

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 406 964**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/54** (2006.01)

**H01M 4/34** (2006.01)

**H01M 4/62** (2006.01)

**H01M 10/34** (2006.01)

**H01M 10/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2007 E 07734963 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2013 EP 2036148**

54 Título: **Nuevo electrodo positivo de plata para acumuladores alcalinos**

30 Prioridad:

**05.07.2006 FR 0606094**

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

**10.06.2013**

73 Titular/es:

**S.C.P.S. SOCIETE DE CONSEIL ET DE  
PROSPECTIVE SCIENTIFIQUE S.A. (100.0%)  
85-91, BOULEVARD ALSACE-LORRAINE  
93115 ROSNY-SOUS-BOIS, FR**

72 Inventor/es:

**BUGNET, BERNARD;  
DONIAT, DENIS;  
FOURGEOT, FABRICE y  
ROUGET, ROBERT**

74 Agente/Representante:

**SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro**

**ES 2 406 964 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

Nuevo electrodo positivo de plata para acumuladores alcalinos

5 La presente invención se refiere al campo de los acumuladores alcalinos con electrodo positivo de plata.

Se refiere más particularmente a una nueva tecnología de electrodo positivo de plata, a su aplicación a los acumuladores alcalinos, concretamente en asociación con un electrodo negativo de zinc, a los separadores y al electrolito puestos en práctica, y al funcionamiento del acumulador de plata-zinc (AgZn) así constituido, tanto en modo abierto como en modo estanco.

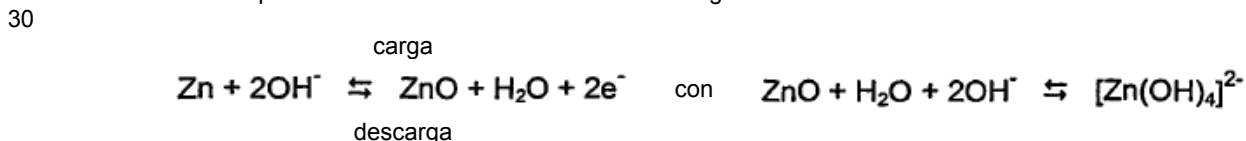
Los pares electroquímicos que ponen en práctica un electrodo de plata (plata-zinc, plata-cadmio,...) se conocen desde el siglo XIX.

15 El uso eficaz de sistemas secundarios alcalinos con electrodo positivo de plata sólo se desarrolló realmente a partir de 1940, tras la puesta a punto por Henri Georges André de un acumulador de plata-zinc que usa separadores de celofán que funcionan como membranas semipermeables, y electrodos de zinc en los que se realizaba un esfuerzo por desarrollar su porosidad.

20 A pesar de este progreso y los desarrollos posteriores que resultaron del mismo, la vida útil de los acumuladores de AgZn ha seguido siendo muy limitada, del orden de tan sólo algunas decenas de ciclos, para alcanzar sólo con dificultad la centena de ciclos. Además, su funcionamiento "comercial" sólo ha podido obtenerse en configuraciones abiertas. Esta situación ha conducido a considerar su aplicación como limitada a algunos usos militares, para los que se buscan sobretodo los altos niveles de potencia específica del sistema.

25 La baja aptitud para el ciclado del acumulador de AgZn se atribuye esencialmente al comportamiento del electrodo de zinc en medio alcalino. El del electrodo de plata también es responsable.

Las reacciones que intervienen a nivel del ánodo son las siguientes en un acumulador alcalino:



En efecto, es de una manera general la formación de depósitos de estructura modificada con respecto a su forma original, y a menudo calificados como dendríticos, esponjosos o pulverulentos, lo que conduce a la recarga del electrodo de zinc a partir de sus óxidos e hidróxidos y de los zincatos. Este fenómeno interviene además en un gran campo de densidades de corriente.

Las recargas sucesivas conducen por tanto rápidamente a crecimientos o salientes anárquicos de zinc a través de los separadores y a la puesta en cortocircuito con los electrodos de polaridad opuesta.

40 En cuanto a los depósitos de tipo pulverulento o esponjoso, no permiten la reconstitución de electrodos adecuados para un funcionamiento satisfactorio y duradero, ya que la adherencia del material activo es insuficiente.

Aún más, la reducción de los óxidos, hidróxidos y zincatos para dar zinc metálico a nivel del ánodo, durante fases de recargas, también se caracteriza por cambios de morfología del propio electrodo. Se observan, según los modos de funcionamiento de los acumuladores, diferentes tipos de modificaciones de forma del ánodo, debido a un fenómeno de redistribución no uniforme del zinc a lo largo de su formación. Esto puede traducirse concretamente de manera local en una densificación perjudicial de la masa activa anódica en la superficie del electrodo, con la mayor frecuencia a nivel de su zona central. Al mismo tiempo, se constata en general una disminución de la porosidad de electrodo, lo que contribuye a acelerar la formación preferente del zinc en su superficie.

50 Estos inconvenientes importantes, que reducen el número de ciclos realizables a tan sólo algunas decenas (nivel insuficiente para conferir un interés económico real a un sistema secundario), han conducido a la realización de numerosos trabajos que tienen como objetivo mejorar las características de deposición del zinc en recarga, con vistas a aumentar el número de ciclos de cargas – descargas que podría aceptar el generador.

55 Una innovación esencial se ha aportado y descrito por la descripción de la invención de la patente francesa n.º 99 00859 (número de publicación 2.788.887), completada por la de la solicitud de patente francesa n.º FR 2 828 335, pudiendo permitir la tecnología de ánodo de zinc elaborada la realización de varias centenas de ciclos en una gran gama de regímenes de funcionamiento y hasta profundidades de descarga muy elevadas, gracias a la puesta en práctica de medios destinados a aumentar el rendimiento de uso del material activo, mediante mejora de la percolación de las cargas en su interior.

60

El origen de esta invención se basa en la observación de que un drenado insuficiente de las cargas en el interior del material activo conduce a favorecer la formación del depósito de zinc, durante recargas, en sitios que sólo representan un porcentaje limitado del conjunto de la masa activa. Por tanto, es entonces a partir de sitios de una superficie total limitada con respecto a la superficie desarrollada global del material anódico donde se efectúa este crecimiento del zinc, fenómeno que se traduce con la mayor frecuencia en un carácter anárquico del depósito que puede conducir a salientes a través de los separadores, o en la densificación del depósito.

La tecnología descrita en el documento mencionado anteriormente muestra que este mecanismo puede reducirse enormemente cuando se llega a realizar la deposición de la misma cantidad total de zinc sobre una superficie mucho más importante, multiplicando en proporciones importantes los sitios de formación del depósito, en todo el volumen del electrodo.

Esta tecnología, según una puesta en práctica preferible, se traduce en el uso, en el interior del ánodo de zinc, en un nivel doble o triple de recolección eléctrica:

- una red de colector principal: un soporte-colector de electrodo de tipo "espuma metálica" (estructura alveolar reticulada),

- una red de conductor secundario: una dispersión de partículas cerámicas conductoras químicamente inertes en el acumulador,

- una posible red de conductor terciario complementario: una dispersión de bismuto en la masa activa anódica.

También puede introducirse una "masa antipolar" en el ánodo de zinc y contribuir de manera significativa al nivel de rendimientos obtenido.

Al contrario que la técnica anterior en este campo, este nuevo electrodo puede funcionar sin inconvenientes en medio alcalino concentrado, sin el uso de múltiples capas de separadores destinadas a retrasar por un lado la difusión de los zincatos y por otro lado el crecimiento de las dendritas.

En estas condiciones de puesta en práctica, acumuladores de níquel-zinc que integran esta nueva tecnología de ánodo, presentan una resistencia interna reducida y pueden responder a grandes demandas de potencia sin que aparezcan fenómenos de pasivación del electrodo de zinc.

En el caso de los acumuladores de plata-zinc que corresponden al estado de la técnica tradicional, los separadores desempeñan un doble papel:

- evitar la migración de los iones zincato y retrasar el crecimiento dendrítico del zinc durante las cargas,

- detener la migración de los iones solubles de plata ( $Ag^+$  y  $Ag^{2+}$ ) y de las partículas de plata metálica que se forman durante ciclos sucesivos.

El celofán es el material tradicional preferido para los separadores de acumuladores de AgZn, ya que ofrece, para un sistema con baja capacidad de ciclado, el mejor compromiso entre coste y rendimientos. No obstante, su uso requiere el empleo de un electrolito alcalino muy concentrado, habitualmente constituido por potasa de 10 a 12 N, para limitar la hidrólisis de la celulosa.

Para alcanzar duraciones de funcionamiento de varias decenas de ciclos, se necesitan al menos cuatro capas de membrana de celofán, así como capas de separador fibroso, debiendo éste favorecer la retención de electrolito entre los electrodos (papel de reserva de electrolito).

Se han propuesto sustitutos del celofán: celofán tratado con plata, separador microporoso de polipropileno que incorpora acetato de celulosa, poli(alcohol vinílico), etc., sin que por ello pueda reducirse el número de capas de separador necesarias para un funcionamiento aceptable del acumulador de AgZn.

Debido a una baja vida útil del sistema de AgZn, de la que no parecía posible escaparse debido a la rápida degradación bien conocida del ánodo de zinc, se han consagrado relativamente pocos trabajos a los cátodos de plata usados en este acumulador, para mejorar su funcionamiento.

Estos cátodos se fabrican habitualmente mediante sinterización de polvo de plata metálica o de monóxido de plata ( $Ag_2O$ ), reduciéndose este último para dar plata metálica durante la fase de sinterización. El colector usado está constituido por una tela, o por una hoja perforada o desplegada, de plata pura.

Tales electrodos ofrecen capacidades específicas elevadas (hasta 300 Ah/kg y 1500 Ah/dm<sup>3</sup>), pero para obtener algunas decenas de ciclos de funcionamiento del acumulador de AgZn, estos positivos deben estar asociados a ánodos de zinc muy sobrecapacitivos, con el fin de evitar imponer a los mismos importantes profundidades de

descarga. Además, el sistema se realiza con múltiples capas de separador. Estas dos limitaciones penalizan las energías específicas del acumulador así constituido.

5 La solicitud de patente francesa nº FR 2 537 784 se refiere a un electrodo para generador electroquímico que comprende un material activo a base de polvo de óxido de plata y un conductor electrónico en forma de películas de un cuerpo elegido de plata, grafito, níquel y cobalto, estando dichas películas en mezcla íntima con dicho polvo, plastificándose el conjunto con ayuda de un aglutinante.

10 La patente estadounidense nº US 3 282 732 se refiere a un procedimiento de preparación de un electrodo de óxido de plata divalente para una batería, que comprende el tratamiento de una rejilla de plata con una disolución acuosa de carboximetilcelulosa, después la aplicación inmediata de óxido de plata divalente sobre la rejilla, la puesta a nivel mecánica de la rejilla tratada y la aplicación de una presión de al menos 1000 libras por pulgada cuadrada (psi, es decir 69 bares) sobre la rejilla tratada.

15 La patente estadounidense nº US 3 223 555 se refiere a una batería estanca con ensamblaje de apilamiento de electrodos.

20 La patente estadounidense nº US 4 835 077 se refiere a un material de cátodo que contiene óxido de plata que comprende  $\text{AgO}$ ,  $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ag}_2\text{PbO}_2$  y al menos el 5%, en peso del material del cátodo, de  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

25 La patente estadounidense nº US 5 981 105 trata sobre un electrodo destinado a un uso en una célula electroquímica con electrolito mineral alcalino, constituido esencialmente por un material activo, por un despolarizante fabricado de un óxido metálico monovalente, por un colector de corriente y por un aglutinante, careciendo este electrodo de aditivos conductores o semiconductores electrónicos.

La solicitud de patente japonesa nº JP 55 133765 propone un electrodo positivo moldeado obtenido mediante moldeo a presión de una mezcla positiva y adición de polvo de óxido de zinc en una cantidad que va del 0,49 al 9,1% en peso.

30 Los autores de la presente solicitud de patente han buscado lógicamente hacer que el sistema de  $\text{AgZn}$  se beneficie del progreso considerable realizado en cuanto al ánodo de zinc, con la tecnología descrita por la patente 99 00859 mencionada anteriormente.

35 Una electrodo negativo de zinc de este tipo aporta en efecto respuestas esenciales a los problemas y limitaciones del acumulador de  $\text{AgZn}$ , debido a su importante vida útil en ciclado, sin modificación morfológica,

- incluso a altos regímenes de carga y descarga,

40 - hasta profundidades de descarga muy elevadas (que permiten evitar las grandes sobrecapacidades anódicas),

- en electrolitos concentrados (indispensables para el uso del celofán),

- y sin tener que recurrir a múltiples capas de separadores.

45 No obstante, los autores de la presente invención han puesto en evidencia que la mera asociación de un electrodo de plata convencional, tal como se describió anteriormente, y de un electrodo de zinc realizado según las solicitudes de patente francesas FR 2788887 y FR 2828335, no permitía alcanzar un número de ciclos satisfactorio, debido a la baja vida útil propia de un cátodo de plata de este tipo: degradación progresiva rápida en ciclado, con migración importante de las especies solubles que impregnan el electrodo opuesto y los separadores, hasta la puesta en cortocircuito.

50 Por tanto, los autores han realizado acumuladores colocando un electrodo de plata de diseño convencional cuyo colector era una lámina perforada de plata, de capacidad nominal de 0,75 Ah, entre dos electrodos de zinc de la tecnología descrita en los documentos FR 2788887 y FR 2828 335 mencionados anteriormente. Los ánodos presentaban en estos montajes una sobrecapacidad del 30% con respecto al cátodo, con el fin de medir la aptitud del electrodo de plata para el ciclado de larga duración, conociéndose la del ánodo de zinc.

El electrolito era potasa 10 N, saturada con óxido de zinc, y que contenía 10 g/litro de litina ( $\text{LiOH}$ ).

60 Se ciclaron los acumuladores a un régimen de 0,2  $\text{C}_5$  A, con una profundidad de descarga del 70% calculada con respecto a la capacidad nominal del cátodo de plata. Se detuvo el ciclado cuando la capacidad superó el umbral del 50% de la capacidad nominal inicial. Este valor se alcanza tras aproximadamente de 90 a 100 ciclos según los montajes.

65 El objeto de la presente invención es definir una nueva tecnología de realización para el electrodo positivo de plata, que permita por primera vez aumentar enormemente la aptitud para el ciclado del mismo y como consecuencia

aumentar la vida útil en ciclado del propio acumulador de AgZn.

Según la presente invención, se propone realizar un electrodo de plata que sea de tipo plastificado, y que use un colector tridimensional, pudiendo la masa activa inducir ventajosamente un agente poróforo y de humectación del electrodo.

A través de los trabajos de definición de una nueva tecnología de electrodo de plata, se ha buscado en particular diseñar un cátodo que pueda funcionar en buenas condiciones de homogeneidad de campo eléctrico y de difusión iónica en su interior, de manera que se optimicen las condiciones de la reducción electroquímica de las especies oxidadas de plata, en recarga, para conducir a la obtención de un depósito de plata metálica lo más completo y lo más homogéneo posible en el interior del electrodo.

Para la obtención de tales condiciones de funcionamiento es para lo que se ha recurrido, por un lado a un colector tridimensional de alta porosidad y gran superficie desarrollada, y por otro lado a aditivos catódicos constituidos por óxidos metálicos, que actúan como agente poróforo y de humectación del electrodo, y que también pueden presentar una capacidad de fijación de los iones solubles  $Ag^+$  y  $Ag^{2+}$ .

Los autores han constatado concretamente que determinados óxidos metálicos usados conducían a una modificación principal del mecanismo de carga y de descarga del electrodo de plata, junto con un aumento importante de la duración de ciclado del acumulador.

El colector tridimensional puesto en práctica es preferiblemente del tipo de espuma metálica alveolar reticulada; el aditivo catódico está preferiblemente constituido por óxido de zinc, por óxido de calcio y/o por dióxido de titanio.

El alcance de la invención se comprenderá mejor mediante los siguientes ejemplos de realización, en los que se describen los modos de puesta en práctica del electrodo de plata según la invención, así como los de acumuladores de plata-zinc que incorporan ánodos de zinc realizados según las descripciones de las solicitudes FR 2788887 y FR 2828 335.

#### Ejemplo 1 (comparativo)

Para la realización del colector catódico tridimensional, se recubre ventajosamente una espuma de níquel de calidad 90 PPI, con una densidad superficial de  $500 \text{ g/m}^2$  y con un grosor que se lleva mediante compactación o laminado de 1,6 mm a 1,0 mm, mediante deposición (concretamente electrolítica) de una capa fina de plata, cuyo grosor es al menos del orden del micrómetro.

Para someter a prueba en una primera etapa el aporte exclusivo de un colector de este tipo al comportamiento del cátodo, se realiza la serie de operaciones de fabricación según el modo tradicional de preparación de los electrodos sinterizados de plata: se forma una pasta mezclando polvo de monóxido de plata ( $Ag_2O$ ), cuyas partículas tienen un diámetro inferior o igual a 40 micrómetros, con agua y carboximetilcelulosa, y se rellena la porosidad de la espuma.

Tras el secado, se trata térmicamente el electrodo bajo atmósfera reductora a aproximadamente  $700^\circ\text{C}$ , para reducir el óxido y sinterizar el polvo de plata así obtenido y el colector. A continuación se prensa el electrodo bajo 2000 kPa para llevar su grosor a 0,5 mm.

Se coloca el electrodo así obtenido entre dos electrodos de zinc realizados según la descripción de las solicitudes de patente FR 2788 887 y FR 2828 335, siendo los ánodos sobrecapacitivos con respecto al cátodo de plata.

Los separadores están constituidos por una capa de membrana microporosa de polietileno (Celgard 3401) colocada sobre los electrodos de zinc, por un separador fibroso de poliamida (Viledon) que sirve de reserva de electrolito, y por una capa de separador de polietileno injertado (Shanghai Shilong Hi-Tech Co), colocada en contacto con el electrodo de plata. No se usa ninguna membrana de celofán, para evitar que la hidrólisis progresiva de la misma perturbe la observación de los rendimientos propios del electrodo de plata.

El electrolito es una potasa 10 N saturada con óxido de zinc y que contiene 10 g/litro de litina y 0,5 g/litro de aluminio.

El electrodo de plata presenta una capacidad nominal de 0,76 Ah, correspondiente al rendimiento con respecto a la capacidad teórica que no supera el 50%.

Se cicla en un acumulador abierto a un régimen de  $0,2 \text{ C}_5 \text{ A}$ , con una profundidad de descarga del 70% calculada con respecto a la capacidad nominal del cátodo de plata.

Se constata que este electrodo sinterizado sobre soporte de espuma metálica conserva una buena estabilidad de su capacidad durante casi 100 ciclos, a aproximadamente el 80% de su capacidad inicial. Pero la capacidad disminuye entonces rápidamente. Se detiene el ciclado cuando la capacidad ya sólo es del 50% de la capacidad nominal inicial,

umbral que se alcanza tras aproximadamente 200 ciclos.

El interés de un colector tridimensional de alta porosidad y de gran superficie desarrollada, en particular en este ejemplo de tipo de espuma reticulada metálica, aparece claramente a través de una duplicación de la vida útil medida para una detención del ciclado al 50% de la capacidad nominal inicial.

La calidad de la espuma, y por tanto la dimensión de sus poros, pueden elegirse de una gran gama, y preferiblemente de las calidades de 45 a 100 incluidos, pudiendo evolucionar la elección en función concretamente del grosor definido para el cátodo y de las densidades de potencia que se espera obtener del sistema.

La deposición de plata efectuada sobre una espuma de níquel permite, en todos los modos de uso sometidos a prueba, obtener una mejora notable de los rendimientos del cátodo, aumentando este revestimiento de plata la sobretensión de oxígeno a nivel del electrodo.

Variantes de realización han mostrado que también pueden usarse eficazmente como soporte de electrodo otros tipos de colectores con estructuras tridimensionales de alta porosidad, tales como tejidos metálicos tridimensionales (en particular del tipo de aquéllos cuya estructura puede producirse en telares Raschel) o filtros metálicos.

También se observará que un colector tridimensional de este tipo puede realizarse según la invención de cualquier metal compatible con los potenciales de uso del cátodo, eventualmente revestido con una capa de plata. Concretamente es posible realizar un colector de este tipo de plata.

#### Ejemplo 2 (comparativo)

Se realiza un electrodo de plata de tipo plastificado rellenando una espuma de níquel de 90 PPI recubierta con plata mediante deposición electrolítica según la descripción del ejemplo 1, con una pasta constituida por polvo de monóxido de plata ( $Ag_2O$ ), cuyas partículas tienen un diámetro inferior a 40 micrómetros, por un aglutinante hidrófobo, por ejemplo constituido por PTFE añadido a razón del 3% en peso con respecto al material activo, y por agua a modo de disolvente.

Tras el secado, se comprime el electrodo a 2000 kPa. Se usa el cátodo obtenido como electrodo positivo en una célula de  $AgZn$ , idéntica a la descrita en el ejemplo 1. El electrolito también es idéntico.

La capacidad nominal es de 0,8 Ah, es decir el 98% de la capacidad teórica. Se cicla el electrodo a un régimen de 0,2  $C_5$  A, con una profundidad de descarga del 70%.

Se detiene el ciclado tras 120 ciclos, cuando el electrodo alcanza el 50% de su capacidad inicial nominal, tras pasarse por el 80% a 45 ciclos, y por el 62% a 100 ciclos.

El aglutinante orgánico usado para la puesta en práctica de la pasta catódica puede ser ventajosamente, - además de PTFE -, PVDF, un copolímero de estireno - butadieno (SBR), un copolímero de acrilonitrilo - butadieno (NBR), o sus mezclas.

Puede añadirse el aglutinante ventajosamente a razón de aproximadamente el 1 al 10% en peso con respecto al material activo, y preferiblemente a razón del 2 al 6%.

#### Ejemplo 3 (comparativo)

Se realiza un electrodo de plata de tipo plastificado cuyo material activo se introduce en forma de monóxido de plata ( $Ag_2O$ ), según el ejemplo 2, pero añadiendo a la pasta polvo de óxido de zinc ( $ZnO$ ) a razón del 3% en peso con respecto al material activo.

Tras el secado, se comprime el electrodo a 2000 kPa. Se usa el cátodo obtenido como electrodo positivo en una célula de  $AgZn$  idéntica a la descrita en los ejemplos 1 y 2. El electrolito también es idéntico.

La capacidad nominal es de 0,8 Ah, es decir el 98% de la capacidad teórica. Se cicla el electrodo a un régimen de 0,2  $C_5$  A, con una profundidad de descarga del 70%.

Se detiene el ciclado tras 140 ciclos, cuando el electrodo alcanza el 50% de su capacidad inicial nominal, tras pasarse por el 80% a 48 ciclos, y por el 73% a 100 ciclos. Tras 100 ciclos, la pérdida progresiva de capacidad se acelera.

#### Ejemplo 4 (comparativo)

Se realiza un electrodo de plata de tipo plastificado cuyo material activo se introduce en forma de monóxido de plata ( $Ag_2O$ ), según el ejemplo 3, pero en el que la cantidad de óxido de zinc en polvo pasa del 3 al 30% en peso con

respecto al material activo.

Tras el secado, se comprime el electrodo a 2000 kPa. Se usa el cátodo obtenido como electrodo positivo en una célula de AgZn idéntica a la descrita en los ejemplos anteriores. El electrolito también es idéntico.

5 La capacidad nominal es de 0,78 Ah, es decir el 96% de la capacidad teórica. Se cicla el electrodo a un régimen de 0,2 C<sub>5</sub> A, con una profundidad de descarga del 70%.

10 Se detiene el ciclado tras 135 ciclos, cuando el electrodo alcanza el 50% de su capacidad inicial nominal, tras pasarse por el 80% a 95 ciclos, y por el 76% a 100 ciclos. Tras 100 ciclos, la pérdida progresiva de capacidad se acelera.

15 El interés de la presencia de óxido de zinc se mide a la vista de los resultados comparados de los ejemplos 2 a 4, mediante un aumento de la estabilidad del nivel de capacidad (de un 10 a un 15% superior tras 100 ciclos), traduciéndose estas capacidades mejoradas en una ganancia de vida útil para una detención del ciclado al 50% de la capacidad nominal inicial.

20 Ha aparecido en el análisis de los resultados de variantes de realizaciones, que es ventajoso usar cantidades de óxido de zinc comprendidas entre el 1,5 y el 50% en peso con respecto al material activo, y preferiblemente comprendidas entre el 5 y el 35%, para un efecto significativo sin deterioro excesivo de las capacidades específicas.

#### Ejemplo 5 (comparativo)

25 Se realiza un electrodo de plata de tipo plastificado rellenando una espuma de níquel de 90 PPI recubierta con plata mediante deposición electrolítica según la descripción del ejemplo 1, con una pasta constituida, para el material activo, por polvo de plata metálica de granulometría ventajosamente comprendida entre 0,2 y 40 micrómetros, siendo preferiblemente el diámetro medio de las partículas de aproximadamente 2 micrómetros, por un aglutinante hidrófobo constituido por PTFE añadido a razón del 3% en peso con respecto a la masa de plata, y por agua a modo de disolvente.

30 Tras el secado, se comprime el electrodo a 2000 kPa. Se usa el cátodo obtenido como electrodo positivo en una célula de AgZn idéntica a la descrita en los ejemplos anteriores. El electrolito también es idéntico.

35 La capacidad nominal es de 0,7 Ah, es decir el 65% de la capacidad teórica. Se cicla el electrodo a un régimen de 0,2 C<sub>5</sub> A, con una profundidad de descarga del 70%. Se detiene el ciclado tras 250 ciclos, cuando el electrodo alcanza el 50% de su capacidad inicial nominal, tras pasarse por el 80% a 175 ciclos.

40 Puestas en práctica variadas han permitido poner en evidencia que los polvos de plata más finos permitían obtener los mejores rendimientos, mientras que polvos más gruesos favorecen las demandas de potencia más grandes. La elección preferente de los autores se refiere a polvos de granulometría esencialmente situada de aproximadamente 0,8 a 5 micrómetros.

#### Ejemplo 6 (comparativo)

45 Se realiza un electrodo de plata de tipo plastificado según el modo operativo descrito en el ejemplo 5, añadiendo no obstante a la masa activa óxido de zinc a razón del 30% en peso con respecto a la masa de plata.

50 Tras el secado, se comprime el electrodo a 2000 kPa. Se usa el cátodo obtenido como electrodo positivo en una célula de AgZn idéntica a la descrita en los ejemplos anteriores. El electrolito también es idéntico.

La capacidad nominal es de 0,6 Ah, es decir el 72% de la capacidad teórica. Se cicla el electrodo a un régimen de 0,2 C<sub>5</sub> A con una profundidad de descarga del 70%.

55 Se obtienen más de 500 ciclos, siendo la capacidad restituida tras esos 500 ciclos todavía del 60% de la capacidad nominal, tras pasarse por el 80% a 215 ciclos.

#### Ejemplo 7 (invención)

60 Se realiza un electrodo de plata de tipo plastificado según el modo operativo descrito en el ejemplo 5, añadiendo no obstante a la masa activa dióxido de titanio a razón del 30% en peso con respecto a la masa de plata.

Tras el secado, se comprime el electrodo a 2000 KPa. Se usa el cátodo obtenido como electrodo positivo en una célula de AgZn idéntica a la descrita en los ejemplos anteriores. El electrolito también es idéntico.

65 La capacidad nominal es de 0,8 Ah, es decir el 85% de la capacidad teórica. Se cicla el electrodo a un régimen de 0,2 C<sub>5</sub> A con una profundidad de descarga del 90%.

Se obtienen más de 350 ciclos, siendo la capacidad restituida tras esos 350 ciclos todavía del 80% de la capacidad nominal.

Ejemplo 8 (invención)

5 Se realiza un electrodo de plata de tipo plastificado según el modo operativo descrito en el ejemplo 5, añadiendo no obstante a la masa activa óxido de zinc y dióxido de titanio respectivamente a razón del 18% y del 12% en peso con respecto a la masa de plata.

10 Tras el secado, se comprime el electrodo a 2000 KPa. Se usa el cátodo obtenido como electrodo positivo en una célula de AgZn idéntica a la descrita en los ejemplos anteriores. El electrolito también es idéntico.

La capacidad nominal es de 0,9 Ah, es decir el 90% de la capacidad teórica. Se cicla el electrodo a un régimen de 0,2 C<sub>5</sub> A, con una profundidad de descarga del 90%.

15 Se obtienen más de 500 ciclos, siendo la capacidad restituida tras esos 500 ciclos todavía del 80% de la capacidad nominal.

20 Los ejemplos 5 a 8 muestran que el uso de polvo de plata como material activo aporta una ganancia importante en cuanto a la estabilidad de la capacidad en ciclado, conduciendo a un gran alargamiento de la vida útil del cátodo de plata y del acumulador de AgZn.

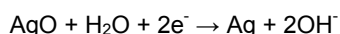
25 Estas características se refuerzan por la presencia de óxidos metálicos que actúan a modo de poróforo. Estos aditivos, constituidos entre otras cosas por óxido de zinc o por dióxido de titanio, pueden añadirse eficazmente en intervalos de cantidades similares a las descritas a través de los ejemplos 3, 4 y 6 a 8, es decir ventajosamente entre el 1,5 y el 50% en peso con respecto al material activo, y preferiblemente entre el 5 y el 35%. Los aditivos poróforos mencionados en el ejemplo también pueden mezclarse en proporciones variables, representando ventajosamente la suma de los dos aditivos del 1,5 al 50% en peso del material activo, y preferiblemente del 5 al 35%.

30 El dióxido de titanio, además de una mejora significativa de la ciclabilidad del electrodo de plata, modifica el perfil de las curvas de descarga del acumulador de AgZn tal como muestra la figura única.

Se observa una desaparición casi completa del primer escalón de descarga en beneficio de un segundo escalón.

35 Sin que los autores de la presente invención puedan adelantar en este momento una teoría que explique el fenómeno, parece que la desaparición de este primer escalón no afecta al rendimiento del electrodo de plata. Se observa en efecto que en presencia de dióxido de titanio, la capacidad restituida del electrodo es igual o superior al 90% de la capacidad teórica.

40 Todo sucede como si las reacciones sucesivas de reducción del óxido de plata se efectuaran en una única etapa según la reacción:



45 Ejemplo 9 (comparativo)

Se realiza un electrodo de plata según el ejemplo 6. Se realiza un electrodo de zinc según un modo operativo descrito en la solicitud de patente francesa FR 2828335. Se cortan los electrodos a las dimensiones apropiadas para colocarse, tras formación en espiral, en un vaso de acumulador de formato R6 (o AA). La razón elegida de las capacidades de los electrodos positivo y negativo es de 1. Los separadores usados son idénticos a los descritos en los ejemplos anteriores.

50 Se rellena el acumulador con un electrolito constituido por potasa 10 N, saturada con óxido de zinc, y que contiene 20 g/litro de litina y 0,5 g/litro de aluminio.

55 Se fija sobre la cara interior de la tapa un catalizador de recombinación de los gases hidrógeno y oxígeno realizado según un modo operativo descrito en la solicitud de patente francesa FR 2858464. A continuación se cierra el conjunto, y se somete el acumulador así obtenido, tras su formación, a un ciclado a un régimen de 0,25 C (C/4) en carga y de 0,5 C (C/2) en descarga. El acumulador funciona en modo estanco.

60 La capacidad nominal inicial de los elementos así realizados, cuya optimización no se ha buscado en este caso, que es de 1,10 a 1,15 Ah según los acumuladores, se conserva al 100% a 180 ciclos, y permanece al 90% tras 250 ciclos y al 79% tras 390 ciclos. Se continúa el ciclado.

65 Ciclados de elementos R6, en modo estanco, efectuados a un régimen de C/4 en carga y en descarga, a temperatura ambiente, efectuándose la carga a corriente constante sin limitación de tensión, con sobrecarga del



10%, muestran que con el dispositivo de recombinación de gases mencionado anteriormente la presión interna permanece limitada a un máximo de 600 kPa, perfectamente compatible con el montaje en vasos cilíndricos.

5 Para la capacidad de 1,10 Ah no optimizada mencionada anteriormente, medida en formato R6, y teniendo en cuenta la tensión media de descarga de 1,60 voltios, y la masa correspondiente de 22,2 g, se establecen las energías nominales en masa y en volumen a 74 Wh/kg y 198 Wh/litro.

10 Diversos ensayos de funcionamiento y almacenamiento a temperaturas alejadas de la ambiente han mostrado un excelente comportamiento de acumuladores de plata-zinc según la invención.

10 Se mencionarán algunos resultados siguientes, obtenidos en acumuladores estancos de tipo R6, a modo de ilustración del nivel de rendimientos alcanzado mediante la puesta en práctica de la presente invención:

15 - Para una carga y una descarga efectuadas ambas a un régimen de C/5 y a 55°C, la capacidad restituida es del 88% de la capacidad nominal, para una tensión de parada de 1,0 voltios.

- Tras una carga en C/5 a temperatura ambiente, un almacenamiento de 72 horas a 55°C, la descarga en C/5 a temperatura ambiente restituye el 84% de la capacidad nominal, para una tensión de parada de 1,0 voltios.

20 - Tras una carga en C/5 a temperatura ambiente, un almacenamiento de 72 horas a -20°C, la descarga en C/4 a temperatura ambiente restituye el 96% de la capacidad nominal, para una tensión de parada de 1,0 voltios.

25 Con ayuda de estos ejemplos, se muestra que un electrodo de plata de tipo plastificado realizado rellenando una espuma metálica con ayuda de una pasta que contiene a modo de material activo partículas de plata metálica, y un polvo de dióxido de titanio y eventualmente de óxido de zinc, de óxido de calcio que actúa como agente poróforo y agente de fijación de los iones solubles  $Ag^+$  y  $Ag^{2+}$ , presenta una aptitud para el ciclado y un rendimiento muy superiores a los de los electrodos de tipo sinterizado, y también mejorados con respecto a los de electrodos plastificados cuyo material activo se introduce en forma de óxido de plata.

30 En condiciones comparables, y sin salir del marco de la presente invención, es posible asociar uno o varios cátodos de plata según la invención a uno o varios ánodos de cadmio, en particular de tipo plastificado con colector de espuma metálica, para realizar acumuladores alcalinos de plata-cadmio (AgCd), que pueden funcionar con buen rendimiento en modos abierto y estanco, y constituir en particular excelentes sistemas de potencia.

35 El uso de dióxido de titanio, solo o mezclado con óxido de zinc, también mejora el rendimiento del electrodo de plata y aumenta enormemente su aptitud para el ciclado.

40 El dióxido de titanio también modifica el proceso de reducción electroquímica del electrodo de plata, reduciendo, incluso suprimiendo, el primer escalón de descarga correspondiente a la reducción del óxido de plata para dar monóxido de plata.

45 Los autores han puesto en evidencia que el uso a modo de material activo catódico, en electrodos plastificados con soporte tridimensional según la invención, de polvo de monóxido de plata permite generalmente obtener capacidades nominales iniciales superiores a las obtenidas usando polvo de plata metálica. Pero por otro lado han puesto evidencia, tal como se desprende además ampliamente del estudio comparado de los resultados proporcionados en los ejemplos, que el uso de polvo de plata metálica permite obtener una mayor estabilidad de la capacidad en ciclado y una vida útil más larga.

50 Entonces han realizado cátodos según la invención, asociando en proporciones variadas plata metálica y monóxido de plata, y han podido demostrar que tales asociaciones permiten obtener electrodos con buenos rendimientos a la vez en cuanto a capacidades específicas y en cuanto a vidas útiles.

55 Pueden conservarse asociaciones de Ag -  $Ag_2O$ , de diversas proporciones, en función concretamente de las aplicaciones pretendidas y del tipo de característica buscada de manera prioritaria en el contexto de cada una.

60 La asociación de cátodos de plata según la invención, y de ánodos de zinc realizados según la tecnología descrita en las solicitudes de patente francesas FR 2788857 y FR 2 828 335, permite realizar acumuladores alcalinos de plata-zinc en configuraciones abiertas y estancas, en formatos prismáticos y cilíndricos, que presentan una excelente aptitud para el ciclado, y que usan electrolitos a base de potasa con concentraciones iniciales superiores o iguales a 7 N. Esta aptitud para el ciclado prolongada se confirma con razones de capacidades entre electrodos negativo y positivo que varían ventajosamente según los montajes realizados de la unidad a aproximadamente 1,50 en asociación concretamente con definiciones de grosores y de capacidades superficiales variadas de los electrodos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Electrodo de plata para generadores electroquímicos secundarios alcalinos en los que la masa activa se prepara en forma de una pasta plastificada en la que el material activo se incorpora en forma de partículas de plata metálica y/o de monóxido de plata, comprendiendo también la pasta un agente aglutinante orgánico y un disolvente y comprendiendo la masa activa un aditivo poróforo, introducido en forma de óxidos metálicos, estando este electrodo de plata **caracterizado porque** el aditivo poróforo está constituido por dióxido de titanio, eventualmente con óxido de zinc u óxido de calcio.
- 10 2. Electrodo de plata para generadores electroquímicos secundarios alcalinos según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el aditivo poróforo comprende además óxido de zinc.
- 15 3. Electrodo de plata para generadores electroquímicos secundarios alcalinos según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el aditivo poróforo está constituido por dióxido de titanio y por óxido de calcio.
- 20 4. Electrodo de plata para generadores electroquímicos secundarios alcalinos según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** se realiza mediante empastado de un colector tridimensional de alta porosidad con la pasta plastificada de masa activa, secándose y compactándose el conjunto a continuación.
- 25 5. Electrodo de plata para generadores electroquímicos secundarios alcalinos según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el polvo de plata tiene una granulometría comprendida entre 0,1 y 40 micrómetros.
- 30 6. Electrodo de plata para generadores electroquímicos secundarios alcalinos según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el polvo de monóxido de plata tiene una granulometría inferior o igual a 40 micrómetros.
- 35 7. Electrodo de plata para generadores electroquímicos secundarios alcalinos según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el aditivo poróforo constituido por óxidos metálicos representa del 1,5 al 50% en peso del material activo.
- 40 8. Electrodo de plata para generadores electroquímicos secundarios alcalinos según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el colector tridimensional de alta porosidad es una espuma metálica alveolar reticulada.
- 45 9. Electrodo de plata para generadores electroquímicos secundarios alcalinos según la reivindicación 4, **caracterizado porque** el colector tridimensional de alta porosidad es un tejido metálico o un fieltro metálico.
- 50 10. Electrodo de plata para generadores electroquímicos secundarios alcalinos según la reivindicación 9, **caracterizado porque** el colector tridimensional de alta porosidad se realiza de cualquier metal compatible con los potenciales de uso del cátodo.
- 55 11. Electrodo de plata para generadores electroquímicos secundarios alcalinos según la reivindicación 10, **caracterizado porque** el colector tridimensional de alta porosidad se realiza de plata, o de níquel eventualmente revestido con una capa de plata.
- 60 12. Electrodo de plata para generadores electroquímicos secundarios alcalinos según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el aglutinante orgánico es PTFE, PVDF, un copolímero de estireno - butadieno (SBR), un copolímero de acrilonitrilo - butadieno (NBR), o sus mezclas.
- 65 13. Electrodo de plata para generadores electroquímicos secundarios alcalinos según las reivindicaciones 1 y 12, **caracterizado porque** el aglutinante representa del 1 al 10% en peso del material activo.
14. Generador electroquímico secundario que comprende uno o varios electrodos positivos de plata realizados según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** el electrolito alcalino se realiza a partir de potasa con una concentración inicial superior o igual a 7 N.
15. Generador electroquímico secundario alcalino según la reivindicación 14, **caracterizado porque** el o los electrodos negativos son ánodos de zinc.
16. Generador electroquímico secundario alcalino según la reivindicación 14, **caracterizado porque** el o los electrodos negativos son ánodos de cadmio.
17. Generador electroquímico secundario alcalino según la reivindicación 15, **caracterizado porque** el o los electrodos negativos son ánodos de zinc realizados según la tecnología descrita en la solicitud de patente francesa nº 99 00859 publicada con el número FR 2 788 887.

18. Generador electroquímico secundario alcalino según una de las reivindicaciones 14 a 17, **caracterizado porque** funciona en modo estanco, permitiendo un catalizador colocado en el interior de la caja la recombinación catalítica del oxígeno y del hidrógeno formados durante el ciclado de dicho generador.

