

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 958 140**

51 Int. Cl.:

C22C 11/06 (2006.01)

H01M 4/68 (2006.01)

H01M 10/12 (2006.01)

H01M 4/73 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2020** **E 20169802 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2023** **EP 3896180**

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.02.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

RIEGEL, BERNHARD y
CATTANEO, EDUARDO

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 958 140 T3

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

DESCRIPCIÓN

Aleación de plomo, electrodo y batería

5 La invención se refiere a una aleación de plomo, en particular a una aleación de rejilla de electrodo, a usos para las aleaciones de plomo según la invención, a un electrodo que presenta una estructura de electrodo compuesta al menos parcialmente por una de las aleaciones de plomo según la invención, así como a una batería de plomo-ácido que presenta un electrodo según la invención.

10 Las aleaciones de plomo como material para estructuras de electrodo para su uso en baterías de plomo-ácido se conocen básicamente por el estado de la técnica. Los electrodos suelen presentar una estructura de electrodo sólida que sirve para alojar una masa de electrodo activa pastosa. La estructura de electrodo suele estar configurada, a este respecto, como rejilla de electrodo. Por el estado de la técnica también se conocen, sin embargo, otras formas. Independientemente de la forma final de la estructura de electrodo, las aleaciones de plomo
15 suelen denominarse aleaciones de rejilla de electrodo.

A la hora de elegir una aleación de plomo influyen varios factores. Por un lado, es necesario que la aleación de plomo pueda transformarse de forma económicamente razonable en estructuras de electrodo. Además, la aleación de plomo debe presentar una estabilidad mecánica relativamente buena para poder soportar tanto su propio peso, relativamente elevado, como el peso de la masa de electrodo durante toda la vida útil de la batería. Además,
20 durante el uso previsto en una batería de plomo-ácido, la estructura de electrodo siempre está en contacto, por un lado, con un electrolito altamente corrosivo y, por otro lado, con los componentes corrosivos de la masa de electrodo activa. Por lo tanto, la aleación de plomo, además de las propiedades mencionadas anteriormente, también debe ser resistente a la corrosión.

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

35 El cerio, componente de la aleación, por el contrario, sirve para mejorar las propiedades de corrosión afinando el tamaño de los granos. Las rejillas con estructuras de grano grueso tienen almas y marcos compuestos por unos pocos granos. En este caso, el ataque de corrosión en los límites de los granos penetra rápida y profundamente en las almas o marcos. Este tipo de corrosión intergranular suele provocar una rotura prematura de la rejilla.

40 Además, por el documento CN 103 762 369 A se conocen aleaciones de plomo con lantano como componente de aleación para el afinamiento del tamaño de los granos. Allí se utiliza lantano en proporciones en peso del 0,01 al 0,12 %.

45 Los documentos US 6 180 286 B1, EP 3 604 577 A1 y CN 109 402 419 A también divulgan aleaciones de plomo y su uso como material de electrodo.

Sin embargo, las estructuras de electrodo hechas de las aleaciones antes mencionadas tienen el inconveniente de que durante el funcionamiento normal tienden a un crecimiento de la rejilla, lo que puede conducir a desde un deterioro de la conexión de masa positiva de la rejilla hasta pérdidas importantes de capacidad de la batería. El
50 fenómeno del crecimiento de la rejilla se debe a una creciente falta de resistencia a la fluencia de las aleaciones de rejilla con el paso del tiempo. Esta pérdida irreversible de resistencia mecánica se debe a la denominada "obsolescencia" del material de electrodo. En estas condiciones, el espesor creciente de la capa de corrosión crea una fuerza axial que conduce a una dilatación significativa de las almas de la rejilla y los marcos.

55 Por tanto, la invención se basa en el **objetivo** técnicamente complejo de proporcionar una aleación que sea adecuada como material para estructuras de electrodo, es decir, que pueda procesarse económicamente en la producción industrial, que sea suficientemente estable mecánicamente y resistente a la corrosión y, además, tenga al menos una tendencia reducida al crecimiento de la rejilla durante el funcionamiento en una batería de plomo-ácido.

60 Para llegar a la **solución** de este objetivo, la invención propone una aleación de plomo, en particular una aleación de rejilla de electrodo, según la reivindicación 1.

65 La aleación de plomo según la invención se caracteriza a este respecto por la idea inventiva de que aprovecha el efecto sinérgico de una combinación de plomo y una cantidad significativamente menor de lantánido en comparación con el estado de la técnica para lograr una aleación que muestra un crecimiento reducido de la rejilla

con un afinamiento simultáneo del tamaño de los granos en comparación con las aleaciones de plomo conocidas por el estado de la técnica. El fenómeno del crecimiento de la rejilla se produce tanto en aleaciones de plomo que contienen calcio como sin calcio. Se ha demostrado que la solución según la invención es eficaz para ambos tipos de aleaciones. Sin embargo, se prefiere el uso de aleaciones que contienen calcio debido a sus ventajosas propiedades mecánicas. En este contexto, la adición del lantánido a la aleación es especialmente eficaz, ya que especialmente las aleaciones que contienen calcio tienden a presentar un mayor crecimiento de la rejilla. Por tanto, la aleación tiene una proporción de calcio de al menos un 0,06 % en peso. Según la invención, la proporción máxima de calcio es del 0,07 % en peso, como se indica.

Por lantánidos en el sentido de la invención se entiende básicamente todos los metales que pertenecen al grupo químico correspondiente. Sin embargo, los lantánidos lantano y cerio han demostrado ser especialmente eficaces.

En este contexto se ha demostrado sorprendentemente que el crecimiento de la rejilla de una aleación de plomo, en particular de una que contiene calcio, se puede reducir, en un uso previsto, eligiendo una proporción cuantitativa adecuada del lantánido. Se ha demostrado que este efecto se puede conseguir con aleaciones de plomo, en particular con contenido en calcio, preferentemente mediante lantánidos, en particular lantano o cerio, lantano según la invención. En esta cantidad especial, el lantano tiene un doble efecto hasta ahora desconocido: por un lado, aumenta la resistencia a la corrosión mediante el afinamiento del tamaño de los granos y, por otro lado, inhibe la tendencia al crecimiento de la rejilla, causada en particular por el componente calcio.

Según la invención, la proporción del al menos un lantánido en la aleación es del 0,003 % en peso al 0,006 % en peso, de manera especialmente preferida del 0,0040 % en peso al 0,0055 % en peso. Según la invención, las proporciones en peso se refieren exclusivamente al lantano, que en este caso es el único componente lantánido de la aleación. Las cantidades mencionadas anteriormente han demostrado ser especialmente ventajosas, en particular en el caso del lantano como lantánido, tanto en cuanto a afinamiento del tamaño de los granos como en cuanto al crecimiento de la rejilla. Proporciones más altas conducen a un mayor crecimiento de la rejilla. Por el contrario, proporciones más bajas conducen a un menor afinamiento del tamaño de los granos. Sin embargo, en el intervalo según la invención, la proporción del lantánido alcanza su efecto optimizado respecto a ambos efectos.

Según la invención, la aleación de plomo según la invención presenta otros componentes de aleación. Estos componentes de aleación se seleccionan del grupo Sn, Ag, Bi y Al. Los componentes de la aleación sirven para mejorar diversas propiedades de la aleación de plomo. En particular, sirven para optimizar la aleación de plomo para distintos procedimientos de procesamiento. En el ámbito de la tecnología de fundición, tales procedimientos de procesamiento abarcan, en particular, la fundición por caída, la fundición a presión, la fundición continua (ConCast) y las técnicas de laminación/estampación.

En combinación con la aleación de plomo que contiene calcio según la invención, los componentes de aleación mencionados anteriormente tienen los siguientes efectos técnicos:

El estaño (Sn) ralentiza el envejecimiento de la estructura, aumenta la conductividad de las capas de corrosión y contribuye así a aumentar la capacidad de absorción de corriente, la estabilidad del ciclo y la capacidad de recuperación de las baterías tras descargas profundas. La proporción en peso de Sn en la aleación asciende preferentemente como máximo al 2,0 % en peso. De manera especialmente preferente es del 0,2 % en peso al 2,0 % en peso.

La plata (Ag) mejora la resistencia a la corrosión y aumenta la resistencia a la fluencia de las aleaciones de plomo a altas temperaturas. La proporción en peso de Ag en la aleación asciende preferentemente como máximo al 0,035 % en peso. De manera especialmente preferente es del 0,008 % en peso al 0,035 % en peso. Se ha demostrado que Ag en la cantidad indicada en combinación con un lantánido, en particular La, produce un efecto contrario con respecto a la resistencia a la fluencia de la aleación, si la cantidad de lantánido excede el intervalo según la invención. En el intervalo según la invención del lantánido, por el contrario, Ag sigue aumentando la resistencia a la fluencia de la aleación.

El bismuto (Bi) contribuye a la dureza de la rejilla. La proporción en peso de Bi en la aleación asciende preferentemente como máximo al 0,03 % en peso. De manera especialmente preferente es del 0,0007 % en peso al 0,03 % en peso.

El aluminio (Al) protege las masas fundidas en el proceso de fabricación de las aleaciones de plomo contra la oxidación al aire. Preferentemente se utiliza Al solo junto con Ca o Ba, ya que las masas fundidas que contienen calcio y/o bario son especialmente propensas a oxidarse en el aire. La proporción en peso de Al en la aleación asciende preferentemente como máximo al 0,012 % en peso. De manera especialmente preferente es del 0,003 % en peso al 0,012 % en peso.

La información cualitativa y cuantitativa sobre la composición de la aleación siempre se refiere a los componentes que se añaden deliberadamente. Además, la aleación puede contener trazas de otros elementos cuya inclusión en la aleación no puede evitarse con un esfuerzo técnico económicamente justificable y/o no puede eliminarse posteriormente de la aleación con un esfuerzo técnico económicamente justificable. Estas trazas incluyen Sb, Cd,

Fe, Zn, Cu, Te, Ni y/o azufre. Por regla general, la proporción en peso de estos elementos es en cada caso inferior al 0,0005 % en peso.

5 La invención se refiere además al uso de las aleaciones de plomo según la invención como material para una estructura de electrodo para baterías de plomo-ácido. Se prefiere su uso como material para una rejilla de electrodo. Usando las aleaciones de plomo según la invención se puede proporcionar una estructura de electrodo adecuada para su uso en una batería de plomo-ácido, cuya vida útil se prolongue al menos por una reducción del efecto de crecimiento de la estructura de electrodo durante el funcionamiento normal.

10 La aleación de plomo es relativamente fácil de procesar gracias a la elección de sus componentes, lo que significa que, a diferencia de las aleaciones conocidas en el estado de la técnica, se puede utilizar en los más diversos procedimientos.

15 Además, la invención se refiere a un electrodo para una batería de plomo-ácido con una estructura de electrodo formada al menos parcialmente por al menos una de las aleaciones de plomo según la invención. Según una configuración preferida de la invención, la estructura de electrodo está formada íntegramente por una sola de las aleaciones de plomo según la invención. Mediante el uso de las aleaciones de plomo según la invención se mejora en general la vida útil del electrodo y de la batería.

20 Según un perfeccionamiento preferido de la invención, el electrodo presenta una masa activa pastosa, que está alojada en la estructura de electrodo. Se ha demostrado que las aleaciones de plomo según la invención interaccionan especialmente bien con la masa de electrodo activa. De este modo se refuerza la adherencia de la masa de electrodo activa a la estructura de electrodo, con lo que el electrodo en su conjunto presenta una microestructura de grano fino y una estabilidad mecánica mejorada, en particular la ductilidad. Todos estos efectos
25 ventajosos conducen de forma sinérgica a una mejora del comportamiento de carga-descarga del electrodo.

La invención se refiere además a una batería de plomo-ácido que presenta un electrodo según la invención. Utilizando un electrodo con una estructura de electrodo a partir de una aleación de plomo según la invención, se mejora la vida útil de la batería reduciendo el crecimiento del electrodo. De este modo se consigue una batería de
30 plomo-ácido con una vida útil relativamente larga. La batería de plomo-ácido es preferiblemente una batería VRLA (batería de plomo-ácido regulada por válvula). Esto hace que la batería sea especialmente adecuada para su uso en baterías de tracción y sistemas estacionarios.

A continuación se dan ejemplos de composiciones de aleaciones según la invención y no según la invención:
35 Ejemplo de realización 1 (según la invención)

0,04 % en peso - 0,08 % en peso de	Ca
0,8 % en peso - 1,8 % en peso de	Sn
0,01 % en peso - 0,025 % en peso de	Ag
0,003 % en peso - 0,006 % en peso de	La
resto	Pb.

Ejemplo de realización 2 (no según la invención)

0,04 % en peso - 0,08 % en peso de	Ca
0,8 % en peso - 1,8 % en peso de	Sn
0,01 % en peso - 0,025 % en peso de	Ag
0,003 % en peso - 0,006 % en peso de	Ce
resto	Pb.

40

Ejemplo de realización 3 (según la invención)

0,06 % en peso - 0,07 % en peso de	Ca
1,55 % en peso - 1,58 % en peso de	Sn
0,011 % en peso - 0,013 % en peso de	Ag
0,0034 % en peso - 0,0054 % en peso de	La
resto	Pb.

Ejemplo de realización 4 (según la invención)

0,06 % en peso - 0,07 % en peso de	Ca
1,55 % en peso - 1,58 % en peso de	Sn
0,011 % en peso - 0,013 % en peso de	Ag
0,004 % en peso - 0,005 % en peso de	Al
0,0034 % en peso - 0,0054 % en peso de	La
resto	Pb.

Ejemplo de realización 5 (no según la invención)

5

0,06 % en peso - 0,07 % en peso de	Ca
1,55 % en peso - 1,58 % en peso de	Sn
0,011 % en peso - 0,013 % en peso de	Ag
0,004 % en peso - 0,005 % en peso de	Al
0,0015 % en peso - 0,003 % en peso de	La
0,0015 % en peso - 0,003 % en peso de	Ce
resto	Pb.

REIVINDICACIONES

1. Aleación de plomo, compuesta por:

0,003 % en peso - 0,006 % en peso de	La
0,06 % en peso - 0,07 % en peso de	Ca
1,55 % en peso - 1,58 % en peso de	Sn
0,011 % en peso - 0,013 % en peso de	Ag
0,0 % en peso - 0,03 % en peso de	Bi
0,0 % en peso - 0,012 % en peso de	Al
resto	Pb;

5

siendo la suma de todas las proporciones en peso de los componentes de aleación en la aleación de plomo es del 100 % en peso.

10 2. Uso de una aleación de plomo según la reivindicación 1 como material para una estructura de electrodo, en particular en forma de rejilla de electrodo, para baterías de plomo-ácido.

3. Electrodo para batería de plomo-ácido, con una estructura de electrodo, en particular una rejilla de electrodo, que está formada al menos parcialmente por una aleación de plomo según la reivindicación 1.

15 4. Electrodo según la reivindicación 3, **caracterizado por** una masa de electrodo pastosa activa que se aloja en la estructura de electrodo.

5. Batería de plomo-ácido que presenta un electrodo según una de las reivindicaciones 3 o 4.