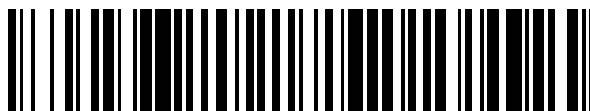


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 059**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/24** (2006.01)

**H01M 4/36** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.02.2014** **PCT/US2014/014988**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014** **WO14126772**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2014** **E 14705930 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016** **EP 2956977**

54 Título: **Celdas electroquímicas alcalinas con ánodo de zinc que contienen bismuto**

30 Prioridad:

**13.02.2013 US 201313766467**

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

**17.02.2017**

73 Titular/es:

**NANOPHASE TECHNOLOGIES CORPORATION**  
**(100.0%)**

**1319 Marquette Drive**  
**Romeoville, IL 60446, US**

72 Inventor/es:

**SARKAS, HARRY W. y**  
**BARSUKOV, IGOR**

74 Agente/Representante:

**PONTI SALES, Adelaida**

ES 2 602 059 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

Celdas electroquímicas alcalinas con ánodo de zinc que contienen bismuto

## 5 ANTECEDENTES

10 [0001] Las celdas electroquímicas alcalinas, tales como pilas alcalinas de zinc-dióxido de manganeso, incluyen polvo de zinc como material activo de electrodo negativo, y el uso de un electrolito alcalino, tal como hidróxido de potasio acuoso. Es necesario un buen contacto físico entre los granos de polvo de zinc para una buena captación de corriente. Además, la corrosión del zinc en presencia de impurezas disueltas en el electrolito alcalino puede producir gas hidrógeno.

15 [0002] Históricamente, se utilizó mercurio como aditivo de aleación para el polvo de cinc en las celdas alcalinas. La formación de la amalgama de zinc con mercurio mejora el contacto entre los granos de polvo de zinc, mejorando la captación de corriente y reduciendo la sensibilidad de la vibración de las celdas alcalinas. La amalgama de zinc con mercurio también aumenta la sobretensión de hidrógeno, inhibiendo la corrosión del zinc y la formación de gas hidrógeno.

20 [0003] En un esfuerzo para eliminar el mercurio de las celdas alcalinas, se han utilizado otros aditivos en su lugar. Habitualmente se ha utilizado indio para sustituir el mercurio. A diferencia del mercurio, sin embargo, el indio no es un líquido a temperatura ambiente. Para mejorar el contacto entre los granos de polvo de zinc, el indio se introduce en el electrolito como un compuesto de indio, por ejemplo, como un óxido o hidróxido. El compuesto de indio se disuelve en el electrolito, y, posteriormente, se electrodeposita fuera de la solución para recubrir los granos de polvo de zinc, y une los granos. Otros metales también se alean con el zinc para mejorar aún más sus propiedades.

25 [0004] El bismuto también se ha utilizado para sustituir el mercurio en celdas alcalinas. El bismuto se ha introducido en el electrolito como un compuesto de bismuto, por ejemplo, como un óxido o hidróxido. Como con indio, el compuesto de bismuto se disuelve en el electrolito, y, posteriormente, se electrodeposita fuera de la solución para recubrir los granos de polvo de zinc, y une los granos. Véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos. Nº 5.721.068.

30 [0005] La corrosión del polvo de zinc en presencia de un electrolito alcalino es catalizada por impurezas de metales que contaminan el segundo a medida que aumenta el tiempo de almacenamiento de la pila. Dado que el bismuto puede formar aleaciones con muchos de estos metales, el bismuto captura las impurezas de metales que pueden estar presentes en el electrolito, ya que se electrodeposita sobre el polvo de zinc. Esto reduce aún más la corrosión de la producción de polvo de zinc y gas hidrógeno. Véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos. Nos. 5.541.021 y 6.461.768.

35 [0006] Se ha estudiado el efecto del tamaño de partícula del compuesto de bismuto cuando se utiliza en una celda alcalina de dióxido de manganeso que contiene zinc. Véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos. Nº 6.258.484. El óxido de bismuto, hidróxido y partículas de metal que tienen un tamaño de partícula promedio de 2 a 4  $\mu\text{m}$  y un área superficial específica de 1,2 a 2,4  $\text{m}^2/\text{g}$  (método BET) se compararon con partículas que tenían un tamaño promedio de partícula de 12 a 24  $\mu\text{m}$  y un área superficial específica BET de 0,4 a 0,8  $\text{m}^2/\text{g}$ . Se observó que las partículas más pequeñas que tienen un tamaño promedio de partícula de 2 a 4  $\mu\text{m}$  y un área superficial específica BET de 1,2 a 2,4  $\text{m}^2/\text{g}$ , todas produjeron los mismos resultados, y eran superiores en el rendimiento en comparación con las partículas más grandes.

## DESCRIPCIÓN RESUMIDA

50 [0007] La presente invención se define de acuerdo con las reivindicaciones.

55 [0008] La presente invención da a conocer un material activo de electrodo negativo para una celda electroquímica alcalina de ánodo de zinc, que comprende partículas que comprenden bismuto, y polvo que comprende zinc, en el que las partículas tienen un tamaño promedio de partícula de como máximo 135 nm.

60 [0009] En una realización, las partículas tienen un área superficial específica de como mínimo 5  $\text{m}^2/\text{g}$ . En una realización, las partículas son capaces de electrodepositar en un entorno de electrolito alcalino como mínimo 2000 ppm de bismuto sobre un sustrato de zinc.

[0010] La presente invención también da a conocer un gel de ánodo para una celda electroquímica alcalina, que comprende el material activo de electrodo negativo de la presente invención, un electrolito, y un agente gelificante.

65 [0011] La presente invención también da a conocer una celda electroquímica alcalina, que comprende un colector de corriente positiva, un cátodo que contiene un material activo de cátodo en contacto eléctrico con el colector de corriente positiva, un colector de corriente negativa, el gel del ánodo de la presente invención en contacto eléctrico

con el colector de corriente negativa y un separador entre el material activo del cátodo y el gel del ánodo.

## DEFINICIONES

5 **[0012]** El término "tamaño promedio de partícula" se refiere al diámetro promedio de partícula como se determina por microscopía electrónica de transmisión, un diámetro de partícula promedio en número.

**[0013]** El término "área superficial específica" significa el área superficial específica determinada por el método BET.

10 **[0014]** La frase "capaz de electrodepositar en un entorno de electrolito alcalino" significa en las condiciones experimentales del Ejemplo 5.

**[0015]** El término "ánodo" se define como el electrodo negativo de una fuente de energía electroquímica cuando se somete a un proceso de descarga, por ejemplo la extracción de su capacidad útil por una carga externa. Los  
15 términos "ánodo" y "electrodo negativo" se utilizan indistintamente.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

### [0016]

20 La figura 1 es un diagrama en sección transversal de una pila alcalina.  
La figura 2 es un patrón de difracción de polvo de rayos X del polvo de óxido de bismuto del Ejemplo 1, que tiene un tamaño promedio de partícula de 32 nm y un área superficial específica de 21 m<sup>2</sup>/g.  
La figura 3 es un patrón de difracción de polvo de rayos X de la mezcla en polvo de óxido de bismuto e hidróxido de bismuto del Ejemplo 2, que tiene un tamaño promedio de partícula de 104 nm y un área superficial específica de 7,2  
25 m<sup>2</sup>/g.  
La figura 4 es una comparación de los patrones de difracción de polvo de rayos X de las figuras 2 (patrón C) y 3 (patrón A), con un patrón de difracción de polvo de rayos X de la mezcla en polvo de óxido de bismuto e hidróxido de bismuto del Ejemplo 3 (patrón B) que tiene un tamaño promedio de partícula de 34 nm y un área superficial específica de 20 m<sup>2</sup>/g.  
30 La figura 5 es un patrón de difracción de polvo de rayos X del polvo de óxido de bismuto del Ejemplo 4, que tiene un tamaño promedio de partícula de 1,6 µm y un área superficial específica de 1,2 m<sup>2</sup>/g.  
La figura 6 es un gráfico que compara la cantidad de metal depositado sobre sustratos de zinc a partir de 100 g de solución de electrolito preparada mediante la adición de 0,15 g de un agente de electrodeposición a una solución 9 M de hidróxido de potasio con óxido de zinc 0,5 M disuelto. Cabe indicar que las barras de error del eje y en el  
35 gráfico reflejan el error estándar acumulado para todo el procedimiento de estudio de la electrodeposición del 11% determinado mediante la utilización de muestras seleccionadas por triplicado.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA

40 **[0017]** La presente solicitud utiliza el descubrimiento de que las partículas que contienen bismuto que tienen un tamaño promedio de partícula de como máximo 135 nm y/o que tienen un área superficial específica de como mínimo 5 m<sup>2</sup>/g, son sorprendentemente e inesperadamente superiores para utilizar en celdas alcalinas, en comparación con partículas más grandes que contienen bismuto, por ejemplo partículas más grandes que tienen un  
45 tamaño de partícula de como mínimo 1000 nm (1,0 µm) o que tienen un área superficial específica de como máximo 2,5 m<sup>2</sup>/g. Las partículas que contienen bismuto de la presente solicitud se pueden utilizar para formar un material activo de electrodo negativo, y celdas electroquímicas alcalinas, tales como pilas alcalinas.

**[0018]** Un material activo de electrodo negativo contiene partículas que contienen bismuto, y polvo de zinc o aleación de zinc. El material activo de electrodo negativo se puede utilizar para formar un gel de ánodo, que incluye,  
50 además, un electrolito y un agente gelificante, así como agentes opcionales. El gel de ánodo se puede utilizar en una celda electroquímica alcalina, tal como una pila alcalina.

**[0019]** Una celda electroquímica alcalina incluye un colector de corriente positiva; un cátodo que contiene un material activo del cátodo, en contacto eléctrico con el colector de corriente positiva; un colector de corriente  
55 negativa; un gel de ánodo, en contacto eléctrico con el colector de corriente negativa; y un separador entre el material activo del cátodo y el gel del ánodo. El material activo negativo del gel de ánodo incluye zinc. El material activo del cátodo puede ser, por ejemplo, una forma electroquímicamente activa de dióxido de manganeso. Un electrolito, que permite la conductividad iónica entre el ánodo y el cátodo durante el funcionamiento, es un electrolito acuoso alcalino, tal como una solución de hidróxido de potasio o hidróxido de sodio, por ejemplo del 20 al 50% en  
60 peso de hidróxido de potasio en agua. El gel de ánodo también puede contener un electrolito acuoso. Las celdas electroquímicas alcalinas incluyen pilas primarias (tales como las pilas desechables), así como pilas secundarias (recargables). Entre los ejemplos se incluyen pilas primarias y recargables de zinc-dióxido de manganeso, pilas recargables de plata-zinc, pilas recargables de níquel-zinc, pilas primarias y recargables de zinc-aire, pilas primarias de óxido de plata y pilas primarias de óxido de cobre.  
65

**[0020]** La figura 1 es un diagrama en sección transversal de una pila alcalina primaria de zinc-dióxido de manganeso

de ejemplo. La pila incluye un colector de corriente positiva -2-, que puede ser un recipiente de acero estirado abierto en un extremo que tiene un grosor de aproximadamente 0,012 pulgadas. Los anillos anulares del cátodo -5- están situados en el colector de corriente positiva, formando un contacto de presión con el colector de corriente positivo -2-. Un reborde -8- está enrollado en el recipiente cerca del extremo abierto para soportar el disco de sellado. Un separador -4- y un gel de ánodo -3- están situados dentro de la pila de anillos del cátodo -5-. El gel de ánodo -3- contiene un polvo de zinc o una aleación de zinc, partículas que contienen bismuto, un electrolito, y un agente gelificante, y opcionalmente agentes gelificantes adicionales, tensioactivo, y/o inhibidores orgánicos. Un disco de sellado -6- que contiene un colector de corriente negativa -1- está situado en el extremo abierto del recipiente y en contacto con el reborde. El extremo abierto del recipiente está engarzado sobre el disco de sellado comprimiendo así el disco de estanqueidad entre el casquillo de engarce y el reborde para sellar la celda. La cubierta del terminal -7- puede estar soldada sobre el colector de corriente positiva -2-. Aunque se muestra una celda cilíndrica, una pila alcalina se puede formar en una variedad de tamaños y formas, por ejemplo, pilas AA, pilas AAA, pilas C, pilas D, pilas de 9 V y pilas de botón.

**[0021]** Las partículas que contienen bismuto son preferiblemente óxido de bismuto, hidróxido de bismuto y mezclas de los mismos. También se pueden utilizar otros compuestos de bismuto, así como bismuto metálico y aleaciones que contienen bismuto. Las partículas que contienen bismuto tienen un tamaño promedio de partícula de como máximo 135 nm, preferiblemente un tamaño promedio de partícula de como máximo 105 o 100 nm, y lo más preferiblemente un tamaño promedio de partícula de como máximo 50 nm. Entre los ejemplos se incluyen partículas que contienen bismuto que tienen un tamaño promedio de partícula de 1 a 135 nm, de 5 a 100 o 105 nm, de 10 a 50 nm, tal como 15, 20, 25, 30, 35, 40 y 45 nm. Las partículas que contienen bismuto también se pueden caracterizar por tener un área superficial específica de como mínimo 5 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente como mínimo 7 m<sup>2</sup>/g, y más preferiblemente como mínimo 15 m<sup>2</sup>/g. Entre los ejemplos se incluyen partículas que contienen bismuto que tienen un área superficial específica de 5 a 100 m<sup>2</sup>/g, 7 a 50 m<sup>2</sup>/g, y de 15 a 40 m<sup>2</sup>/g, tal como 6, 8, 9, 10, 20 y 25 m<sup>2</sup>/g. Preferiblemente, las partículas que contienen bismuto incluyen óxido de bismuto en fase tetragonal (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

**[0022]** Las partículas que contienen bismuto se pueden producir mediante cualquier procedimiento adecuado, preferiblemente con procedimientos basados en plasma. Los procedimientos y características de las partículas asociadas se describen en la patente de los Estados Unidos. No. 5.460.701, la patente de los Estados Unidos. No. 5.874.684, y la publicación de la solicitud internacional WO 03/106016. Los materiales producidos mediante estos procedimientos basados en plasma son partículas, que son cristallitos totalmente densos que tienden a ser casi equiaxiales. Las determinaciones del tamaño promedio de partícula se pueden realizar utilizando microscopía electrónica, pero para estas partículas producidas mediante los procedimientos basados en plasma, el tamaño promedio de partícula (tamaño promedio de partícula promedio ponderado con el área superficial) también se pueden estimar con precisión dentro del 30% del área superficial específica utilizando la siguiente fórmula

$$d = \frac{6}{\rho S}$$

en la que d es el diámetro promedio de partícula, ρ es la densidad del cristal del material y S es el área superficial específica medida. La densidad del óxido de bismuto en fase tetragonal (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) es 8,9 g/cm<sup>3</sup>, y la densidad del hidróxido de bismuto en fase hexagonal (Bi(OH)<sub>3</sub>) es 4,36 g/cm<sup>3</sup>. Los materiales producidos usando los procedimientos basados en plasma se caracterizan además por sus potenciales zeta elevados y el alto grado de dispersabilidad asociado en medios acuosos. El óxido de bismuto se produce fácilmente mediante estos procedimientos, pero también se pueden formar el hidróxido de bismuto y mezclas de óxido de bismuto y de hidróxido de bismuto, por ejemplo mediante el control de la cantidad de humedad presente en el gas que contiene oxígeno utilizado durante el proceso de plasma, y mediante la exposición controlada al vapor de agua después de la formación de las partículas. Otros compuestos de bismuto y bismuto metálico también se pueden formar mediante la reacción de las partículas de óxido de bismuto con varios gases después de la formación de partículas.

**[0023]** Los polvos de zinc y polvos de aleación de zinc adecuados para celdas electroquímicas alcalinas tienen preferiblemente un tamaño promedio de partícula de 25 a 600 μm, y preferiblemente tienen una distribución de tamaño de partícula donde el 90% de las partículas, tal como se determina mediante un análisis granulométrico, varían de tamaño entre 25 μm y 600 μm. Preferiblemente, el zinc está libre de mercurio y es zinc de alta pureza. Preferiblemente, el contenido de Fe del zinc es de 0,1 a 14 ppm. Las aleaciones adecuadas de zinc incluyen aleaciones de Al, Ca, Mg, Li, Pb, Ga, Cd, Ti, Sn, Cu, Sr, e In, siendo los elementos preferidos Al, Ca, Bi, e In. Preferiblemente, los elementos de aleación están presentes cada uno a niveles de 10-10.000 ppm, más preferiblemente a niveles de 50 a 2.000 ppm, y lo más preferiblemente a 100-500 ppm.

**[0024]** Los ejemplos de los polvos de zinc y polvos de aleación de zinc incluyen: patente de Estados Unidos No. 4.432.937 describe aleaciones de zinc que contienen Ga e In con Pb y Cd opcionales; la patente de Estados Unidos. No. 4.606.869 describe polvos de aleación de zinc atomizados que contienen Li y Pb, y Li, Pb, e In; la patente de Estados Unidos. No. 5.108.494 describe polvos de aleación de zinc baja en Fe (menos de 1 ppm) que contienen dos o más de Bi, Ca, Pb, In, y Al; la patente de Estados Unidos. No. 5.240.793 describe polvos de

aleación de zinc baja en Pb que contienen uno o más de In y Bi con metales alcalinos y alcalinotérreos opcionales; la publicación de solicitud internacional No. WO 94/19502 describe polvos de aleación de zinc que contienen uno o más de Al, Bi, In, Pb, y Ca o Li; la patente de Estados Unidos. No. 5.312.476 describe polvos de aleación de zinc que contiene Bi, In, Al, Ca y Pb; la patente de Estados Unidos. No. 5.425.798 describe polvos de aleación de zinc que contienen uno o más de Bi, Al, y In; la patente de Estados Unidos. No. 6.428.932 describe polvos de aleación de zinc que tienen una forma plana que contiene In, Bi, y Mg; la patente de Estados Unidos No. 6.706.220 describe polvos de aleación de zinc que tienen formas irregulares y densidad en masa determinada; la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos No. 2007/0264572 describe polvos de aleación de zinc que contienen Bi, In y Al de forma esférica y formas esferoidales de relación de aspecto de hasta 2,0; la patente de Estados Unidos No. 6.428.932 describe polvos de aleación de zinc; la patente de Estados Unidos. No. 7.374.840 describe un polvo de aleación de zinc atomizado que contiene In y Al o Bi, o In y Bi, con Al o Ca; la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos No. 2008/0153003 describe un polvo de aleación de zinc atomizado que contiene Al, Bi, In, Mg y Sr. Los polvos de aleación de zinc están disponibles a partir de fuentes comerciales, incluyendo Grillo-Werke AG (Duisburgo, Alemania), Umicore Zinc Chemicals (Angleur, Bélgica), o Mitsui Zinc Powder LLC (Monaca, PA, EE.UU.). Ejemplos específicos de aleaciones de zinc adecuadas son UM004 (Bi = 500 ppm, In = 500 ppm, Pb = 500 ppm nominal con 70% de la distribución del tamaño de partícula entre 150  $\mu\text{m}$  y 500  $\mu\text{m}$ ) de Umicore y BIA-bm Grade (Bi = 100 ppm, In = 200 ppm, Al = 100 ppm nominal con 90% de la distribución del tamaño de partícula entre 45  $\mu\text{m}$  y 250  $\mu\text{m}$ ) de Mitsui Zinc Powder LLC.

**[0025]** La cantidad de partículas que contienen bismuto en el material activo de electrodo negativo puede ser de 0,0001 a 20% en peso del material activo de electrodo negativo total, preferiblemente de 0,001 a 10% en peso, más preferiblemente de 0,005 a 1% en peso, y lo más preferiblemente de 0,01 a 0,1% en peso, incluyendo 0,02%, 0,03%, 0,04%, 0,05%, 0,06%, 0,07%, 0,08% y 0,09%, en peso. El resto del material activo de electrodo negativo puede ser polvo de zinc o aleación de polvo de zinc.

**[0026]** Un gel de ánodo adecuado para una celda electroquímica alcalina se puede preparar de la siguiente manera. Se prepara una solución de electrolito disolviendo ZnO 0,5 M en una solución acuosa de KOH 9 M, bajo agitación. A continuación, se añaden del 0,2 al 3,0% (preferiblemente 0,6%) en peso de un agente gelificante a la solución de electrolito con agitación usando un mezclador de palas de "remo" en varios cientos de revoluciones por minuto (RPM), hasta que se disuelve completamente y se forma un gel uniforme. Las partículas que contienen bismuto se añaden a continuación al gel con agitación y se mezclan hasta que se dispersan completamente y se forma un gel homogéneo.

**[0027]** El polvo de zinc o aleación de polvo de zinc se añaden a continuación gel electrolito a un nivel de 1 a 3 partes de polvo por 1 parte de gel electrolito. Una composición preferida contiene polvo de aleación de zinc a un nivel del 65% en peso con respecto al peso total del gel del ánodo. La adición se lleva a cabo bajo agitación reducida (10 a 100 RPM) para evitar el atrapamiento de aire en el gel. El gel se mezcla hasta que sea uniforme. Opcionalmente se puede aplicar vacío al gel de ánodo para eliminar el aire atrapado. Opcionalmente, se pueden añadir un inhibidor orgánico y/o un tensioactivo ya sea al gel electrolito después de la adición de agente gelificante o al gel de ánodo después de la adición de polvo de zinc o polvo de aleación de zinc.

**[0028]** Los agentes gelificantes son preferiblemente polímeros solubles en agua seleccionados entre ácido poliácrico y sales de los mismos, y materiales celulósicos, tales como carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa. Los agentes gelificantes preferidos son agentes gelificantes de ácido poliácrico. Un material preferido es el ácido poliácrico Carboxopol 940 (Lubrizol, Wickliffe, Ohio).

**[0029]** Los agentes tensioactivos e inhibidores orgánicos opcionales se pueden incluir en el gel de ánodo. Qui describe el uso de un éster de fosfato de dinonilfenol (Journal of Power Sources 162, 706 (2006)). La patente de Estados Unidos. No. 4.195.120 describe un complejo de éster de fosfato con un óxido de etileno de tipo aducto. La patente de Estados Unidos. No. 5.308.374 describe un tensioactivo que tiene un grupo de óxido de polietileno como grupo hidrófilo y un grupo perfluoroalquilo como grupo hidrófobo. La patente de Estados Unidos. No. 7.169.504 describe un tensioactivo de ácido sulfónico en combinación con un éster de fosfato orgánico. Un tensioactivo e inhibidor orgánico preferido es fosfato de polioxietileno dinonilfenil éter (No. CAS 39464 - 64 - 7) Rhodafac RM 510 (Rhodia, SA, Courbevoie, Francia).

## EJEMPLOS

### Ejemplo 1

**[0030]** El ejemplo 1 son partículas de óxido de bismuto que tienen un área superficial específica de 21  $\text{m}^2/\text{g}$ , lo que corresponde a un tamaño promedio de partícula de 32 nm (suponiendo una densidad de 8,9  $\text{g}/\text{cm}^3$ ). Este material se determinó que era  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en fase tetragonal mediante difracción de polvo de rayos X (XRD). El patrón de difracción de polvo de este material se muestra en la figura 2. Los diamantes por encima del patrón de difracción indican las posiciones de los picos esperados a partir del patrón de referencia para la fase tetragonal (Código de referencia JCPDS 00-027-0050).

**[0031]** Se utilizó el patrón de difracción para estimar el tamaño promedio de partícula (diámetro de promedio partícula ponderado por volumen) de este material a partir del análisis del perfil del ensanchamiento de los picos usando la ecuación de Scherrer:

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}$$

donde  $B(2\theta)$  es el ancho completo del pico a la mitad del máximo,  $K$  es la constante de Scherrer,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $L$  es el tamaño de los cristallitos promedio en volumen, y  $\theta$  es el ángulo de Bragg. El tamaño promedio de los cristallitos para el óxido de bismuto del Ejemplo 1 se estimó utilizando la ecuación de Scherrer y fue de 44 nm, lo cual está de acuerdo con el tamaño de partícula determinado mediante el área superficial específica.

#### Ejemplo 2

**[0032]** El ejemplo 2 son partículas mixtas de óxido de bismuto e hidróxido de bismuto que tienen un tamaño promedio de partícula de 104 nm (suponiendo una densidad de 7,99 g/cm<sup>3</sup>) y un área superficial específica de 7,2 m<sup>2</sup>/g. Este material se determinó que era una mezcla del 80% de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fase tetragonal y 20% de Bi(OH)<sub>3</sub> en fase hexagonal mediante XRD. El patrón de difracción de polvo de este material se muestra en la Figura 3. Los diamantes por encima del patrón de difracción indican las posiciones de los picos esperados a partir del patrón de referencia para la fase tetragonal (Código de referencia JCPDS 00-027-0050), mientras que los triángulos por encima del patrón de difracción indican las posiciones de los picos esperados a partir del patrón de referencia para Bi(OH)<sub>3</sub> en fase hexagonal (Código de referencia JCPDS 00-001-0898). El tamaño promedio de los cristallitos para las partículas del Ejemplo 2 se estimó usando la ecuación de Scherrer y fue de 134 nm, lo cual está de acuerdo con el tamaño de partícula determinado mediante área superficial específica.

#### Ejemplo 3

**[0033]** El ejemplo 3 son partículas mixtas de óxido de bismuto e hidróxido de bismuto que tienen un tamaño promedio de partícula de 34 nm (suponiendo una densidad de 8,74 g/cm<sup>3</sup>) y un área superficial específica de 20 m<sup>2</sup>/g. Este material se determinó que era una mezcla del 96,5% de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fase tetragonal y 3,5% de Bi(OH)<sub>3</sub> en fase hexagonal mediante XRD. El patrón de difracción de polvo de este material se muestra en la Figura 4(B), junto con los patrones del Ejemplo 1 (A) y el Ejemplo 2 (C), para la comparación. Los diamantes por encima del patrón de difracción indican las posiciones de los picos esperados a partir del patrón de referencia para la fase tetragonal (Código de referencia JCPDS 00-027-0050), mientras que los triángulos por encima del patrón de difracción indican las posiciones de los picos esperados a partir del patrón de referencia para Bi(OH)<sub>3</sub> en fase hexagonal (Código de referencia JCPDS 00-001-0898). El tamaño promedio de los cristallitos de las partículas del ejemplo 3 se estimó usando la ecuación de Scherrer y fue de 47 nm, lo cual está de acuerdo con el tamaño de partícula determinado mediante el área superficial específica. Las diferencias relativas en los tamaños de partícula de estos materiales son evidentes a partir de la comparación de las anchuras de los picos de los picos más intensos en  $2\theta = 27,947$  grados.

#### Ejemplo 4 (comparativo)

**[0034]** El ejemplo 4 son partículas de óxido de bismuto que tienen características físicas consistentes con los materiales descritos en la patente de los Estados Unidos. N° 6.258.484. Este material disponible comercialmente (MCP Metal Specialties, Varistor Grade Fine, Fairfield, CT) tiene un tamaño promedio de partícula de 1,6 μm y un área superficial específica de 1,2 m<sup>2</sup>/g, tal como se describe en la ficha técnica adjunta. Este material se determinó que era Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fase monoclínica mediante DRX. El patrón de difracción de polvo de este material se muestra en la Figura 5. Los diamantes por encima del patrón de difracción indican las posiciones de los picos esperados a partir del patrón de referencia para la fase monoclínica (Código de referencia JCPDS 00-041-1449). Las anchuras de los picos muy estrechos en este patrón de difracción son consistentes con el tamaño promedio de partícula sustancialmente mayor que las partículas que contienen bismuto producidas mediante procedimientos basados en plasma.

#### Ejemplo 5

**[0035]** El propósito de las partículas que contienen bismuto en una celda alcalina es proporcionar estabilización del polvo de zinc y del polvo de aleación de zinc, en particular con respecto a la supresión de la generación de gas hidrógeno que se produce a partir de la corrosión en las superficies de los polvos de zinc y los polvos de aleaciones de zinc. El efecto beneficioso de los compuestos de bismuto, tal como se señaló anteriormente en las patentes de Estados Unidos. Nos. 5.541.021, 6.258.484 y 6.461.768, que discute la supresión de la generación de gas hidrógeno asociada con la deposición de bismuto sobre las superficies de los polvos de zinc y los polvos de aleación de zinc. No sólo el bismuto recubre la superficie del polvo de zinc, inhibiendo la corrosión, sino que también se cree que eliminan (atrapan) iones metálicos del electrolito, tales como hierro, molibdeno, arsénico y vanadio, que se cree que

catalizan la reacción de corrosión.

**[0036]** Este efecto se midió para varias partículas que contienen bismuto que tienen un tamaño promedio de partícula de como máximo 135 nm y que tienen un área superficial específica de como mínimo 5 m<sup>2</sup>/g, y se comparó con otros óxidos de bismuto, así como de materiales de indio utilizados habitualmente en la industria, mediante experimentos de electrodeposición llevados a cabo en un entorno típico de un ánodo en una celda electroquímica alcalina.

**[0037]** Los agentes de electrodeposición examinados para la eficacia de electrodeposición fueron los siguientes (Tabla 1):

| Muestra                                                                                                                                                                                                                                                            | Tipo de ejemplo                                                        | Tamaño de partícula (nm) | Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------|
| A                                                                                                                                                                                                                                                                  | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ejemplo 1                               | 32                       | 21                                              |
| B                                                                                                                                                                                                                                                                  | 80% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 20% Bi(OH) <sub>3</sub> Ejemplo 2 | 104                      | 7,2                                             |
| C                                                                                                                                                                                                                                                                  | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ejemplo 4 (Comparativo)                 | 1600                     | 1,2                                             |
| D                                                                                                                                                                                                                                                                  | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Comparativo)                           | 5500                     | 0,2                                             |
| E                                                                                                                                                                                                                                                                  | In(OH) <sub>3</sub> (Comparativo)                                      | 2000                     | 55-65                                           |
| F                                                                                                                                                                                                                                                                  | In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Comparativo)                           | 1900                     | 10,6                                            |
| Material D = óxido de bismuto, grado técnico (MCP Metal Specialties (Fairfield, CT))<br>Material E = Hidróxido de indio, fino (Indium Corporation of America (Utica, NY))<br>Material F = Óxido de indio, tipo B, fino (Indium Corporation of America (Utica, NY)) |                                                                        |                          |                                                 |

**[0038]** En este ejemplo, porciones de láminas de zinc de alta pureza sirvieron como modelo para la superficie de los polvos de zinc y aleaciones de zinc utilizados en los ánodos de las pilas alcalinas, que es reproducible, de modo que se podía controlar el área superficial total. Las muestras de sustrato de trozos de zinc se preparan a partir de láminas de zinc del 99,999% con un grosor del 0,25 mm (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) y se cortan en porciones de 550 ± 5 mg con el fin de proporcionar la misma área superficial para la deposición en cada muestra.

**[0039]** Las soluciones de electrolito se prepararon a continuación con una composición empleada habitualmente en pilas alcalinas. Se preparó una única solución para cada material de agente de electrodeposición indicado en la tabla anterior. En cada caso, se prepararon 100 g de solución de electrolito añadiendo 0,15 g de agente de electrodeposición a una solución de KOH 9 M con ZnO 0,5 M disuelto. Las soluciones se agitaron y se dejaron reposar durante aproximadamente 30 minutos antes de la introducción de porciones de sustrato de Zn.

**[0040]** A continuación, se colocaron múltiples porciones de sustrato de Zn en cada solución de electrolito. Las porciones de sustrato de Zn electrodepositadas se extrajeron en tiempos predeterminados (1 hora, 2, horas, 10 horas, 24 horas, 48 horas, 1 semana). Cada porción de sustrato Zn extraída se lavó con agua desionizada, se secó al aire y se almacenó en un recipiente sellado antes del análisis elemental para determinar el nivel de agente de electrodeposición depositado.

**[0041]** Una vez que se han recogido todas las porciones de sustrato de Zn electrodepositadas, las muestras de sustrato de zinc se digirieron cada una de forma completa usando ácido nítrico y se diluyeron hasta un nivel adecuado para el análisis elemental. La cantidad depositada de cada agente de electrodeposición se determinó mediante espectroscopía ICP (plasma acoplado inductivamente) en un espectrómetro de emisión óptica Perkin Elmer Optima 4300 DV. Cada muestra contenía un patrón interno de itrio y se calibró usando patrones de calibración emparejados con la matriz (nivel de Zn disuelto habitual). Los resultados del análisis se muestran en la Figura 6 y en la Tabla 2, a continuación.

Tabla 2: Resultados del ejemplo 5

| Muestra | Partes por millón (ppm) de agente de electrodeposición después de 1 semana |
|---------|----------------------------------------------------------------------------|
| A       | 5254                                                                       |
| B       | 3494                                                                       |
| C       | 1574                                                                       |
| D       | 921                                                                        |
| E       | 1130                                                                       |
| F       | 339                                                                        |

**[0042]** Es evidente a partir de los datos que las partículas que contienen bismuto que tienen un tamaño promedio de partícula de como máximo 135 nm y/o que tienen un área superficial específica de como mínimo 5 m<sup>2</sup>/g (A y B) muestran un comportamiento significativamente diferente y distintivo, ya sea del óxido de bismuto con un tamaño promedio de partícula de 1600 nm (1,6 µm) y un área superficial específica de 1,2 m<sup>2</sup>/g (C), óxido de bismuto habitual disponible comercialmente (D) o agentes de electrodeposición de indio (E y F) utilizadas habitualmente en celdas electroquímicas comerciales. Los materiales de bismuto A y B no sólo velocidades iniciales de

electrodeposición significativamente más rápidas, sino que son capaces de depositar de 2,2 a 3,3 veces la cantidad de material estabilizador sobre una superficie de zinc que el material de bismuto C.

**[0043]** La deposición significativamente mejorada proporcionada por las partículas que contienen bismuto que tienen un tamaño promedio de partícula de como máximo 135 nm y/o que tienen un área superficial específica de como mínimo 5 m<sup>2</sup>/g, demostrada mediante los datos del ejemplo 5, puede utilizarse como ventaja significativa en la fabricación de celdas electroquímicas con características superiores. Los materiales de bismuto comparativos C y D son equivalentes al material de bismuto que tiene un tamaño de partícula de 1000 nm o mayor, tal como los descritos en la patente de los Estados Unidos. Nº 6.258.484. Estos datos demuestran las propiedades, velocidades y cantidades de electrodeposición superiores e inesperadamente mejoradas, para partículas que contienen bismuto que tienen un tamaño promedio de partícula de como máximo 135 nm y/o con un área superficial específica de como mínimo 5 m<sup>2</sup>/g, que se correlacionan con la corrosión del polvo de zinc y el polvo de aleación de zinc que se encuentra en las celdas alcalinas.

## REFERENCIAS

### **[0044]**

Patente de Estados Unidos. No. 4.195.120.

Patente de Estados Unidos. No. 4.195.120.

Patente de Estados Unidos. No. 4.432.937.

Patente de Estados Unidos. No. 4.606.869.

Patente de Estados Unidos. No. 5.108.494.

Patente de Estados Unidos. No. 5.168.018.

Patente de Estados Unidos. No. 5.240.793.

Patente de Estados Unidos. No. 5.308.374.

Patente de Estados Unidos. No. 5.312.476.

Patente de Estados Unidos. No. 5.348.816.

Patente de Estados Unidos. No. 5.425.798.

Patente de Estados Unidos. No. 5.460.701.

Patente de Estados Unidos. No. 5.541.021.

Patente de Estados Unidos. No. 5.721.068.

Patente de Estados Unidos. No. 5.874.684.

Patente de Estados Unidos. No. 6.258.484.

Patente de Estados Unidos. No. 6.428.932.

Patente de Estados Unidos. No. 6.461.768.

Patente de Estados Unidos. No. 6.706.220.

Patente de Estados Unidos. No. 7.169.504.

Patente de Estados Unidos. No. 7.374.840.

Patente de Estados Unidos. No. 8.003.247.

Publicación de la solicitud internacional No. WO 1994/0019502.

Publicación de la solicitud internacional No. WO 2003/0106016.

Publicación de la solicitud internacional No. WO 2007/0264572.

Publicación de la solicitud internacional No. WO 2008/0153003.

Publicación de la solicitud de patente europea No. EP 0457354 A1.

Qu, Deyang "The cause of the voltage "dip" during the high rate of discharge of the primary MnO<sub>2</sub>/Zn cells" Electrochemistry Communications 8, 1527-1530 (2006).

Qu, Deyang "Behavior of Dinonlylphenol Phosphate Ester and its influence on the oxidation of a Zn anode in alkaline solution", Journal of Power Sources 162, 706-712 (2006).

# REIVINDICACIONES

1. Material activo de electrodo negativo para una celda electroquímica alcalina con ánodo de zinc, que comprende:  
(i) partículas, que comprenden bismuto, y  
(ii) polvo, que comprende zinc,  
en el que las partículas tienen un tamaño promedio de partícula de como máximo 135 nm.
2. Material activo de electrodo negativo, según la reivindicación 1, en el que las partículas comprenden óxido de bismuto, hidróxido de bismuto o una mezcla de los mismos.
3. Material activo de electrodo negativo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas comprenden óxido de bismuto en fase tetragonal.
4. Material activo de electrodo negativo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polvo comprende una aleación de zinc.
5. Material activo de electrodo negativo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas tienen un tamaño promedio de partícula de como máximo 105 nm; opcionalmente, en el que las partículas tienen un tamaño promedio de partícula de como máximo 50 nm.
6. Material activo de electrodo negativo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas tienen un área superficial específica de como mínimo 5 m<sup>2</sup>/g; opcionalmente, en el que las partículas tienen un área superficial específica de como mínimo 7 m<sup>2</sup>/g; opcionalmente, en el que las partículas tienen un área superficial específica de como mínimo 15 m<sup>2</sup>/g.
7. Material activo de electrodo negativo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas comprenden de 0,001 a 10% en peso del material activo de electrodo negativo; opcionalmente en el que las partículas comprenden de 0,005 a 1% en peso del material activo de electrodo negativo; opcionalmente, en el que las partículas comprenden de 0,01 a 0,1% en peso del material activo de electrodo negativo.
8. Material activo de electrodo negativo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas son capaces de electrodepositar en un entorno de electrolito alcalino como mínimo 2000 ppm de bismuto sobre un sustrato de zinc.
9. Material activo de electrodo negativo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polvo comprende una aleación de zinc, las partículas tienen un tamaño promedio de partícula de como máximo 105 nm, y las partículas comprenden de 0,01 a 0,1% en peso del material activo de electrodo negativo.
10. Material activo de electrodo negativo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que: el polvo comprende una aleación de zinc, las partículas tienen un tamaño promedio de partícula de como máximo 105 nm, las partículas tienen un área superficial específica de como mínimo 7 m<sup>2</sup>/g, y las partículas comprenden de 0,01 a 0,1% en peso del material activo de electrodo negativo.
11. Gel de ánodo para una celda electroquímica alcalina, que comprende:  
(a) el material activo de electrodo negativo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,  
(b) un electrolito, y  
(c) un agente gelificante.
12. Gel de ánodo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un tensioactivo, un inhibidor orgánico, o ambos.
13. Gel de ánodo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente gelificante es ácido poliacrílico, una sal de ácido poliacrílico, o una mezcla de los mismos.
14. Gel de ánodo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el electrolito es una solución acuosa de hidróxido de potasio.
15. Celda electroquímica alcalina, que comprende:  
(1) un colector de corriente positiva,  
(2) un cátodo que contiene un material activo de cátodo en contacto eléctrico con el colector de corriente positiva,  
(3) un colector de corriente negativa,  
(4) el gel de ánodo, según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en contacto eléctrico con el colector de corriente negativa, y  
(5) un separador entre el material activo de cátodo y el gel de ánodo.

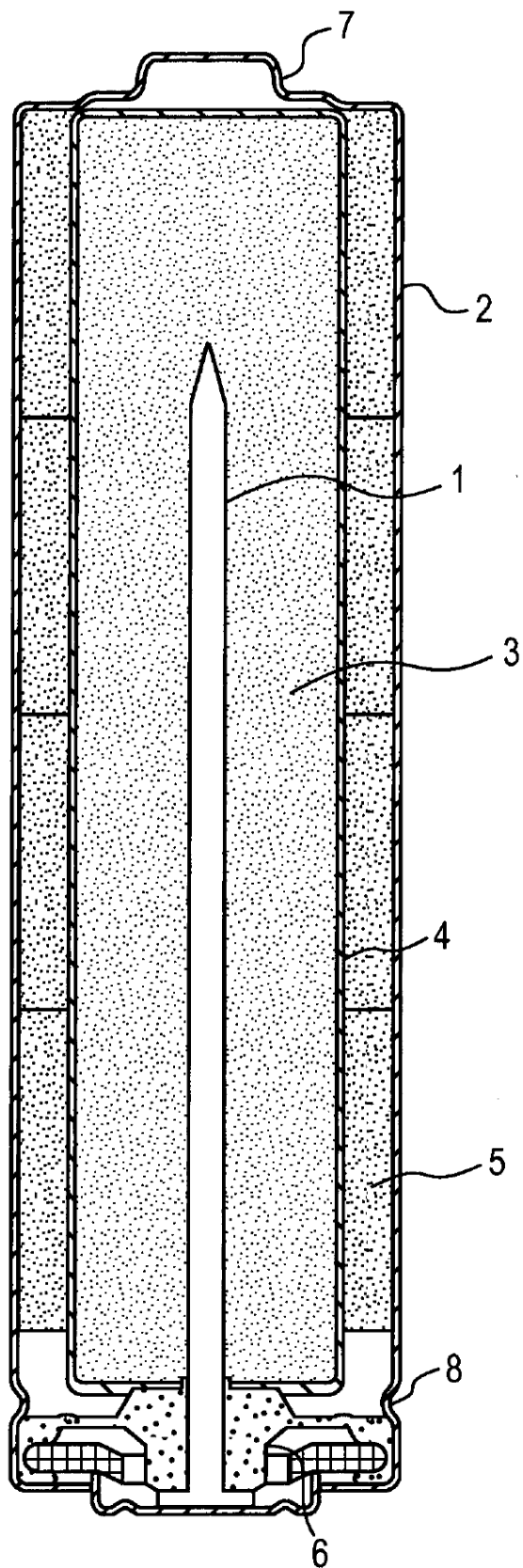
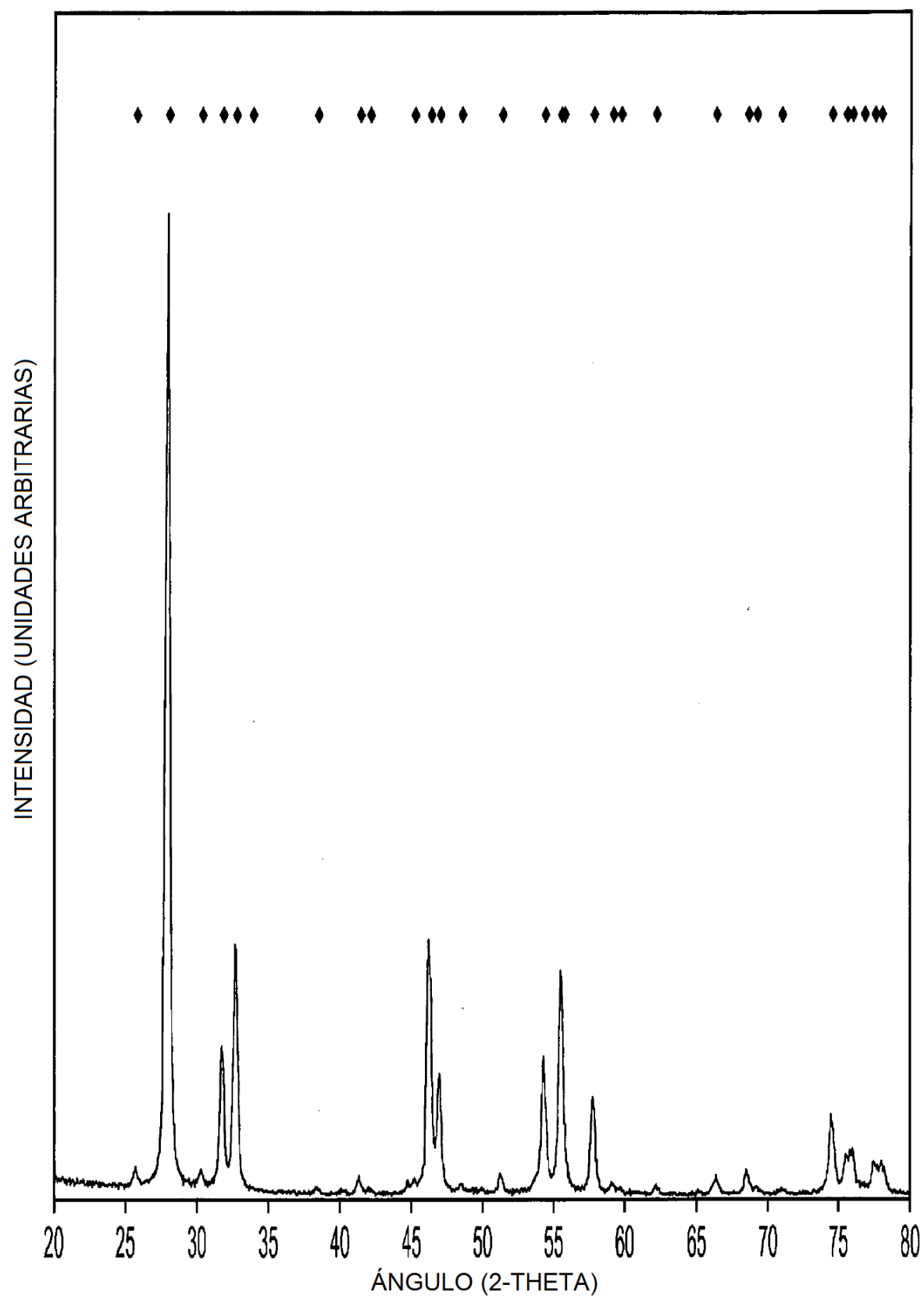


Figura 1



**Figura 2**

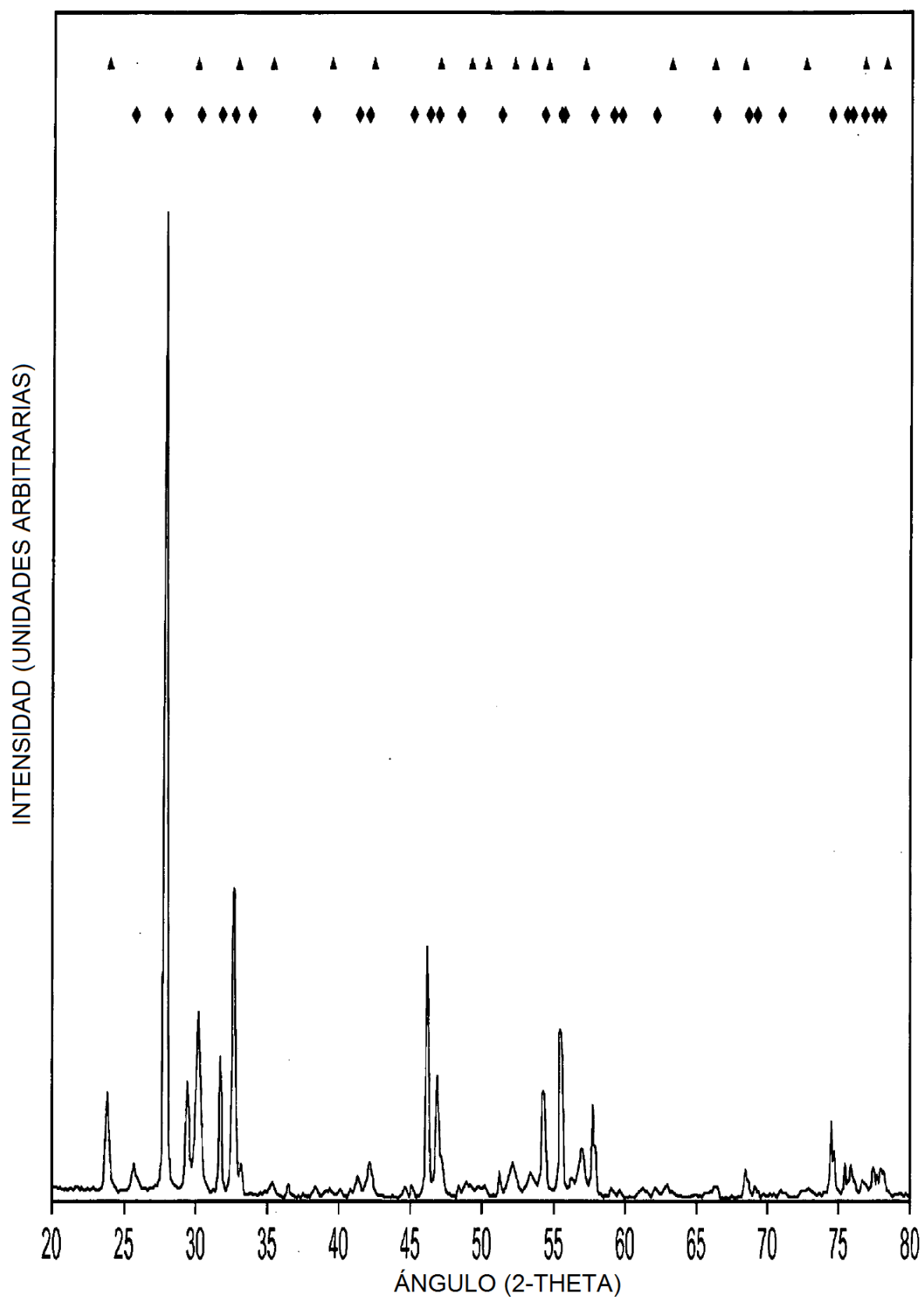


Figura 3

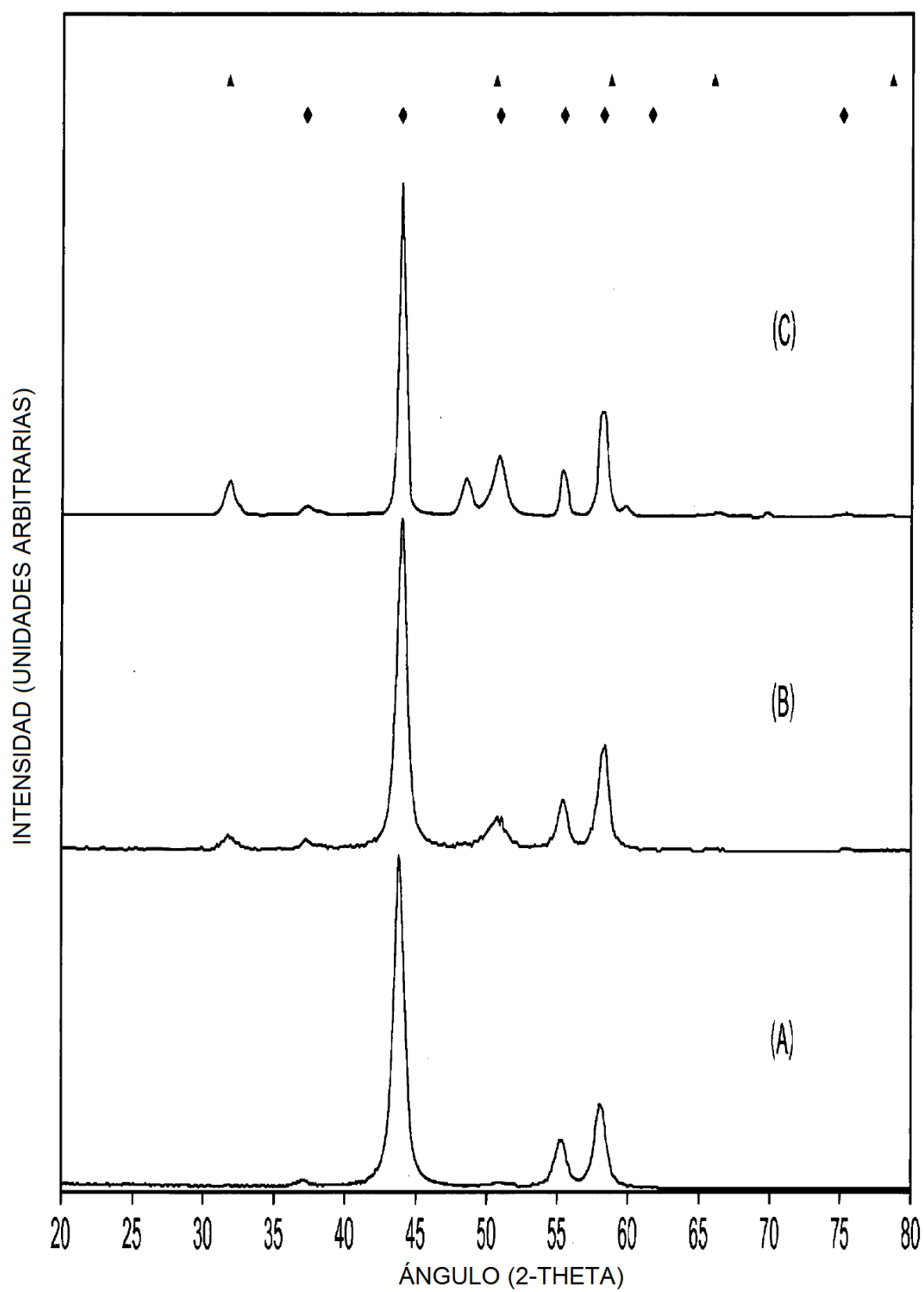


Figura 4

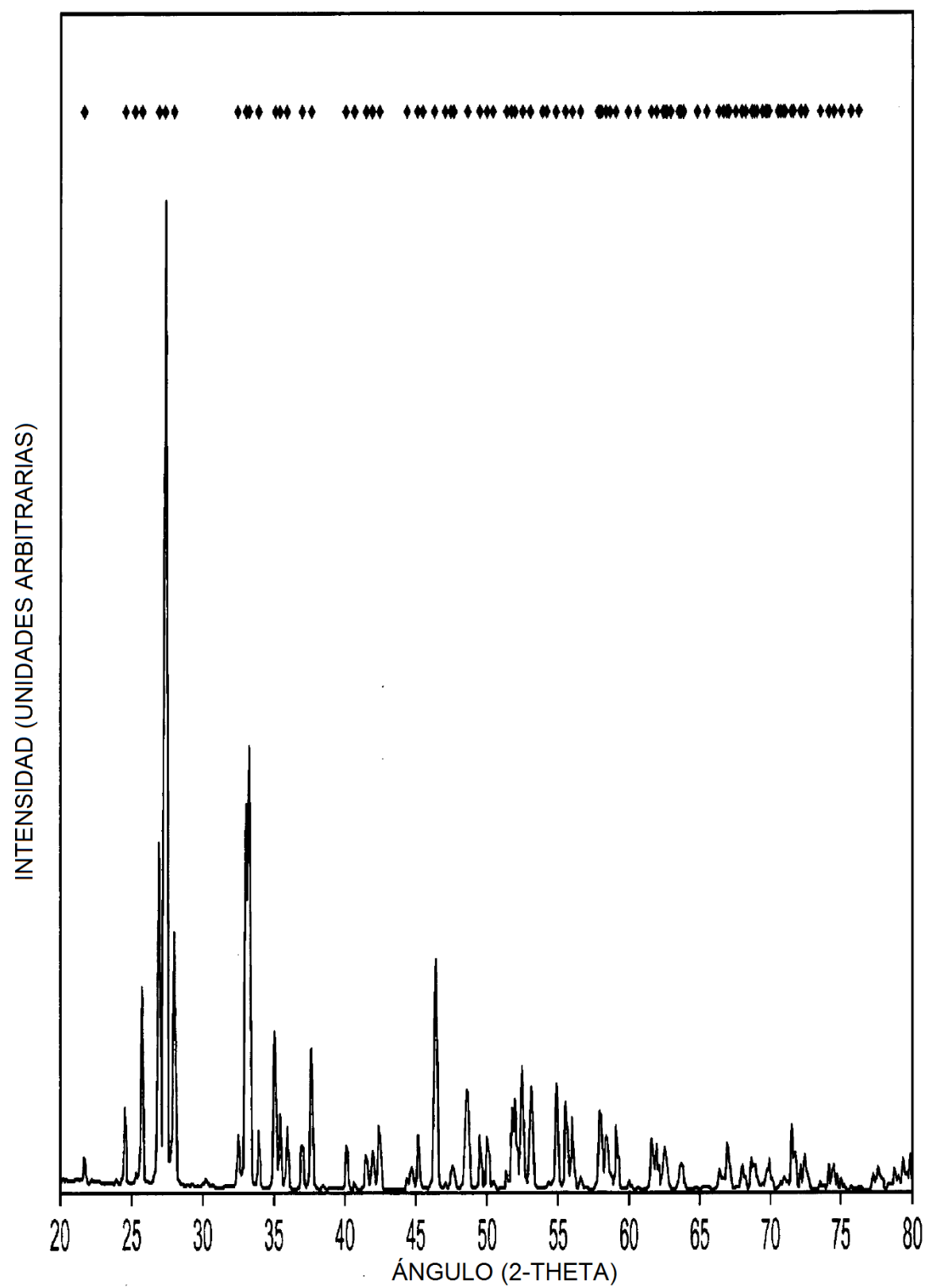


Figura 5

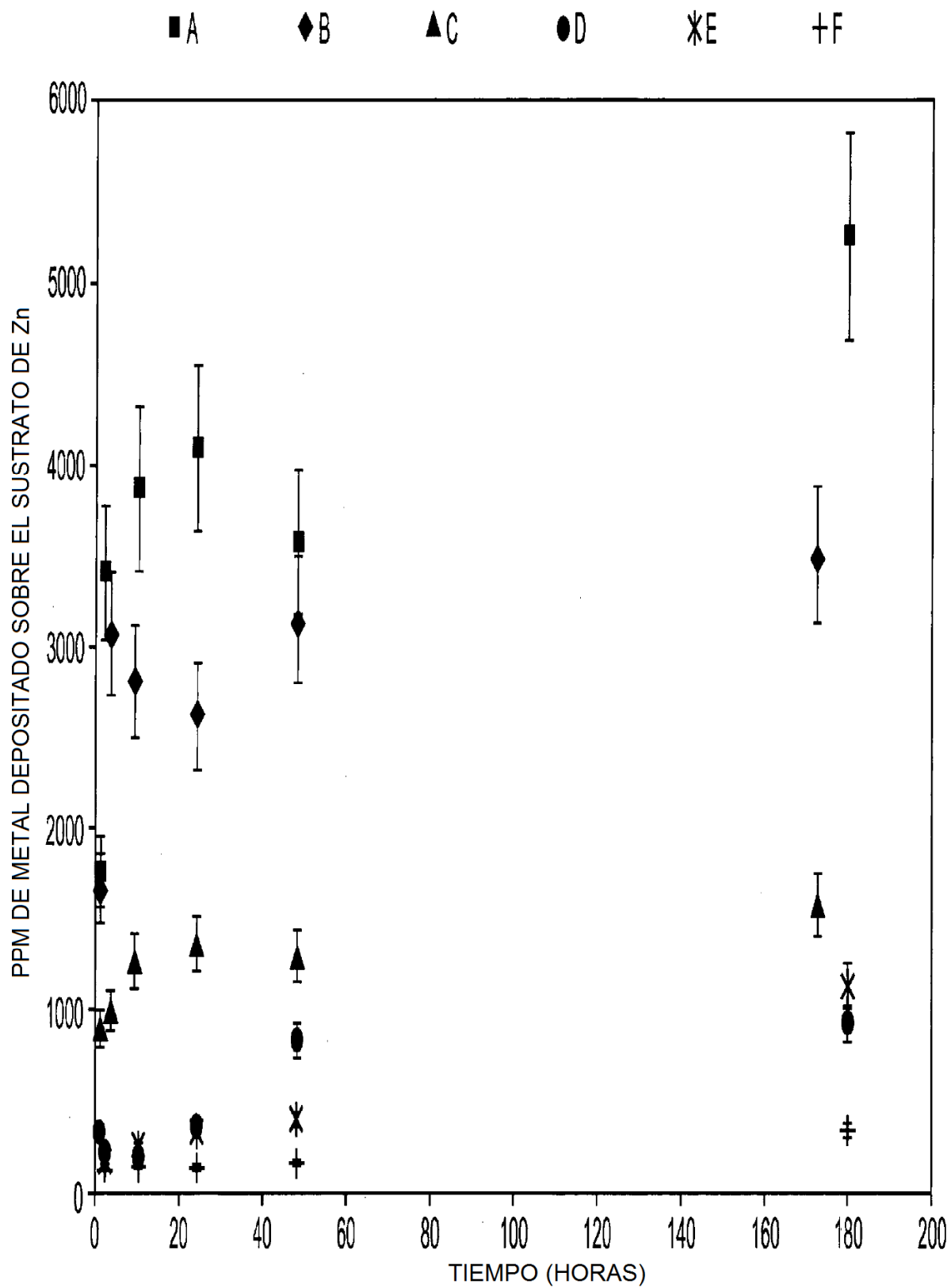


Figura 6