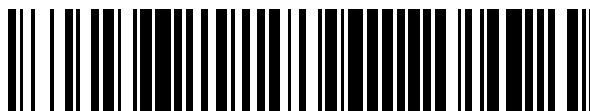


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 421 507**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/62** (2006.01)

**H01M 4/24** (2006.01)

**H01M 10/26** (2006.01)

**H01M 10/24** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2002 E 02755435 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 1412994**

54 Título: **Generadores electroquímicos secundarios alcalinos con ánodo de zinc**

30 Prioridad:

**03.08.2001 FR 0110488**

**05.04.2002 FR 0204379**

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

**03.09.2013**

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 y  
ROUGET, ROBERT**

74 Agente/Representante:

**SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro**

ES 2 421 507 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

Generadores electroquímicos secundarios alcalinos con ánodo de zinc

La presente invención se refiere a generadores electroquímicos secundarios alcalinos con ánodo de zinc, comprendiendo la masa activa del ánodo al menos una cerámica conductora. Según la invención, el electrolito del generador está constituido por una disolución alcalina altamente concentrada y/o la masa activa del ánodo de zinc contiene un aditivo constituido por al menos un titanato alcalino o alcalinotérreo. La invención se refiere asimismo al ánodo de zinc de los generadores según la invención así como a su procedimiento de fabricación.

La presente invención se refiere al campo de los generadores electroquímicos, y más particularmente el de los acumuladores.

Se refiere especialmente a los generadores secundarios con ánodo de zinc y está destinada a obtener un alto nivel de ciclabilidad del electrodo de zinc.

El experto en la técnica conoce bien el electrodo de zinc por sus elevados rendimientos. Por otra parte puede ponerse en práctica en diversos sistemas electroquímicos secundarios: generadores alcalinos de aire-zinc, níquel-zinc y plata-zinc, generadores de electrolitos salinos de bromo-zinc y cloro-zinc.

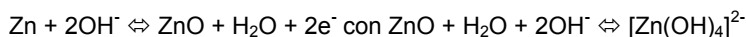
El zinc constituye un material activo anódico atractivo, que presenta un potencial redox altamente negativo de -1,25 V/NHE (electrodo normal de hidrógeno) para el par  $\text{Zn}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ . El electrodo de zinc proporciona una capacidad másica teórica de 820 Ah/kg. De este modo permite por ejemplo obtener energías másicas teóricas de 334 Wh/kg para el par níquel-zinc (NiZn) y de 1.320 Wh/kg para el par zinc-oxígeno. Para el acumulador de NiZn, la energía másica práctica se sitúa habitualmente entre aproximadamente 50 y 80 Wh/kg, siendo por otra parte la tensión de 1,65 voltios, en vez de 1,2 voltios para los otros sistemas alcalinos.

Puede asimismo destacarse, a modo de ventajas del zinc, por una parte su carácter de no toxicidad para el medio ambiente (producción, utilización, residuos), por otra parte su bajo coste, muy inferior a los de los otros materiales anódicos de acumuladores alcalinos (cadmio e hidruros metálicos) o acumuladores de litio.

No obstante, el desarrollo industrial de sistemas recargables que utilizan el electrodo de zinc se ha enfrentado a una dificultad mayor, la de su insuficiencia de vida útil en ciclado.

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

<= carga



descarga =>

De hecho, de una manera general es a la formación de depósitos de estructura modificada con respecto a su forma de origen, y a menudo dendríticos, esponjosos o pulverulentos, a lo que conduce a la recarga del electrodo de zinc a partir de sus óxidos, hidróxidos y zincatos. Este fenómeno interviene por añadidura en un campo muy amplio de densidades de corriente.

Los depósitos de tipo dendrítico conducen rápidamente a impulsos de zinc a través de los separadores y a la puesta en cortocircuito con los electrodos de polaridad opuesta.

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 de la materia activa es insuficiente.

Además, la reducción de los óxidos, hidróxidos y zincatos para dar zinc a nivel del ánodo, durante las fases de recargas, se caracteriza asimismo 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 durante su formación. Eso puede concretamente traducirse por una densificación perjudicial de la masa activa anódica en la superficie del electrodo, la mayoría de las veces a nivel de su zona central. Al mismo tiempo, se presenta en general a una disminución de la porosidad del electrodo, lo que contribuye a acelerar la formación preferente del zinc en su superficie.

Estas desventajas importantes, que reducen el número de ciclos realizables a sólo algunas decenas (nivel insuficiente para conferir un interés económico a un sistema secundario) han llevado a la realización de trabajos muy numerosos que tienen como objetivo mejorar las características de depósito del zinc en recarga, con intención de aumentar el número de ciclos de cargas – descargas que podría aceptar el generador.

Se han explorado vías muy diversas con el fin de intentar minimizar o retrasar el mayor tiempo posible estos defectos de formación del zinc. Entre éstas, puede indicarse en particular las siguientes:

- 5 • Métodos “mecánicos”, que pretenden reducir la formación o el impulso dendrítico o evitar los depósitos pulverulentos: circulación del electrolito y/o del electrodo de zinc en forma dispersada; vibraciones impuestas a los electrodos; utilización de separadores que resisten a la perforación por las dendritas, a menudo en capas múltiples, e incluso de membranas de intercambio iónico, para prevenir la migración de los zincatos;
- 10 • Métodos “eléctricos”, destinados a mejorar las condiciones de formación del depósito de zinc: control de los parámetros de carga (intensidad, tensión,...); empleo de corrientes pulsadas, incluso con inversiones de corriente para intentar disolver las dendritas en formación;
- 15 • Métodos “químicos” y “electroquímicos”: puesta en práctica de aditivos, incorporados en el electrolito (fluoruro, carbonato,...) y/o en la materia activa anódica (calcio, bario,...), y dilución del electrolito con el fin concretamente de limitar la solubilidad de los zincatos y de formar óxido de zinc y compuestos insolubles del zinc.

Estas diversas técnicas pueden ponerse en práctica de manera aislada o en combinaciones.

- 20 Sus efectos positivos son en cualquier caso limitados y han resultado ser insuficientes para conferir a los generadores secundarios con ánodo de zinc, y en particular al par NiZn que sin embargo es teóricamente muy atractivo, cualquier viabilidad económica: apenas permiten alcanzar o superar sensiblemente un centenar de ciclos realizados con niveles de profundidad de descarga que sean significativos.

- 25 Estas técnicas presentan por otra parte, algunas de ellas, efectos negativos que penalizan, tales como:

- Aumento de la resistencia interna del acumulador (debido a determinados aditivos o a la dilución del electrolito),
- Degradación de la vida útil del cátodo de níquel (por empleo de determinados aditivos),
- 30 • Complejidad mecánica de funcionamiento (para los sistemas a circulación),
- Aumentos de volumen y de masa del sistema (degradación de los rendimientos técnicos específicos, en cuanto a energías másica y volumétrica),
- 35 • Aumento del coste (pérdida de la posible ventaja económica).

- Se ha aportado y descrito una innovación importante por la descripción de invención de la solicitud de patente francesa FR 2.788.887, pudiendo la tecnología elaborada permitir la realización de varios centenares de ciclos en un amplio intervalo 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 utilización de la materia activa, mediante mejora de la percolación de las cargas en su interior.
- 40

- Esta invención se basa en la observación que un drenaje insuficiente de las cargas en el interior de la materia activa conduce a favorecer la formación del depósito de zinc, durante las recargas, en sitios que sólo representan un porcentaje limitado del conjunto de la masa activa. Por tanto, entonces es a partir de sitios con una superficie total limitada con respecto a la superficie desarrollada global de la materia anódica que se realiza este crecimiento del zinc, fenómeno que se traduce la mayoría de las veces por un carácter dendrítico del depósito, o por la densificación de éste. La tecnología descrita en el documento mencionado anteriormente muestra que este mecanismo puede reducirse altamente cuando se logra realizar el depósito de la misma cantidad total de zinc en una superficie mucho más importante, multiplicando los sitios de formación del depósito, en el volumen entero del electrodo.
- 45
- 50

- Esta tecnología, según una puesta en práctica preferente, se traduce por la utilización, en el interior del ánodo de zinc, de un doble o triple nivel de recogida eléctrica:
- 55

- Una red colectora principal: un soporte de electrodo de tipo “espuma metálica” (estructura alveolar reticulada),
- Una red conductora secundaria: una dispersión de partículas cerámicas conductoras químicamente inertes en el acumulador,
- 60 • Una posible red conductora terciaria complementaria: una dispersión de bismuto en la masa activa anódica.

- También puede introducirse una “masa antipolar”, que puede estar constituida por hidróxido de níquel en el caso de realización de acumuladores de níquel-zinc, en el ánodo de zinc, y contribuye de manera original al nivel de rendimientos obtenido.
- 65

La presente invención pretende aumentar la ciclabilidad de los generadores electroquímicos secundarios alcalinos con ánodo de zinc mejorando la calidad del depósito de zinc obtenido durante la recarga. Este problema se resuelve combinando la utilización de cerámicas conductoras utilizadas como agente de conducción eléctrica en el interior de la masa activa anódica y el empleo de un aditivo tal como se describe a continuación y/o de un electrólito alcalino de concentración apropiada que puede contener óxido de zinc solubilizado.

En el "Journal of the Electrochemical Society", vol. 145 n.º 4, abril de 1988, página 1211, C.F. Windisch *et al.* describen la evolución de la superficie de discos pulidos de nitruro de titanio, sumergidos durante 136 días en una disolución de potasa concentrada. Los autores observan que, a lo largo de la experiencia de polarización anódica, el nitruro de titanio se transforma en titanatos a lo largo de una reacción de oxidación con desprendimiento de O<sub>2</sub>. No obstante, los valores de polarización utilizados son muy elevados y se aplican a supercondensadores en los que la transformación acelerada del nitruro de titanio en titanato se debe a un fenómeno electroquímico que no aparece a valores de potenciales tales como los utilizados en la presente invención.

No obstante, ha aparecido asimismo que diversas cerámicas conductoras, y en particular el nitruro de titanio, podían evolucionar, mediante reacción química, después de una estancia prolongada de varias decenas de días en las disoluciones alcalinas concentradas.

Este fenómeno se traduce entonces, en el caso del nitruro de titanio (TiN) en particular, por la formación de titanato de potasio (en disolución de potasa) o de titanato de sodio (en disolución de sosa), que se presenta en una forma hidratada y débilmente cristalizada en la superficie del nitruro de titanio. Se concibe que esta corrosión se amplifique en el caso de polvos, que presentarán superficies específicas más importantes que la de un disco pulido. Se concibe asimismo que esta corrosión podrá amplificarse en presencia de disoluciones alcalinas altamente concentradas.

Se conoce por otra parte que los titanatos hidratados (al igual que los óxidos de titanio hidratados) presentan una capacidad de fijación de los iones metálicos, la cual varía según la estructura del titanato y la naturaleza del ion fijado. Esta capacidad de fijación, mediante intercambio de iones, se utiliza en particular para el tratamiento de efluentes radiactivos, incluso en entorno alcalino.

La mejora de la aptitud al ciclado de los electrodos de zinc que incorporan cerámicas conductoras según la descripción realizada en el documento FR 2.788.887 puede por tanto resultar no sólo de una multiplicación de los sitios conductores de germinación del zinc, sino también de una retención de los iones zincatos que es susceptible de producirse en la superficie de las partículas conductoras de cerámica.

Sin embargo, el empleo de un electrólito constituido por una disolución alcalina altamente concentrada que favorece la formación de sitios de retención de iones zincatos va en contra de lo que se recomienda en la bibliografía relativa a los acumuladores de NiZn.

Así, E.G. Gagnon (Journal of the Electrochemical Society (1986), vol. 133, n.º 10, págs. 1989-1995) ha mostrado de este modo que electrodos de zinc, cuya masa activa está constituida por una mezcla en la que la razón molar entre hidróxido de calcio y óxido de zinc está comprendida entre 0,75 y 1, presentan una mejor ciclabilidad, evaluados con respecto a los crecimientos dendríticos y al cambio de forma, cuando la concentración del electrólito es del 20% en peso de hidróxido de potasio (4,2 M). Para disoluciones 9 M, el autor observa redistribuciones importantes del zinc, así como crecimientos dendríticos en grandes cantidades llevando a una interrupción rápida del ciclado.

Asimismo, T.C. Adler, FR. McLarnon y E.J. Cairns (Journal of the Electrochemical Society (1993), vol. 140 n.º 2, págs. 289-294) muestran que un electrólito constituido por potasa 6,8 M no permite superar 100 ciclos para un acumulador de NiZn, y recomiendan la utilización de un electrólito diluido compuesto por potasa 3,2 M, por fluoruro de potasio 1,8 M y por carbonato de potasio 1,8 M.

Por el contrario, se recomienda utilizar en los acumuladores de plata-zinc que utilizan membranas celulósicas (celofán) como separador, disoluciones muy concentradas de hidróxido de potasio, del 35 hasta el 45%, es decir concentraciones comprendidas entre 8,3 y 11,5 M. En efecto, los separadores celulósicos se hidrolizan en medio alcalino, y la reducción de la cantidad de agua en el electrólito permite ralentizar este fenómeno. Esta concentración elevada constituye una limitación específica de este tipo de acumuladores de AgZn, y limita tradicionalmente su ciclabilidad a causa de las modificaciones del electrodo de zinc a lo largo de los ciclos, tal como se mencionó anteriormente, y conduce a vidas útiles que no superan 100 ciclos.

Los autores de la presente solicitud de patente han emprendido en consecuencia un estudio sistemático destinado a definir las condiciones y los medios adecuados para favorecer el aumento de la retención de los zincatos en el interior del ánodo de zinc en un generador electroquímico secundario alcalino, en la proximidad de los sitios conductores, que ha conducido al empleo de aditivos específicos, combinados o no con la utilización de electrólitos constituidos por disoluciones alcalinas altamente concentradas. Los autores de la presente invención han descubierto asimismo que la utilización conjunta de un electrólito constituido por una disolución alcalina altamente

concentrada con ánodos de zinc que comprenden cerámicas conductoras, permitía aumentar la aptitud al ciclado del electrodo. Estos son los objetos de la invención.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a generadores electroquímicos secundarios alcalinos con ánodo de zinc, la masa activa del ánodo comprende al menos una cerámica conductora y óxido de zinc, estando el electrolito del generador constituido por una disolución alcalina que tiene una concentración de base comprendida entre 7 y 15 mol/l y conteniendo la masa activa del ánodo de zinc un aditivo constituido por al menos un titanato alcalino de fórmula general  $(M_2O)_n(TiO_2)_m \cdot xH_2O$  en la que M designa Li, Na, K, Rb o Cs, estando n comprendido entre 0,5 y 2, estando m comprendido entre 1 y 10 y estando x comprendido entre 0 y 10, o alcalinotérreo de fórmula general  $(MO)_n(TiO_2)_m \cdot xH_2O$  en la que M designa Mg, Ca, Sr o Ba, estando n comprendido entre 1 y 5, estando m comprendido entre 1 y 10 y estando x comprendido entre 0 y 10, estando estos generadores caracterizados porque el electrolito contiene además al menos un compuesto a base de aluminio soluble en este electrolito y constituido, al menos en parte, por nitruros dobles de titanio y de aluminio, por nitruro de aluminio o por aluminato de calcio, estando la cantidad de este compuesto a base de aluminio comprendida entre el 1 y el 5%, en peso con respecto al óxido de zinc presente en la masa activa del ánodo de zinc.

Durante las fases de descarga del ánodo de zinc, el zinc metálico se oxida para dar formas insolubles y solubles: óxidos, hidróxidos y zincatos. Estos últimos, solubles, se difunden en el conjunto del volumen del electrolito del acumulador. Para limitar este fenómeno, determinadas personas recomiendan el empleo de aditivos, tales como el hidróxido de calcio  $Ca(OH)_2$ , incorporados a la materia activa anódica o al electrolito, destinados a limitar la solubilidad de los zincatos. Se concibe en efecto que, estando éstos distribuidos por todo el electrolito, su reducción para dar zinc metálico durante la recarga se realiza muy ampliamente a partir de especies que no se encuentran en el interior del ánodo poroso, sino en el exterior de éste, y se realiza por tanto por las superficies del electrodo de zinc. El depósito se realiza entonces de manera preferente sobre estas superficies, en vez de en todo el volumen anódico, con los riesgos de redistribución mencionados anteriormente. Si se puede conservar una parte importante de las especies solubles de zinc en el propio interior de la masa anódica, en su volumen, el zinc que resultará del mismo en la carga podrá formarse mucho más fácilmente en todo el espesor del electrodo. Esto es el objetivo que se han fijado los autores de la presente invención, combinando esta característica ventajosa con la presencia, en el interior del electrodo, de las redes conductoras dispersadas principalmente constituidas por la presencia de cerámicas conductoras según la solicitud de patente FR 2.788.887.

Al final de los trabajos realizados, ha aparecido que la adición de al menos un titanato alcalino de fórmula general  $(M_2O)_n(TiO_2)_m \cdot xH_2O$  en la que M designa Li, Na, K, Rb o Cs, estando n comprendido entre 0,5 y 2, estando m comprendido entre 1 y 10 y estando x comprendido entre 0 y 10, o alcalinotérreo de fórmula general  $(MO)_n(TiO_2)_m \cdot xH_2O$  en la que M designa Mg, Ca, Sr o Ba, estando n comprendido entre 1 y 5, estando m comprendido entre 1 y 10 y estando x comprendido entre 0 y 10, a la masa activa, mejora la ciclabilidad del ánodo de zinc cuando se combina con las cerámicas conductoras y más particularmente con el nitruro de titanio.

En la presente solicitud, los diferentes valores que constituyen los límites de los intervalos de valores tienen que considerarse como comprendidos en los propios intervalos de valores. Además, por ánodo de zinc, se entiende un ánodo cuya masa activa comprende una cantidad mínima de zinc en forma de óxido de zinc con adición o no de zinc metálico.

Entre los titanatos más eficaces, conviene indicar que la acción con respecto a los zincatos es particularmente marcada cuando el aditivo está constituido, al menos en parte, por titanato de calcio.

Según la presente invención, puede asimismo ser útil asociar a la mezcla cerámicas conductoras – titanatos, y más específicamente nitruro de titanio – titanato de calcio, compuestos a base de aluminio tales como el aluminato de calcio y/o añadir un compuesto soluble de aluminio en el electrolito y/o incluso añadir a la masa activa anódica un compuesto que, al contacto con el electrolito alcalino, formará compuestos solubles del aluminio. Pueden mencionarse, a modo de ejemplo no limitativo, el nitruro de aluminio, o los nitruros dobles de titanio y de aluminio.

Asimismo, es posible añadir a la masa activa una cantidad de un aditivo constituido por al menos un compuesto a base de aluminio y/o una cantidad de un aditivo constituido por al menos un compuesto que forma, al contacto con el electrolito alcalino, compuestos solubles del aluminio comprendida entre el 1 y el 5% en peso con respecto al óxido de zinc.

Los nitruros dobles de titanio y de aluminio presentan la ventaja de llevar a la formación de nitruro de titanio con gran superficie desarrollada cuya reactividad con respecto al electrolito está aumentada, reforzando de este modo la capacidad de fijación de los zincatos.

De este modo, se llega a constituir una unión íntima entre sitios de fijación de las especies solubles de zinc, y sitios conductores de germinación del zinc durante la recarga, en el propio interior de la masa activa anódica del electrodo poroso de zinc.

Los fenómenos combinados de fijación de los zincatos y de germinación del zinc en sitios conductores múltiples pueden además amplificarse por la adición de bismuto a la masa activa (u óxido de bismuto que se transformará en bismuto metálico durante la carga), que reforzará la conducción interna del electrodo.

En cambio, los autores de la presente invención han observado que los aditivos que comprenden silicio, tales como silicato de calcio o aluminosilicato de calcio por ejemplo, pueden perturbar altamente el funcionamiento del electrodo y favorecer los crecimientos dendríticos de zinc. Se destacará que estos resultados están en contradicción con los de la bibliografía, a través de la cual el experto en la técnica recomienda la utilización de silicato de calcio, o bien como adsorbente (patente US 4.312.931 concretamente) o bien como constituyente de cemento (patente US 4.332.871).

Preferiblemente, el electrolito según la invención contiene óxido de zinc solubilizado en forma de iones zincatos. En efecto, la formación de zinc metálico se favorece por otra parte durante la carga o ciclo de carga del generador según la invención por la presencia del ion zincato en el electrolito.

La mejora de la aptitud al ciclado de los electrodos de zinc que incorporan al menos una cerámica conductora según las descripciones facilitadas en la solicitud de patente FR 2.788.887 y incorporadas por referencia en la presente descripción, cuando se asocian a un electrolito constituido por una disolución alcalina altamente concentrada y que contiene preferiblemente óxido de zinc solubilizado en forma de iones zincatos, resulta no sólo de una multiplicación de sitios conductores de germinación del zinc metálico en la masa anódica sino también de la creación que se hace más rápida de sitios de retención de zincatos en la superficie de partículas conductoras de cerámicas, desde la puesta en contacto del ánodo con el electrolito, gracias a la concentración elevada de éste en iones  $\text{OH}^-$ .

Según un modo de realización preferido, se entiende por un electrolito constituido por una disolución alcalina altamente concentrada, una disolución de potasa o de sosa cuya concentración está comprendida entre 7 y 15 moles por litro. Preferiblemente, la concentración está comprendida entre 9 y 14 moles por litro y lo más preferiblemente entre 10 y 13 moles por litro. En la presente solicitud, los diferentes valores que constituyen los límites de los intervalos de valores deben considerarse como comprendidos en los propios intervalos de valores. Además, por ánodo de zinc se entiende un ánodo cuya masa activa comprende una cantidad mínima de zinc en forma de óxido de zinc con adición o no de zinc metálico.

De este modo, en los generadores según la invención, intervienen dos factores en sinergia cuando se pone en práctica un electrolito constituido por una disolución alcalina altamente concentrada que contiene o no óxido de zinc solubilizado, en un sistema que integra un ánodo de zinc cargado en cerámica conductora:

- La concentración de iones  $\text{OH}^-$
- La concentración de zincatos.

Estos dos factores actúan de maneras diferentes:

- Los iones  $\text{OH}^-$  crean en las partículas de cerámica conductora, mediante ataque químico, sitios de adsorción de los zincatos, a través de la formación de titanatos débilmente cristalizados, acelerándose la velocidad de corrosión de la cerámica por el aumento de concentración de iones  $\text{OH}^-$ ;
- Los zincatos, cuya concentración se aumenta gracias a la solubilidad aumentada del óxido de zinc, en la potasa concentrada, van a acelerar y reforzar la formación de una red conductora de zinc en el ánodo, desde los primeros ciclos de formación de un electrodo en los que el óxido de zinc es al contrario no conductor.

La utilización de un electrolito constituido por una disolución alcalina altamente concentrada que contiene, preferiblemente, óxido de zinc solubilizado, resulta por tanto particularmente ventajosa para la realización de acumuladores con ánodo de zinc que incorporan inicialmente cerámicas conductoras y, eventualmente, titanatos tal como se describieron anteriormente. Se hace posible gracias a la buena retención de los zincatos en el interior de la masa anódica, en los sitios de adsorción que están constituidos en la misma.

Esta ventaja, y el interés de un electrolito concentrado, están reforzados por el hecho de que es deseable reducir las masas de los diversos componentes del acumulador, incluso del electrolito, si se desean optimizar sus energías específicas. Ahora bien, el electrolito utilizado en un acumulador con ánodo de zinc experimenta fluctuaciones de concentración de zincatos durante ciclos de carga – descarga, a causa de la formación de estos zincatos durante la descarga del acumulador, y de su transformación en zinc metálico durante la recarga.

Se concibe que, siendo todo lo demás igual, la reducción sola buscada del volumen de electrolito que conllevará una reducción proporcional de la cantidad de iones zincatos que pueden estar contenidos en el mismo, y por tanto de la reserva útil de zinc metálico correspondiente, que va a volver a formarse en el interior del ánodo durante la recarga y a disposición para constituir la red conductora de zinc mencionada anteriormente. Un aumento de la concentración

de electrolito permite, en cambio y ventajosamente, para un mismo volumen, aumentar de forma útil la solubilidad del óxido de zinc, y por tanto la concentración de zincatos.

De este modo, si es posible aceptar grandes excesos de electrolito para un acumulador no optimizado de tipo abierto, es decir de 10 a 15 ml/Ah aproximadamente de capacidad del generador, esta cantidad debe reducirse para acumuladores semiestancos o estancos, y está entonces generalmente comprendida entre 2 y 10 ml/Ah aproximadamente, y preferiblemente entre 2 y 5 ml/Ah. La reducción del volumen de electrolito no sólo permite aumentar las energías másica y volumétrica, sino que favorece asimismo la recombinación de gases en los acumuladores semiestancos y estancos.

En efecto, el oxígeno formado en el electrodo positivo de níquel al final de la carga debe recombinarse con el zinc metálico del ánodo, para que se limite la evolución de la presión interna. La difusión del oxígeno, según principios bien conocidos por el experto en la técnica para los acumuladores alcalinos de níquel-cadmio y de níquel-hidruros de metal, se facilita cuando se reduce la cantidad de electrolito. El mismo principio se aplica a los acumuladores de níquel-zinc de recombinación parcial de gas (semiestancos) y de recombinación de gases (estancos).

Según la presente invención, la realización de los ánodos de zinc se realizará preferiblemente según los procedimientos de fabricación descritos en la solicitud de patente FR 2 7887 887.

Otro objeto de la invención se refiere asimismo al ánodo de zinc y al procedimiento de fabricación de dicho ánodo de zinc para generadores electroquímicos secundarios alcalinos. Al comprender la masa activa del ánodo de zinc óxido de zinc y al menos una cerámica conductora, se añade a la masa activa ánodo de zinc una cantidad de un aditivo constituido por al menos un titanato alcalino de fórmula general  $(M_2O)_n(TiO_2)_m \cdot xH_2O$  en la que M designa Li, Na, K, Rb o Cs, estando n comprendido entre 0,5 y 2, estando m comprendido entre 1 y 10 y estando x comprendido entre 0 y 10, o alcalinotérreo de fórmula general  $(MO)_n(TiO_2)_m \cdot xH_2O$  en la que M designa Mg, Ca, Sr o Ba, estando n comprendido entre 1 y 5, estando m comprendido entre 1 y 10 y estando x comprendido entre 0 y 10, comprendida entre el 0,5 y el 20% en peso con respecto al óxido de zinc.

El ánodo de zinc puesto en práctica puede ser ventajosamente del tipo de electrodo empastado-plastificado, y por tanto realizado por empastado, recubrimiento o llenado por cualquier medio, en fase líquida o seca, de un soporte tridimensional de alta porosidad del tipo espuma metálica alveolar reticulada, con una pasta que comprende concretamente polvo de óxido de zinc, la dispersión de partículas de cerámicas y titanatos tal como se describieron anteriormente, un agente plastificante, y eventualmente un agente de puesta en suspensión

La dispersión de los aditivos que ayudan a la adsorción de zinc en el interior de la masa activa anódica es un modo simple de realización de la combinación en el contexto de la presente invención. Se utilizan entonces ventajosamente partículas finas de aditivos, dispersadas en la masa activa de la manera más homogénea posible, para una distribución regular en la masa, y por tanto para una separación muy reducida entre sitios de adsorción de los zincatos y sitios de germinación del zinc.

En el contexto de la presente invención, puede ser ventajoso poner en práctica los medios más diversificados para constituir uniones entre redes conductoras en el interior del electrodo y aditivos de retención de los zincatos en disolución.

Entre estos medios, puede citarse los siguientes:

- Fijación, mediante cualquier procedimiento, de las partículas de aditivo de retención según la invención, en el soporte colector de cargas, pudiendo realizarse esta fijación en un porcentaje más o menos importante de la superficie desarrollada de éste, y en particular de las mallas de un soporte de tipo espuma metálica, o cualquier otra estructura metálica o metalizada tridimensional de alta porosidad;

- Mezclado íntimo previo de las partículas de cerámicas, de los aditivos de retención de los zincatos, y eventualmente de las partículas de bismuto o de óxido de bismuto;

- Fijación, por ejemplo mediante mecanoquímica o mediante producción conjunta (concretamente mediante reacción térmica autopropagada) del aditivo de retención sobre las propias partículas de la cerámica conductora. De este modo, concretamente cuando la cerámica se prepara mediante reacción térmica autopropagada, es posible y ventajoso incorporar en la mezcla de reacción los compuestos que permitirán la formación conjunta de los aditivos de retención de los iones zincatos.

De este modo, puede utilizarse un procedimiento de preparación de los nitruros bien conocido por el experto en la técnica, la reacción térmica autopropagada (SHS "Self Propagating High Temperature Synthesis"). Tal como se describe, por ejemplo, en la patente US 4.459.363, este procedimiento consiste en mezclar una fuente de nitrógeno, en particular una azida metálica tal como la azida de sodio, con al menos una cantidad estequiométrica de un óxido metálico tal como el óxido de titanio. A continuación se inicia la reacción térmica autopropagada. Puede

ventajosamente ajustarse la mezcla de reacción, de modo que se transforma una parte del óxido de titanio en titanatos. Se obtienen así partículas de granulometría apropiada constituidas por cerámicas conductoras tales como el nitrato de titanio a las cuales se unen íntimamente aditivos de retención de los iones zincatos, tales como los titanatos alcalinos. El experto en la técnica podrá fácilmente prever otros ejemplos de mezcla de reacción o de modo de preparación que comprenden por ejemplo un compuesto a base de aluminio, y tratar la mezcla mediante reacción térmica autopropagada conduciendo a la obtención de partículas cuya composición y estructura estarán perfectamente adaptadas a la realización de la presente invención. Por consiguiente, según un modo de realización preferido, el aditivo de retención de los zincatos, tales como los titanatos, se fijará sobre las partículas de cerámicas conductoras. Esta etapa de fijación puede realizarse durante la fabricación conjunta del aditivo y de la o las cerámicas mediante una reacción térmica autopropagada.

A modo de ilustración no limitativa de la presente invención, se describen a continuación dos ejemplos ventajosos de realización, que permiten medir el interés de dicha invención.

### 15 **Ejemplo 1**

Se realizan tres categorías de ánodos de zinc, A1, A2, A3, todas de tipo empastado-plastificado. Se preparan las masas activas en forma de pastas con las siguientes composiciones:

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Ánodos A1                               | Ánodos 2                                | Ánodos 3                           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|
| Materia activa                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Polvo ZnO                               | Polvo ZnO                               | Polvo ZnO                          |
| Zinc metálico                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 5% <sup>(1)</sup>                       | 5% <sup>(1)</sup>                       | 5% <sup>(1)</sup>                  |
| Nitrato de titanio <sup>(2)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 18% <sup>(3)</sup>                      | 15% <sup>(3)</sup>                      | 10% <sup>(3)</sup>                 |
| Titanato de calcio                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | -                                       | 2,5% <sup>(3)</sup>                     | 1,25%                              |
| Aluminato de calcio                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | -                                       | 2% <sup>(3)</sup>                       | 3% <sup>(3)</sup>                  |
| Óxido de bismuto                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 5% <sup>(1)</sup>                       | 5% <sup>(1)</sup>                       | 5% <sup>(1)</sup>                  |
| Hidróxido de níquel                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 5% <sup>(1)</sup>                       | 5% <sup>(1)</sup>                       | 5% <sup>(1)</sup>                  |
| Agente plastificante                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | P.T.F.E. <sup>(4)</sup>                 | P.T.F.E. <sup>(4)</sup>                 | P.T.F.E. <sup>(4)</sup>            |
| Agente de puesta en suspensión                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Agua                                    | Agua                                    | Agua                               |
| Soporte: espuma reticulada <sup>(5)</sup><br>(espesor inicial de 2 mm)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Cu + Pb, 45 PPI<br>550 g/m <sup>2</sup> | Cu + Pb, 45 PPI<br>550 g/m <sup>2</sup> | Cu, 45 PPI<br>400 g/m <sup>2</sup> |
| <sup>(1)</sup> : en peso con respecto al óxido de zinc<br><sup>(2)</sup> : granulometría media de 3 µm<br><sup>(3)</sup> : en peso con respecto a la masa activa<br><sup>(4)</sup> : introducido en forma de una suspensión acuosa al 60%, estableciéndose la concentración de PTFE al 4% en peso con respecto al óxido de zinc<br><sup>(5)</sup> : la calidad "45 PPI" corresponde a aproximadamente 18 poros en superficie por centímetro lineal |                                         |                                         |                                    |

Los soportes – colectores de los electrodos A1 y A2 son de cobre revestido con una capa protectora de plomo, los soportes de electrodos A3 son de cobre no revestido con esta capa protectora.

Las partículas sólidas han sido el objeto de un amasado forzado antes de la adición de agua, con el fin de obtener su mezcla íntima y homogénea.

Una vez introducida en el interior del soporte metálico, se seca la masa activa y se compacta el electrodo así constituido, a una presión de compactación de 80 kg por centímetro cuadrado. Se lleva el espesor del electrodo a 0,8 milímetros. Los electrodos tienen una capacidad nominal unitaria de 1 Ah.

El electrolito es potasa, KOH, con una concentración igual a 7 N. Está saturado con zincatos, sin aditivos.

Se realizan montajes en acumuladores de níquel-zinc abiertos, asociando dos cátodos de níquel a un ánodo de zinc, con el fin de que sólo este último defina la capacidad del acumulador, y de que pueda realizarse un seguimiento de sus propias características durante las pruebas.

Se emplea una combinación de dos separadores entre los electrodos de polaridades opuestas. Uno es una membrana microporosa, tal como la propuesta con la marca comercial "Celgard" por la sociedad Hoescht Celanese. El otro es un separador no tejido de poliamida o polipropileno, tal como el producto de referencia "FS 2115" de la sociedad Carl Freudenberg.

Los acumuladores así realizados se someten a ensayos de ciclado de larga duración, según procedimientos normalizados. El tipo de ciclos de carga-descarga, con corriente impuesta, es el siguiente: régimen de C/4 (carga así como descarga realizadas cada una en 4 horas, la corriente aplicada corresponde a un cuarto de la capacidad nominal del elemento), con una profundidad de descarga del 80% aproximadamente; se realiza un ciclo que comprende una descarga total (el 100% de profundidad) cada diez ciclos.



Los electrodos de tipo A1 conservan más del 80% de su capacidad nominal durante de 300 a 500 ciclos según los ejemplares antes de que su capacidad disminuya muy rápidamente.

5 Los electrodos de los tipos A2 y A3 han conservado más del 80% de su capacidad nominal durante casi 1.500 ciclos, y han superado los 2.000 ciclos con una capacidad superior al 70% de la capacidad nominal.

### **Ejemplo 2**

10 Se realizan acumuladores de níquel-zinc que comprenden ánodos de zinc de tipo A2 tal como se describieron anteriormente en el ejemplo 1, pero sin adición de zinc metálico.

15 Se fabrican tres series de acumuladores de níquel-zinc, ensamblando para cada uno siete electrodos de níquel y ocho electrodos de zinc. Los electrodos de níquel tienen una capacidad inferior a las de los electrodos de zinc, y definen la capacidad del acumulador que es de 30 Ah.

20 Se emplea una combinación de dos separadores entre los electrodos de polaridades opuestas. Uno es una membrana microporosa, tal como la propuesta con la marca comercial "Celgard" por la sociedad Hoescht Celanese. El otro es un separador no tejido de poliamida o polipropileno, tal como el producto de referencia "FS 2115" de la sociedad Carl Freudenberg.

Las tapas de los acumuladores están dotadas de una válvula que se abre a baja presión, es decir de aproximadamente 0,2 bar aproximadamente.

25 Al contrario que el ejemplo 1, se utilizan dos electrolitos de concentraciones diferentes:

- una potasa 7 N, saturada con óxido de zinc (electrolito A),

- una potasa 12 N, saturada con óxido de zinc (electrolito B).

30 La primera serie de acumuladores se llena con electrolito de tipo A, a razón de 300 ml por célula. La segunda serie se llena asimismo con electrolito de tipo A, pero a razón de 150 ml por célula. Finalmente, la tercera serie se llena con electrolito de tipo B, a razón de 150 ml por célula.

35 Los acumuladores así realizados se someten a ensayos de ciclado de larga duración, según procedimientos normalizados. El tipo de ciclos de carga-descarga, con corriente impuesta, es el siguiente: régimen de C/4 (carga así como descarga realizadas cada una en 4 horas, la corriente aplicada corresponde a un cuarto de la capacidad nominal del elemento), con una profundidad de descarga del 80% aproximadamente; se realiza un ciclo que comprende una descarga total (el 100% de profundidad) cada 50 ciclos.

40 La primera serie de acumuladores conserva más del 80% de la capacidad inicial durante casi 800 ciclos.

La segunda serie de acumuladores conserva más del 80% de la capacidad inicial durante casi 400 ciclos, antes de que su capacidad disminuya rápidamente.

45 La tercera serie de acumuladores conserva más del 80% de la capacidad inicial durante casi 1200 ciclos.

La primera serie de acumuladores proporciona una duración de ciclado aceptable, pero presenta un exceso de peso del 25% con respecto a los acumuladores de las series segunda y tercera.

50 El efecto de la disminución del volumen de electrolito es particularmente perceptible sobre la ciclabilidad de los acumuladores de la segunda serie.

55 Los acumuladores de la tercera serie, que contienen un electrolito altamente concentrado, aunque en cantidad reducida, presentan las mejores características en cuanto a ciclabilidad y de energía másica.

60 Se ha mostrado en el contexto de la presente invención, que los niveles de rendimiento muy altos alcanzados gracias a ésta, podían serlo a través de la adición de cantidades de titanatos tal como se definen, comprendidas entre el 0,5 y el 20% en peso con respecto al óxido de zinc, y de preferencia, del 1 al 5% en peso con respecto al óxido de zinc. Ventajosamente, la cantidad de compuestos a base de aluminio soluble en el electrolito y/o de compuestos que forman, al contacto con el electrolito alcalino, compuestos solubles del aluminio está comprendida entre el 1 y el 5% en peso con respecto al óxido de zinc.

65 Se ha mostrado asimismo, sin salir del contexto de la invención, que los aditivos de retención de los zincatos pueden estar constituidos por una combinación de al menos dos de los compuestos de tipo aluminatos, titanatos y aluminotitanatos de bario, calcio, litio, magnesio, potasio, sodio o estroncio.

5 Por último, como se desprende de una de las puestas en práctica descrita en ejemplo, se ha verificado en el contexto de la invención que es perfectamente posible utilizar un soporte – colector de cargas, concretamente de tipo de espuma alveolar reticulada, realizado de cobre, sin que se necesite necesariamente revestir éste de una capa protectora de un metal o aleación con alta sobretensión de hidrógeno, destinada a evitar una corrosión de dicho soporte.

10 Se ha mostrado asimismo en el contexto de la presente invención que los niveles de rendimientos muy altos alcanzados lo eran gracias al empleo de disolución alcalina altamente concentrada, en asociación con electrodos de zinc que contienen cerámicas conductoras, tal como se describen en la patente FR 2.788.887 y aditivos apropiados tal como se describen en la presente invención.

15 La utilización de potasa altamente concentrada que contiene o no óxido de zinc solubilizado permite en particular realizar acumuladores con ánodo de zinc que proporcionan energías másicas no degradadas, mientras que satisface los criterios de ciclabilidad compatibles con una aplicación comercial.

Sin salir del contexto de la presente invención, es posible ponerla en práctica asociándola la totalidad o parte de los aditivos o procedimientos de cargas descritos en la bibliografía y aplicados a la utilización de electrodos de zinc.

20 Naturalmente, y como se desprende por otra parte en gran medida de lo anterior, la invención no se limita a los modos de realización particulares que se han descrito a modo de ejemplos. La invención no se limita a los ejemplos que se han facilitado, sino que abarca todas las variantes.

## REIVINDICACIONES

1. Generadores electroquímicos secundarios alcalinos con ánodo de zinc, comprendiendo la masa activa del ánodo al menos una cerámica conductora y óxido de zinc, estando el electrolito del generador constituido por una disolución alcalina que tiene una concentración de base comprendida entre 7 y 15 mol/l y conteniendo la masa activa del ánodo de zinc un aditivo constituido por al menos un titanato alcalino de fórmula general  $(M_2O)_n(TiO_2)_m \cdot xH_2O$  en la que M designa Li, Na, K, Rb o Cs, estando n comprendido entre 0,5 y 2, estando m comprendido entre 1 y 10 y estando x comprendido entre 0 y 10, o alcalinotérreo de fórmula general  $(MO)_n(TiO_2)_m \cdot xH_2O$  en la que M designa Mg, Ca, Sr o Ba, estando n comprendido entre 1 y 5, estando m comprendido entre 1 y 10 y estando x comprendido entre 0 y 10, estando estos generadores **caracterizados porque** el electrolito contiene además al menos un compuesto a base de aluminio soluble en este electrolito y constituido, al menos en parte, por nitruros dobles de titanio y de aluminio, por nitruro de aluminio o por aluminato de calcio, estando la cantidad de este compuesto a base de aluminio comprendida entre el 1 y el 5% en peso con respecto al óxido de zinc presente en la masa activa del ánodo de zinc.
2. Generadores electroquímicos secundarios alcalinos con ánodo según la reivindicación 1, **caracterizados porque** la disolución alcalina es una disolución de potasa o de sosa.
3. Generadores electroquímicos secundarios alcalinos con ánodo de zinc según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizados porque** el ánodo es un electrodo de zinc empastado-plastificado utilizando un soporte y colector de cargas de tipo espuma metálica reticulada.
4. Generadores electroquímicos secundarios alcalinos con ánodo de zinc según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizados porque** el aditivo está constituido, al menos en parte, por titanato de calcio.
5. Generadores electroquímicos secundarios alcalinos con ánodo de zinc según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizados porque** el electrolito contiene óxido de zinc solubilizado.
6. Generadores electroquímicos secundarios alcalinos con ánodo de zinc según la reivindicación 4 ó 5, **caracterizados porque** la cantidad de aditivo está comprendida entre el 0,5 y el 20% en peso con respecto al óxido de zinc.
7. Generadores electroquímicos secundarios alcalinos con ánodo de zinc según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizados porque** el aditivo está en forma de partículas finas dispersadas en la masa activa.
8. Generadores electroquímicos secundarios alcalinos con ánodo de zinc según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizados porque** el aditivo está fijado en las partículas de dicha cerámica conductora.
9. Generadores electroquímicos secundarios alcalinos con ánodo de zinc según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados porque** la masa activa del ánodo de zinc contiene bismuto u óxido de bismuto.