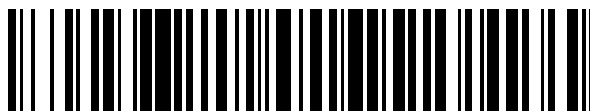


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 170**

51 Int. Cl.:

H01M 4/04	(2006.01) H01M 4/02	(2006.01)
H01M 4/24	(2006.01)	
H01M 4/30	(2006.01)	
H01M 4/62	(2006.01)	
H01M 4/66	(2006.01)	
H01M 10/04	(2006.01)	
H01M 12/08	(2006.01)	
H01M 4/38	(2006.01)	
H01M 4/42	(2006.01)	
H01M 10/24	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2013** **PCT/IL2013/050234**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2013** **WO13150519**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2013** **E 13772851 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018** **EP 2834874**

54 Título: **Electrodo de cinc para uso en baterías recargables**

30 Prioridad:

04.04.2012 US 201261619978 P

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

04.09.2018

73 Titular/es:

PHINERGY LTD. (100.0%)
2 Yodfat St. P.O.B 1290
7129106 Lod, IL

72 Inventor/es:

KHASIN, ERNST y
TZIDON, DEKEL

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 680 170 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 cinc para uso en baterías recargables

Campo de la invención

5 La presente invención está relacionada con ánodos de cinc y con el método para producir ánodos de cinc que tienen estabilidad dimensional/geométrica durante una operación de carga/descarga de batería. Las baterías que comprenden ánodos de la invención son adecuadas para vehículos eléctricos, electrónica portátil, drones y otras aplicaciones.

Antecedentes de la invención

10 Los electrodos de cinc recargables tienen aplicación en celdas secundarias (recargable) y baterías que incorporan un electrodo plano negativo de cinc (ánodo). Ejemplos de tales celdas y baterías recargables en las que el electrolito es alcalino (KOH acuoso) son sistemas de plata-cinc, cinc-aire, níquel-cinc y dióxido de manganeso-cinc y otros.

15 La práctica usual para producir un ánodo de cinc para baterías secundarias cinc-aire ha sido preparar una pasta que contiene los componentes sólidos del ánodo y que contiene el electrolito. La solicitud de patente de EE. UU. 20060257744 enseña que se podría fabricar un ánodo mezclando el polvo de cinc, un agente aglutinante orgánico (que se usa para estabilidad de forma), agente gelificante y otros componentes sólidos con un electrolito para formar una pasta y prensar un colector de corriente en la pasta. La patente de EE. UU. 6.582.851 describe el uso de una técnica de encapsulación para rodear las partículas de cinc/óxido de cinc con un material especial que induce que el cinc se vuelva a metalizar en el mismo tamaño de malla en el que estaba originalmente ensamblado. La pasta de este material también contiene polvo de material orgánico y electrolito líquido.

20 Hasta ahora, en sistemas con estos ánodos de cinc se ha observado pobre vida útil profunda, típicamente por debajo de 200-300 ciclos a profundidades de descarga (DOD, *depth of discharge*) por encima del 50 %. El electrodo de cinc no es sumamente estable en ciclos de carga/descarga en el electrolito alcalino y la masa activa de cinc en el electrodo tiende a disolverse parcialmente en el electrolito y redistribuirse de una manera no uniforme. Otro problema con tales ánodos es que el aglutinante de polvo orgánico tiende a coagular como película sobre el exterior del electrodo. Esto reduce el efecto del aglutinante para evitar cambios de forma.

30 Se han encontrado dos modos de fallo principales. En el primer modo de fallo (fallo dendrita) la celda pierde carga debido al crecimiento descontrolado de dendritas de cinc entre el electrodo plano de cinc y el electrodo positivo opuesto, con las dendritas penetrando el separador entre los electrodos. En el segundo modo de fallo (fallo de cambio de forma) el cinc se redistribuye en los ciclos acumulándose en las partes más bajas del electrodo. Esto provoca aumento de esfuerzo mecánico en la pila de celdas, un área activa más baja de electrodo, y un retorno de capacidad sucesivamente reducido (desvanecimiento de capacidad) con los ciclos. El documento US 2005/0106457 describe un método para formar un ánodo que comprende cinc para una celda alcalina, el método implica mezclar cinc con aglutinantes, agente tensoactivo y agua para formar una pasta húmeda. La pasta húmeda se moldeado hasta cerca de la forma de la cavidad de ánodo de la celda. El documento US 2003/0215717 describe una batería de alta capacidad que comprende un cátodo y un ánodo con un separador entremedio que se enrolla en espiral. El ánodo comprende una capa mixta de ánodo que incluye polvos de aleación que contiene estaño y un material de carbono.

Compendio de la invención

40 En una realización, esta invención proporciona composiciones de electrodos de cinc, baterías que comprenden electrodos de cinc de esta invención y métodos para preparación de los mismos. Esta invención proporciona además métodos para uso de baterías que comprenden los electrodos de cinc de esta invención.

En una realización, esta invención proporciona un electrodo de cinc recargable, según la reivindicación 1.

En una realización, la composición comprende además un agente estabilizador.

En una realización, la porosidad del electrodo es al menos el 35 % en volumen.

45 En una realización, esta invención proporciona un electrodo de cinc recargable, según la reivindicación 1, que comprende un colector de corriente y una composición en donde la composición comprende:

- a) entre el 1,0-99,0 % en peso de polvo de cinc o aleación de cinc;
- b) opcionalmente entre el 99,0-1,0 % en peso de polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado;
- c) entre el 0,1-10 % en peso de material aglutinante orgánico termoplástico; y
- d) entre el 0,01-10 % en peso de agente gelificante;

50 en donde dicho % en peso es del peso total de la composición.

En una realización, la composición comprende además un agente estabilizador en un % en peso entre el 0,1-20 % en peso, en donde el % en peso es del peso total de la composición.

En una realización, esta invención proporciona una batería recargable según la reivindicación 6.

En una realización, la composición comprende además un agente estabilizador.

5 En una realización, esta invención proporciona una batería recargable según la reivindicación 6, en donde dicha composición comprende

- a) entre el 1,0-99,0 % en peso de polvo de cinc o aleación de cinc;
- b) opcionalmente entre el 99,0-1,0 % en peso de polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado;
- c) entre el 0,1-10 % en peso de material aglutinante orgánico termoplástico; y

10 d) entre el 0,01-10 % en peso de agente gelificante;

en donde el % en peso es del peso total de dicha composición.

En una realización, la composición comprende además un agente estabilizador en un % en peso entre el 0,1-20 % en peso, en donde el % en peso es del peso total de la composición.

15 En una realización, esta invención proporciona un método para producir un electrodo de cinc, según la reivindicación 1, el método comprende:

a) preparar una mezcla homogénea que comprende polvo de cinc o aleación de cinc, opcionalmente polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado, un material de polímero pulverizado, opcionalmente un material formador de poros, y opcionalmente un agente gelificante

20 b) empastar, prensar o laminar la mezcla homogénea sobre la parte superior y/o alrededor de un colector de corriente formando así un producto compacto verde seco;

c) sinterizar el producto compacto verde seco formado a una temperatura por encima del punto de fusión de dicho material de polímero pulverizado; y

d) opcionalmente retirar dicho formador de poros o partes del mismo disolviendo el producto de la etapa c) en un líquido.

25 En una realización, la mezcla homogénea comprende además un precursor de un agente estabilizador y la etapa de sinterizar es realizada a una temperatura por encima de la temperatura de transición de fase de precursor/agente estabilizador.

En una realización, el colector de corriente comprende una rejilla de níquel recubierta de plata. En una realización, las temperaturas de sinterización son entre 250 °C y 350 °C.

30 En una realización, esta invención proporciona un método para hacer funcionar un vehículo, dicho método comprende:

- proporcionar una batería recargable que comprende al menos un ánodo que comprende el electrodo de la reivindicación 1 y al menos un cátodo,

en donde dicho ánodo comprende:

a) un polvo de cinc o de aleación de cinc;

35 b) opcionalmente un polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado;

c) un material aglutinante orgánico termoplástico; y

d) opcionalmente un agente gelificante;

e) en donde dicho electrodo es poroso; y

- usar dicha batería para hacer funcionar un vehículo.

40 **Breve descripción de los dibujos**

El tema de asunto considerado como la invención es señalado particularmente y reivindicado distintivamente en la parte concluyente de la memoria descriptiva. La invención, sin embargo, tanto en organización como en método de funcionamiento, junto con objetos, rasgos y ventajas de la misma, puede ser entendida mejor por referencia a la

siguiente descripción detallada cuando se lee con los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 es una imagen SEM del ánodo después de sinterizar; 1: partícula de polvo de cinc; 2: PFA fundido; 3: Al_2O_3 gamma.

5 Se apreciará que por simplicidad y claridad de ilustración, elementos mostrados en las figuras no están necesariamente dibujados a escala. Por ejemplo, las dimensiones de algunos de los elementos pueden ser exageradas respecto a otros elementos por claridad. Además, donde se considera apropiado, numerales de referencia pueden repetirse entre las figuras para indicar elementos correspondientes o análogos.

Descripción detallada de la presente invención

10 En la siguiente descripción detallada, se presentan numerosos detalles específicos a fin de proporcionar un profundo entendimiento de la invención. Sin embargo, los expertos en la técnica entenderán que la presente invención puede ser puesta en práctica sin estos detalles específicos. En otros casos, no se han descrito en detalle métodos, procedimientos y componentes muy conocidos para no enturbiar la presente invención.

15 En una realización, la presente invención proporciona un método para eliminar o reducir enormemente modos de fallo de batería/electrodo. La reducción de los modos de fallo se logra inmovilizando sustancialmente la masa activa de cinc en su forma cargada (cinc) o forma descargada (óxido de cinc).

En una realización, esta invención proporciona un electrodo de cinc recargable, según la reivindicación 1

En una realización, la composición comprende además un agente estabilizador.

En una realización, la porosidad del electrodo es al menos el 35 %.

20 En una realización, esta invención proporciona un electrodo de cinc recargable, según la reivindicación 1, el electrodo que comprende un colector de corriente y una composición que comprende:

- a) entre el 1,0-99,0 % en peso de polvo de cinc o aleación de cinc;
- b) opcionalmente entre el 99,0-1,0 % en peso de polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado;
- c) entre el 0,1-10 % en peso de material aglutinante orgánico termoplástico;
- 25 d) entre el 0,01-10 % en peso de agente gelificante; en donde dicho % en peso es del peso total de dicha composición.

En una realización, la composición comprende además un agente estabilizador en un % en peso entre el 0,1-20 % en peso, en donde el % en peso es del peso total de la composición.

30 En una realización, el electrodo de cinc de esta invención comprende un colector de corriente y una composición en donde la composición comprende polvo de cinc o aleación de cinc. En otra realización, la concentración del polvo de cinc o aleación de cinc es del 1,0 al 99,0 % en peso del peso total de composición (es decir, del peso total de electrodo excluido el colector de corriente). En otra realización, la concentración del polvo de cinc o aleación de cinc es del 70 al 80 % en peso del peso total de composición. En otra realización, la concentración del polvo de cinc o aleación de cinc es del 50 al 90 % en peso del peso total de composición. En otra realización, la concentración del polvo de cinc o aleación de cinc es del 80 al 99 % en peso del peso total de composición. En otra realización, la concentración del polvo de cinc o aleación de cinc es del 10 al 60 % en peso del peso total de composición. En otra realización, la concentración del polvo de cinc o aleación de cinc es del 65 al 85 % en peso del peso total de composición. En otra realización, la concentración del polvo de cinc o aleación de cinc es del 90 al 99 % en peso del peso total de composición. En otra realización, la concentración del polvo de cinc o aleación de cinc es del 1,0 al 20 o del 1,0 al 10 % en peso del peso total de composición.

40 En una realización, el electrodo de cinc de esta invención comprende un colector de corriente y una composición en donde la composición comprende polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado. En otra realización, la concentración del polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado está entre 99,0-1,0 % en peso del peso total de composición. En otra realización, la concentración del polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado está entre el 1 % en peso y el 10 % en peso o entre el 10-20 % en peso del peso total de composición. En otra realización, la concentración del polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado está entre el 5-35 % en peso del peso total de composición. En otra realización, la concentración del polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado está entre el 50-80 % en peso del peso total de composición. En otra realización, la concentración del polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado está entre el 75-99 % en peso del peso total de composición. En otra realización, la concentración del polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado está entre el 25-50 % en peso del peso total de composición. En una realización, el electrodo de cinc de esta invención comprende un colector de corriente y una composición en donde la composición comprende polvo de cinc o aleación de cinc y polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado. En otra realización, la concentración del polvo de cinc o aleación de cinc está entre el 50-90 % en peso del peso total de composición y la concentración del

óxido de cinc u óxido de cinc aleación polvo está entre el 10-50 % en peso del peso total de composición. En otra realización, la concentración del polvo de cinc o aleación de cinc está entre el 80-90 % en peso del peso total de composición y la concentración del óxido de cinc u óxido de cinc aleación polvo está entre el 10-20 % en peso del peso total de composición. En otra realización, la concentración del polvo de cinc o aleación de cinc está entre el 60-99 % en peso del peso total de composición y la concentración del óxido de cinc u óxido de cinc aleación polvo está entre el 1-40 % en peso del peso total de composición. En otra realización, la concentración del polvo de cinc o aleación de cinc está entre el 1-50 % en peso del peso total de composición y la concentración del óxido de cinc u óxido de cinc aleación polvo está entre el 50-99 % en peso del peso total de composición.

En una realización, el electrodo de cinc de esta invención comprende un colector de corriente y una composición, en donde la composición comprende polvo de cinc o aleación de cinc, óxido de cinc u óxido de cinc aleación polvo, un aglutinante y opcionalmente un agente gelificante. En una realización, la composición comprende además un agente estabilizador. En una realización, la composición comprende entre el 70- 80 % en peso de polvo de cinc o aleación de cinc del peso total de composición, entre el 15-20 % en peso de óxido de cinc u óxido de cinc aleación del peso total de composición, entre el 3-6 % en peso de aglutinante del peso total de composición y entre el 1-4 % en peso de agente gelificante del peso total de composición. En una realización, la composición comprende además entre el 0,1-20 % de agente estabilizador (% en peso del peso total de composición).

En una realización, la composición comprende además entre el 1-10 % en peso de un agente estabilizador o de un precursor de un agente estabilizador. En realización, la composición comprende además entre el 0,1-10 % en peso de un agente estabilizador o de un precursor de un agente estabilizador. En una realización, la composición comprende además entre el 10-20 % en peso de un agente estabilizador o de un precursor de un agente estabilizador. En una realización, el % en peso es del peso total de composición.

En una realización, la composición no comprende óxido de cinc. En una realización, la composición comprende óxido de cinc. En una realización, incluir óxido de cinc en la composición proporciona una mejor estructura de electrodo. En una realización, incluir óxido de cinc en la composición para preparación de electrodo mejora las prestaciones electrodo.

En una realización, el polvo de cinc comprende una aleación de cinc. En una realización, la aleación de cinc comprende indio, bismuto o una combinación de los mismos. En una realización, la aleación de cinc comprende 200-300 ppm de indio y 200-300 ppm de bismuto. En una realización el óxido de polvo de cinc comprende 200-300 ppm de indio y 200-300 ppm de bismuto. En una realización, la expresión "polvo de óxido de cinc aleado" se refiere al óxido de una aleación de cinc. En una realización, la expresión "polvo de óxido de cinc aleado" se refiere al óxido de una aleación de cinc en donde la aleación de cinc comprende pequeñas cantidades de Bi e In.

En una realización, el electrodo de cinc de esta invención comprende un material de polímero pulverizado. En otra realización, el material de polímero pulverizado es un material aglutinante orgánico. En otra realización, el material de polímero pulverizado es un polímero aglutinante. En otra realización, el aglutinante es un fluoropolímero tal como politetrafluoretileno (PTFE), perfluoroalcoxi (PFA), etilenopropileno fluorado (FEP) y otros polímeros que se funden a alrededor de 260-330° C. En una realización, el aglutinante se carga al 0,1-10 % de la cantidad total de cinc (% en peso) (si inicialmente no hay presente óxido de cinc). En una realización, el aglutinante se carga al 1-10 % de la cantidad total de cinc (% en peso) (si inicialmente no hay presente óxido de cinc). En una realización, el aglutinante se carga al 0,1-10 % en peso de la cantidad total de cinc más óxido de cinc (si inicialmente hay presente óxido de cinc). En una realización, el aglutinante se carga al 1-10 % en peso de la cantidad total de cinc más óxido de cinc (si inicialmente hay presente óxido de cinc). En una realización, el aglutinante se carga al 1-10 % de la composición total de preparación de electrodo (% en peso). En una realización, el aglutinante se carga al 0,1-10 % de la composición total de preparación de electrodo (% en peso). El porcentaje del aglutinante se escoge de manera que no impacte negativamente en la conductividad de electrodo y en la capacidad de humectación.

En una realización, el electrodo de cinc de esta invención comprende un agente gelificante. En una realización, el agente gelificante (o precursor de gel) comprende entre el 0,01-10 % en peso del peso total del cinc/óxido de cinc. En una realización, el agente gelificante comprende entre el 1-2 % en peso del peso total del cinc/óxido de cinc. En una realización, el agente gelificante comprende entre el 0,01-10 % en peso del peso total de la composición de electrodo. En una realización, el agente gelificante comprende entre el 1-2 % en peso del peso total de la composición de electrodo. En una realización, el agente gelificante forma in situ un gel inmovilizador con el electrolito alcalino (típicamente KOH acuoso) usado en la batería y este precursor de agente gelificante debe ser térmicamente estable a la temperatura de sinterización de ánodo (típicamente alrededor de 320 °C para aglutinantes de PFA). En una realización, agentes gelificantes adecuados son inorgánicos, por ejemplo minerales tales como sepiolita, atapulgita, perlita, o vermiculita. En una realización, agentes gelificantes adecuados son orgánicos. Agentes gelificantes orgánicos convencionales para KOH incluyen por ejemplo carbopol, carboximetilcelulosa y poli(alcohol de vinilo) que carecen de adecuada estabilidad térmica para algunas composiciones. Sin embargo, cuando se usan temperaturas de sinterización más bajas (dependiendo del punto de fusión de aglutinante orgánico), se pueden usar agentes gelificantes orgánicos como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, si la temperatura de sinterización es de 120 °C, se puede usar poli(alcohol de vinilo) como agente gelificante. En contraste a otras composiciones de preparación de electrodo de cinc, no hay presente electrolito líquido en el ánodo verde presinterizado de esta invención.

En una realización, el precursor de gel se refiere a un agente gelificante. En una realización, el agente gelificante absorbe o disuelve el electrolito cuando el electrodo se empapa con el electrolito. En una realización, el agente gelificante absorbe o disuelve el electrolito cuando el electrodo se usa en una batería.

5 En una realización, la composición de electrodo comprende además otros componentes. En una realización, la composición comprende además cerámica conductora, partículas de grafito o fibras de grafito y/u otros materiales eléctricamente conductores tales como nanotubos de carbono. En una realización, aditivos conductores ayudan a formar una estructura adecuada. En una realización, los aditivos conductores son conductores pero no participan en la reacción electroquímica de electrodo. En una realización, los aditivos conductores son inertes con respecto a la reacción electroquímica, pero ayudan a llevar a cabo la reacción gracias a la conductividad y a las características
10 estructurales que los aditivos dan al electrodo. En una realización se pueden añadir otros aditivos y componentes estructurales a la composición de formación de electrodo.

En una realización, la composición de electrodo comprende además un agente estabilizador en forma de material sólido pulverizado que tiene estructura porosa fina. En una realización, el agente estabilizador absorbe el electrolito cuando el electrodo se empapa con el electrolito o se usa en una batería. En una realización el agente estabilizador
15 proporciona mejor estabilidad de masa activa de cinc al prevenir su redistribución en el electrodo de cinc en ciclos de carga/descarga. Un ejemplo de un agente estabilizador de este tipo es la alúmina o su hidróxido de aluminio precursor térmicamente descompuesto.

En una realización, el electrodo de cinc de esta invención comprende un colector de corriente. En una realización, el colector de corriente comprende Ni recubierto de plata. En una realización, el colector de corriente comprende cobre o latón. En una realización, el colector de corriente comprende cinc. En una realización, el colector de corriente
20 comprende malla de Ni recubierta por indio o bismuto. En una realización, el colector de corriente comprende espuma de Ni. En una realización, el colector de corriente comprende espuma de Ni recubierta por indio o bismuto.

En una realización, el electrodo de cinc de esta invención es poroso. En una realización, la porosidad del electrodo va entre el 40 % y el 60 %. En una realización, la porosidad del electrodo va entre el 20 % y el 80 %. En una realización, la porosidad del electrodo va entre el 50 % y el 90 %. En una realización, la porosidad del electrodo va entre el 30 % y el 70 %. En una realización, la porosidad del electrodo es aproximadamente el 50 %. En una realización, la porosidad del electrodo es al menos el 35 %. En una realización, la porosidad del electrodo es al menos el 20 %. En una
25 realización, la porosidad del electrodo es al menos el 50 %. En una realización, el porcentaje de porosidad del electrodo se mide comparando el peso del electrodo seco con el peso del mismo electrodo cuando ser rellena con un líquido. En una realización, el líquido que se utiliza para rellenar el electrodo para medición de porosidad es un alcohol. En una realización, el alcohol es isopropanol.

En una realización, el electrodo funciona como ánodo en un modo de descarga. En una realización, el electrodo se usa como ánodo de cinc en una batería de metal aire. En una realización, las dimensiones de electrodo de cinc incluido el colector de corriente son aproximadamente 5 cm x 5 cm para longitud y anchura respectivamente. En una
35 realización, el grosor del electrodo es de aproximadamente 2 mm. En una realización, el grosor del electrodo es de aproximadamente 3 mm. En una realización, el grosor del electrodo va entre 0,5 mm y 5 mm. En una realización, el electrodo de cinc es plano. En una realización, el electrodo de cinc es en forma de placa. En una realización, el electrodo de cinc es redondeado. En una realización, el electrodo de cinc puede ser moldeado a cualquier forma o geometría deseadas.

40 En una realización, esta invención proporciona una composición para la preparación de un electrodo de cinc recargable, dicha composición comprende:

- a) un polvo de cinc o polvo de aleación de cinc;
- b) opcionalmente un óxido de cinc o un polvo de óxido de cinc aleado;
- c) un material aglutinante orgánico termoplástico;
- 45 d) opcionalmente un material formador de poros; y
- e) opcionalmente un agente gelificante;

En una realización, la composición comprende además un agente estabilizador.

En una realización, esta invención proporciona una composición para la preparación de un electrodo de cinc recargable, dicha composición comprende:

- 50 a) entre el 1,0-99,0 % en peso de polvo de cinc o polvo de aleación de cinc;
- b) opcionalmente entre el 99,0-1,0 % en peso de óxido de polvo de cinc;
- c) entre el 0,1-10 % en peso de material aglutinante orgánico termoplástico;

- d) entre el 0,01-20 % en peso de material formador de poros; y
- e) entre el 0,01-10 % en peso de agente gelificante;

en donde dicho % en peso es del peso total de dicha composición.

5 En una realización, la composición comprende además un agente estabilizador en un % en peso entre el 0,1-20 % en peso, en donde el % en peso es del peso total de la composición.

En una realización, el material aglutinante orgánico termoplástico en la preparación de composición de electrodo y en el electrodo resultante comprende un polímero. En una realización, el material aglutinante orgánico comprende un fluoropolímero. En una realización, el fluoropolímero comprende politetrafluoretileno (PTFE), etilenpropileno fluorado (FEP), perfluoroalcoxi (PFA), o una combinación de los mismos.

10 En una realización, el formador de poros comprende un fugitivo al calor. En una realización, el fugitivo al calor comprende bicarbonato de amonio o alcanfor. En una realización, el formador de poros comprende un material formador de poros soluble en agua. En una realización, el formador de poros soluble en agua comprende un compuesto orgánico (p. ej. urea) o un compuesto inorgánico p. ej. una sal común (NaCl) o sulfato sódico. En una realización, el formador de poros se retira durante o después de la sinterización. En una realización, el formador de
15 poros confiere una porosidad adecuada al electrodo. En una realización, el formador de poros produce un electrodo con porosidad de al menos el 50 % o en otra realización una porosidad de al menos el 20 % o en otra realización una porosidad de al menos el 35 %. En una realización, esta invención proporciona una batería recargable según la reivindicación 6.

En una realización, la composición comprende además un agente estabilizador.

20 En una realización, la porosidad de dicho ánodo en dicha batería es al menos el 50 %. En una realización, la porosidad de dicho ánodo en dicha batería es al menos el 35 %. En una realización, la porosidad de dicho ánodo en dicha batería es al menos el 20 %.

En una realización, esta invención proporciona una batería recargable según la reivindicación 9.

25 En una realización, la composición comprende además un agente estabilizador en un % en peso entre el 0,1-20 % en peso, en donde el % en peso es del peso total de la composición.

En una realización, la batería es una batería de metal aire. En una realización, el cátodo de dicha batería comprende cátodo al aire sin carbono catalizado por catalizador nanoporoso de plata como se describe en el documento US 8.142.938.

30 En una realización, la batería utiliza un electrolito. En una realización, el electrolito es KOH. En una realización, el electrolito comprende el 25-50 % de KOH acuoso. En una realización, el KOH es el 30 % en peso de KOH acuoso. En una realización, el KOH es el 30 % en peso en solución de agua.

35 En una realización el solvente de la solución de KOH es agua. En una realización, el ánodo de cinc se prepara como se ha descrito anteriormente sin KOH inicialmente presente en la composición de electrodo. Una vez se prepara el ánodo de cinc (p. ej. después del proceso de sinterización), el electrodo se empapa con solución acuosa de KOH en una realización, y la solución acuosa de KOH penetra el ánodo de cinc. El electrodo se empapa (al menos parcialmente) con KOH y se prepara para procesamiento adicional.

En una realización, esta invención proporciona un método para producir un electrodo de cinc, según la reivindicación 1, el método comprende:

- 40 a) preparar una mezcla homogénea que comprende polvo de cinc o aleación de cinc, polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado, un material de polímero pulverizado, opcionalmente un material formador de poros, y opcionalmente un agente gelificante;
- b) empastar, prensar o laminar la mezcla homogénea sobre la parte superior y/o alrededor de un colector de corriente formando así un producto compacto verde seco;
- 45 c) sinterizar el producto compacto verde seco formado a una temperatura por encima del punto de fusión de dicho material de polímero pulverizado;
- d) opcionalmente retirar dicho formador de poros o partes del mismo disolviendo en un líquido.

En una realización, la mezcla homogénea comprende además un precursor de un agente estabilizador y la etapa de sinterizar es realizada a una temperatura por encima de la temperatura de transición de fase de precursor/agente estabilizador.

50 En una realización, el método descrito en este documento anteriormente se usa para producir un electrodo de cinc

recargable, el electrodo comprende un colector de corriente y una composición que comprende:

- a) un polvo de cinc o de aleación de cinc;
- b) opcionalmente polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado;
- c) un material aglutinante orgánico termoplástico; y
- 5 d) opcionalmente un agente gelificante;
- e) opcionalmente un agente estabilizador o un precursor del mismo; en donde dicho electrodo es poroso.

En una realización, un electrodo de cinc recargable, que comprende un colector de corriente y una composición que comprende:

- a) un polvo de cinc o de aleación de cinc;
- 10 b) opcionalmente polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado;
- c) un material aglutinante orgánico termoplástico; y
- d) opcionalmente un agente gelificante;
- e) opcionalmente un agente estabilizador o un precursor del mismo; en donde dicho electrodo es poroso, se produce por métodos de esta invención.

15 En una realización, un electrodo de cinc recargable, que comprende un colector de corriente y una composición que comprende:

- a) un polvo de cinc o de aleación de cinc;
- b) opcionalmente polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado;
- c) un material aglutinante orgánico termoplástico; y
- 20 d) opcionalmente un agente gelificante;
- e) opcionalmente un agente estabilizador o un precursor del mismo;

se produce usando métodos de la invención que comprenden una etapa de sinterizar como se describe en la presente memoria anteriormente.

En una realización, un método de preparación de los ánodos de esta invención comprende tres etapas principales:

- 25 A. primero, el material pulverizado de cinc activo (y/o óxido de cinc) se mezcla con un material de polímero pulverizado, opcionalmente un material formador de poros, opcionalmente un precursor de un agente estabilizador y opcionalmente un agente gelificante;
- B. la mezcla de la etapa A, se conforma (moldeada, formada) mediante empastar, laminar o prensar;
- 30 C. la mezcla conformada de la etapa B se somete a una operación de tratamiento con calor (sinterización) a una temperatura por encima del llamado punto de fusión del material de polímero y opcionalmente por encima de la temperatura de transición de fase del precursor de un agente estabilizador.

En una realización, el ánodo presinterizado (verde) (Etapa B) se prepara conteniendo un material formador de poros fugitivo al calor o material formador de poros soluble en agua que es retirable durante o después de la sinterización. El material formador de poros confiere una porosidad adecuada al electrodo (es deseable una porosidad de al menos el 50 %). Formadores de poros fugitivos al calor preferidos son por ejemplo bicarbonato de amonio o alcanfor. Formadores de poros solubles en agua preferidos son por ejemplo sal común (NaCl), urea (carbamida) o sulfato de sodio.

La etapa de sinterizar de esta invención da como resultado la formación de una estructura de polímero fibrosa semejante a una jaula que proporciona cohesión interpartículas y también cohesión sobre una malla de metal de colección de corriente, reforzando de ese modo mecánicamente la masa activa de cinc durante la operación de carga/descarga. En una realización, la etapa de sinterizar da como resultado además transición de fase $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ gamma que proporciona microporosidad adicional al ánodo como resultado del proceso de deshidratación del $\text{Al}(\text{OH})_3$.

45 En una realización, el colector de corriente comprende una rejilla de níquel recubierta de plata. En una realización, las temperaturas de sinterización son entre 250 °C y 350 °C.

En una realización, esta invención proporciona un método para hacer funcionar un vehículo, dicho método comprende:

- proporcionar una batería recargable que comprende al menos un ánodo y al menos un cátodo, en donde dicho ánodo comprende:

- a) un polvo de cinc o de aleación de cinc;
 - 5 b) opcionalmente un polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado;
 - c) un material aglutinante orgánico termoplástico; y
 - d) opcionalmente un agente gelificante; en donde dicho electrodo es poroso; y
- usar dicha batería para hacer funcionar un vehículo.

En una realización, el ánodo comprende además un agente estabilizador.

- 10 En una realización, el vehículo al que hace funcionar dicha batería es un coche eléctrico. En una realización, la batería proporciona la potencia necesaria para que funcione dicho coche.

En una realización, la batería entrega 5 Ah (75 % profundidad de descarga) a aproximadamente 1,1 V tensión de descarga promedio durante 20 ciclos. En una realización, el vehículo al que hace funcionar la batería es un coche eléctrico. En una realización, el vehículo es una moto, una motocicleta, un vehículo aéreo no tripulado o un vehículo marino. Aplicaciones de baterías de esta invención incluyen vehículos eléctricos, electrónica portátil, almacenamiento de energía y drones.

- 15

En una realización, la batería proporciona la potencia necesaria para que funcione un coche eléctrico.

Definiciones:

- 20 En una realización, la expresión 'verde' es una expresión metalúrgica. En una realización, la expresión ánodo 'verde' se refiere al ánodo tras compactación pero antes de sinterización. En una realización, la expresión "producto compacto verde seco" se refiere al producto de la etapa de empastar, prensar o laminar la mezcla homogénea. En una realización, el "producto compacto verde seco" es el resultado de empastar, prensar o laminar la mezcla homogénea que comprende: polvo de cinc o aleación de cinc, opcionalmente polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado, un material de polímero pulverizado, opcionalmente un material formador de poros, y opcionalmente un agente gelificante y opcionalmente un agente estabilizador o un precursor del mismo. A diferencia de la mezcla homogénea que es en forma de polvo en algunas realizaciones, el producto compacto verde seco es un cuerpo rígido que tiene cierta dimensión.
- 25

En una realización, la expresión "material de polímero pulverizado" se refiere al aglutinante orgánico termoplástico.

- 30 La expresión 'masa activa de cinc' se refiere a los componentes del electrodo. En una realización, la expresión 'masa activa de cinc' se refiere al Zn, opcionalmente el óxido de cinc, el aglutinante orgánico, opcionalmente el agente estabilizador y el agente gelificante. En una realización, la expresión 'masa activa de cinc' se refiere a una composición que comprende cinc.

- 35 En una realización, un precursor de un agente estabilizador es un material que forma el agente estabilizador durante/después del procesamiento (p. ej. hidróxido de aluminio es el precursor y óxido de aluminio es el agente estabilizador). En otras realizaciones, el precursor por sí mismo se denomina o considera "un agente estabilizador" aunque puede someterse a una reacción química durante el procesamiento.

En una realización, la expresión 'grado de batería' se refiere al nombre comercial del cinc y del óxido de polvo de cinc producido por la Empresa Grillo de Alemania. En una realización, polvo de grado de batería de cinc y óxido de cinc de Grillo contiene indio (200-300 ppm) y bismuto (200-300 ppm).

- 40 En una realización, la expresión 'profundidad de descarga' (DOD) se refiere al porcentaje de la capacidad usada del nominal. Una batería completamente cargada tiene el 0 % DOD. Una batería completamente descargada tiene el 100 % DOD. El proceso de descarga está usualmente limitado por la tensión para evitar una descarga completa. Cuanto menos porcentaje DOD, mayor es la vida útil. Para ánodo de Zn en las baterías secundarias de plata-cinc el tiempo de vida útil al 50 % DOD es 3-4 veces más largo que la vida útil al 100 % DOD.

- 45 Si bien en este documento se han ilustrado y descrito ciertos rasgos de la invención, a los expertos en la técnica se les ocurrirán muchas modificaciones, sustituciones, cambios y equivalentes. Por lo tanto, se tiene que entender que las reivindicaciones adjuntas pretenden cubrir todas tales modificaciones y cambios que caigan dentro del espíritu verdadero de la invención. En una realización, la expresión "un" o "uno" o "una" se refiere a al menos uno. En una realización la frase "dos o más" puede ser de cualquier valor, que se adecuará a una finalidad particular. En una realización, "alrededor de" o "aproximadamente" puede comprender una desviación de la expresión indicada de + 1 %, o en algunas realizaciones, - 1 %, o en algunas realizaciones, ± 2,5%, o en algunas realizaciones, ± 5 %, o en algunas
- 50

realizaciones, $\pm 7,5\%$, o en algunas realizaciones, $\pm 10\%$, o en algunas realizaciones, $\pm 15\%$, o en algunas realizaciones, $\pm 20\%$, o en algunas realizaciones, $\pm 25\%$.

Ejemplos

Ejemplo 1

5 Preparación de electrodo, conjunto de batería y uso de una batería

Se preparó un ánodo de cinc según una realización de la presente invención de la siguiente manera: sobre una rejilla con pestañas de níquel recubierta de plata (80 mesh) de tamaño 5 cm x 5 cm, se prensó la siguiente composición bajo presión de 200 kg/cm²:

10 Se proporcionó y se mezcló polvo de cinc de grado de batería de Grillo que tenía tamaño promedio de partícula de aproximadamente 40 micrómetro (9,5 g), perfluoroalcoxi pulverizado PFA que tenía tamaño promedio de partícula de aproximadamente 20 micrómetros de DuPont (0,5 g), formador de poros de bicarbonato de amonio de Sigma Aldrich (0,45g). La mezcla se mezcló bien y la calidad de la mezcla se verificó con un microscopio óptico a una amplificación de hasta x500. La composición bien mezclada se prensó sobre una rejilla de níquel recubierta de plata de tal manera que el colector de corriente se ubicó en el medio del producto compacto. El electrodo prensado se puso entre dos
15 placas de latón con grosor de aproximadamente 3 mm cada una y se puso en un horno para la sinterización. El electrodo fue sinterizado en aire a 320 °C durante 20 minutos a fin de convertir el aglutinante de PFA hasta una forma de cohesión fibrosa, y para convertir hidróxido de aluminio hasta óxido de aluminio gamma y para retirar el formador de poros. La imagen SEM (Figura 1) muestra la estructura del ánodo tras la sinterización.

20 El electrodo plano tras sinterizar era robusto, con un grosor de aproximadamente 1,8 mm, y una porosidad del 50 %. Se midió la porosidad por medición del peso del ánodo seco y se comparó con el peso de un ánodo húmedo impregnado con un líquido (p. ej. por isopropanol). El electrodo se empapó con KOH al 30 % durante 2 horas. El ánodo fue colocado en una celda entre dos cátodos bifuncionales (secundario) de aire fabricados según la patente de EE. UU. 8.142.938 B2. En cada holgura entre cátodo y ánodo, se colocaron dos capas de separador Freudenberg grad2225 y entre estos separadores se colocaron dos capas de un separador de celulosa. Se añadió electrolito de KOH (30 %)
25 para cubrir los electrodos. Se hizo un ciclo a la celda a 0,5 A carga y 1,2 A descarga (carga a 2,4 V, descarga a 0,75 V) añadiendo agua de reposición periódicamente. La celda entregó 5 Ah (64 % profundidad de descarga) a 1,1 V de tensión de descarga promedio durante 35 ciclos. En ese punto la capacidad había caído al 4,5 Ah.

Tras los ciclos se examinó el ánodo usando un microscopio óptico. La estructura robusta con material activo de cinc inmovilizado se había mantenido en gran medida con poca evidencia de cambio de forma o dendritas.

30 Ejemplo 2

Ánodo para prueba comparativa

35 El ánodo para prueba comparativa se fabricó a partir de la masa activa según el Ejemplo 1 solo excluyendo el Al(OH)₃. El procedimiento de prensado fue el mismo. En lugar de la operación de sinterización, se realizó una etapa de calentamiento de 20 minutos a 100 °C para descomposición de bicarbonato de amonio. Mecánicamente el electrodo era menos fuerte que el electrodo descrito en el Ejemplo 1, pero era suficientemente robusto como para ser colocado en la celda. La celda se sometió a ciclo bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 y entregó 4,5 Ah a 1,0 V de tensión de descarga promedio durante 20 ciclos. En este punto la capacidad había caído a 2,5 Ah. Examen con microscopio óptico del ánodo tras los ciclos mostró su completa destrucción estructural y asentamiento de cinc por la fuerza de gravitación.

40

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo de cinc recargable, dicho electrodo comprende un colector de corriente y una composición que comprende:

- a) un polvo de cinc o de aleación de cinc;
- b) opcionalmente polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado;
- c) un material aglutinante orgánico termoplástico; y
- d) opcionalmente un agente gelificante;

en donde dicho electrodo comprende una estructura de polímero fibrosa semejante a una jaula que refuerza mecánicamente dicha composición durante la operación de carga/descarga, y

en donde dicho electrodo es poroso, y la porosidad de dicho electrodo es al menos el 20 % en volumen.

2. El electrodo de la reivindicación 1, en donde dicha composición comprende además un agente estabilizador.

3. El electrodo de la reivindicación 1, en donde la porosidad de dicho electrodo es al menos el 35 % en volumen.

4. El electrodo de cinc recargable de la reivindicación 1, en donde dicha composición comprende:

- a) entre el 1,0-99,0 % en peso de polvo de cinc o aleación de cinc;
- b) opcionalmente entre el 99,0-1,0 % en peso de polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado;
- c) entre el 0,1-10 % en peso de material aglutinante orgánico termoplástico; y
- d) entre el 0,01-10 % en peso de agente gelificante;

en donde dicho % en peso es del peso total de dicha composición.

5. El electrodo de la reivindicación 4, en donde dicha composición comprende además entre el 0,1-20 % en peso de agente estabilizador en donde dicho % en peso es del peso total de dicha composición.

6. Una batería recargable que comprende al menos un ánodo que comprende el electrodo de la reivindicación 1 y al menos un cátodo, en donde dicho ánodo comprende un colector de corriente y una composición que comprende:

- a) un polvo de cinc;
- b) opcionalmente un polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado;
- c) material aglutinante orgánico termoplástico; y
- d) opcionalmente un agente gelificante.

7. La batería de la reivindicación 6, en donde dicha composición comprende además un agente estabilizador.

8. La batería de la reivindicación 6, en donde la porosidad de dicho ánodo es al menos el 35 % en volumen.

9. La batería recargable de la reivindicación 6, en donde dicha composición comprende:

- a) entre el 1,0-99,0 % en peso de polvo de cinc o aleación de cinc;
- b) opcionalmente entre el 99,0-1,0 % en peso de polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado;
- c) entre el 0,1-10 % en peso de material aglutinante orgánico termoplástico; y
- d) entre el 0,01-10 % en peso de agente gelificante;

en donde dicho % en peso es del peso total de dicha composición.

10. La batería de la reivindicación 9, en donde dicha composición comprende además entre el 0,1-20 % en peso de agente estabilizador, en donde dicho % en peso es del peso total de dicha composición.

11. Un método para producir el electrodo de cinc de la reivindicación 1, dicho método comprende:

- a) preparar una mezcla homogénea que consiste en polvo de cinc o aleación de cinc, opcionalmente polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado, un material de polímero pulverizado, opcionalmente un material formador de poros, y opcionalmente un agente gelificante;

- b) empastar, prensar o laminar la mezcla homogénea sobre la parte superior y/o alrededor de un colector de corriente formando así un producto compacto verde seco;
 - c) sinterizar el producto compacto verde seco formado a una temperatura por encima del punto de fusión de dicho material de polímero pulverizado; y
- 5 d) opcionalmente retirar dicho formador de poros o partes del mismo disolviendo dicho producto compacto verde seco sinterizado en un líquido.
12. El método de la reivindicación 11, en donde dicha mezcla homogénea comprende además un precursor de un agente estabilizador y en donde dicha etapa de sinterizar es realizada a una temperatura por encima de la temperatura de transición de fase de precursor/agente estabilizador.
- 10 13. El método de la reivindicación 11, en donde dichas temperaturas de sinterización están entre 250 °C y 350 °C.
14. Un método para hacer funcionar un vehículo, dicho método comprende:
- proporcionar una batería recargable que comprende al menos un ánodo que comprende el electrodo de la reivindicación 1 y al menos un cátodo, en donde dicho ánodo comprende:
 - a) un polvo de cinc o aleación de cinc (1,0-99,0 % en peso);
- 15 b) opcionalmente un polvo de óxido de cinc u óxido de cinc aleado (99,0-1,0 % en peso);
- c) un material aglutinante orgánico termoplástico (0,1-10 % en peso); y
 - d) opcionalmente un agente gelificante (0,01-10 % en peso);
 - usar dicha batería para hacer funcionar un vehículo.

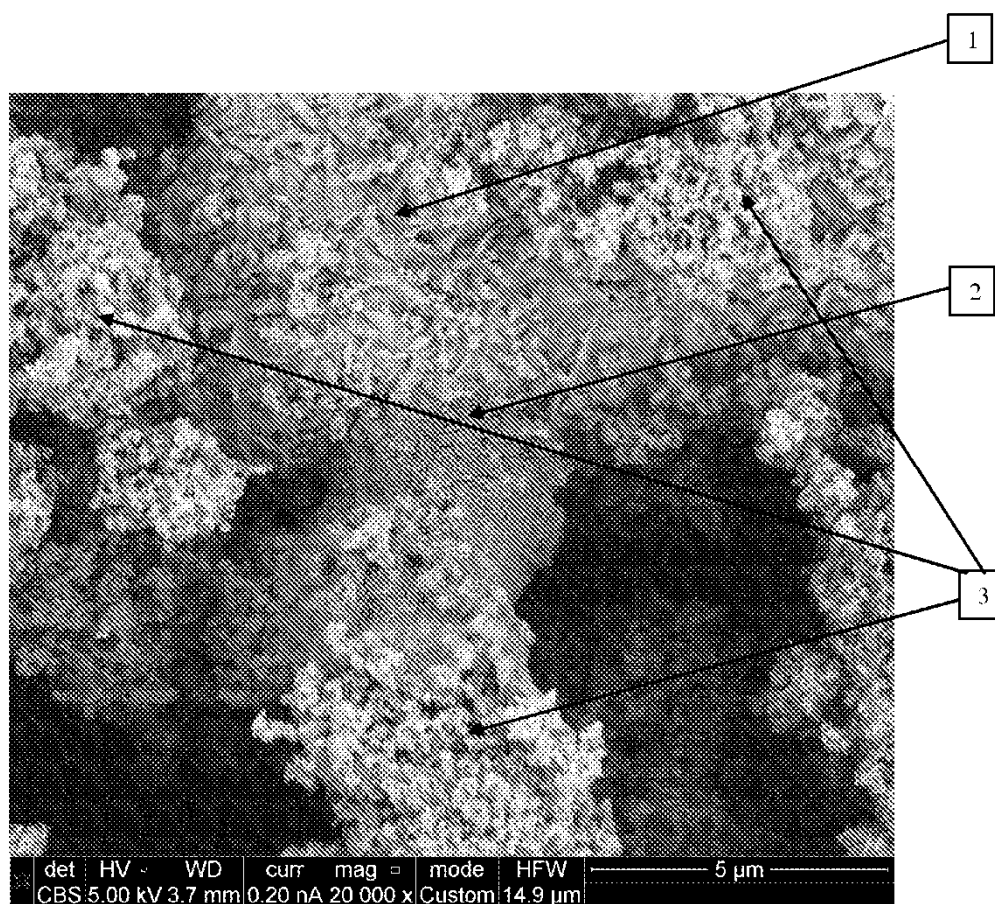


Figura 1