



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 900 658**

⑮ Int. Cl.:

**H01M 4/14** (2006.01)  
**H01M 4/68** (2006.01)  
**H01M 4/82** (2006.01)  
**H01M 10/06** (2006.01)  
**H01M 4/62** (2006.01)  
**H01M 4/66** (2006.01)  
**H01M 4/20** (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- ⑥ Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2016** PCT/IB2016/055973  
⑦ Fecha y número de publicación internacional: **13.04.2017** WO17060837  
⑨ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2016** E 16853173 (9)  
⑨ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.10.2021** EP 3360181

⑮ Título: **Electrodo mejorado de batería de plomo-ácido**

⑩ Prioridad:

**06.10.2015 NZ 15713002**  
**10.12.2015 NZ 15715044**

⑮ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.03.2022**

⑯ Titular/es:

**ARCACTIVE LIMITED (100.0%)**  
**128 Waterloo Road**  
**Hornby, Christchurch 8042, NZ**

⑯ Inventor/es:

**ABRAHAMSON, JOHN y**  
**TITELMAN, GRIGORY ISAAC**

⑯ Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 900 658 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**

Electrodo mejorado de batería de plomo-ácido

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere a un electrodo mejorado de fibra de carbono para su uso en la fabricación o construcción de baterías de plomo-ácido, particularmente, pero no exclusivamente, baterías de automóviles para vehículos híbridos.

**Antecedentes**

10 La industria de los vehículos híbridos, impulsada por la creciente demanda mundial de menores emisiones de los vehículos a motor y/o mayor economía de combustible, genera mayor demanda de baterías de vehículos, que son más comúnmente baterías de Pb-ácido. La sobrecarga de una batería de Pb-ácido, incluida la carga de una batería de Pb-ácido a una velocidad de carga superior a la que la batería puede aceptar, puede provocar la descomposición del agua en el electrolito formando gases hidrógeno y oxígeno, consumiendo agua en el electrolito que no se puede reponer en una batería cerrada, lo que reduce permanentemente la capacidad de la batería. La sobrecarga también genera hidrógeno y oxígeno (formación de gases) que es peligroso, por lo que se proporciona ventilación de la batería.

15 Los vehículos híbridos y completamente eléctricos suelen emplear frenado regenerativo, en el que, cuando una fuerza de frenado es aplicada por un generador (que aquí incluye un alternador), la energía eléctrica de éste recarga la batería del vehículo. Con el frenado regenerativo se pueden generar corrientes de carga relativamente altas y, por lo tanto, las baterías para vehículos híbridos con frenado regenerativo también deben tener una alta velocidad de aceptación de carga dinámica (DCA, por sus siglas en inglés), que se refiere a la velocidad a la que una batería aceptará carga. A medida que la industria comenzó a desarrollar baterías con un alto rendimiento de DCA, se hizo evidente que la DCA mejorada se producía a expensas de un consumo de agua inaceptablemente elevado. A principios de 2015, el requisito de una batería de "alta DCA" se había transformado en un requisito de una batería de "alta DCA y bajo consumo de agua". Además, estas baterías también deben cumplir con los otros parámetros de baterías de automóviles de buen amperaje de arranque en frío (CCA, por sus siglas en inglés), alto número de ciclos de vida y buena densidad de energía volumétrica (VED). En una batería de Pb-ácido, la DCA está determinada principalmente por la reacción de carga en el electrodo negativo. Está aumentando la demanda, impulsada por la industria de la automoción, de esta clase de baterías con un consumo de agua cada vez más bajo en condiciones de ensayo exigentes.

30 La publicación de solicitud de patente internacional WO2011/078707 (también US2013/004842) de la solicitante de la presente invención, describe una batería de plomo-ácido que comprende, como colector de corriente, un material fibroso conductor de filamentos con bajo espaciado entre fibras y cadenas conductoras de partículas basadas en Pb unidas a las fibras, lo que proporciona un rendimiento mejorado de la batería, particularmente de la DCA. La publicación de solicitud de patente internacional WO2014/042542 y la publicación de solicitud de patente de EE.UU. 2015/0017545 también describen una batería de plomo-ácido que comprende como colector de corriente un material fibroso conductor, impregnado con un material activo. La publicación de la solicitud de patente de EE.UU. describe composiciones de material activo que comprenden material carbonoso de baja superficie específica en la composición de material activo.

**Compendio de la invención**

40 Es un objeto de al menos algunas realizaciones de la invención proporcionar electrodos y/o pilas y/o baterías mejorados o al menos alternativos, de modo particular pero no necesario adecuados de forma exclusiva para su uso en vehículos híbridos, y/o métodos para fabricar los mismos.

45 La invención se expone en las reivindicaciones anexas. La invención comprende una batería o pila de plomo-ácido que incluye al menos un electrodo que comprende un material textil de fibra de carbono que está impregnado con un material activo que comprende una pasta que comprende partículas a base de Pb y ácido sulfúrico diluido, caracterizado porque el material textil de fibra de carbono tiene una superficie específica de menos de 5 m<sup>2</sup>/g cuando se mide con la metodología Braunaer-Emmett-Teller, y una densidad superficial de menos de 500 gm/m<sup>2</sup>, y porque los grupos funcionales que no son de carbono en el material textil de fibra de carbono comprenden menos del 20% en masa de la fibra a granel y el material textil de fibra de carbono comprende al menos 80% de carbono en masa en la fibra a granel cuando se analiza mediante Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.

50 En al menos algunas realizaciones de la invención, el material de fibra de carbono y/o el material de carbono en la masa activa se han tratado con calor a una temperatura de al menos 1000°C, al menos 1050°C, o al menos 1100°C o al menos al menos 1200°C, o al menos 1400°C o al menos 1500°C o al menos 1600°C.

En al menos algunas realizaciones de la invención, el material de fibra de carbono comprende un material de fibra de carbono de poliacrilonitrilo (PAN), un rayón, resina fenólica o material de brea.

55 En al menos algunas realizaciones de la invención, el material de fibra de carbono del colector de corriente comprende al menos el 85%, o al menos el 90%, o al menos el 95%, o al menos el 97%, o al menos el 98% de carbono en masa

de la fibra a granel.

También se describe en el presente documento, pero no se reivindica de forma independiente, una batería o pila de plomo-ácido que incluye al menos un electrodo que comprende un material de fibra de carbono, en donde:

- el material de fibra de carbono tiene una superficie específica de menos de 20 m<sup>2</sup>/g, y

5     • los grupos funcionales que no son carbono en el material de fibra de carbono comprenden menos del 20% en masa en la fibra a granel, y el material de fibra de carbono comprende al menos 80% de carbono en masa en la fibra a granel.

10   En al menos algunas realizaciones de la invención, el material de fibra de carbono tiene una superficie de menos de 20 m<sup>2</sup>/g o menos de 10 m<sup>2</sup>/g o menos de 5 m<sup>2</sup>/g o menos de 3 m<sup>2</sup>/g o menos de 1 m<sup>2</sup>/g (según lo determinado por el método BET, por ejemplo).

15   En al menos algunas realizaciones de la invención, los grupos funcionales que no son carbono en el material de fibra de carbono comprenden menos del 15% en la fibra a granel, o menos del 10% en la fibra a granel, o menos del 5% en la fibra a granel o menos de 3% de la fibra a granel o menos del 2% en la fibra a granel.

20   En al menos algunas realizaciones de la invención, el material de fibra de carbono comprende al menos un 85%, o al menos un 90% de carbono en masa en la fibra a granel.

25   En al menos algunas realizaciones de la invención, las impurezas metálicas comprenden menos de 800 ppm, o menos de 500 ppm, o menos de 100 ppm, o menos de 80 ppm, o menos de 50 ppm, o menos de 30 ppm, o menos de 20 ppm. Las impurezas metálicas indeseables comprenden, por ejemplo, Fe, Co, Ni, Ag, Cu.

30   En al menos algunas realizaciones de la invención, la densidad superficial del material de fibra de carbono es inferior a 400 g/m<sup>2</sup> o menos de 300 gm/m<sup>2</sup>, o menos de 250 gm/m<sup>2</sup>, o menos de 200 gm/m<sup>2</sup>, o menos de 150 gm/m<sup>2</sup>.

35   También se describe en este documento, pero no se reivindica de forma independiente, una batería o pila de plomo-ácido que incluye al menos un electrodo que comprende como colector de corriente un material de fibra de carbono y/o material de carbono en la masa activa, que presenta consumo de agua como lo indica la pérdida de peso de la batería o de la pila, de no más de 16 g/Ah cuando se ensaya a 60°C + 2°C durante 21 días. También se describe en el presente documento, pero no se reivindica de forma independiente, una batería o pila de plomo-ácido que incluye al menos un electrodo que comprende como colector de corriente un material de fibra de carbono que tiene una aceptación DCA mínima de 0,6 A/Ah y un consumo de agua de no más de 16 g/Ah (cuando se ensaya de acuerdo con la norma europea EN50432-1:2015 Ensayo 6.9).

40   En al menos algunas realizaciones de la invención, el consumo de agua de una batería o pila de plomo-ácido de la invención no es superior a 8 g/Ah cuando se prueba a 60°C + 2°C durante 42 días, o no es superior a 4 g/Ah. Cuando se prueba a 60°C + 2°C durante 42 días, no es más de 3g/Ah cuando se prueba a 60°C + 2°C durante 42 días, o no es más de 4g/Ah cuando se prueba a 60°C ± 2°C durante 84 días. Como alternativa, en al menos algunas realizaciones de la invención el consumo de agua no es más de 300 mA, o no es más de 250 mA, o no es más de 200 mA, o no es más de 150 mA, o no es más de 100 mA, o no es más de 90 mA, donde estos valores representan la corriente promedio para una batería de 12 V 60 Ah.

45   También se describe en el presente documento, pero no se reivindica independientemente, un material de fibra de carbono impregnado con un material activo que comprende una pasta que comprende partículas a base de Pb y un fluido como agua, un ácido diluido como, por ejemplo, ácido sulfúrico y agua, y/o un alcohol. En algunas realizaciones de la invención, el alcohol es etanol. En al menos algunas realizaciones de la invención, el material de fibra de carbono empastado tiene una densidad de empastado de entre 1 y 5 gm/cm<sup>3</sup>, o de 2-5 gm/cm<sup>3</sup> o de 2,5-4,5 gm/cm<sup>3</sup> o de 3,5-4,5 gm/cm<sup>3</sup> o de 3,8-4,2 gm/cm<sup>3</sup>.

50   En al menos algunas realizaciones de la invención, las pilas y/o baterías que comprenden una construcción de electrodo de la invención pueden tener una combinación de DCA relativamente alta (y/o pueden mantener la DCA o una velocidad más alta de DCA con un número creciente de ciclos de carga-descarga) y un consumo de agua relativamente bajo.

55   En algunas realizaciones de la invención, la pasta comprende partículas de carbono; o la pasta comprende partículas de carbono que tienen una superficie específica en el rango de 50 a 1500 m<sup>2</sup>/g y/o la superficie específica de carbono total en el electrodo impregnado con pasta es inferior a 5 m<sup>2</sup>/g; y/o el material de fibra de carbono empastado tiene una densidad de empastado de 1-5 g/cm<sup>3</sup>.

60   El término "carbonización", tal como se utiliza en esta memoria, se refiere al aumento de la proporción de carbono en la masa aparente de material de fibra de carbono que se ha tratado.

65   El término "que comprende" como se usa en esta memoria significa "que consiste al menos en parte en". Al interpretar en esta memoria cada enunciado que incluye el término "que comprende", también pueden estar presentes características distintas de las introducidas por el término. Los términos relacionados tales como "comprenden" y "comprende" deben interpretarse de la misma manera.

**Breve descripción de las figuras**

La invención se describe adicionalmente con referencia a las figuras adjuntas a modo de ejemplo en las que:

La Figura 1 muestra una realización de un electrodo de material de fibra de carbono,

5 La figura 2 es una sección transversal esquemática de un electrodo que comprende múltiples capas de material de fibra de carbono.

La Figura 3 muestra un gráfico de Tafel de un electrodo de fibra de carbono de baja superficie específica frente a un electrodo de fibra de carbono de superficie específica alta,

La Figura 4 muestra el rendimiento de DCA de un electrodo de fibra de carbono de baja superficie específica frente a un electrodo de fibra de carbono de alta superficie específica.

10 La Figura 5 muestra el rendimiento DCA de un electrodo de fibra de carbono de tamaño completo y de baja superficie específica en comparación con el de las baterías de plomo-ácido tradicionales actualmente en el mercado.

La Figura 6 es una gráfica de consumo de agua para los electrodos CF02 y CF05 referidos en el Ejemplo 1 en la descripción posterior del trabajo experimental, con datos reales y proyectados que pueden usarse para determinar el consumo de agua en g/Ah con los estándares de referencia W3 y W4 proporcionados.

15 La Figura 7 es un gráfico de consumo de agua para varios electrodos de fibra de carbono empastados que se han construido con materiales de fibra de carbono tratados a temperaturas entre 970°C y aprox. 2300 °C como se menciona en el Ejemplo 2 en la descripción posterior del trabajo experimental, y

La Figura 8 es un gráfico de la carbonización frente a la temperatura para los materiales de fibra de carbono usados posteriormente para formar los electrodos como se establece en los Ejemplos.

20 **Descripción detallada de realizaciones preferidas**

La Figura 1 muestra una sección de un electrodo de fibra conductora tal como de un material de fibra de carbono 1, para una pila o batería de Pb-ácido, con una forma de orejeta 2 para la conexión externa del electrodo, formada sobre el material de fibra. La figura 2 es una sección transversal esquemática de un electrodo similar que comprende múltiples capas 1 de material de fibra y una orejeta 2. La orejeta está formada de metal como Pb o una aleación de 25 Pb (en este documento ambos se denomina de forma inclusiva Pb) pero puede estar formada de otro material que se conecta eléctricamente, preferiblemente por penetración en y/o entre el material fibroso. De forma preferible, sustancialmente todas o al menos una mayoría de las fibras del material del electrodo se extienden continuamente a través del electrodo hasta la orejeta 2. Los electrodos de las Figuras 1 y 2 se muestran sólo a modo de ejemplo.

30 Se apreciará que el electrodo mostrado en la Figura 2 también puede comprender una capa única de material de fibra de carbono al que luego se proporciona una orejeta de acuerdo con lo descrito anteriormente. Dicha capa única de material puede ser tejida o no tejida (como, por ejemplo, fieltrada, hidroenmarañada o perforada con agujas) o tricotada.

35 De acuerdo con un aspecto de la invención, el material de fibra de carbono 1, el colector de corriente, un material de fibra de carbono y/o material de carbono en la masa activa, ha sido tratado con calor a una temperatura de al menos 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1400°C, 1500°C o 1600°C (proceso denominado en el presente documento carbonización).

40 Esto es eficaz para reducir los grupos funcionales distintos del carbono en el material de fibra de carbono a menos del 22% en masa del material de fibra de carbono, de modo que el material de fibra de carbono comprende al menos un 78% de carbono en la fibra a granel.

45 El material de fibra de carbono consiste en regiones nanométricas de láminas de grafito, con las regiones unidas entre sí por carbono no grafítico. Las superficies superior e inferior de las regiones grafíticas generalmente comprenden enlaces C-C aromáticos (estos no contribuyen a la formación de gases). En los bordes de estas hojas, estos enlaces son específicos y permiten que el carbono se acople con otros grupos o restos químicos funcionales que no son carbono, es decir, grupos de nitrógeno y oxígeno que (se cree que) contribuyen a la formación de gases.

50 La eliminación de los grupos funcionales distintos del carbono se puede realizar mediante un proceso de temperatura controlada en una atmósfera inerte. La atmósfera inerte asegura que el carbono no reaccione con nada más. Con referencia a la Figura 7 y la Tabla 1 a continuación, el tratamiento con calor minimiza las agrupaciones de bordes porque (según se cree) la alta temperatura crea láminas de grafito más grandes, por lo que permanece la misma masa de carbono, pero ahora el carbono se extiende sobre un volumen mayor. Por lo tanto, existe una minimización natural en el número de bordes de carbono/unidad de volumen o unidad de área. Esta reducción del área del borde se puede medir usando BET.

55 De acuerdo con otro aspecto, la invención es un electrodo de fibra de carbono de baja superficie específica, es decir, que tiene una superficie específica de menos de 30 m<sup>2</sup>/ g, que por sí solo puede reducir el consumo de agua. La Figura 3 es un gráfico de Tafel para un electrodo de fibra de carbono de baja superficie específica frente a un electrodo de fibra de carbono de superficie alta específica. La figura 4 muestra el rendimiento de la DCA de un electrodo de fibra

de carbono de baja superficie específica frente a un electrodo de fibra de carbono de alta superficie específica. La Figura 5 muestra el rendimiento de DCA de un electrodo de fibra de carbono de tamaño completo de baja superficie específica frente al de las baterías de plomo-ácido tradicionales actualmente en el mercado.

En resumen, se ha encontrado que al formar los electrodos de la batería o al menos los electrodos negativos de material de fibra de carbono con una superficie específica de menos de 30 m<sup>2</sup>/g, eso por sí solo puede reducir el consumo de agua, y además que si el material de fibra de carbono tiene grupos funcionales que no son de carbono en el colector de corriente en menos del 22% medido por la fibra a granel, el material de fibra de carbono comprende al menos 78% de carbono en la fibra a granel, por lo que el consumo de agua y la formación de gases pueden reducirse sin una reducción significativa en la DCA. Por ejemplo, se puede producir una batería de plomo-ácido que presente un consumo de agua según lo indicado por la pérdida de peso de la batería o pila, de no más de 16 g/Ah u 8 g/Ah o 4 g/Ah cuando se prueba a 60°V ± 2°C más de 21 días para una pérdida de peso <16 g/Ah o en las mismas condiciones durante 42 días para una pérdida de peso <8 g/Ah o <4 g/Ah, y una aceptación de DCA mínima de 0,6 A/Ah.

En al menos algunas realizaciones de la invención, el material de fibra de carbono está impregnado con un material activo que comprende una pasta que comprende partículas a base de Pb y un fluido tal como agua, un ácido y/o alcohol. En algunas realizaciones de la invención, el ácido es ácido sulfúrico diluido, que es agua y ácido sulfúrico. En algunas realizaciones de la invención, el alcohol es etanol. En al menos algunas realizaciones de la invención, el material de fibra de carbono empastado tiene una densidad de empastado de entre 1-5 g/cm<sup>3</sup>, o entre 2-5 g/cm<sup>3</sup> o entre 2,5-4,5 gm/cm<sup>3</sup> o entre 3,5-4,5 gm/cm<sup>3</sup> o entre 3,8-4,2 gm/cm<sup>3</sup>.

En al menos algunas realizaciones de la invención, el material de fibra de carbono comprende un material de fibra de carbono que comprende o se deriva de un rayón, poliacrilonitrilo, resina fenólica o material de brea.

En al menos algunas realizaciones de la invención, el material de fibra de carbono también tiene un espaciado promedio entre fibras conductoras en el rango de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 veces o aproximadamente 5 y aproximadamente 10 veces el diámetro promedio de fibra, o menos de aproximadamente 20 micrómetros, o menos de aproximadamente 10 micrómetros, y un diámetro medio de fibra conductora de menos de aproximadamente 10 micrómetros.

En al menos algunas realizaciones de la invención, el material de fibra de carbono tiene un espesor promedio menor que aproximadamente 5 mm o menor que 3 mm o menor que 2 mm, y una variación de espesor menor que aproximadamente 0,5 mm o menor que aproximadamente 0,2 mm, o alternativamente una variación en el espesor menor que aproximadamente el 20%.

En realizaciones preferidas de la invención, las fibras conductoras del material colector de corriente son inherentemente conductoras. En realizaciones preferidas de la invención, las fibras de los electrodos son fibras de carbono.

Preferiblemente, el material colector de corriente y las fibras del mismo son flexibles, lo que ayudará a acomodar los cambios de volumen del material activo unido al material colector de corriente durante los ciclos de la batería, y las fibras a microescala también pueden reforzar el material activo, ayudando ambas propiedades a reducir la degradación ("desprendimiento") del material activo del electrodo en uso.

El electrodo o los electrodos negativos, el electrodo o los electrodos positivos, o ambos, de una pila o batería pueden formarse como se indicó anteriormente.

En algunas realizaciones de la invención, el material fibroso conductor comprende el único colector de corriente del electrodo. Alternativamente, el electrodo puede comprender una rejilla metálica también como colector de corriente además del material fibroso conductor de fibra de carbono. En realizaciones preferidas de la invención, el material fibroso conductor comprende un material de fibra de carbono y la rejilla metálica comprende una rejilla de plomo. La(s) capa(s) de fibra de carbono están conectadas de manera conductora a la rejilla metálica de modo que la rejilla recibe corriente de la(s) capa(s) de fibra de carbono y conecta el electrodo externamente a la misma.

Los electrodos negativo, positivo o ambos de cada pila pueden comprender una rejilla metálica.

Cuando el electrodo comprende una rejilla metálica, preferiblemente al menos el 20% de la masa activa generadora de corriente se dispersa a través del material fibroso conductor. En realizaciones preferidas de la invención, al menos el 40%, 50%, 80% o más del 80% de la masa activa se dispersa en el material fibroso conductor. Por tanto, menos del 80%, 60%, 50% o 20% de la masa activa se puede dispersar en la rejilla metálica (específicamente, dentro de sus aberturas).

En algunas realizaciones de la invención, al menos el 20% pero no más del 40% de la masa activa se dispersa a través del material fibroso conductor.

En realizaciones preferidas de la invención, el material fibroso conductor está presente como múltiples capas, con una o más a cada lado de la rejilla metálica. Alternativamente, el material fibroso conductor está presente como una sola capa en un lado de la rejilla metálica.

La rejilla metálica puede tener un área superficial similar o tener dimensiones de altura y anchura similares,

particularmente en un plano principal, al elemento o elementos de material fibroso conductor, pero en realizaciones alternativas de la invención, la rejilla metálica puede tener dimensiones más pequeñas, por ejemplo: dimensiones más pequeñas de altura y anchura, y puede comprender, por ejemplo, una tira de plomo más estrecha entre dos capas de fibra de carbono más grandes a cada lado de la misma.

- 5 Durante la construcción de la batería o pila, el material colector de corriente se impregna a presión con la pasta, que en una forma preferida comprende una mezcla de partículas de Pb y PbO y un fluido como agua, un ácido como, por ejemplo, ácido sulfúrico diluido y/o un alcohol. En algunas realizaciones de la invención, el alcohol es etanol. Alternativamente, la pasta puede comprender partículas de sulfato de plomo ( $PbSO_4$ ) y un fluido como agua, un ácido como, por ejemplo, ácido sulfúrico diluido, y/o un alcohol. En algunas realizaciones de la invención, la pasta de impregnación del electrodo comprende ácido sulfúrico diluido que comprende entre más del 0% y aproximadamente el 5%, o entre el 0,25% y aproximadamente el 4%, o entre el 0,5% y aproximadamente el 4%, o entre el 0,5 y el 4% aproximadamente 3,5% en peso de la pasta de ácido sulfúrico. Las partículas a base de Pb pueden comprender partículas molidas o formadas químicamente que pueden tener un tamaño medio de 10 micrómetros o menos, lo suficientemente pequeñas para encajar fácilmente en los espacios entre las fibras.
- 10 15 La pasta puede contener opcionalmente también otros aditivos como sulfato de bario y/o un expansor como lignosulfonato. El sulfato de bario actúa como un cristal de siembra para la cristalización del sulfato de plomo, fomentando la reacción de plomo a sulfato de plomo. Un expansor ayuda a prevenir la aglomeración de partículas de sulfato en la placa negativa, por ejemplo formando una masa sólida de sulfato de plomo durante la descarga en el material de fibra de carbono.
- 20 25 30 Por ejemplo, un expansor puede comprender de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 0,25% o de aproximadamente 0,07% a 0,25% o de aproximadamente 0,08% a 0,2% o de aproximadamente 0,08 a 0,2% o de aproximadamente 0,08 a 0,15% en peso de la pasta en el momento de la impregnación. Se ha descubierto que la inclusión de un compuesto expansor en la pasta puede tener un efecto beneficioso sobre el rendimiento de CCA pero un efecto negativo sobre el rendimiento de DCA. Convencionalmente, se añade a la pasta un expansor a una concentración de aproximadamente 0,2% o más. Se ha encontrado que una concentración de expansor de entre aproximadamente el 0,01% y aproximadamente el 0,15% en peso de la pasta en el momento de la impregnación, puede lograr tanto un buen rendimiento de DCA como de CCA.

La pasta también puede comprender Ag, Bi, Zn o un compuesto de cualquiera de los mismos como agente anti-gasificante.

- 35 40 45 La pasta puede tener una resistencia al cizallamiento suficientemente baja para fluir (hundimiento) cuando se coloca en forma cilíndrica sobre una superficie horizontal bajo la acción de la gravedad. Se observa un hundimiento suficiente para un hundimiento notable de un cilindro de 30 mm de alto por 30 mm de diámetro, en el momento de la impregnación en el material del electrodo. Preferiblemente, la pasta tiene una consistencia cremosa. Se ha encontrado que esto se logra cuando la pasta en la impregnación en el electrodo comprende (más de 0 pero) menos de aproximadamente 5% en peso de ácido sulfúrico. Se ha encontrado que cuando el contenido de ácido se acerca al 5% en peso, aumenta la viscosidad de la pasta.

Se puede añadir un fluidificante a la pasta para asegurar que la viscosidad de la pasta permanece relativamente baja para facilitar la infiltración continua de la pasta en el material de carbono. Un fluidificante adecuado puede ser, por ejemplo, ácido poliaspártico, añadido a la pasta en el intervalo de más de 0 pero menos de aproximadamente 5% en peso del componente de la pasta que contiene plomo. En otras realizaciones de la invención, el ácido poliaspártico puede estar entre aproximadamente el 0,05% y aproximadamente el 4%, o entre aproximadamente el 0,75% y aproximadamente el 3%, o entre aproximadamente el 1% y aproximadamente el 2,5%. Preferiblemente, el fluidificante no debería afectar negativamente a los parámetros de rendimiento de la batería, en particular CCA, DCA, consumo de agua y capacidad. También se ha encontrado útil cuando se mezclan las partículas a base de Pb, ácido sulfúrico, agua y cualquier aditivo opcional para formar la pasta, ayudar al mezclado con vibración de la pasta durante el mezclado.

- 50 Durante la formación inicial de la pila (primer ciclo de carga y descarga durante el cual se forman enlaces de partículas activas) después de la construcción de la pila o batería, la formación de la pila ocurre primero mediante construcción de la estructura conductora, capturándose la mayor parte del Pb en el material activo negativo, construyéndose normalmente a lo largo de longitudes de varios milímetros (conectando cadenas de tal vez mil o más partículas de tamaño micrométrico de extremo a extremo). Esta etapa también produce pequeñas partículas de  $PbSO_4$ . En segundo lugar, estas partículas más pequeñas se adhieren a esta estructura conductora para proporcionar y recibir corriente.

- 55 En al menos algunas realizaciones de la invención, el electrodo comprende, cuando está completamente cargado, un espacio vacío (que es el volumen fraccionario ocupado por los poros entre el plomo y las fibras conductoras) de entre aproximadamente al menos aproximadamente 0,3, y una relación de carga de masa de plomo (en cualquiera que sea su forma) a la masa de fibras conductoras, cuando se convierte en relación de volumen, en el rango de aproximadamente 0,7:1 o aproximadamente 1:1 a aproximadamente 15:1 o aproximadamente 10:1 (cada una sobre al menos una fracción mayor del electrodo y más preferiblemente sobre sustancialmente todo el electrodo). En al menos algunas realizaciones de la invención, el espacio vacío está entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,9, entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,85, más preferiblemente entre aproximadamente 0,3 y

aproximadamente 0,8, más preferiblemente entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 0,85, más preferiblemente entre aproximadamente 0,6 y aproximadamente 0,90, más preferiblemente entre aproximadamente 0,65 y aproximadamente 0,95, más preferiblemente entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 0,98. En al menos algunas realizaciones de la invención, la relación de carga volumétrica del material activo cuando se convierte en Pb a fibras conductoras está entre aproximadamente 0,7:1 o aproximadamente 1:1 y aproximadamente 7:1, o aproximadamente 1,5:1 y aproximadamente 5:1, o aproximadamente 2:1 y aproximadamente 4:1. El espacio vacío puede estar presente como pasillos que se forman entre el plomo y el carbono para permitir que se formen partículas de plomo entre cada una de las fibras de carbono.

5 En algunas realizaciones de la invención, los electrodos de la invención, ya sean materiales compuestos (que también incorporan una rejilla metálica) o materiales no compuestos (sin una rejilla metálica), tienen un espesor (transversal a una longitud y una anchura o en las dimensiones planas del electrodo) muchas veces mayor que 10, 20, 50 o 100 veces menor que la dimensión o cualquier dimensión en el plano del electrodo. El espesor del electrodo puede ser menor que 5 o menor que 3 mm, por ejemplo. Cada una de las dimensiones de longitud y anchura en el plano del electrodo puede ser superior a 50 o 100 mm, por ejemplo. Dichos electrodos tienen una forma plana con poco espesor.

10 15 Una forma de electrodo de material compuesto de la invención puede comprender una rejilla metálica de un espesor de aproximadamente 3,5 mm o menos tal como aproximadamente 0,5 mm de espesor, con una capa de fibra de carbono de aproximadamente 2 mm o menos tal como aproximadamente 0,3 mm de espesor en cada lado.

20 25 En formas preferidas, el electrodo es sustancialmente plano y tiene una dimensión desde una orejeta de metal para la conexión externa a lo largo de al menos un borde del electrodo menor que 150 mm, o menor que 120 mm, o menor que 100 mm, o menor que 70 mm, o menor que 50 mm, o aproximadamente 30 mm o menos, por ejemplo (con o sin un colector de corriente de macroescala). Alternativamente, tal forma plana puede formarse en un electrodo cilíndrico, por ejemplo.

30 35 Como se ha indicado, en formas preferidas adecuadas para su uso en vehículos híbridos, las pilas y/o baterías que comprenden una construcción de electrodos de la invención pueden tener tanto una DCA mejorada o relativamente alta (medida por el ensayo Ford EU DCA que ahora se ha convertido en un ensayo estándar de la UE que es EN50432-6:2015 Ensayo 7.3.10 por ejemplo) y bajo consumo de agua (medido de acuerdo con EN50432-1:2015 Ensayo 6.9) y/o CCA (medido de acuerdo con el ensayo SAE J357 CCA por ejemplo) y/o puede mantener la DCA o una velocidad más alta de DCA con un número creciente de ciclos de carga-descarga, y también pueden tener una VED mejorada o relativamente alta y/o una vida útil mejorada de la batería. Las realizaciones de las pilas o baterías de la invención pueden mantener la DCA a un valor de al menos el 70%, el 80% o el 90% de la DCA inicial (cuando están completamente cargadas por primera vez) después de 5000 o 10000 ciclos, por ejemplo. La capacidad de una batería se mide en Amp/hora y la utilización es la capacidad real de la batería dividida por la capacidad máxima teórica. En otras realizaciones de la invención, las pilas o baterías de la invención pueden tener una utilización incrementada tal como una utilización de al menos 55%, 60%, 70% u 80% o más.

### 35 **Ejemplos**

La siguiente descripción del trabajo experimental en el que se construyeron electrodos de fibra de carbono y se ensayaron para determinar el consumo de agua y la DCA se da a modo de ejemplo e ilustra adicionalmente la invención.

#### Ejemplo 1

##### Construcción de electrodos

40 45 Los electrodos empastados a los que se hace referencia posteriormente en este ejemplo se construyeron como sigue: Se preparó pasta usando óxido de plomo, ácido sulfúrico diluido y 0,1% en peso de lignosulfonato como expansor y <1 g de sulfato de bario. La pasta se mezcló en un baño de ultrasonidos para obtener una consistencia uniforme. Luego se colocó material de fibra de carbono sin empastar, con una densidad superficial de aproximadamente 200 g/m<sup>2</sup>, en la placa de ultrasonido, luego se extendió la pasta sobre las fibras de carbono y luego se encendió el ultrasonido para hacer vibrar la pasta en la tela durante aproximadamente ~ 1.5 - 2,0 min. Se dio la vuelta al electrodo empastado un par de veces mientras el ultrasonido estaba en funcionamiento hasta que se observó una distribución lisa de la pasta donde la mayoría de la pasta había penetrado en la tela. La cantidad total de masa húmeda cargada en el electrodo alcanzó una capacidad (descarga de corriente baja) de aproximadamente 14 Ah (es decir, aproximadamente, 62% de la capacidad teórica). El área activa del electrodo empastado tenía unas dimensiones de 140 mm de largo, 100 mm de ancho y un grosor de entre 2 y 2,5 mm. La carga de plomo obtenida por volumen (densidad de empastado del electrodo basada en la masa cargada en el electrodo) fue de aprox. 2,5-3 g/cm<sup>3</sup>. En el estado de carga completa del electrodo, la relación volumétrica de Pb a carbono de Masa Activa Negativa (NAM, por sus siglas en inglés) era de aproximadamente 4 a 6. El espaciado promedio entre las fibras de carbono era de aproximadamente 30 micrómetros. A continuación, el electrodo se secó al aire durante 24 horas a temperatura ambiente (18-24°C). Cuando el electrodo empastado se ensambló posteriormente en una pila, este contenía electrolito de 1,15 sg de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con un electrodo positivo en cada lado. La pila se dejó en remojo durante 24 horas a temperatura ambiente (18-24°C) y se llevó a cabo la formación de pilas estándar.

50 55 El electrolito se reemplazó por 1,28 sg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se estabilizó durante un ciclo de descarga de baja corriente (0,1C)

antes de ser sometido a los ensayos de consumo de agua y DCA.

Ensayo de electrodos – ensayos de superficie específica (BET), consumo de agua y DCA:

Se llevaron a cabo una variedad de ensayos en la tela de fibra de carbono antes de empastar y en los electrodos formados/empastados descritos anteriormente. Los métodos de ensayo de superficie específica, contenido de grupos funcionales de carbono frente a no carbono, consumo de agua y DCA se indican a continuación:

5 Superficie específica: La superficie específica (SSA) de las muestras de fibra de carbono se midió utilizando la metodología Brunauer-Emmett-Teller (BET) (análisis de benceno con 5 ppm de vapor de benceno en nitrógeno a presión atmosférica a temperatura ambiente) para determinar la cantidad de nitrógeno que se absorbió.

10 10 Contenido de grupos funcionales de carbono frente a no carbono: Las muestras de tejido de fibra de carbono se trituraron en un polvo y luego se analizaron mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Esto determina la masa por porcentaje del contenido de grupos funcionales de carbono y no carbono del material de fibra de carbono como medida de volumen.

15 15 Consumo de agua por medios electroquímicos, método Tafel o estándar europeo de baterías de automoción: Se ensayaron muestras de tejido de fibra de carbono mediante medios electroquímicos como se describe a continuación. A la espera del resultado del ensayo electroquímico, el tejido de fibra de carbono se sometió a ensayo por el método Tafel. Aquí, la tela de carbono se convierte en electrodos empastados como se establece anteriormente y se ensaya para obtener valores relacionados con el consumo de agua utilizando el régimen de densidades de corriente de ensayo de Tafel, mediante la ensayo estándar de Tafel descrito en Fernandez, M., Atanassova, P., ALABC Project ref 1012M reporte no. 1, marzo-agosto de 2011. En función de los resultados del 20 ensayo Tafel, luego se probaron algunos electrodos (tela de fibra de carbono con pasta de Pb) utilizando la norma europea de baterías de automoción EN50432-1: 2015, ensayo 6.9.

25 DCA: Los electrodos se ensayaron para determinar DCA de acuerdo con el régimen de ensayo de DCA de la UE de Ford estándar de la industria, cuyos elementos principales ahora están incorporados en el ensayo de la UE EN50432-6:2015 Ensayo 7.3.10.

25 Métodos de ensayo:

30 Formación de electrodos. La formación es la primera vez que los materiales electroquímicamente activos experimentan una corriente/voltaje de carga, y para el electrodo negativo implica la conversión del material empastado de óxido de plomo en Pb. Cuando se forman los electrodos, la carga eléctrica inicialmente convierte el material activo en Pb. Hacia el final de la formación, la mayor parte, si no todo, del material activo es Pb y cualquier corriente que siga fluyendo se debe a que el agua se está convirtiendo en H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. La "corriente asintótica" al final de la formación es, por lo tanto, un fuerte predictor del resultado probable del consumo de agua para la batería; cuanto mayor es la corriente asintótica, mayor es el consumo de agua.

35 Evaluación de la tendencia de consumo de agua del tejido de carbono mediante ensayos electroquímicas: Este es un ensayo relativamente rápido en el que una corriente más alta medida en mA/g indica una probabilidad de aumento de la formación de gases. Se cortaron muestras de tejido de fibra de carbono y se convirtieron en electrodos que tenían áreas superficiales de alrededor de 12 mm x 12 mm (y tenían alrededor de 2 mm de grosor). Las muestras se sumergieron en ácido sulfúrico de SG 1,28. Cada muestra se presionó sobre una cuña de cobre y el área de contacto se cubrió completamente con resina epoxi para que ningún electrolito entrara en contacto con el cobre. Se colocó un electrodo de muestra frente a un contraelectrodo hecho de fibras de carbono tejidas conectadas de manera similar a la cuña de cobre. También se colocó un electrodo de referencia de plata/sulfato de plata dentro del área entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Se utilizó ácido de alto grado (impurezas metálicas bajas) adecuado para la producción de baterías. La pila se mantuvo a una temperatura de 25°C y se aplicó un sobrepotencial de -150 mV con respecto al electrodo de Pb/PbSO<sub>4</sub> (-1,15 V frente al electrodo de referencia) al electrodo de fieltro usando un potenciómetro Gamry Interface 1000, ya que este sobrepotencial es típicamente lo que experimenta el electrodo negativo durante el ensayo de consumo de agua a escala de batería. La corriente de estado estable que resultó del sobrepotencial aplicado.

40 40 Electrodos de material activo a base de plomo/fieltro de carbono para consumo de agua - Ensayo de Tafel: El ensayo de Tafel se utiliza como un método relativamente rápido para determinar la velocidad de consumo de agua que se obtendrá en una batería llena. La ventaja de este ensayo es que se pueden generar datos útiles en menos de una semana. El ensayo completo de consumo de agua EN50432-1:2015, que es el estándar real con el que se evaluarán las baterías, puede tardar hasta 7 semanas en realizarse. Para el ensayo de Tafel, se prepararon muestras de electrodos de fibra de carbono/Pb como se describe en la sección anterior Construcción de electrodos, con dimensiones de 140 mm x 100 mm. Las pilas se construyeron con uno de estos electrodos negativos CF/Pb intercalados entre dos electrodos positivos para automóviles disponibles comercialmente, con separadores Daramic entre cada superficie de electrodo. También se insertó un electrodo de referencia de plata/sulfato de plata en la pila. Se utilizó ácido de alta calidad adecuado para la producción de baterías. Las pilas se conectaron a una máquina de ensayo (Arbin BT2000) y se formaron electroquímicamente. Los ensayos de Tafel se realizaron tanto a 25 como a 60°C. Se observó una corriente de estado estacionario para una aplicación de -170 mV (el sobrepotencial típico

5 experimentado por el electrodo negativo durante el ensayo de consumo de agua EN50432-1:2015) ya que la corriente generada en este sobrepotencial predice el consumo de agua que se experimentará. (La corriente generada al aplicar un sobrepotencial a una batería de plomo-ácido completamente cargada se debe a la hidrólisis (conversión de  $H_2O$  en  $H_2$  en el electrodo negativo, y  $O_2$  en el electrodo positivo, en lugar de reacciones faradaicas (conversión de  $PbSO_4$  en  $Pb$  en el electrodo negativo). Cuanto mayor sea la corriente en estado estacionario, mayor será la cantidad de hidrólisis y mayor será el consumo de agua.

10 Consumo de agua a través del estándar europeo de baterías de automoción, EN50432-1:2015: Se construyeron pilas de 60 Ah (que son una capacidad típica de una batería microhíbrida) usando siete electrodos negativos hechos como se describe en la sección anterior Construcción de electrodos, intercalados con 6 electrodos positivos de automoción con separadores (Daramic) entre las superficies de los electrodos. Las pilas que contienen negativos y positivos adecuados para una batería de tamaño completo se fabricaron como se describe anteriormente. Estas pilas se formaron, experimentaron otros ensayos y luego se colocaron en una incubadora a 60°C y se recargaron con una corriente de 1 A hasta que el voltaje de la pila alcanzó 2,4 V. El voltaje se mantuvo a 60°C y la corriente se registró a lo largo del tiempo durante el ensayo de 42 días. Además, cada semana, la célula se sacaba brevemente de la incubadora, se secaba por fuera y se pesaba.

15

Los requisitos para el consumo de agua según la Norma Europea (EN5042-1:2015) se establecen a continuación: -

Nivel de requisito	Temperatura de ensayo	Duración (Días)	Pérdida de peso g/(Ah C <sub>mi</sub> )
W1	+60°C ± 2°C	21	<24
W2	+60°C ± 2°C	21	<16
W3	+60°C ± 2°C	42	<8
W4	+60°C ± 2°C	42	<4
W5	+60°C ± 2°C	84	<4

#### Resultados:

Los resultados se presentan en la tabla 1 a continuación:

Ensayo	Electrodo CF01-no según la invención	Electrodo CF02-no según la invención	Electrodo CF03-no según la invención	Electrodo CF04-no según la invención	Electrodo CF05
Datos electroquímicos (solo tela) mA/g	1,56	4,2	6,88		0,43
Superficie específica vía BET (m <sup>2</sup> /g)	0,42	0,3	66	91,61	0,42
Carbono elemental como% en la fibra a granel	87	78	84		97
Contenido sin carbono como% en la fibra a granel	13	22	16		3
Corriente de formación asintótica (mA)	200	200	400		100
EN50432-1: 2015 Consumo de agua (g/Ah)		7,0			3,4
Corriente Tafel (batería mA/60Ah)		203			130

20 La Figura 6 es una gráfica de consumo de agua para los electrodos CF02 y CF05 con datos reales y proyectados que se pueden usar para determinar el consumo de agua en g/Ah con los estándares de referencia W3 y W4 proporcionados. La Figura 6 muestra la corriente que se genera aplicando un voltaje constante de 2,4V durante el ensayo, como se describe arriba. Como la batería está completamente cargada antes de que comience el ensayo, cualquier flujo de corriente se debe a la conversión de  $H_2O$  en  $H_2$  y  $O_2$  es decir, se debe a la hidrólisis. Por tanto, cuanto mayor sea la corriente, mayor será el consumo de agua. Para alcanzar el estándar de consumo de agua W4

25

mencionado anteriormente, la corriente promedio que fluye durante 42 días debe ser de 119 mA o menos. Para alcanzar el estándar W3, la corriente promedio durante los 42 días es de 237 mA o menos.

### Conclusiones

- 5 El electrodo CF05 que tiene una combinación de nivel BET por debajo de 20m<sup>2</sup>/g, niveles de carbono elemental en la fibra a granel  $\geq$  80% con  $\leq$  20% de contenido de no carbono en la fibra a granel, presentó los datos de consumo de agua más bajos. Esto se ilustra adicionalmente con referencia a la Figura 6 que muestra los datos de consumo de agua reales y proyectados para los electrodos CF02 y CF05. Para el electrodo CF02, ambos consumos de agua real y proyectado son de 7g/Ah (calculado como área promedio bajo la curva) donde la línea W3 corre a 8g/Ah que se correlaciona con una corriente de 237mA (que representa la corriente asintótica). Para el electrodo CF05, el consumo de agua proyectado es  
10 de 3,4g/Ah a los 42 días donde la línea W4 corre a 4g/Ah que se correlaciona con una corriente de 119mA. El DCA se mantiene por encima del valor de la batería de plomo-ácido de la red de plomo tradicional de 0,6 A/Ah.

### Ejemplo 2

#### Ensayo de electrodos - temperatura de carbonización

##### Método:

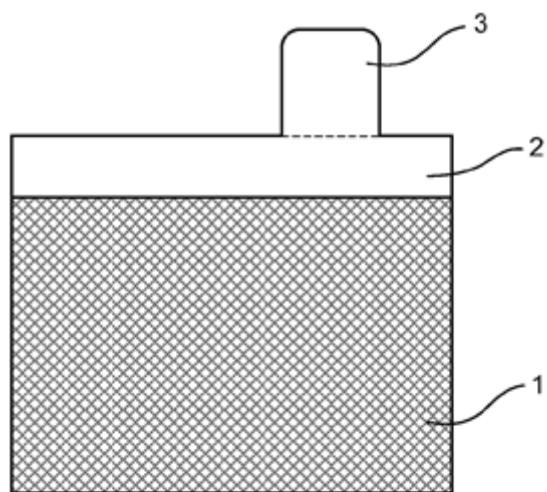
- 15 Se obtuvieron muestras de fieltro de fibra de carbono que se trataron a las temperaturas indicadas en el eje x de las Figuras 7 y 8 y se cortaron a 140 mm de largo por 100 m de ancho. Los electrodos se pegaron como se describe en el Ejemplo 1 y luego se sometieron a ensayos de consumo de agua de acuerdo con los métodos descritos en el Ejemplo 1. De nuevo, el ensayo de agua se llevó a cabo a 25°C con una corriente de estado estable sobre el potencial de -170 mV.
- 20 La Figura 7 es un gráfico de consumo de agua para varios electrodos de fibra de carbono empastados hechos de materiales de fibra de carbono que han sido tratados en diferentes rangos de temperatura a partir de 970°C hasta aprox. 2300°C. La Figura 8 es un gráfico de la carbonización frente a la temperatura de los materiales de fibra de carbono. La temperatura de carbonización es un parámetro importante, ya que cuanto mayor es la temperatura de carbonización, mayor es el contenido de carbono (medición a granel) y menor es el contenido de no carbono. Por lo tanto, cuanto mayor es la temperatura de carbonización, menor es el contenido de no carbono y menor es la velocidad de gasificación observada.
- 25

##### Conclusiones:

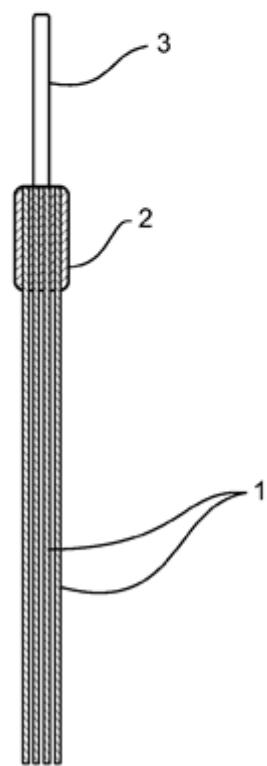
- Como muestra la Figura 7, se encontró una tendencia de menor consumo de agua a medida que aumenta la temperatura de carbonización. La Figura 7 muestra la Corriente de Desprendimiento de Hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés), que es la corriente estable que se observa en los electrodos empastados que están sometidos a un sobrepotencial de carga para el electrodo negativo de 170 mV, un sobrepotencial típico para baterías en vehículos microhíbridos. En la Figura 8 se puede ver que existe una tendencia a que los electrodos carbonizados a una temperatura igual o superior a 1400°C produzcan un producto de batería con un consumo de agua de 3 g/Ah. Esto está indicado por un consumo de agua de aproximadamente 0,25 mA/g.Pb.

## REIVINDICACIONES

1. Una batería o pila de plomo-ácido que incluye al menos un electrodo que comprende un material textil de fibra de carbono que está impregnado con un material activo que comprende una pasta que comprende partículas a base de Pb y ácido sulfúrico diluido, caracterizada por que el material textil de fibra de carbono tiene una superficie específica de menos de 5 m<sup>2</sup>/g cuando se mide utilizando la metodología Brunauer-Emmett-Teller, y una densidad superficial de menos de 500gm/m<sup>2</sup>, y por que los grupos funcionales que no son carbono en el material textil de fibra de carbono comprenden menos del 20% en masa de la fibra a granel y el material textil de fibra de carbono comprende al menos 80% de carbono en masa en la fibra a granel cuando se analiza mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.
- 5 2. Una batería o pila de plomo-ácido según la reivindicación 1, en la que el material textil de fibra de carbono tiene una superficie de menos de 3 m<sup>2</sup>/gramo.
- 10 3. Una batería o pila de plomo-ácido según la reivindicación 1, en la que el material textil de fibra de carbono tiene una superficie de menos de 1 m<sup>2</sup>/gramo.
- 15 4. Una batería o pila de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que los grupos funcionales que no son de carbono en el material textil de fibra de carbono comprenden menos del 15% en masa de la fibra a granel y el material textil de fibra de carbono comprende al menos 85% carbono en masa en la fibra a granel cuando se analiza mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.
- 20 5. Una batería o pila de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que los grupos funcionales que no son de carbono en el material textil de fibra de carbono comprenden menos del 10% en masa de la fibra a granel y el material textil de fibra de carbono comprende al menos el 90% carbono en masa en la fibra a granel cuando se analiza mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.
6. Una batería o pila de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que los grupos funcionales que no son de carbono en el material textil de fibra de carbono comprenden menos del 5% en masa de la fibra a granel y el material textil de fibra de carbono comprende al menos el 95% carbono en masa en la fibra a granel cuando se analiza mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.
- 25 7. Una batería o pila de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el material textil de fibra de carbono tiene una densidad superficial de menos de 300 g/m<sup>2</sup>.
8. Una batería o pila de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el material textil de fibra de carbono comprende impurezas metálicas inferiores a 800 ppm.
9. Una batería o pila de plomo-ácido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que:
- 30 - la pasta comprende partículas de carbono; o  
 - el material textil de fibra de carbono empastado tiene una densidad de empastado de entre 1-5 g/cm<sup>3</sup>.
10. Una batería o pila de plomo-ácido según la reivindicación 9, en la que el material textil de fibra de carbono se ha tratado con calor a una temperatura de al menos 1050°C.
- 35 11. Una batería o pila de plomo-ácido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el material textil de fibra de carbono comprende o se deriva de un material de poliacrilonitrilo, o se deriva de un material de rayón, resina fenólica o brea.
12. Una batería o pila de plomo-ácido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el material activo también comprende un expansor.
- 40 13. Un vehículo a motor híbrido o completamente eléctrico que comprende una batería según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Un vehículo a motor híbrido según la reivindicación 11, que tiene funcionalidad de parada y arranque, funcionalidad de frenado regenerativo /y/o en el que la batería transporta cargas accesorias cuando el motor está apagado.



**FIGURA 1**



**FIGURA 2**

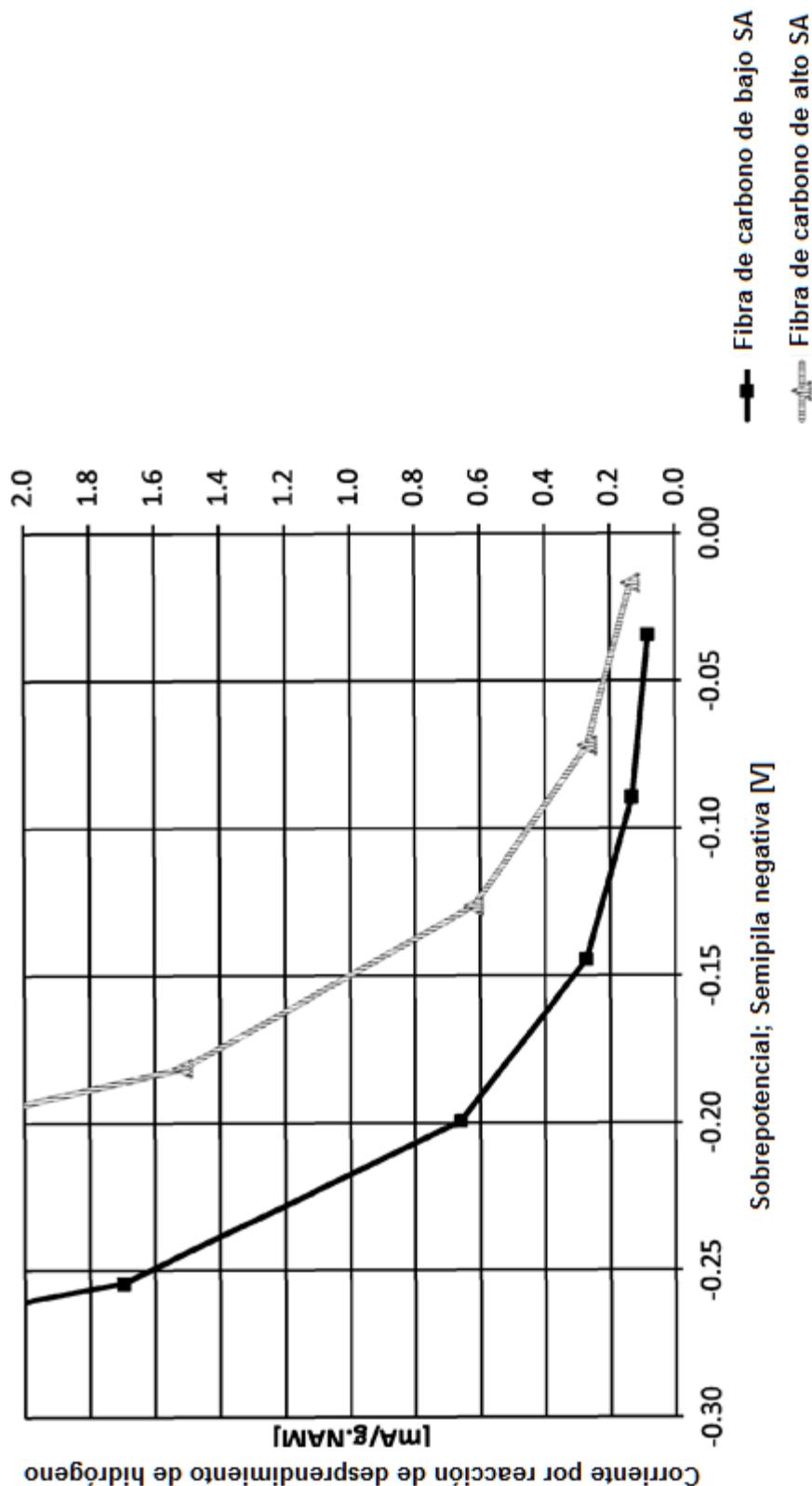


FIGURA 3

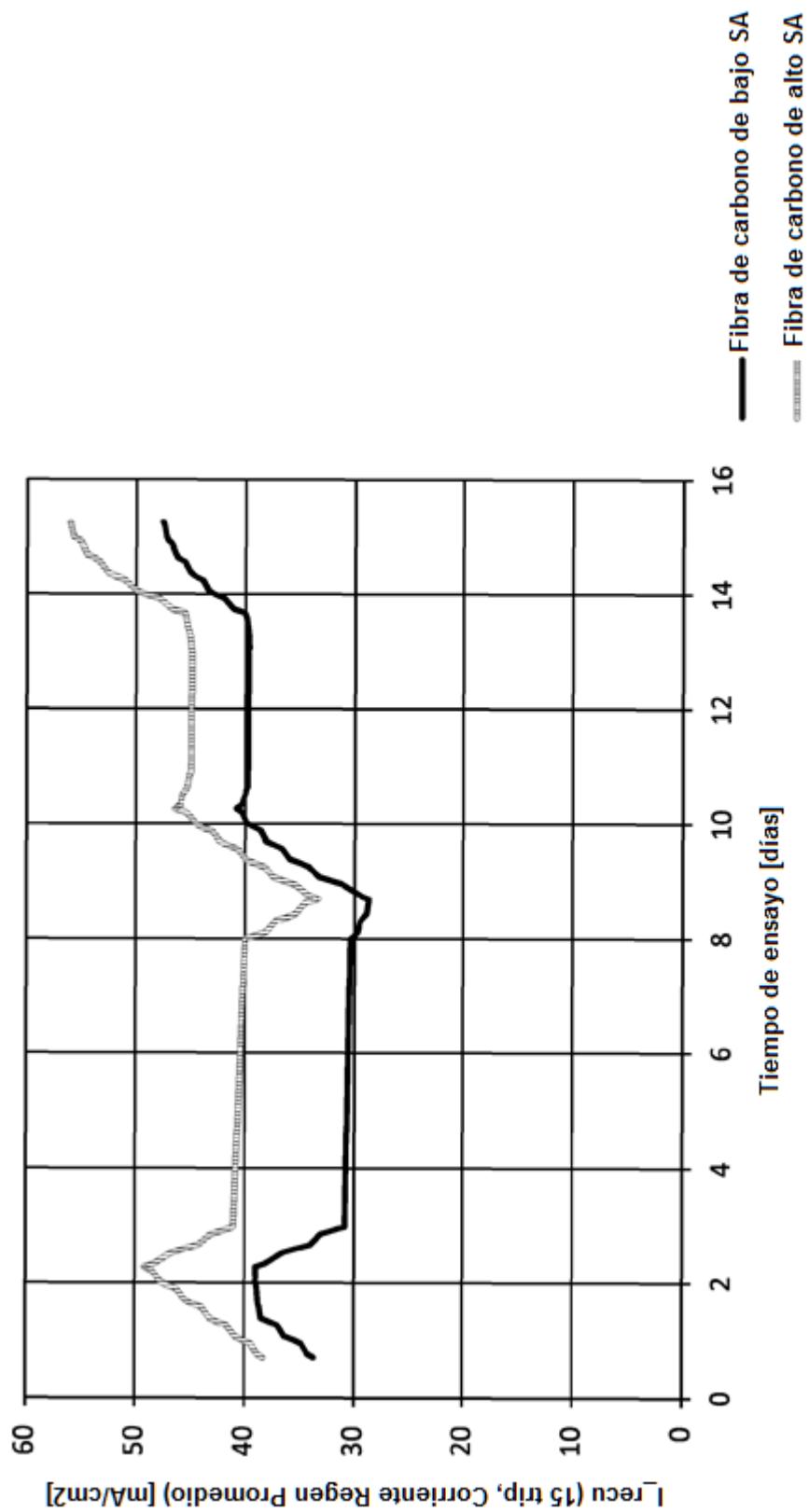


FIGURA 4

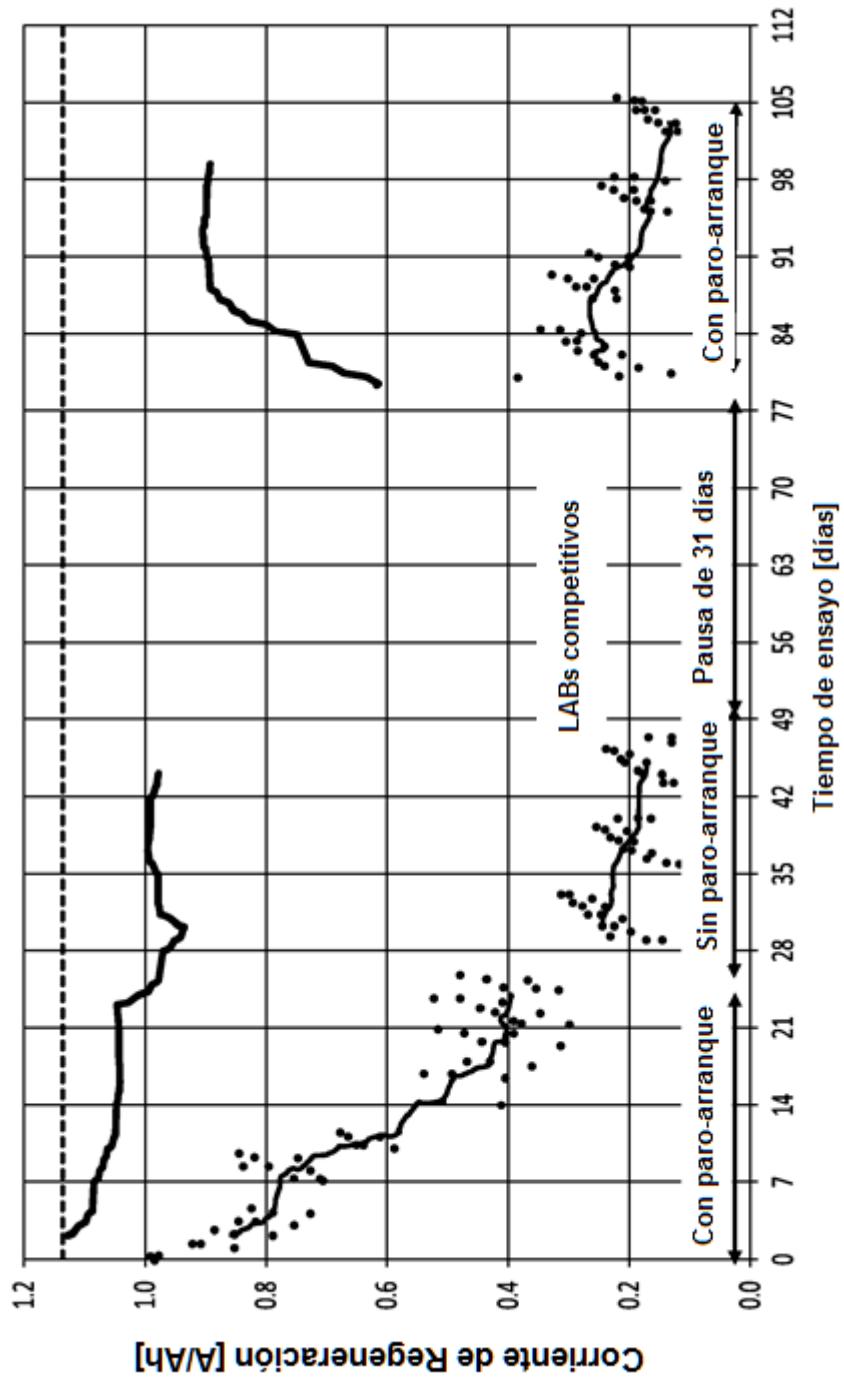


FIGURA 5

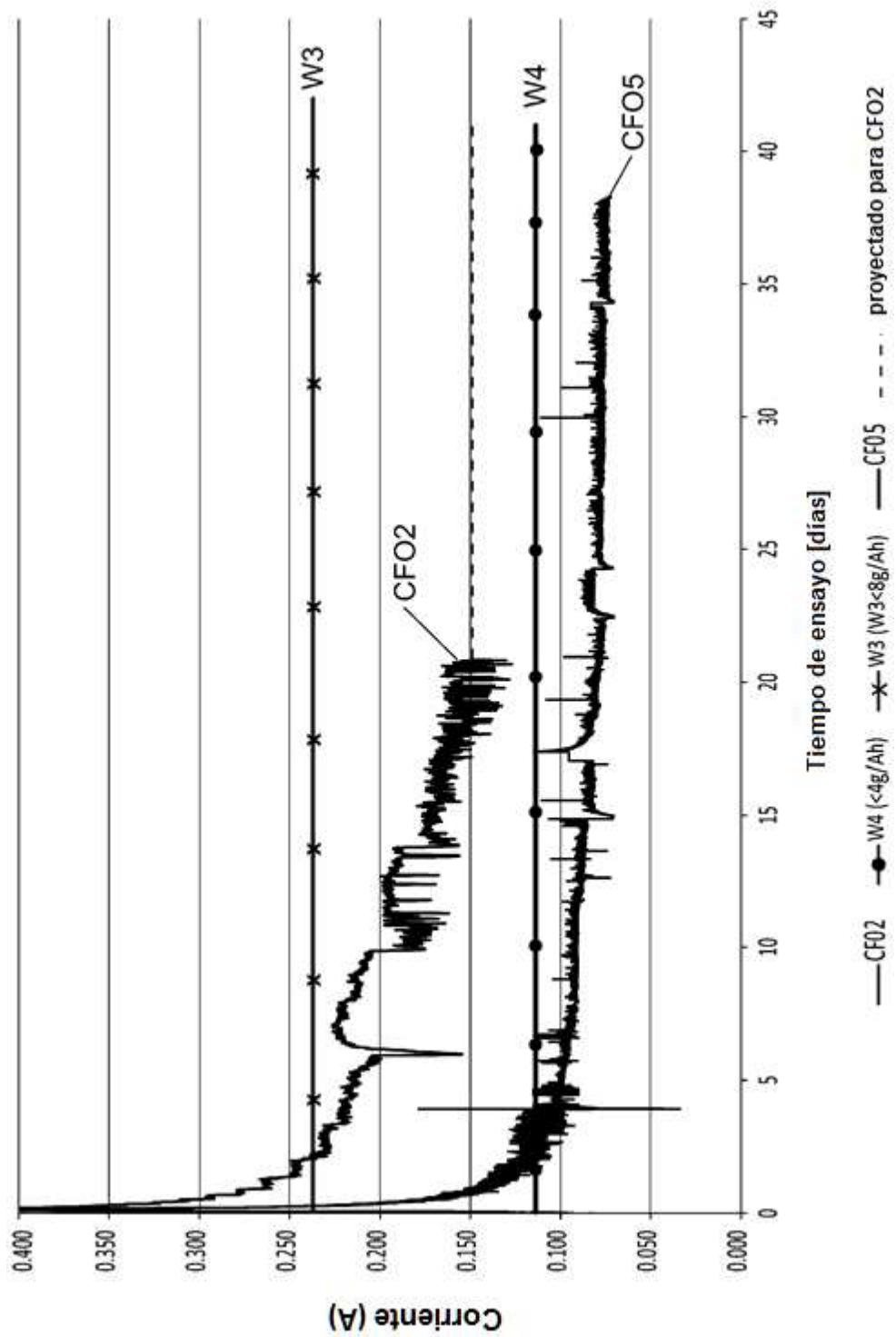


FIGURA 6

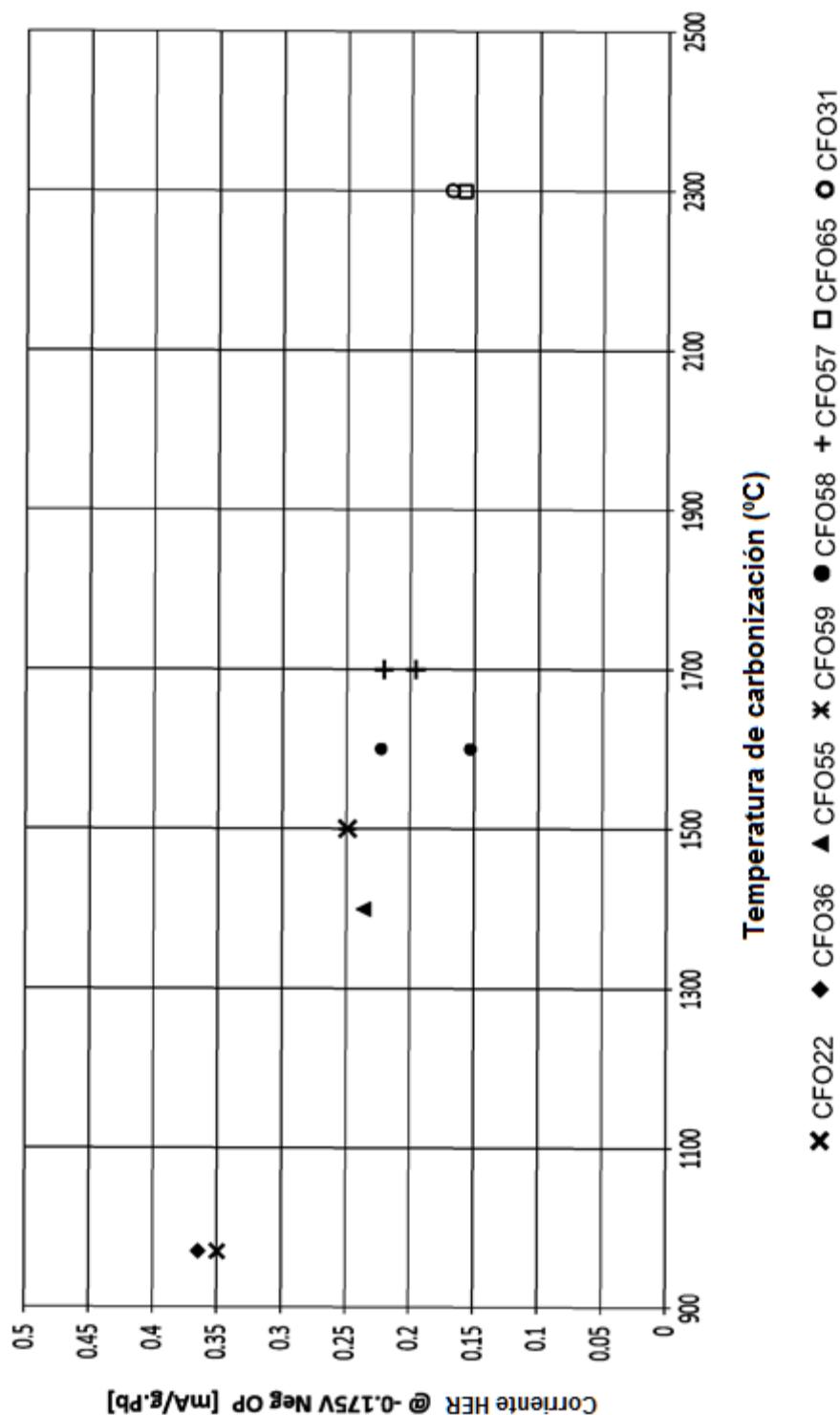
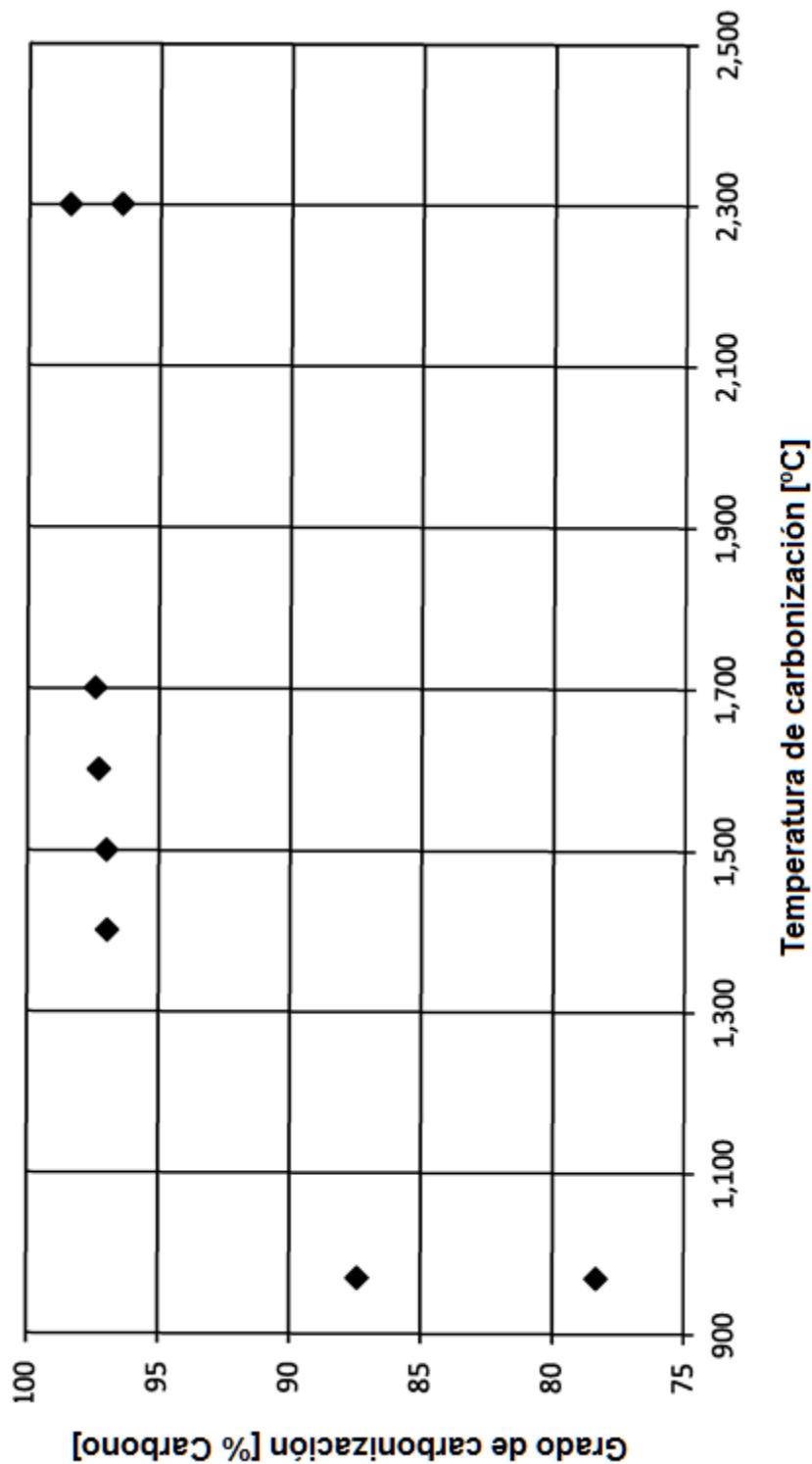


FIGURA 7



**FIGURA 8**