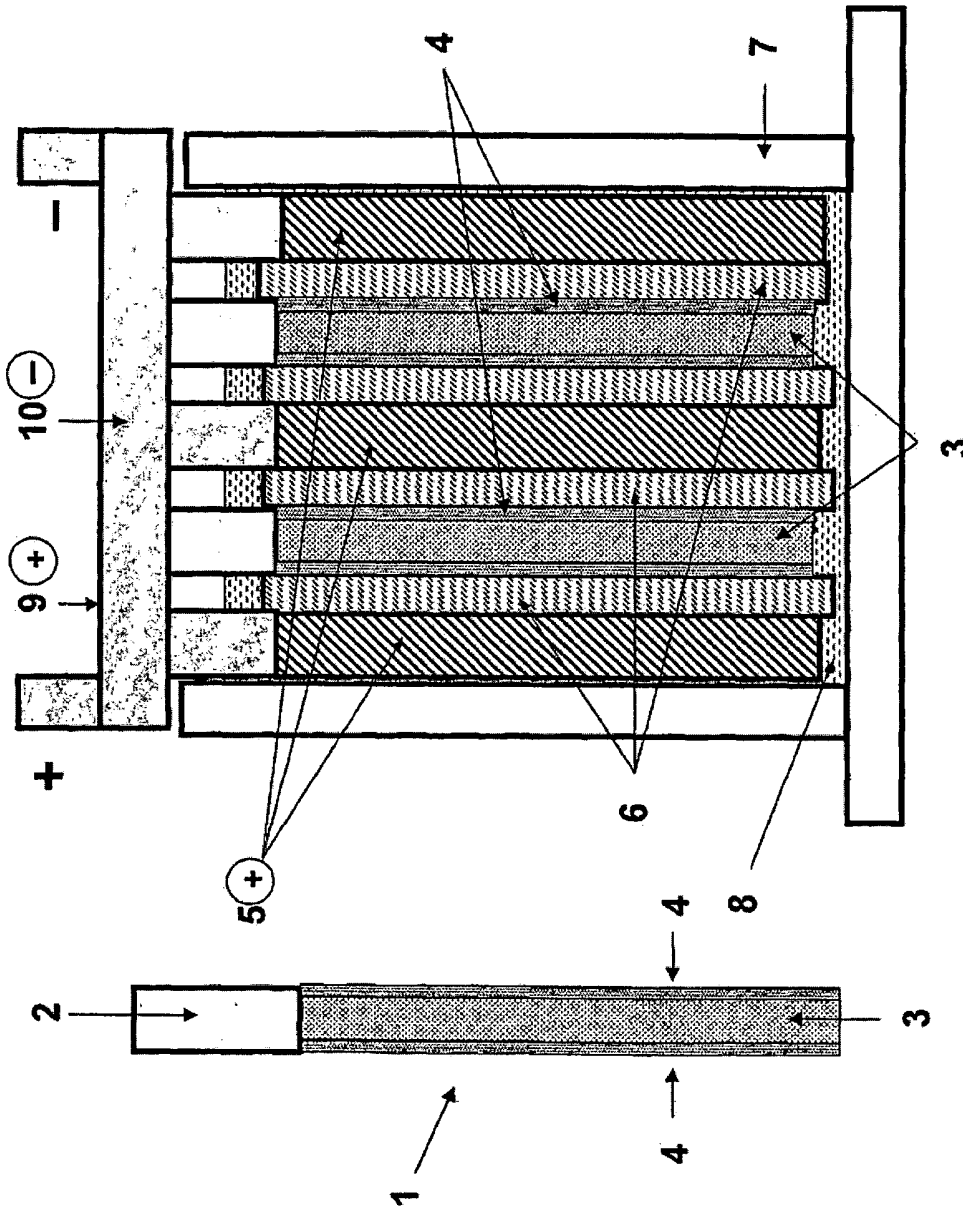


Figura 1

Figura 2

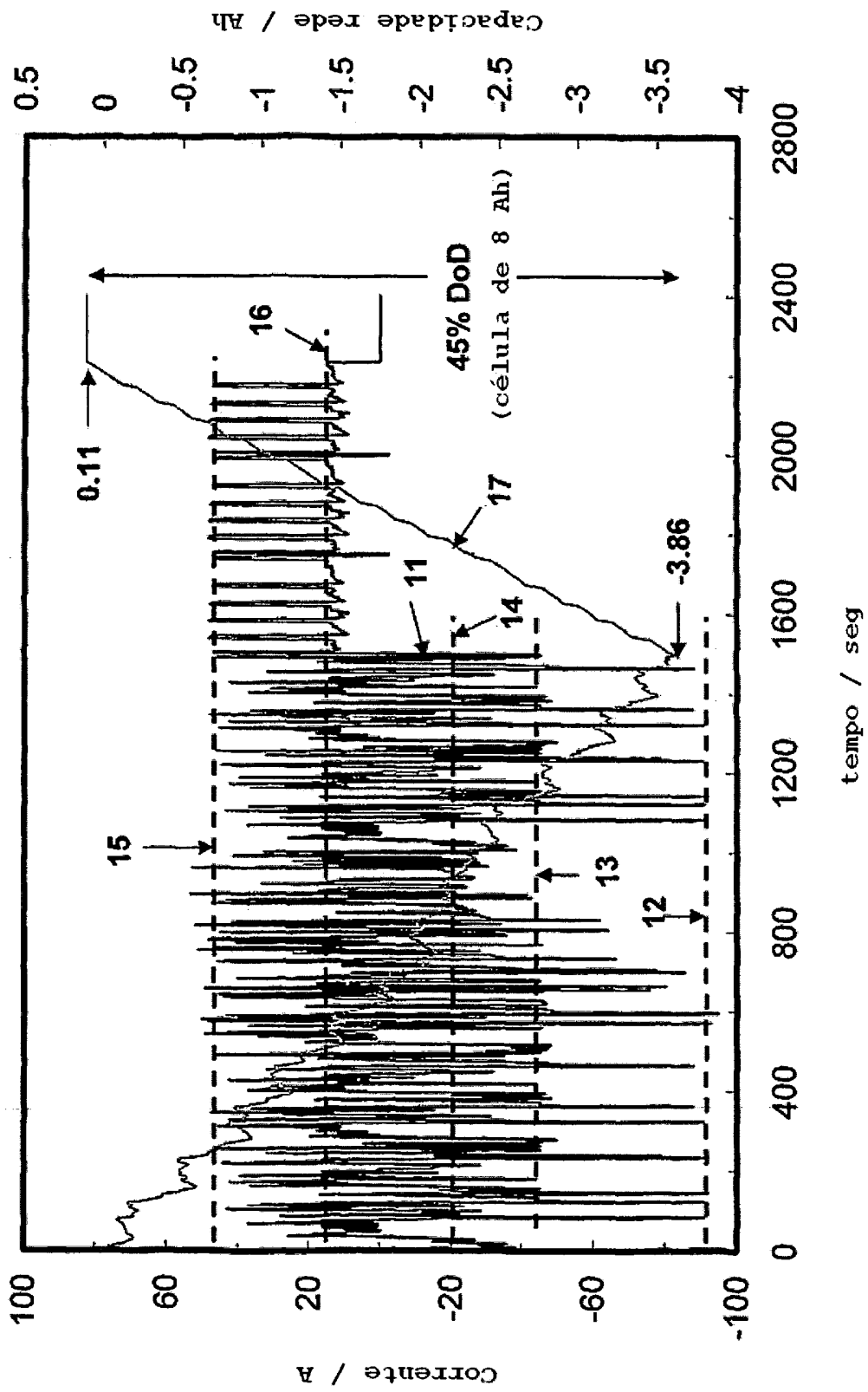


Figura 3

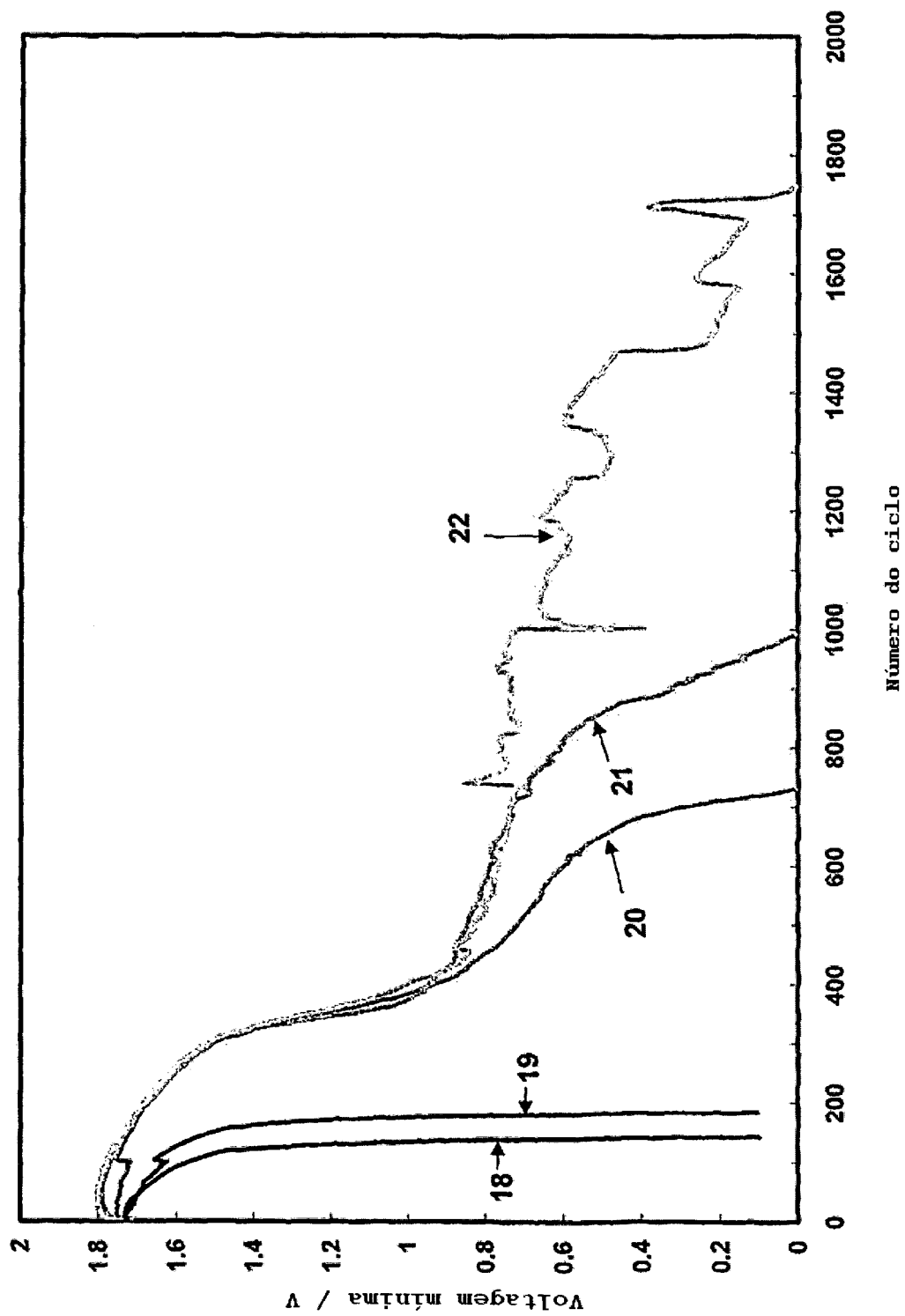


Figura 4

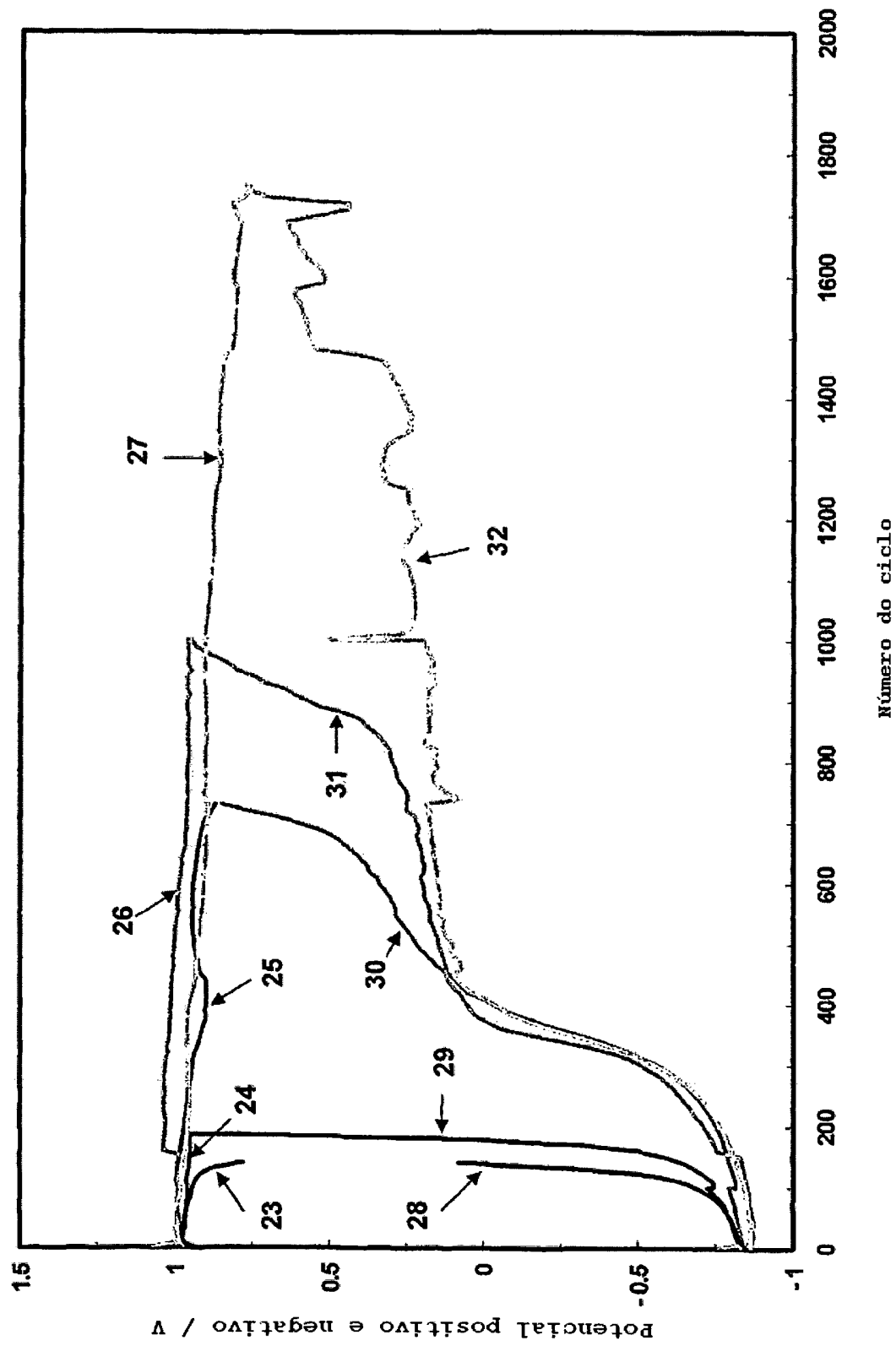


Figura 5

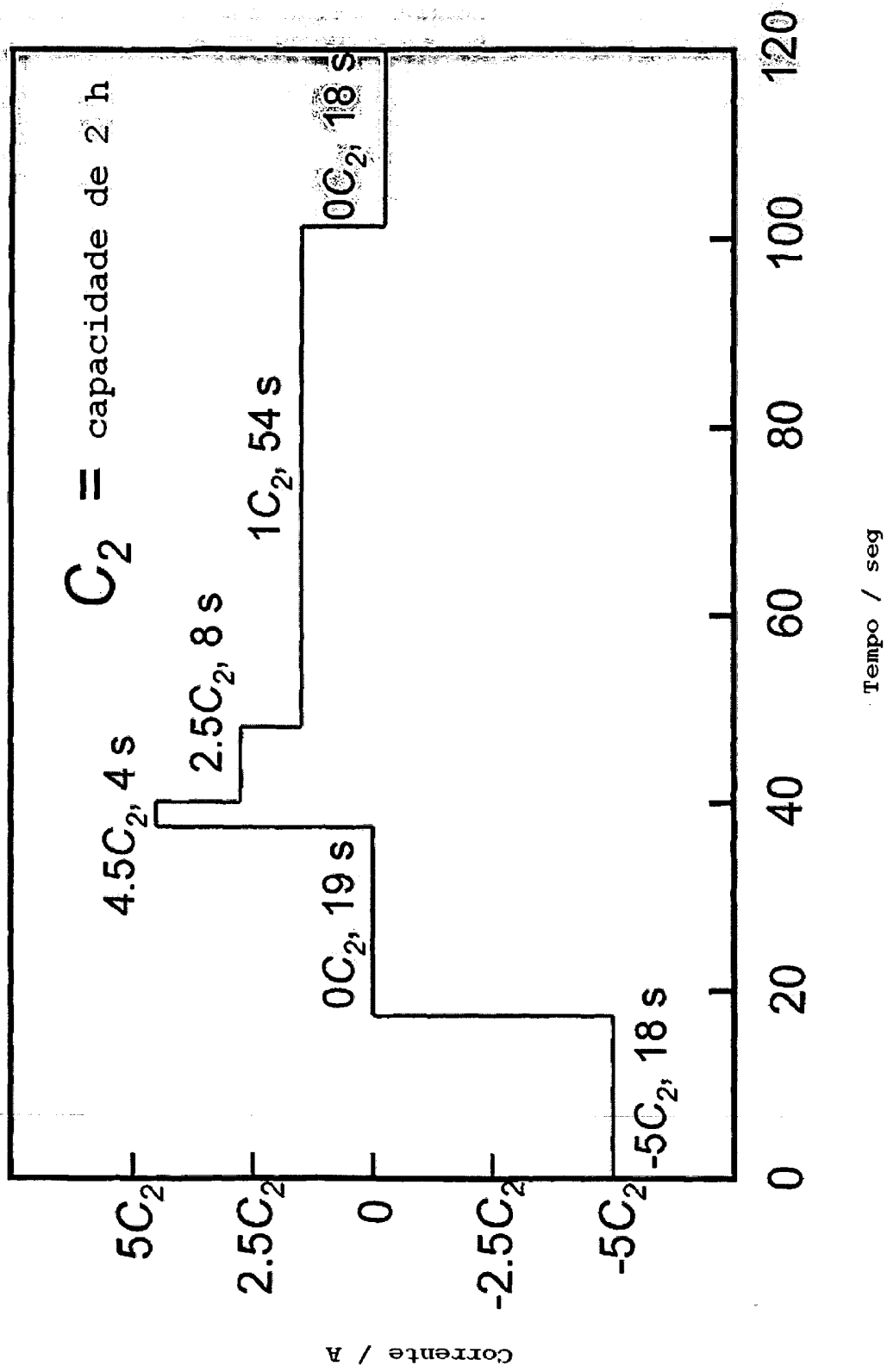


Figura 6

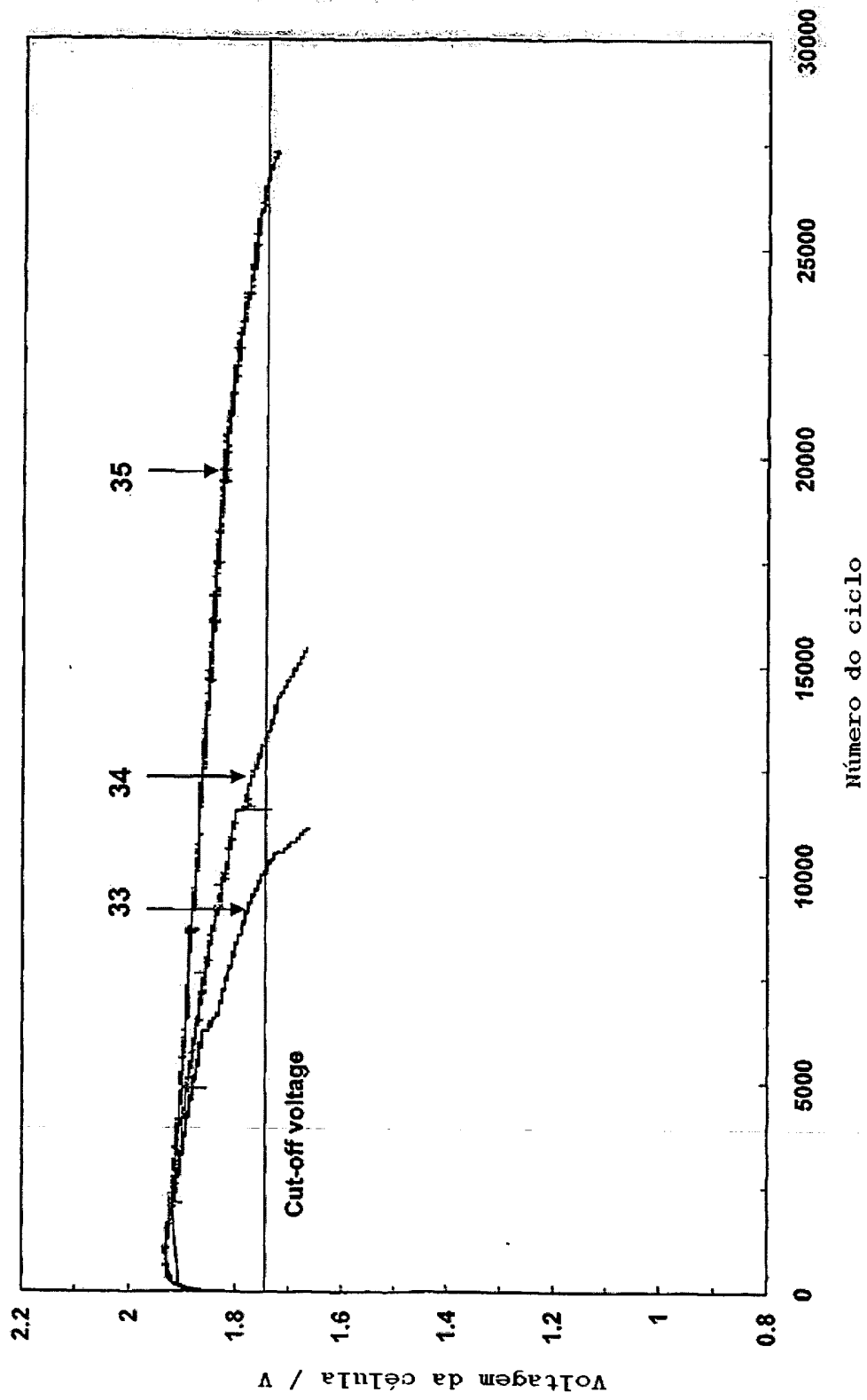


Figura 7

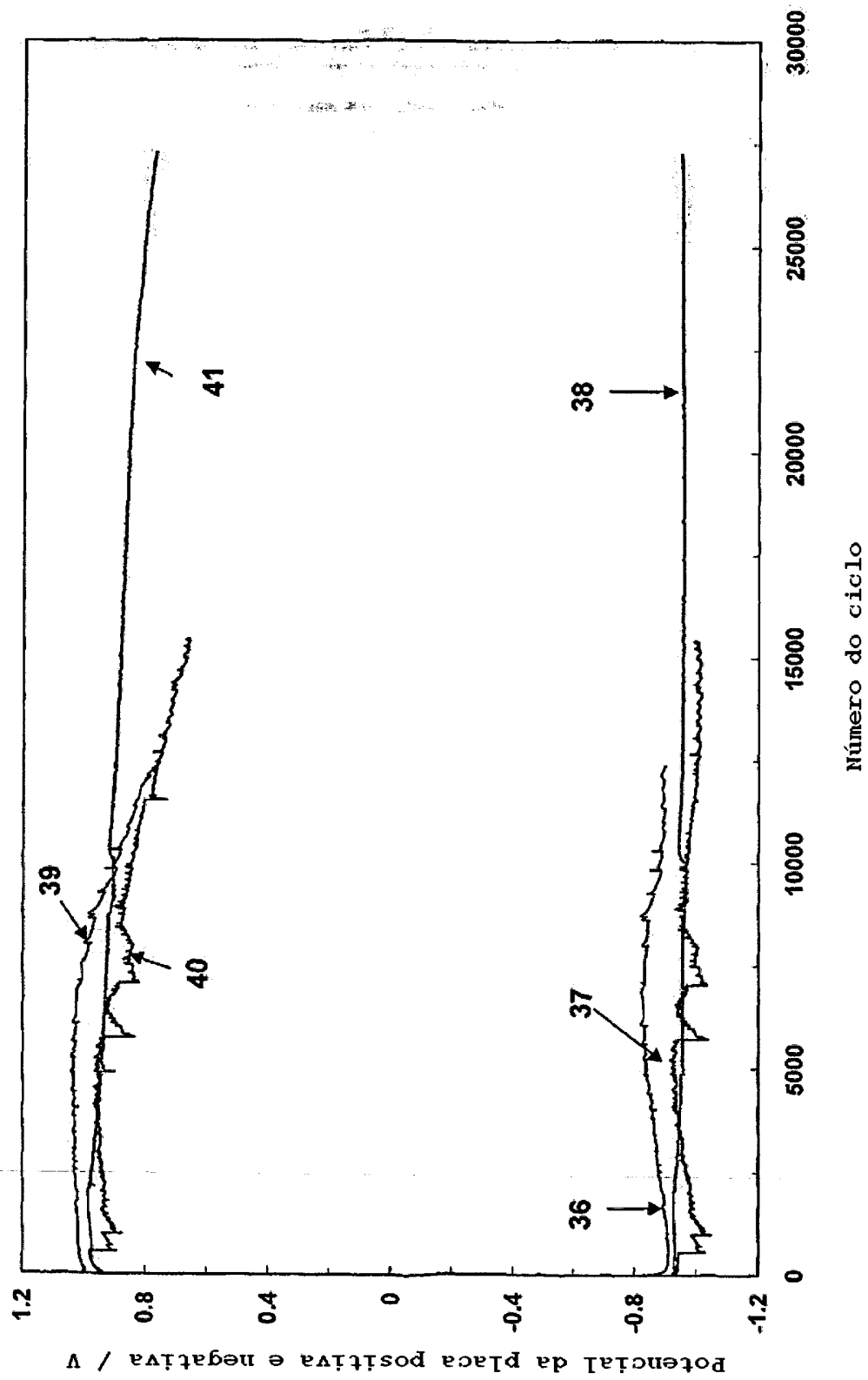


Figura 8

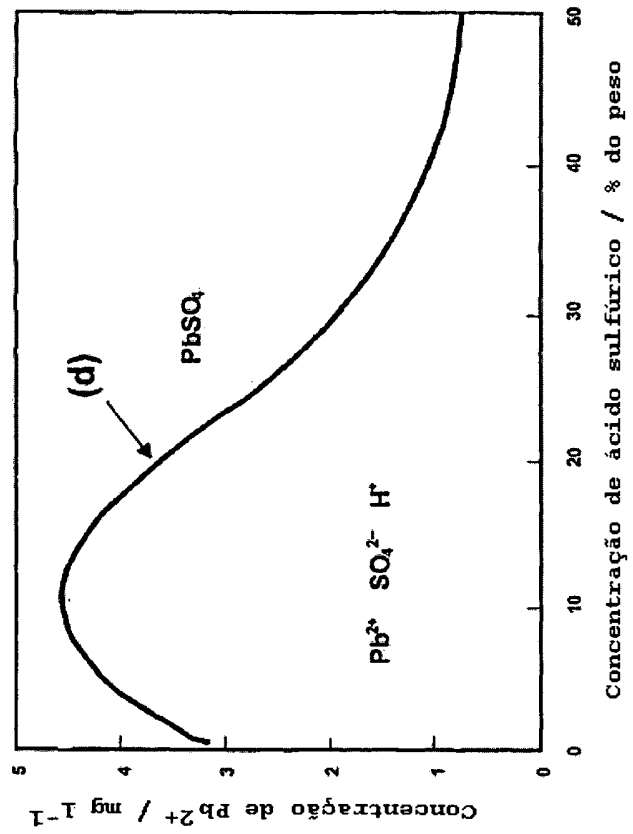
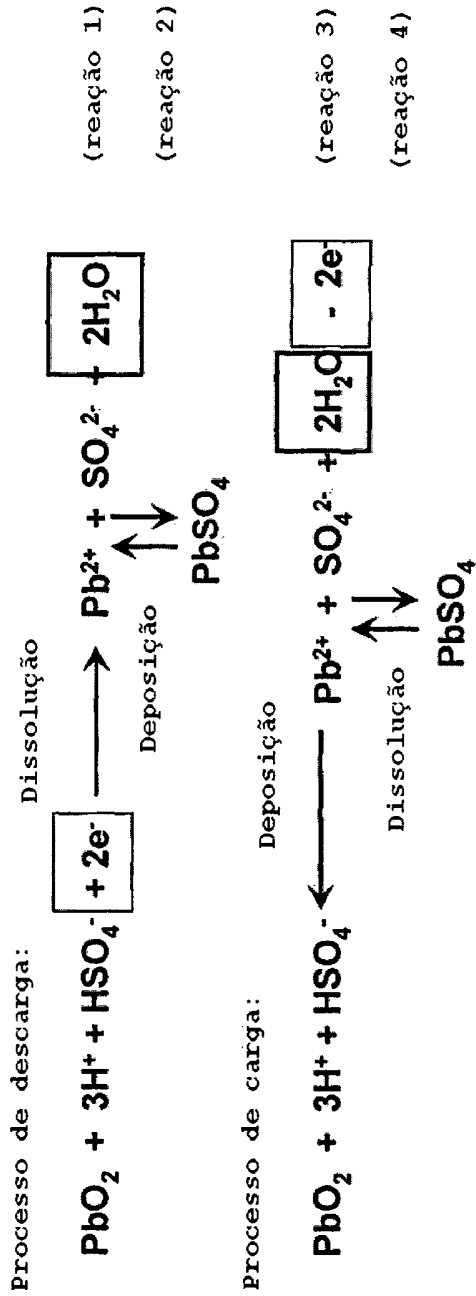


Figura 9

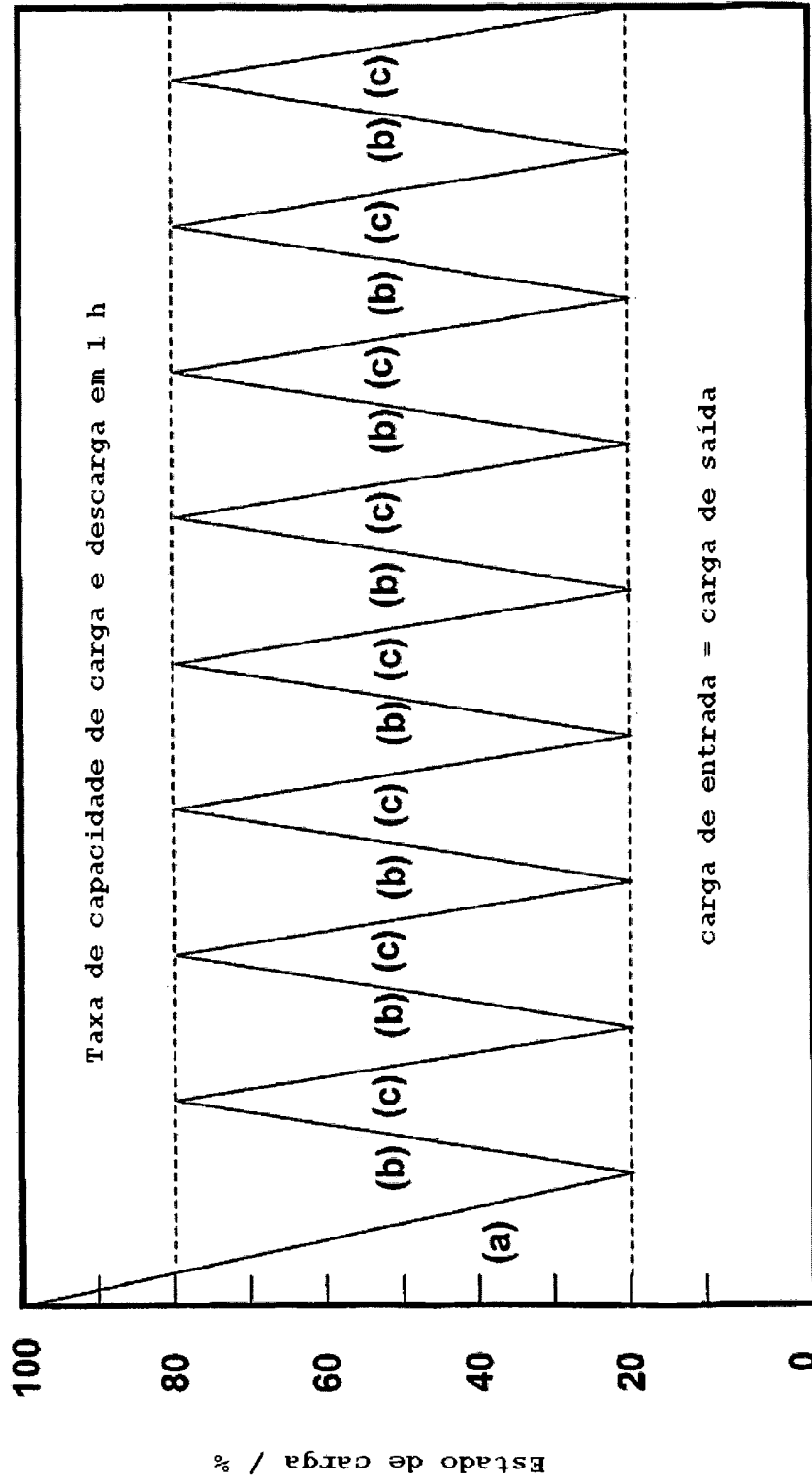


Figura 10

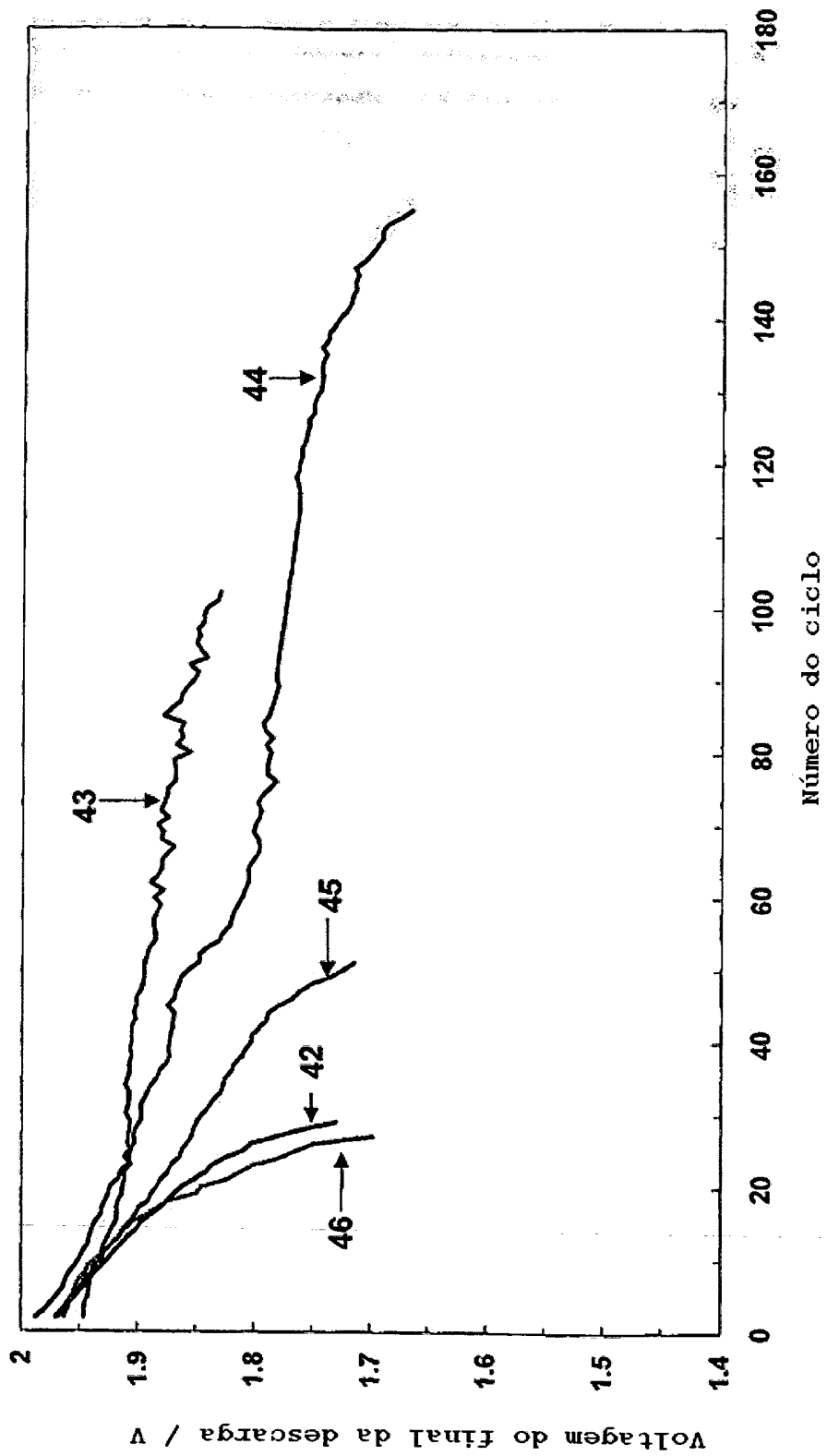
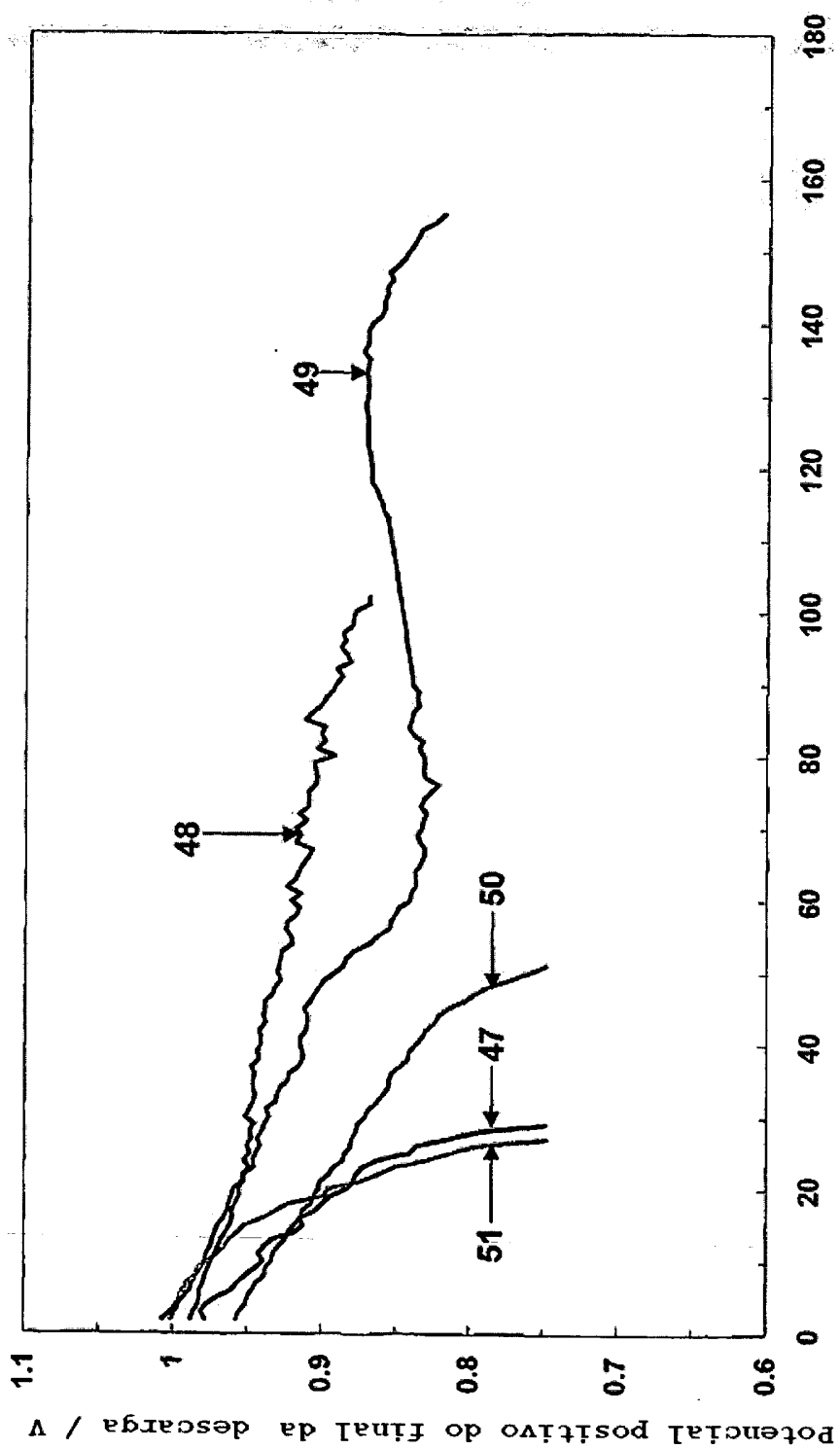


Figura 11



Número do ciclo

Figura 12

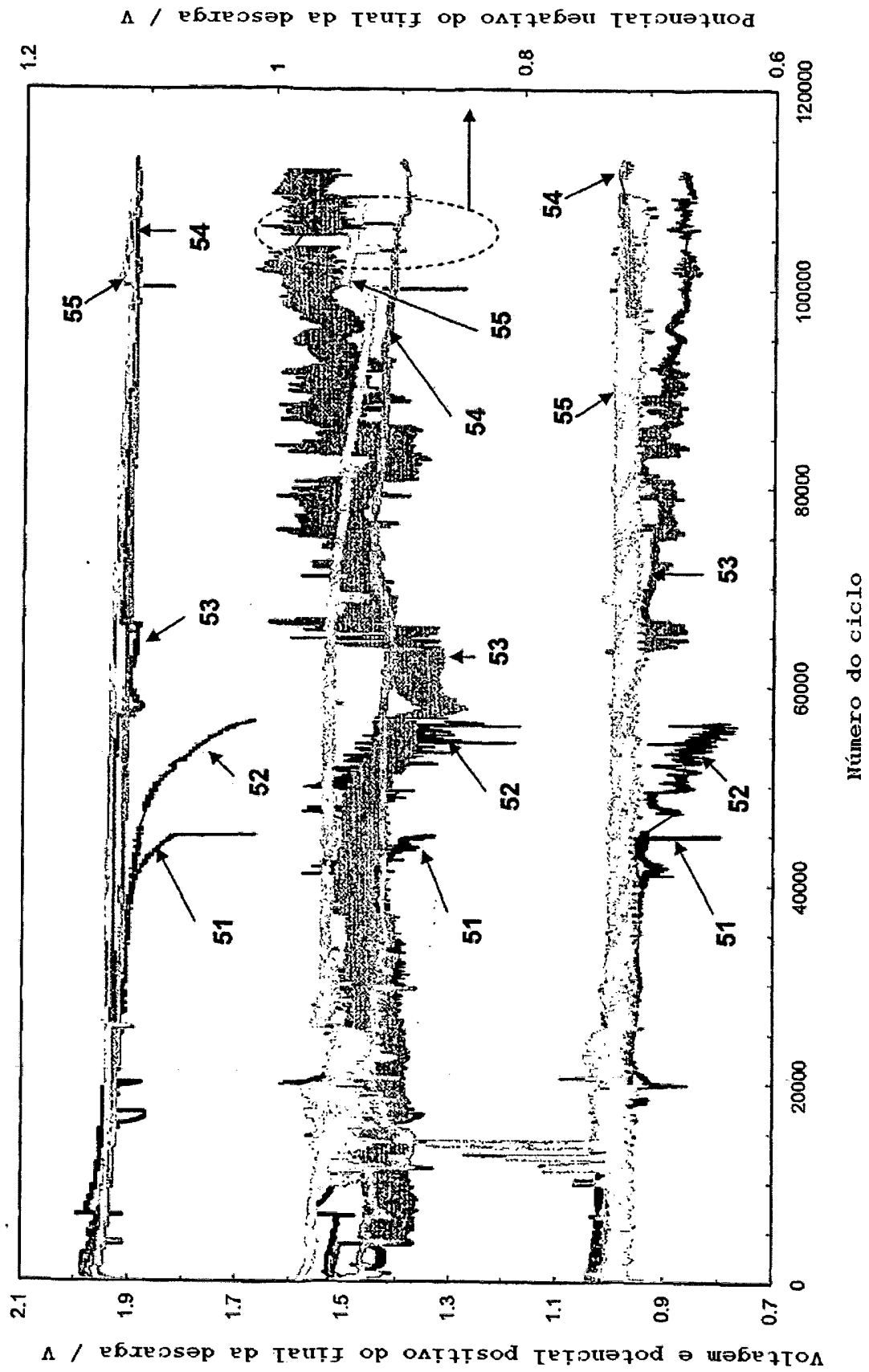


Figura 13

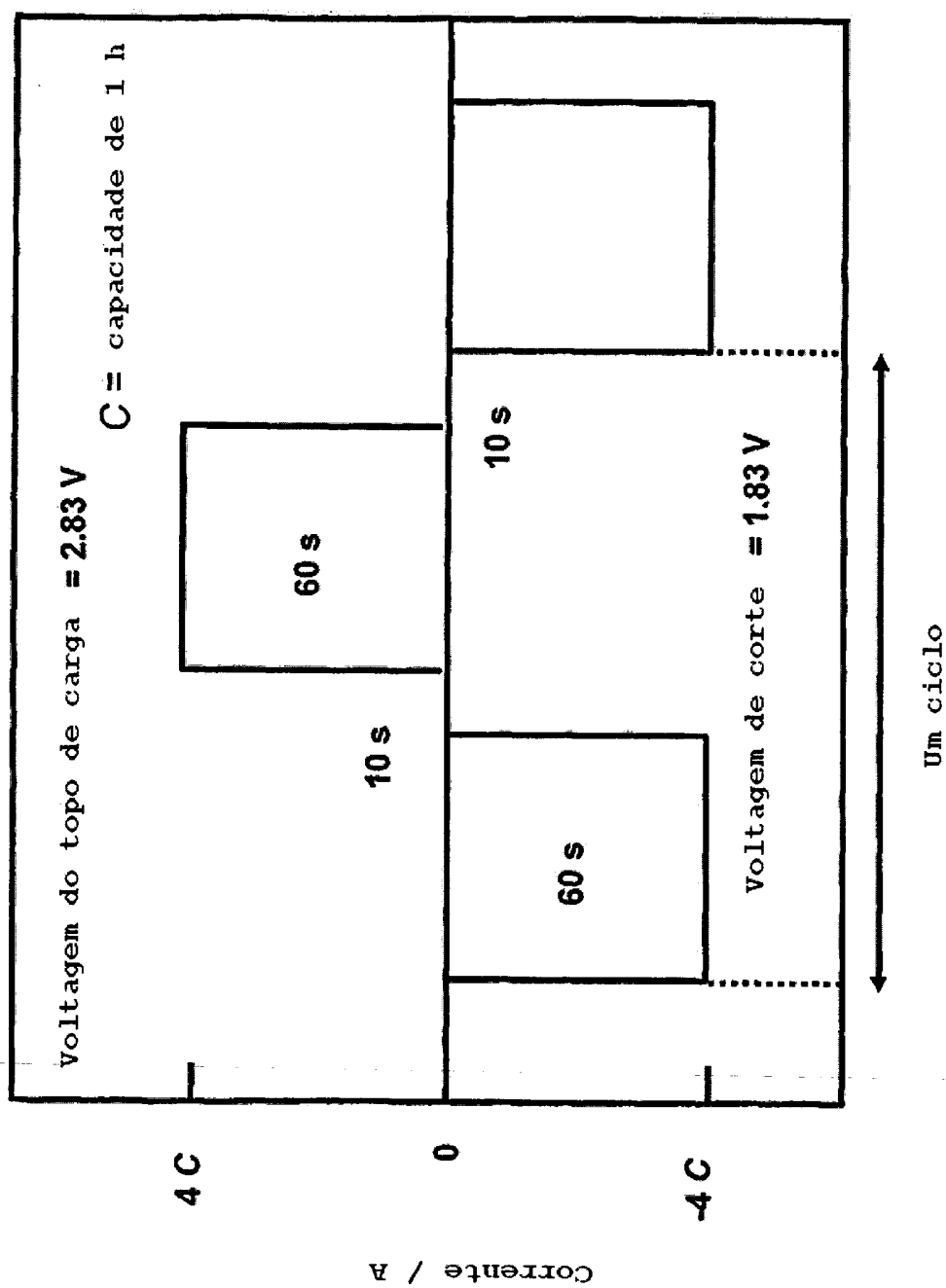
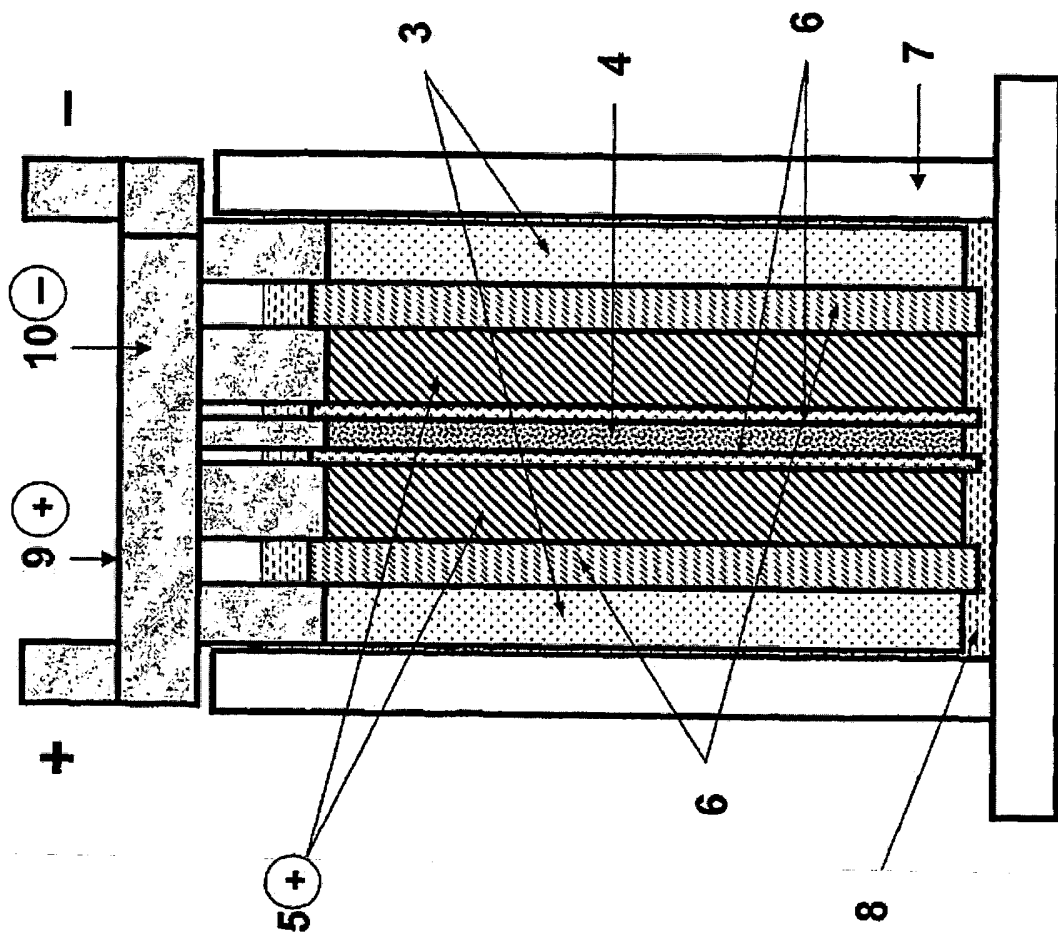


Figura 14



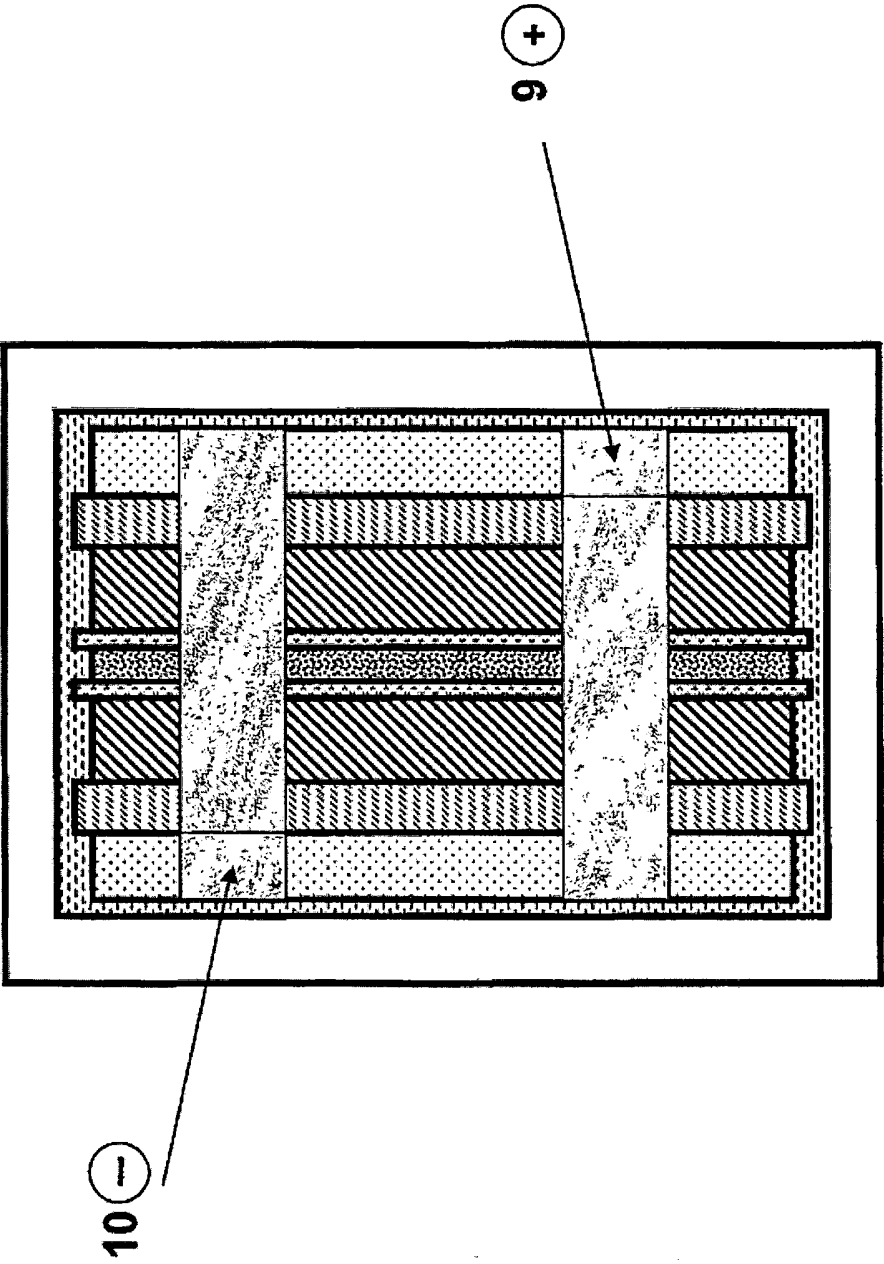


Figura 16

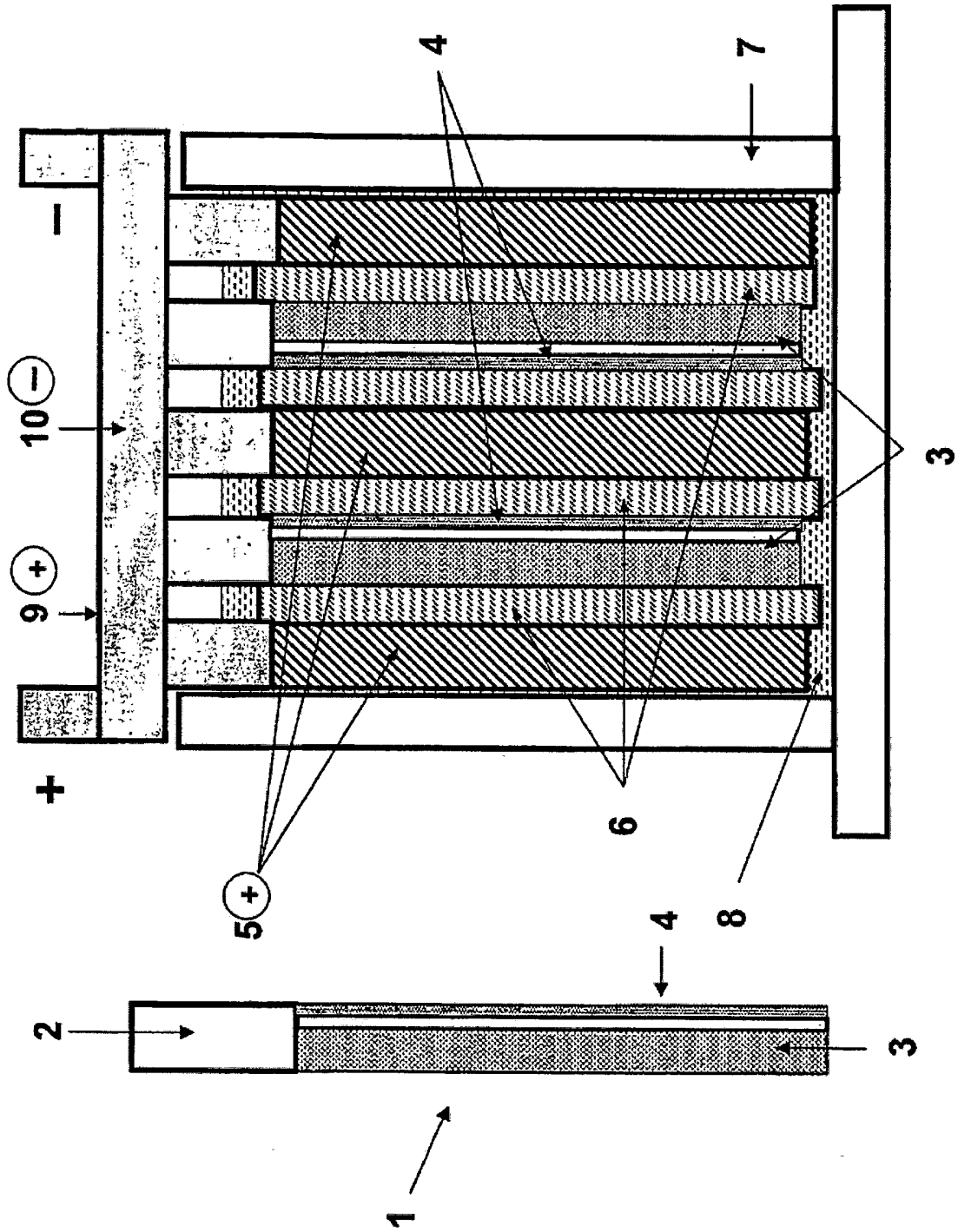


Figura 17

Figura 18

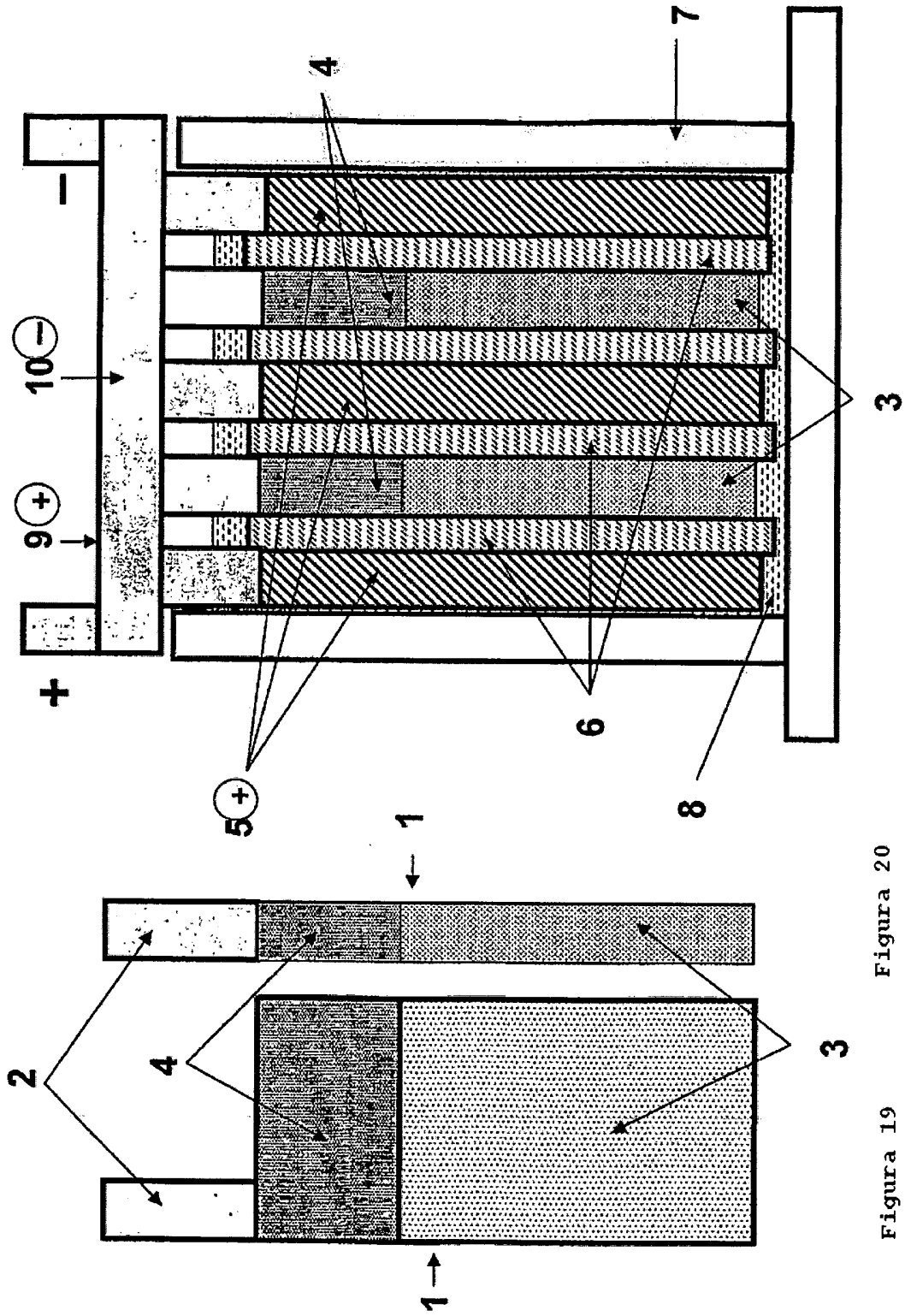


Figure 21

Figure 20

Figure 19

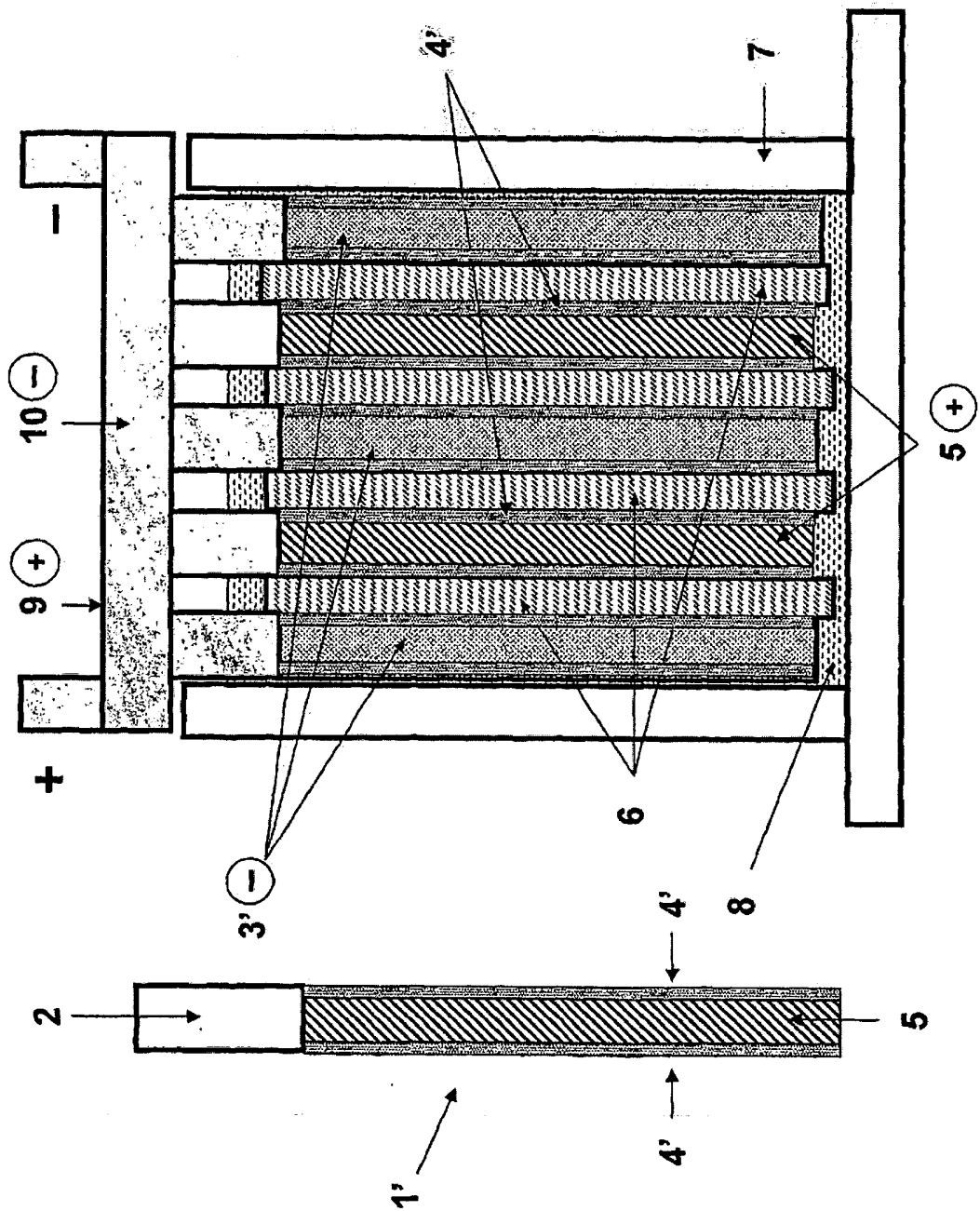


Figura 23

Figura 22

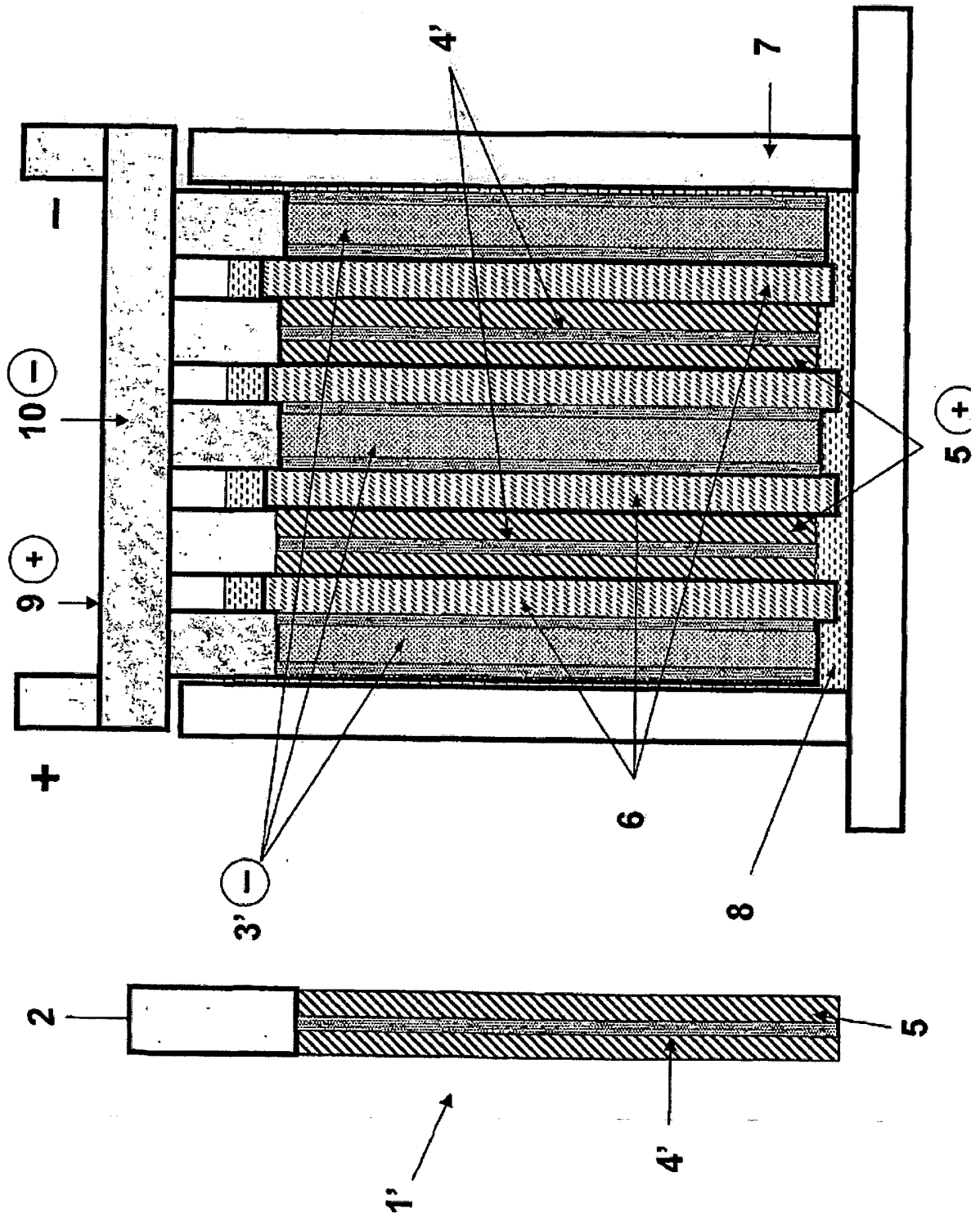


Figura 24

Figura 25