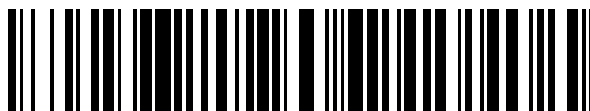


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 623**

51 Int. Cl.:

H01M 10/26	(2006.01)
H01M 4/36	(2006.01)
H01M 4/48	(2010.01)
H01M 4/62	(2006.01)
H01M 10/24	(2006.01)
H01M 4/24	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2002 PCT/NZ2002/00036**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.09.2002 WO02075830**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2002 E 02717236 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017 EP 1390995**

54 Título: **Electrodo de zinc recargable**

30 Prioridad:

15.03.2001 NZ 51055401

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

06.03.2018

73 Titular/es:

**ANZODE INC. (100.0%)
P.O. Box 190355
San Francisco, CA 94119, US**

72 Inventor/es:

**HALL, SIMON BERNERS y
LIU, JINRONG**

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 657 623 T3

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

DESCRIPCIÓN

Electrodo de zinc recargable

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a electrodos de zinc recargables. Se refiere asimismo a celdas de zinc recargables que llevan incorporados dichos electrodos como ánodos.

10 **Antecedentes de la invención**

Hace tiempo que se han apreciado las posibilidades de utilización de los electrodos de zinc en celdas electroquímicas alcalinas recargables, en particular baterías de níquel-zinc [1]. Se ha demostrado que las baterías de níquel-zinc presentan un buen rendimiento según los criterios, que incluyen:

15

- i) densidad de energía de 55-85 Wh/kg,
- ii) densidad de potencia de 140-200 W/kg,
- iii) potencial de circuito abierto de 1,75 V, y
- iv) índice de autodescarga de <0,8 %/día.

20

25

30

Sin embargo, existe una serie de problemas asociados con el electrodo de zinc que impiden que dichas baterías se puedan cargar y descargar a lo largo de suficientes ciclos como para que tengan un uso práctico. Dichos problemas se derivan de la propensión del electrodo de zinc a presentar cambios en la forma, que se suelen denominar "cambio de forma", tras el ciclo de descarga/carga. El cambio de forma es provocado por la solubilidad de los productos de descarga del electrodo de zinc en el electrolito alcalino como una especie zincato, $Zn(OH)_4^{2-}$. Con el tiempo, precipita el hidróxido de zinc sólido fuera de la solución hacia la superficie del electrodo, si bien esto puede ocurrir en emplazamientos alejados del sitio de reacción de descarga. En consecuencia, tras la recarga, el electrodo de zinc se hace más espeso en ciertos emplazamientos y más delgado en otros. Esto puede tener lugar a gran escala, hinchándose o fracturándose los electrodos respectivamente, o puede limitarse a disminuir el área superficial activa de los cristallitos de metal de zinc en la superficie de los electrodos de zinc.

35

Además del cambio de forma, tiene lugar también el fenómeno de crecimiento de dendritas de zinc. El crecimiento de dendritas se produce cuando tiene lugar el redépósito de metal de zinc en recarga en un conjunto de puntos en la superficie del electrodo, en lugar de producirse una distribución uniforme a través de toda la superficie. La fuente de material de zinc para la reducción no es el hidróxido de zinc precipitado, sino el zinc disuelto en solución. Las estrechas agujas o dendritas de metal de zinc crecen desde la superficie del electrodo y, con el tiempo, forman un cortocircuito eléctrico interno con el electrodo de zinc haciendo que falle la batería.

40

Se han realizado diversas tentativas con diferentes enfoques para obviar o prevenir los efectos del cambio de forma y el crecimiento de dendritas. En su mayoría, centran su punto de mira en disminuir la solubilidad de los productos de descarga del electrodo de zinc en el electrolito. Se ha tratado de hacerlo a través de modificaciones de la masa activa del electrodo de zinc, el electrolito y los separadores, en éste último caso para impedir un crecimiento de dendritas a través del separador que produciría si no un cortocircuito de la celda. Estas modificaciones se resumen en las Tablas 1 a 3 a continuación.

45

TABLA 1. Aditivos de la masa activa que presentan un mejor rendimiento

Aditivo	Referencia
Negro de acetileno	[2]
$Ca(OH)_2$	[3]
CdO	[4]
Polímeros orgánicos	[5]
Aleaciones de Zn	[6-8]
SnO o $Sn(OH)_2$, PbO o $Pb(OH)_2$	[9]
HgO + aglutinante orgánico	[10]
$Ba(OH)_2$ o $Sr(OH)_2$	[11]

TABLA 2. Aditivos del electrolito que presentan un mejor rendimiento

Aditivo	Referencia
ZnO , $(NH_4)_2CS$	[12]
Sales carbonato	[13]
Et_4NBr	[14]
Ésteres alquílicos de poli(propilen glicol)	[15]
Mezclas de sales de ácidos grasos, ésteres de ácido graso, alcoholes alifáticos e hidrocarburos	[16]
Sales fluoruro e hidróxidos	[17,18]

50

TABLA 3. Aditivos para el separador que presentan un mejor rendimiento

Aditivo	Referencia
Carboximetil celulosa	[19]
Ésteres de ácido graso de sacarosa	[20]
Ésteres de ácido graso de sorbitano	[21]

Bocharov *et al.*, *patente de la Unión Soviética SU No. 1 457 760 (1992)* [16] divulga un electrolito para una batería de níquel-zinc que contiene ácidos grasos de C₁₀-C₁₆ como una mezcla en combinación con una serie de ésteres de alquilo de cadena larga, alcoholes e hidrocarburos que presentan un mejor rendimiento.

Okabe *et al.* describen en dos patentes el uso de ésteres de ácido graso de sacarosa, *patente japonesa JP No. 07 161 376* [20], y sorbitano, *patente japonesa JP No. 07 161 375* [21], que revisten separadores de batería de níquel-zinc para inhibir el crecimiento de dendritas a través de dicho componente. En este electrolito fuertemente alcalino, lo más probable es que se produzca la hidrólisis de los ésteres de ácido graso para producir ácidos grasos libres en el electrolito.

A pesar de haberse demostrado que estas modificaciones mejoraban el rendimiento de las baterías de níquel-zinc con velocidades de carga y descarga bajas, aún sigue necesitándose baterías de níquel-zinc recargables con un cambio de forma manifiestamente bajo en combinación con la ausencia de crecimiento de dendritas con velocidades de carga y descarga altas.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un electrodo de zinc recargable y una celda de zinc recargable que supone un avance en lo que se refiere a conseguir este objetivo esencial o al menos proporcionar al público una opción útil.

Sumario de la invención

La invención se define en las reivindicaciones. Por consiguiente, la divulgación proporciona una composición activa para su uso en la preparación de un electrodo que zinc que incluye:

- (a) una fuente de zinc capaz de existir en un estado oxidado o reducido; y
- (b) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácidos grasos de C₆-C₃₀, sales, ésteres y otros derivados de los mismos y ácidos alquil sulfónicos de C₆-C₃₀, sales, ésteres y otros derivados de los mismos.

En la presente memoria descriptiva, la expresión "ácidos grasos de C₆-C₃₀" incluye ácidos grasos de 6 a 30 átomos de carbono de longitud saturados, insaturados y poliinsaturados de origen natural y sintético. Incluye asimismo ácidos grasos que pueden estar sustituidos además por uno o más sustituyentes, y/o que llevan incorporados anillos aromáticos carbocíclicos o heterocíclicos, anillos aromáticos condensados o sistemas policíclicos que incluyen anillos aromáticos. Los anillos aromáticos pueden estar sustituidos opcionalmente. Entre los sustituyentes adecuados se incluyen grupos halógeno, amino, nitro, alquilo, alcoxi, carboxilo, hidroxilo, amida o éster.

El término "ácidos alquil sulfónicos de C₆-C₃₀" incluye ácidos alquil sulfónicos de 6 a 30 átomos de carbono de longitud. Incluyen asimismo ácidos alquil sulfónicos que pueden estar sustituidos además por uno o más sustituyentes y/o incorporar anillos carboxílicos aromáticos o heterocíclicos, anillos aromáticos condensados o sistemas policíclicos que incluyen anillos aromáticos. Los anillos aromáticos pueden estar sustituidos opcionalmente. Entre los sustituyentes adecuados se incluyen los definidos bajo el término ácidos grasos de "C₆-C₃₀".

El término "derivado", cuando se utiliza en relación con "ácidos grasos de C₆-C₃₀" o "ácidos alquil sulfónicos de C₆-C₃₀" significa cualquier derivado, como por ejemplo un éster que es capaz de hidrolizarse en condiciones alcalinas para producir el ácido graso libre o la sal de ácido alquil sulfónico.

Aunque el componente (b) puede ser un compuesto simple seleccionado del grupo que consiste en ácidos grasos de C₆-C₃₀, sales, ésteres y otros derivados de los mismos, así como ácidos alquil sulfónicos de C₆-C₃₀, sales, ésteres y otros derivados de los mismos, se contemplan también realizaciones en las que el componente (b) incluye dos o más de estos compuestos.

Preferentemente, el componente (b) comprende un ácido graso de C₆-C₃₀, sal o éster del mismo.

Más preferentemente, el ácido graso, sal o éster del mismo es ácido graso de C₁₂-C₂₂ de origen natural, aún más preferentemente, de C₁₆-C₂₀, sal o éster.

De acuerdo con la invención, el ácido graso, sal o éster del mismo es estearato de zinc o de calcio.

La composición activa comprende los componentes (a) y (b) en combinación.

La composición activa comprende una mezcla de estearato de zinc o de calcio y uno entre los dos, o los dos, entre óxido de zinc e hidróxido de zinc.

5 En una realización preferente, la composición activa comprende estearato de zinc y uno entre los dos, o los dos, entre óxido de zinc e hidróxido de zinc. En dicha realización, la relación molar estearato de zinc: óxido/hidróxido de zinc se encuentra en el intervalo de 0,05:1 a 0,4:1 y, preferentemente, de 0,075:1 a 0,25:1.

10 En otra realización, la composición activa comprende estearato de calcio y uno entre los dos, o los dos, entre óxido de zinc e hidróxido de zinc. En dicha realización, la relación molar estearato de calcio: óxido/hidróxido de zinc se encuentra en el intervalo de 0,03:1 a 0,15:1.

15 En otras realizaciones de la divulgación, la composición activa comprende estearato de magnesio, estearato de estroncio o estearato de bario y uno entre los dos, o los dos, entre óxido de zinc e hidróxido de zinc. En dicha realización, preferentemente la relación molar estearato de magnesio, estroncio o bario: óxido/hidróxido de zinc se encuentra en el intervalo de 0,0001: 1 a 0,2:1, más preferentemente, de 0,01:1 a 0,2:1 y aún más preferentemente de 0,03:1 a 0,15:1.

20 En otra realización más de la divulgación, la composición activa comprende estearato de hierro (II), estearato de hierro (III) o estearato de aluminio y uno entre los dos, o los dos, entre óxido de zinc e hidróxido de zinc. En dicha realización, preferentemente la relación molar estearato de hierro (II), hierro (III) o aluminio: óxido/hidróxido de zinc se encuentra en el intervalo de 0,0001:1 a 0,2:1, más preferentemente de 0,01:1 a 0,2:1 y aún más preferentemente de 0,05:1 a 0,15:1.

25 Opcionalmente, la composición activa incluye también grafito en polvo. Cuando se incluye, el grafito en polvo preferentemente comprende de 0,1 a 60 %, more preferentemente de 10 a 45 % y aún más preferentemente de 15 a 35 % en peso de la composición activa.

30 Opcionalmente, la composición activa incluye también una sal de plomo (II), por ejemplo $Pb(NO_3)_2$. Cuando se incluye la sal de plomo (II), preferentemente la relación molar plomo (II): zinc se encuentra en el intervalo de 0,0005:1 a 0,1:1.

35 Opcionalmente, la composición activa incluye también una sal de cobre (II), por ejemplo $Cu(NO_3)_2$. Cuando se incluye la sal de cobre (II), preferentemente la relación molar cobre (II): zinc se encuentra en el intervalo de 0,0005:1 a 0,1:1.

Preferentemente, el electrodo de zinc comprende la composición activa aplicada a un colector de corriente.

40 Preferentemente, el electrodo de zinc es el adecuado para que la composición activa, tras al menos 350 ciclos de carga/descarga, a velocidades de carga y descarga para que la carga y descarga de la batería se complete en 2-2,5 horas y 1-1,5 horas respectivamente, mantenga un área superficial electroactiva suficiente en el electrodo como para proporcionar al menos 55 % de la capacidad inicial del electrodo.

45 Preferentemente, el electrodo de zinc es el adecuado para que la composición activa, tras al menos 1134 ciclos de carga/descarga, a velocidades de carga y descarga para que se complete la carga y descarga de la batería are complete en 2 horas y 1,7 horas respectivamente, mantenga un área superficial electroactiva suficiente en el electrodo como para proporcionar al menos 80 % de la capacidad inicial del electrodo.

50 En un aspecto más, la presente invención proporciona una celda de zinc recargable que comprende al menos un electrodo de zinc recargable, tal como se ha definido como ánodo y un cátodo adecuado.

Si bien se ha descrito ampliamente, no se limita a ello e incluye también realizaciones de las que se proporcionan ejemplos en la siguiente descripción.

55 Descripción de los gráficos

A continuación, se describirá con mayor detalle la presente invención y haciendo referencia a los dibujos adjuntos en los que:

60 La Figura 1 es un diagrama esquemático de una celda de zinc recargable de la presente invención;

La Figura 2 presenta la capacidad de la batería de una celda de zinc recargable de la invención en función del número de ciclos para ciclos de descarga/carga. La retícula indica un 55 % de capacidad de batería teórico a los 355 ciclos. La línea discontinua presenta la capacidad máxima inicial de 83 % a los 49 ciclos (ignorando breves incursiones por encima de este valor en los ciclos 37 y 98-102); y

65

La Figure 3 presenta la capacidad de la batería de otra celda de zinc recargable de la invención en función del número de ciclos de descarga/carga. La línea discontinua presenta un 80 % de la capacidad teórica. La capacidad de descarga medida permanece por encima de este 80 % de capacidad para más de 1134 ciclos de carga/descarga.

5

Descripción detallada de la invención

Tal como se ha definido, la presente invención se refiere a nuevos electrodos de zinc y a celdas de zinc recargables que contienen dichos electrodos.

10

Los solicitantes han descubierto de manera sorprendente que es posible conseguir una significativa mejora del rendimiento de celdas de zinc. Dicha mejora se atribuye a la reducción del cambio de forma del electrodo de zinc y la cantidad de crecimiento de dendritas y se puede conseguir incorporando un ácido graso o a sal, éster u otro derivado del mismo en la composición activa del electrodo de zinc. En particular, en realizaciones preferentes de la invención, se ha descubierto que el material del electrodo de zinc que contiene zinc, tras al menos 350 ciclos de carga/descarga, a altas velocidades de carga descarga mantiene un área superficial electroactiva suficiente en el electrodo como para proporcionar al menos 55 % de la capacidad inicial del electrodo.

15

En otras realizaciones preferentes de la invención, se ha descubierto que el material del electrodo de zinc que contiene zinc activo, tras al menos 1134 ciclos de carga/descarga, a velocidades de carga/descarga altas, mantiene un área superficial electroactiva suficiente en el electrodo como para proporcionar al menos 80 % de la capacidad inicial del electrodo.

20

Por otra parte, no hay ninguna relocalización discernible e la composición de zinc activa dentro de la celda, ni en los separadores ni en las paredes del envase.

25

Los electrodos de zinc recargables divulgados contienen una composición activa que comprende al menos:

- (a) una fuente de zinc capaz de reciclarse de forma repetida entre un estado oxidado y reducido; y
- (c) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácidos grasos de C₆-C₃₀, sales, ésteres y otros derivados de los mismos y ácidos alquil sulfónicos de C₆-C₃₀, sales, ésteres y otros derivados de los mismos (tal como se ha definido).

30

En realizaciones preferentes, el componente (b) de la composición activa comprende un ácido graso C₁₂-C₂₂ de origen natural o una sal o éster del mismo. Preferentemente, el componente (b) es un ácido graso de C₁₆-C₂₀, sal o éster, siendo un ácido graso particularmente preferente un ácido esteárico o una sal o éster del mismo.

35

Se podrá apreciar que la fuente de zinc puede ser cualquier forma de zinc electroquímicamente activa capaz de reciclarse de forma repetida entre un estado oxidado y repetido (que contiene metal de zinc en estado cargado). Sin embargo, generalmente, es preferente que la fuente de zinc sea proporcionada por una sal de zinc (como por ejemplo, un sulfato de zinc o un nitrato de zinc) o, de acuerdo con la invención reivindicada, por un óxido y/o hidróxido de zinc. En estas realizaciones, preferentemente, la composición activa comprende una mezcla de la fuente de zinc y el ácido graso, sal o éster.

40

La composición activa puede formarse como una mezcla a fondo, por precipitación de una sal zinc de un ácido graso e hidróxido de zinc por mezclado rápido de una mezcla alcalina del ácido graso y la sal de zinc (por ejemplo, sulfato de zinc o nitrato de zinc). Especies como monohidróxido de la sal monoestearato de zinc pueden formar parte de esta preparación y potenciar además el rendimiento de la batería. En realizaciones alternativas, se puede preparar la composición por simple mezclado de los dos componentes (a) y (b) como materiales sólidos tras la preparación por separado.

50

En otras realizaciones alternativas, la composición activa puede formarse añadiendo otras sales de ácido graso, como sal de potasio, sodio o litio, a hidróxido de zinc u óxido de zinc, para que se forme una sal de ácido de zinc en ciclos de carga/descarga posteriores.

55

Se puede formar también la composición activa como una mezcla a fondo por precipitación de una sal de calcio de un ácido graso e hidróxido de zinc por mezclado rápido de una mezcla alcalina del ácido graso, una sal de calcio (por ejemplo, sulfato de calcio o nitrato de calcio) y una sal de zinc. Especies como el monohidróxido de la sal monoestearato de calcio también puede formar parte de esta preparación y potenciar además el rendimiento de la batería.

60

En realizaciones alternativas, la composición activa puede formarse añadiendo otras sales de ácido graso, como sales de potasio, sodio o litio, a hidróxido de zinc u óxido de zinc, en combinación con una sal de calcio, de manera que la sal de calcio de ácido graso se forma en el ciclo de carga/descarga posterior.

65

En otras realizaciones alternativas, la composición activa puede formarse añadiendo otras sales de un ácido graso, como sal de potasio, sodio o litio a hidróxido de zinc o óxido de zinc, en combinación con una sal de magnesio, estroncio o bario sal, de manera que se forma una sal de ácido graso de magnesio, estroncio o bario en los ciclos de carga/descarga posteriores.

5 En una realización de la invención, la composición activa comprende una mezcla de óxido de zinc y/o hidróxido de zinc con estearato de zinc. Dicha mezcla se puede preparar convenientemente añadiendo un álcali a ácido esteárico y añadiendo después sulfato de zinc o nitrato de zinc.

10 En otra realización de la invención, la composición activa comprende una mezcla de óxido de zinc y/o hidróxido de zinc con estearato de calcio. Dicha mezcla se puede preparar convenientemente por precipitación en una solución alcalina de estearato que contiene una sal de zinc y una sal de calcio (II) como nitrato de calcio.

15 En otras divulgaciones, la composición activa comprende una mezcla de óxido de zinc y/o hidróxido de zinc con un estearato de magnesio, estearato de estroncio o estearato de bario. Dicha mezcla se puede preparar convenientemente por precipitación en una solución alcalina de estearato que contiene una sal de zinc y una sal de magnesio (II), estroncio (II) o bario (II).

20 En otras divulgaciones, la composición activa comprende una mezcla de óxido de zinc y/o hidróxido de zinc con estearato de hierro (II), estearato de hierro (III) o estearato de aluminio. Dicha mezcla se puede preparar convenientemente por precipitación en una solución alcalina de estearato que contiene una sal de zinc y una sal de hierro (II), hierro (III) o aluminio (III).

25 En otras divulgaciones, la composición activa comprende una mezcla de óxido de zinc y/o hidróxido de zinc con un estearato de plomo, estearato de estaño o estearato de cadmio. Dicha mezcla se puede preparar convenientemente por precipitación en una solución alcalina de estearato que contiene una sal de zinc y una sal de plomo, estaño o cadmio.

30 En otras realizaciones más aún, se puede preparar una composición activa pegando la fuente de zinc y una fuente de calcio, magnesio, estroncio, bario, hierro (II), hierro (III), aluminio, plomo, estaño o cadmio en un colector de corriente adecuado y, a continuación, aplicando por pulverización, inmersión o revestimiento una solución, sólido o fundido de éster de ácido graso. La composición activa puede prepararse también prensando entre sí el zinc en polvo sinterizado con un éster de ácido graso en combinación con una fuente de calcio, magnesio, estroncio, bario, hierro (II), hierro (III), aluminio, plomo, estaño o cadmio para formar un ánodo.

35 Además de la fuente de zinc y el ácido graso o sal, éster u otro derivado del mismo o el ácido alquil sulfónico o sal, éster u otro derivado del mismo, la composición activa del electrodo de zinc puede incluir opcionalmente sales de plomo (II), por ejemplo $Pb(NO_3)_2$. Cuando se incluyen sales de plomo (II), preferentemente, la relación molar de plomo (II): zinc se encuentra en el intervalo 0,0005:1 a 0,1:1. La adición de sales de plomo puede disminuir el índice de desprendimiento de hidrógeno en el ánodo durante la recarga.

40 Además de la fuente de zinc y el ácido graso o sal, éster u otro derivado del mismo o el ácido alquil sulfónico o sal, éster u otro derivado del mismo, la composición activa del electrodo de zinc puede incluir opcionalmente sales de cobre (II), por ejemplo $Cu(NO_3)_2$. Cuando se incluyen sales de cobre (II), preferentemente, la relación molar de cobre (II): zinc se encuentra en el intervalo 0,0005:1 a 0,1:1.

45 Opcionalmente, la composición activa incluye también grafito en polvo. Cuando se incluye, el grafito en polvo preferentemente comprende de 0,1 a 60 %, más preferentemente de 10 a 45 % y aún más preferentemente de 15 a 35 %, en peso de la composición activa. La adición del grafito puede disminuir la resistencia eléctrica de la composición activa.

50 Los electrodos de zinc de la invención comprenderán también normalmente un colector de corriente. Según esto, se pueden preparar los electrodos pegando la composición activa a un colector de corriente adecuado, por ejemplo tela de grafito, hoja de cobre ranurada o malla de latón tejida. Alternativamente, se podría extender la masa activa sobre un soporte adecuado y reducir electroquímicamente o de otra forma para dar una red de metal de zinc como colector de corriente.

55 En otro aspecto, la presente invención proporciona una celda de zinc recargable que contiene, como ánodo, un electrodo de zinc de la invención. Las celdas de zinc recargables que contienen un electrodo de zinc de la invención pueden incluir celdas de níquel /zinc (que contienen un electrodo de níquel como $NiOOH$ en estado cargado); celdas de zinc/aire; celdas de plata/zinc (que contienen un electrodo de plata como óxido de plata en estado cargado); y celdas de manganeso/zinc (que contienen un electrodo de manganeso como dióxido de manganeso en estado cargado). Las celdas de zinc recargables de la invención pueden prepararse incorporando en los electrodos un electrolito adecuado, conectores de electrodo y separadores, aplicando métodos muy conocidos en la técnica.

60
65

En una realización, el electrolito es una solución acuosa de una base adecuada. Entre las bases adecuadas se incluyen, pero sin limitarse solo a ellas hidróxido de potasio, hidróxido de sodio e hidróxido de litio y mezclas de los mismos. En una realización preferente, el electrolito es una solución acuosa de hidróxido de potasio.

5 En una realización, el electrolito está saturado con óxido de zinc.

En una realización, el electrolito está saturado con una sal de tetraalquil amonio adecuada, como por ejemplo sal de tetrabutil amonio. En una realización preferente, la sal de tetraalquil amonio es hidróxido de tetrabutil amonio.

10 En una realización preferente el electrolito es una solución acuosa de hidróxido de potasio saturada tanto con óxido de zinc como con hidróxido de tetrabutil amonio.

En una realización, la accesibilidad del electrolito a la masa activa del electrodo está restringida, por ejemplo encerrando el conjunto del electrodo en un material adecuado que es estable en el medio del electrolito. Entre los materiales adecuados se incluye una serie de plásticos inertes como polietileno, pero no se limitan a ellos.

15 Las celdas recargables de la invención se pueden poner en funcionamiento tanto en modo sellado como sin sellar. Preferentemente, se pone en funcionamiento la celda en modo sellado para permitir que el óxido generado dentro de la celda reaccione con el zinc, para inhibir posteriormente la formación de dendritas. Si se pone en funcionamiento en modo sin sellar, puede ser deseable introducir una válvula de una sola dirección para permitir la ventilación de la celda al mismo tiempo que se previene que penetre el aire para controlar el nivel de carbonato en la celda.

A continuación, se describirá la invención con mayor detalle haciendo referencia a los dibujos adjuntos y los siguientes ejemplos no exhaustivos.

25

Ejemplo 1

Se construyó una celda de un tamaño AA aproximadamente con dos electrodos de zinc y un electrodo de níquel, tal como se muestra en la Figura 1. Los electrodos tenían unas dimensiones de 38 mm x 70 mm x 1 mm. Se intercaló el electrodo de níquel entre los dos electrodos de zinc y se separaron con separadores de nilón tejido y se enfundó el conjunto de electrodo dentro de una tela de nilón. Se montó el conjunto de electrodo de forma plana dentro de un envase de celda.

30 Se obtuvo el electrodo de níquel de una batería de níquel cadmio de tamaño AA producida por JJJ Batería Co. Ltd., Jiangmen, Guangdong Province, P.R. China y se utilizó sin posterior modificación.

Se prepararon electrodos de zinc de una composición activa que contenía una relación molar estearato de zinc: hidróxido de zinc de 0,163:1 mezclado con carbono en polvo (30 % en peso en la mezcla final). Se preparó la masa activa como una mezcla a fondo a través de dos procesos de precipitación sucesivas. En el primer proceso de precipitación, se disolvió sulfato de zinc (0,1 moles) en agua (400 ml) y se calentó la solución a 50-60 °C. Se preparó hidróxido sódico acuoso como una solución por separado (0,2 moles de hidróxido sódico en 200 ml). Se dispersó grafito (8,68 g) en la solución de hidróxido sódico y se añadió la suspensión de hidróxido sódico/grafito lentamente con agitación a la solución de sulfato de zinc. Se formó una suspensión gris de hidróxido de zinc y partículas de grafito mezcladas a fondo. Se ajustó el pH a 8-9.

40 Se añadió lentamente una solución de estearato de potasio acuosa (500 ml) a 50-60 °C preparado a partir de una mezcla estequiométrica de ácido esteárico (0,0326 moles) e hidróxido de potasio (0,0326 mol) con agitación a la suspensión de hidróxido de zinc-grafito a 50-60 °C. Se ajustó el pH de esta mezcla en 8-9. Se agitó la mezcla durante 5-10 minutos para asegurar un mezclado a fondo de estearato de potasio con el hidróxido de zinc y las partículas de grafito.

En un segundo proceso de precipitación, se añadió una solución de sulfato de zinc (0,0163 moles) disuelta en agua (100 ml) a la mezcla de estearato de potasio, hidróxido de zinc y grafito. Esto tuvo como resultado la precipitación inmediata de estearato de zinc y dio una masa activa de zinc como un precipitado gris, en el que estaba presente el estearato de zinc, hidróxido de zinc y grafito como una mezcla a fondo. Se calentó la mezcla precipitada final a 70 °C y se agitó durante 10 minutos más. Una vez detenida la agitación, se sedimentó la mezcla de masa activa como un material uniformemente gris sin estratificación conforme a una masa homogénea. Después de enfriar a temperatura ambiente, se filtró esta masa activa y se lavó con agua. Se utilizó la masa activa inmediatamente sin secado.

55 Se soportó físicamente la composición activa sobre el colector de corriente por inclusión de una tela de poliéster no tejida. El colector de corriente fue una tela de grafito tejida con un depósito electroquímico de estaño metálico a partir de una solución de estanoato sódico alcalina (2A durante 2 min). Se produjo el contacto eléctrico externo por prensado de la hoja de níquel sobre la tela de grafito.

60 Se pegó la masa activa de zinc al conector de corriente de manera que cada electrodo de zinc contenía 0,040 moles de hidróxido de zinc.

65

Se saturó en KOH 7 M con hidróxido de tetrabutil amonio y se saturó con ZnO.

En el diagrama esquemático de la celda que se muestra en la Figura 1, la célula incluye una funda de batería 1, un conector de electrodo negativo 2, un conector de electrodo positivo 3, una correa de conexión interna de la placa negativa 4, una placa de electrodo negativo 5, una placa de electrodo positiva y separadores 7.

Se recicló la celda a través de modos de carga y descarga. Se mantuvo la carga a una corriente de 200 mA durante 2 horas, con la excepción de los números de ciclo 31 y 179, en los que se mantuvo la carga a 200 mA durante 2,25 horas. La descarga fue a través de una carga constante de $4,9 \Omega$ hasta que la tensión de la celda descendió a 1 V, lo que indica una completa descarga de la celda.

Se calculó la corriente de descarga por la tensión de la celda dividido por la carga de resistencia constante. Se calculó la capacidad de descarga a través de la integral de la corriente de descarga en función del tiempo durante el período de descarga.

En la Figura 2 se muestra la capacidad de descarga en función del número de ciclos. Debe advertirse que la célula presentó inicialmente una capacidad de retención máxima de 83 % a 49 ciclos (ignorando las breves incursiones por encima de este valor en los ciclos 37 y 98-102) y todavía tuvo una media de un 55 % de capacidad de descarga a los 350 ciclos. Esto representa cierto cambio de la forma con el resultado una pérdida eficaz de la capacidad de descarga de 34 % en comparación con la capacidad de retención máxima inicial.

Las celdas de la técnica anterior con masas activas de zinc formadas a partir de ZnO o $Zn(OH)_2$ y por lo demás con una construcción y una composición de electrodos idénticas fallan como consecuencia del crecimiento de dendritas a los 30 ciclos en estas condiciones de carga/descarga. Asimismo, es evidente un cambio de la forma a gran escala con la relocalización y redistribución de la masa activa de zinc en toda la celda electroquímica. No fue evidente ningún cambio de la forma en esta celda electroquímica.

Ejemplo 2

Se construyó una celda de 1,0 amperio hora de dos electrodos de zinc y un electrodo de níquel, tal como se muestra en la Figura 1. Los electrodos de zinc tenían dimensiones de 92 mm (ancho) x 64 mm (altura) x 2 mm (espesor) y el electrodo de níquel tenía dimensiones de 87 mm (ancho) x 59 mm (altura) x 2 mm (ancho). Se intercaló el electrodo de níquel entre los dos electrodos de zinc. Se montó el conjunto de electrodos en plano dentro del envase de la celda.

Se preparó el electrodo de níquel pegando una mezcla de hidróxido de níquel (II), grafito y sulfato de cobalto (II) en un colector de corriente de níquel de esponja metálica. Se soldó por puntos un terminal conductor de hoja de níquel externo sobre la esponja de níquel. Se preparó la masa activa por mezclado en seco a fondo del hidróxido de níquel (II) (0,2 moles) y grafito (6 g) seguido de la adición de agua (20 ml) y sulfato de cobalto (II) (0,02 moles) seguido de posterior mezclado. Finalmente, se añadió hidróxido de potasio (0,04 moles) a esta suspensión espesa con mezclado y se eliminó el exceso de agua por succión. Se aplicó suficiente pasta al colector de corriente para que estuvieran presentes 0,12 moles de hidróxido de níquel (II) en el electrodo de níquel.

Se prepararon electrodos de zinc a partir de una composición activa que contenía una relación molar de estearato de calcio: hidróxido de zinc de 0,0527:1 mezclada con carbono en polvo (19 % en peso en la masa activa final). Se preparó la masa activa como una mezcla a fondo a través de los dos procesos de precipitación sucesivos descritos en el Ejemplo 1. Las condiciones fueron idénticas a las descritas en el Ejemplo 1, con las siguientes alteraciones: en el primer proceso de precipitación para el Ejemplo 2, se preparó una suspensión de grafito (3 g) e hidróxido de zinc (0,1 moles) y a continuación, se mezcló con estearato de potasio (0,01054 moles). En el segundo proceso de precipitación, se añadió una solución acuosa de nitrato de calcio ($5,27 \times 10^{-3}$ moles) a la suspensión de grafito e hidróxido de zinc para hacer precipitar la masa activa como una mezcla a fondo de estearato de calcio, hidróxido de zinc y grafito.

Se mezcló a fondo el hidróxido de potasio sólido (0,3 g) (por triturado) con la masa activa para facilitar el pegado de la masa activa a los colectores de corriente.

Se ensamblaron los colectores de corrientes del electrodo de zinc por soldadura por puntos junto con tres capas de malla de latón de 40 x 40. Se hicieron contactos eléctricos externos por soldadura por puntos de la hoja de níquel en la malla de latón. Se revistió la hoja de níquel con aglutinante de resina epoxi para evitar la exposición del electrolito.

Se preparó suficiente pasta como para que cada electrodo de zinc tuviera un contenido en masa activa equivalente a 0,1 moles de hidróxido de zinc.

Se encerró cada uno de los electrodos de níquel y de zinc individualmente con dos capas de tela de nilón tejida sellada por calor en los bordes de la parte inferior, los lados y la parte superior (con la excepción de una pequeña apertura para el saliente del contacto eléctrico de la hoja de níquel). Se colocó el electrodo de níquel enfundado

- entre los dos electrodos de zinc enfundados, que fueron enrollados después con hilo de nilón para asegurar que los bordes de los electrodos permanecían en íntimo contacto. El conjunto de electrodos enrollados se enfundó después con una película de polietileno retractilado sellado en los bordes inferior y lateral pero abierto a lo largo del reborde superior. Se colocaron dos capas de malla de nilón de 60 x 60 sobre la cara exterior de uno de los lados del conjunto de electrodos para asegurar una presión uniforme en todo el conjunto de electrodos cuando se ensambló la funda Perspex con presión. Se orientó la celda en la configuración vertical.
- 5 Se saturó el electrolito con KOH 7 M con hidróxido de tetrabutil amonio y se saturó con ZnO.
- 10 En el diagrama esquemático de la celda que se muestra en la Figura 1, la celda incluye una funda de batería 1, un conector de electrodo negativo 2, un conector de electrodo positivo 3, una correa de conexión interna de placa negativa 4, una placa de electrodo negativa 5, una placa de electrodo positiva 6 y separadores 7. No se muestra la bolsa de polietileno de cierre hermético.
- 15 Se sometió la celda a dos ciclos de formación que consistieron cada uno en la carga a 160 mA durante 10 horas, 5 minutos en circuito abierto, descarga a 160 mA hasta que la tensión de la celda descendió a 1,3 V, seguido de 5 minutos en circuito abierto.
- 20 A continuación, se recicló la celda a través de modos de carga y descarga. Se mantuvo la carga a una corriente de 500 mA durante 2 horas. Una vez completada la carga, se mantuvo la celda en circuito abierto durante 5 minutos. Se mantuvo la descarga a una corriente constante de 600 mA hasta que la tensión de la celda descendió a 1,3 V lo que indicó una completa descarga de la celda. Una vez completada la descarga, se mantuvo la celda en circuito abierto durante 5 minutos.
- 25 En la Figura 2 se muestra la capacidad de descarga en función del número de ciclos. Se puede apreciar que la celda que contiene la nueva masa activa de zinc mantuvo una capacidad de descarga por encima de 80 % durante 1134 ciclos. Durante los primeros 500 ciclos, se mantuvo la capacidad en más de un 95 % con una reducida variación entre ciclo y ciclo.
- 30 De los ciclos 500° a 700°, hubo un descenso gradual desde una capacidad del 95 % a una capacidad del 89 %. Esto demuestra que el electrodo de zinc modificado objeto de esta patente no sufre ningún cambio de forma significativo ni crecimiento de dendritas.
- 35 En la celda electroquímica no fue evidente ningún cambio de la forma a gran escala.
- 40 Asimismo, el reducido y evidente descenso de la capacidad durante los primeros 700 ciclos en la celda que contenía la nueva masa activa de zinc se puede recuperar a través de un cortocircuito eléctrico externo deliberado de la celda durante un período de tiempo. De esta forma, tras 720 ciclos completos de carga /descarga (es decir, que termina en el período de circuito abierto después de la descarga de 5 minutos) de la celda que contenía la nueva masa activa de zinc, se descargó eléctricamente la celda con un cable conductor externo durante un período de 24 horas. Tras ello y al cabo de 3 ciclos normales de carga /descarga (no se muestra en la Figura 2), la célula se había recuperado en un 90 % de su capacidad. Esta mejora de la capacidad continuó con el reciclado, de manera que tras 10 ciclos más (ciclo 731), la capacidad de la celda recuperó el 95 % de capacidad presentado a lo largo de los primeros 500 ciclos. Esta recuperación tras el cortocircuito se mantuvo durante 140 ciclos más con una reducida variación entre ciclo y ciclo en capacidad. Tras el ciclo 875, se observó un descenso progresivo de la capacidad, de manera que una vez completados 1027 ciclos, la capacidad fue 88 % y por encima de 80 % de la capacidad requerida para un rendimiento satisfactorio. Una vez completado el ciclo 1134, la capacidad había descendido a un 80 % de los criterios de capacidad.
- 45 El uso de la combinación de estearato de zinc y e hidróxido de zinc o estearato de calcio e hidróxido de zinc en la masa activa reduce la solubilidad de los productos de descarga del electrodo de zinc sin reducir significativamente la velocidad de descarga o de carga. Sin pretender vincularse a teoría alguna, se cree que esta reducción de la solubilidad de los productos de descarga del electrodo de zinc reduce la susceptibilidad del electrodo de zinc al cambio de forma y la formación de dendritas.
- 50 Si bien se ha descrito la invención haciendo referencia a realizaciones en particular, las personas especializadas en la técnica podrán apreciar que es posible introducir variaciones y modificaciones sin por ello alejarse del alcance de la invención.
- 55 **Susceptibilidad de aplicación industrial**
- 60 Se podrá apreciar de la explicación anterior que la presente invención proporciona un electrodo de zinc para su uso en una celda electroquímica recargable.
- 65 Ventajosamente, las celdas electroquímicas recargables que llevan incorporados los electrodos de la invención pueden cargarse y descargarse de forma repetida sin fallar enseguida por el cambio de forma o la formación de

dendritas. Las células electroquímicas pueden utilizarse en dispositivos portátiles o en aplicaciones de almacenamiento de energía fijas.

Referencias

- 5 [1] J. Jindra, J. Power Sources, 66 (1997) 15.
- [2] E. Frackowiak, Power Sources, 13 (1991) 225.
- 10 [3] R. Jain, T.C. Adler, F.R. McLarnon and E.J. Cairns, J. Appl. Electrochem., 22 (1992) 1039.
- [4] A. Renuka, A. Veluchamy, N. Venkatakrishnan, S.S. Begun, V.R. Chidambaram and R. Sabapathi, J. Appl. Electrochem., 22 (1992) 182.
- 15 [5] M. Suga, N. Kuroda and S. Akita, *Solicitud de patente europea*. EP No 578 501 (1994); Chem. Abstr., 120 (1994) 139 222.
- [6] T. Onda, K. Okabe, K. Fujii and M. Yamane, *patente japonesa* JP No. 0 428 160 (1992); Chem. Abstr., 117 (1992) 30 534.
- 20 [7] S. Furukawa, M. Nogami and M. Tadokoro, *patente japonesa* JP No. 03 122 235 (1991); Chem. Abstr., 115 (1991) 23 6319.
- [8] S. Furukawa, M. Nogami and M. Tadokoro, *patente japonesa* JP No. 03 297 057 (1991); Chem. Abstr., 116 (1992) 177 762.
- 25 [9] K. Obake, Y. Eguchi, T. Atsuda and K. Fujii, *patente japonesa* JP No. 04 126 356 (1992); Chem. Abstr., 117 (1992) 154 561.
- [10] I.F. Danzig, patente estadounidense No. 4.368.244.
- [11] A. Charkey, patente estadounidense No. 5.556.720.
- [12] R. Shivkumar, G. Paruthimal Kalaignam and T. Vasudevan, J. Power Sources., 55 (1995) 53.
- 35 [13] A. Renuka, A. Veluchamy and N. Venkatakrishnan, J. Power Sources., 34 (1991) 381.
- [14] Z. Baohong, Ch. Meng, Xu Dongari and W. Yindong, Ext. Abstr., 46th ISE Meet., Xiamen, P.R. China, 1995, Vol. 2, Abstr. No. 5-43.
- 40 [15] V.V. Bocharov, V.E. Dmitrenko, Yu.M. Volkov, V.V. Berendt, V.D. Sudejchenko, A.E. Frolov, T.V. Balashova, E.A. Ranneva y V.M. Zlobin, *patente de la URSS SU No. 1 311 553* (1992); Chem Abstr., 119 (1993) 52 899.
- [16] V.V. Bocharov, V.E. Dmitrenko, M.K. Ostrovskii, V.V. Berendt, V.D. Sudejchenko, A.E. Frolov, T.V. Balashova, E.A. Ranneva, V.M. Zlobin and N.I. Maznichenko, *patente de la URSS SU No. 1 457 760* (1992); Chem. Abstr., 118 (1993) 258 137.
- 45 [17] T.C. Adler, F.R. McLarnon y E.J. Cairns, patente estadounidense No. 5.453.336.
- [18] T.C. Adler, F.R. McLarnon y E.J. Cairns, patente estadounidense No. 5.4302.475.
- 50 [19] Y. Eguchi, K. Fujii, T. Atsuta y K. Okabe, *patente japonesa* JP No. 03 230 480 (1990).
- [20] K. Okabe, T. Onda, K. Fujii, M. Yamane, N. Matoba, S. Nakajima, K. Rikihisa y K. Adachi, *patente japonesa* JP No. 07 161 376.
- 55 [21] K. Okabe, T. Onda, K. Fujii, M. Yamane, N. Matoba, N. Noriko, S. Nakajima, K. Rikihisa y K. Adachi, *patente japonesa* JP No. 07 161 375.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una **composición** para su uso en la preparación de un electrodo de zinc recargable que comprende una mezcla de:
- (a) óxido de zinc, hidróxido de zinc o una mezcla de los mismos; y
(b) estearato de zinc, en la que la relación molar del estearato de zinc: óxido/hidróxido de zinc se encuentra en el intervalo de 0,05:1,00 a 0,4:1,0 o estearato de calcio, en la que la relación molar del estearato de calcio: óxido/hidróxido de zinc se encuentra en el intervalo de 0,03:1 a 0,15:1.
- 10 2. Una composición, tal como se reivindica en la reivindicación 1, en la que la composición incluye además grafito.
3. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 2, en la que el grafito comprende de 0,1 a 60 % en peso de la composición.
- 15 4. Una composición tal como se reivindica en la reivindicación 3, en la que el grafito comprende de 10 a 45 % en peso de la composición.
- 20 5. Una composición, tal como se reivindica en la reivindicación 4, en la que el grafito comprende de 15 a 35 % en peso de la composición.
6. Una composición según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en la que la mezcla se ha formado por precipitación.
- 25 7. Un **electrodo** de zinc que comprende una composición tal como se reivindica en la reivindicación 6.
8. Una **celda recargable** que comprende al menos un electrodo tal como se reivindica en la reivindicación 7.

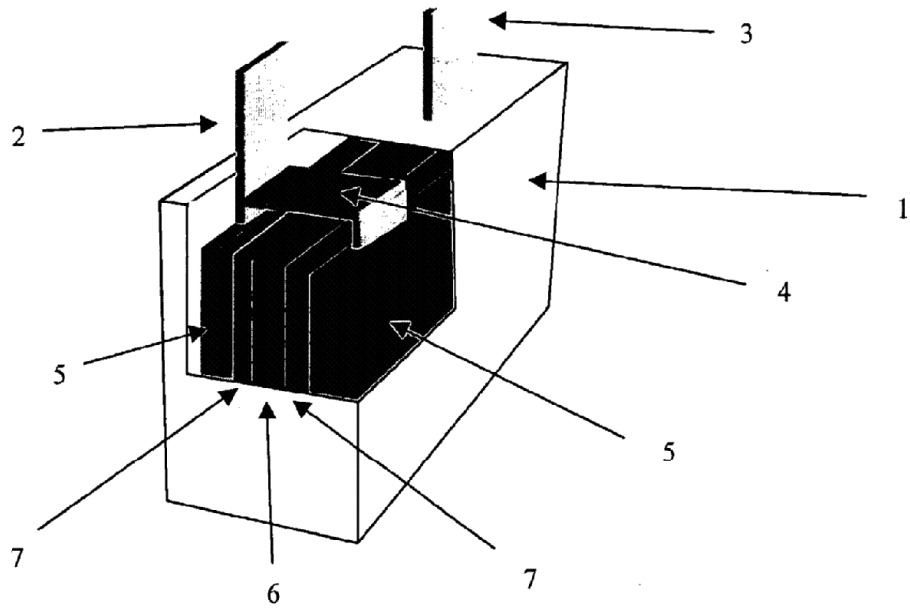


FIGURA 1

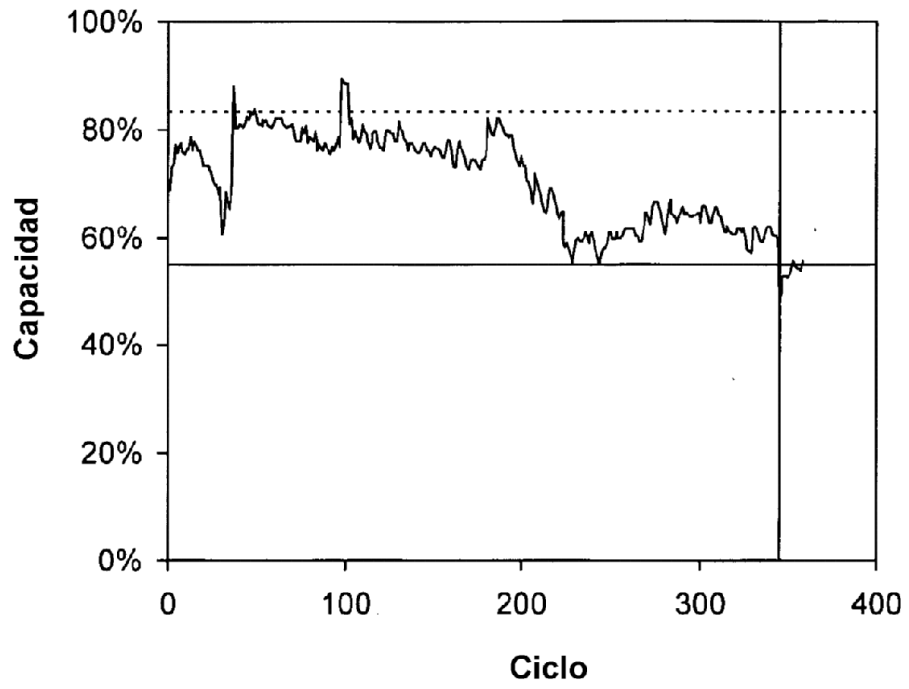


FIGURA 2

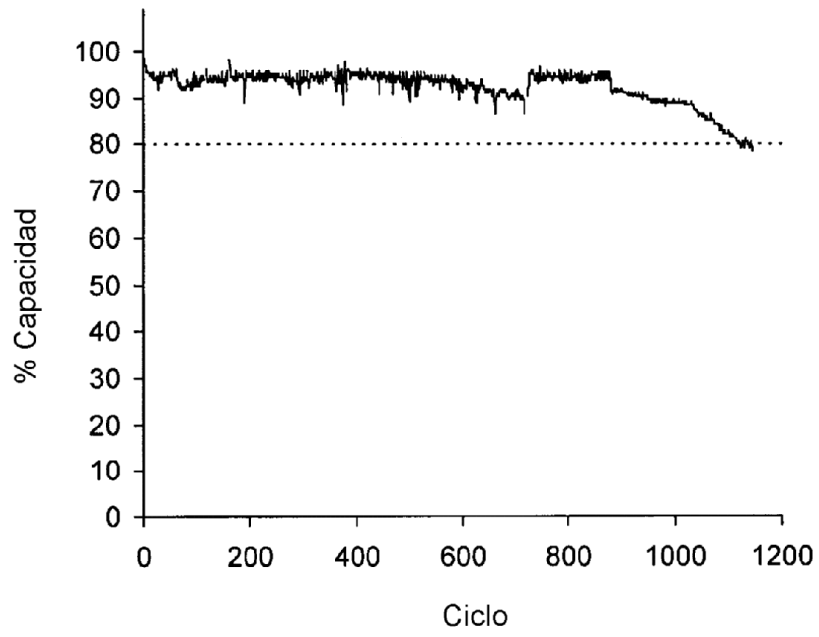


FIGURA 3