

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 756 523**

51 Int. Cl.:

H01M 4/04	(2006.01)
H01M 4/24	(2006.01)
H01M 4/36	(2006.01)
H01M 4/38	(2006.01)
H01M 4/52	(2010.01)
H01M 4/62	(2006.01)
H01M 10/30	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.01.2014 PCT/US2014/014028**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2014 WO14121009**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2014 E 14745486 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 2951335**

54 Título: **Electrodo de hierro recubierto y método para su elaboración**

30 Prioridad:

01.02.2013 US 201361759777 P
31.10.2013 US 201361898151 P
31.10.2013 US 201361898191 P
08.11.2013 US 201361902041 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.04.2020

73 Titular/es:

ENCELL TECHNOLOGY, INC. (100.0%)
12887 US Hwy 441
Alachua FL 32615-8503, US

72 Inventor/es:

OGG, RANDY;
WELCH, CRAIG, HINTON y
SEIDEL, ALAN, P.

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 756 523 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 hierro recubierto y método para su elaboración

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La presente invención pertenece al campo técnico de los dispositivos de almacenamiento de energía. Más particularmente, la presente invención pertenece al campo técnico de las baterías recargables que usan un electrodo de hierro.

Estado de la técnica

15 Los electrodos de hierro se han utilizado en baterías de almacenamiento de energía y otros dispositivos durante más de cien años. Los electrodos de hierro a menudo se combinan con un cátodo a base de níquel para formar una batería de níquel-hierro. La batería de níquel-hierro (batería de Ni-Fe) es una batería recargable que tiene un cátodo de óxido-hidróxido de níquel (III) y un ánodo de hierro, con un electrolito tal como el hidróxido de potasio. Los materiales activos se mantienen en tubos de acero niquelado o bolsillos perforados. Es una batería muy robusta que es tolerante al abuso (sobrecarga, sobredescarga y cortocircuito) y puede tener una vida muy larga incluso si se la trata así. A menudo se usa en situaciones de respaldo donde puede cargarse continuamente y puede durar más de 20 años. Sin embargo, debido a su baja energía específica, baja retención de carga y alto costo de fabricación, otros tipos de baterías recargables han desplazado la batería de níquel-hierro en la mayoría de las aplicaciones.

25 Tradicionalmente, el material activo del electrodo de hierro se produce disolviendo polvo de hierro puro en ácido sulfúrico, seguido por secado y tostado para producir óxido de hierro (Fe_2O_3). El material se lava y se reduce parcialmente en hidrógeno y se oxida parcialmente para producir una mezcla de Fe y magnetita (Fe_3O_4). Se pueden agregar aditivos como FeS a la masa del material activo. La estructura del electrodo negativo es típicamente aquella de una construcción de placa de bolsillo en la que el material activo se introduce en el colector de corriente. El colector de corriente está hecho de tiras de acero o cintas perforadas y niqueladas y la tira formada en un tubo o bolsillo con un extremo abierto para la introducción del material activo (D. Linden y T. Reddy, Editores, "Handbook of Batteries, Tercera Edición", McGraw-Hill, © 2002). Alternativamente, el polvo de hierro fino se puede sinterizar bajo una atmósfera reductora para obtener una forma de electrodo resistente.

35 Ambos métodos para producir electrodos de hierro son costosos, conducen a una baja utilización de material activo y una pobre energía específica. Como resultado, las baterías de Ni-Fe han sido desplazadas en gran medida por otras tecnologías de baterías debido al alto costo de fabricación y la baja energía específica. Si bien la tecnología de preparación de electrodos de hierro es bien conocida y el proceso preferido actual para fabricar estos electrodos es un diseño de bolsillo, los electrodos de diseño de bolsillo no son rentables y su fabricación es compleja. Aunque la capacidad teórica de un electrodo de hierro es alta, en la práctica solo se logra un pequeño porcentaje debido a la baja conductividad del óxido de hierro. En un diseño de electrodo de bolsillo, la pérdida de contacto con la superficie de la matriz externa da como resultado una mayor polarización y una caída en el voltaje de la celda. Para evitar esto, se deben agregar grandes cantidades de material conductor tales como el grafito al material activo, aumentando aún más el costo y disminuyendo la densidad de energía. La industria estaría bien servida por un diseño de electrodo de hierro de bajo costo, alta calidad y alto rendimiento.

50 En el estado de la técnica se conocen otras formas de producción de electrodos, particularmente electrodos de construcción empastada. Este tipo de electrodo típicamente incorpora un aglutinante con el material activo, que luego puede recubrirse en un colector de corriente bidimensional o tridimensional, secarse y compactarse para formar el electrodo terminado.

55 El documento US 3.853.624 describe una batería de Ni-Fe que incorpora electrodos de hierro que emplean una estructura de fibra metálica que se carga con óxido de hierro magnético sulfurado mediante un método de empastado en húmedo. Las placas se forman electroquímicamente fuera de la celda para unir electroquímicamente el material activo de hierro a la estructura de la placa. Tal proceso es difícil de manejar en la fabricación de alto volumen y aumenta el costo del producto.

60 El documento US 4.021.911 describe un electrodo de hierro en el que la masa activa de hierro se extiende sobre una rejilla, se lamina y se seca. El electrodo se trata luego con una solución de resina epóxica para formar una capa sólida tipo película de refuerzo en la superficie del electrodo. Sin embargo, se puede esperar que una película de superficie de este tipo contribuya a una naturaleza aislante de la superficie del electrodo, aumentando significativamente la resistencia a la transferencia de carga y disminuyendo la capacidad de la celda para mantener altas tasas de carga y/o descarga.

65 De manera similar, el PTFE se ha propuesto como un sistema aglutinante para electrodos de tipo pasta para baterías alcalinas. El documento US 3.630.781 describe el uso de una suspensión acuosa de PTFE como sistema aglutinante

para electrodos de batería recargable. Sin embargo, para mantener el polvo de PTFE en suspensión, es necesario agregar tensioactivos a la suspensión, que deben eliminarse del electrodo resultante mediante un lavado exhaustivo, lo que agrega costos y complejidad al proceso de fabricación. Un enfoque alternativo para un electrodo unido a PTFE se describe en el documento US 4.216.045 usando polvo de resina fluorocarbonada para formar una lámina que se puede unir a un cuerpo conductor. Sin embargo, el uso de PTFE da como resultado una superficie repelente al agua, que si bien es beneficiosa en una batería recombinante como NiCd o NiMH, es perjudicial para el rendimiento de una batería de Fe-Ni inundada donde el buen contacto entre el electrodo y el electrolito es beneficioso.

Se han propuesto electrodos empastados que usan varios aglutinantes para electrodos alcalinos, más particularmente para electrodos que emplean aleaciones que absorben hidrógeno para baterías de NiMH (por ejemplo, documento US 5.780.184). Sin embargo, las propiedades deseadas para estos electrodos difieren significativamente de aquellas deseadas para un electrodo de hierro de alta capacidad. En el caso del electrodo de MH, se requiere una alta densidad de electrodos (baja porosidad) para mantener un buen contacto eléctrico entre las partículas de la aleación y para facilitar la difusión de hidrógeno en estado sólido en la aleación. Por el contrario, es deseable una alta porosidad para los electrodos de hierro debido a la baja solubilidad de las especies de óxido de hierro. Por lo tanto, los sistemas aglutinantes desarrollados para otros tipos de electrodos alcalinos no se han optimizado para baterías de Ni-Fe y, por lo tanto, no han encontrado aplicaciones comerciales. Los documentos US 4.123.568 y WO 2010/069209 describen un electrodo de hierro que comprende material activo de hierro y alcohol polivinílico como aglutinante.

Los métodos utilizados en la preparación del electrodo de hierro (ánodo) han contribuido al bajo rendimiento frente al costo de la batería de Ni-Fe.

La tecnología de preparación de electrodos de hierro es bien conocida y el proceso actualmente preferido para fabricar estos electrodos es un diseño de bolsillo. El diseño de bolsillo no es rentable y es complejo en su fabricación. Los electrodos de diseño de bolsillo también son difíciles de producir en grandes volúmenes, y la utilización de energía y potencia de este diseño es baja. Lo que se necesita es un proceso de diseño y fabricación de electrodos de hierro de bajo costo, alto volumen, alta calidad y alto rendimiento.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona uno con un nuevo electrodo de hierro recubierto y un método mejorado de fabricación del electrodo de hierro. Se proporciona un electrodo a base de hierro y un proceso para preparar un electrodo de hierro de acuerdo con las reivindicaciones. El electrodo a base de hierro es útil en una batería de Ni-Fe como ánodo. El electrodo se prepara recubriendo el sustrato con una mezcla de recubrimiento que comprende el material activo de hierro y el aglutinante.

Los beneficios de fabricación son menor costo, mayor volumen, proceso continuo, si se desea, y un producto y método de fabricación de mayor calidad en comparación con el diseño de electrodo de bolsillo estándar.

Entre otros factores, se ha descubierto que un electrodo de hierro de alta calidad y alto rendimiento puede fabricarse de forma más económica utilizando un proceso de recubrimiento continuo. Se produce un electrodo de hierro estilo pasta que utiliza un solo sustrato conductor para permitir un electrodo de hierro de alta capacidad para usar en un sistema de batería recargable que incluye, pero no se limitan a, Ni-Fe, Ag-Fe, Fe-aire o MnO₂-Fe.

Entre otros factores, se ha descubierto que un electrodo de hierro recubierto multicapa puede proporcionar ventajas deseables. Las diferentes capas pueden ser diferentes en diversas características físicas o en composición. Las características físicas pueden incluir porosidad. Con capas de diferente porosidad, por ejemplo, se puede lograr un flujo mejorado de gases desde el material activo al electrolito. Se pueden agregar diferentes aditivos a la composición de recubrimiento de cada capa diferente para proporcionar también resultados enfocados y efectivos en la operación del electrodo de hierro.

Breve descripción de las Figuras de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo para la fabricación del electrodo de hierro de la presente invención usando un proceso continuo.

La Figura 2 es una vista en perspectiva de un electrodo de hierro recubierto de la presente invención.

La Figura 3 es una vista lateral y una vista en sección transversal de un electrodo de hierro recubierto en ambos lados del sustrato de acuerdo con la presente invención.

La Figura 4 es una vista en perspectiva de un electrodo de hierro de bolsillo actual.

La Figura 5 es una vista lateral y una vista en sección transversal de un electrodo de hierro de bolsillo actual.

La Figura 6 muestra las capacidades de descarga para celdas de Ni-Fe con electrodos de hierro que tienen composiciones de aglutinantes variadas.

La Figura 7 muestra las capacidades de descarga para las celdas de Ni-Fe con electrodos de hierro que tienen contenido variado de níquel y hierro.

La Figura 8 muestra las capacidades de descarga para las celdas de Ni-Fe con electrodos de hierro que tienen un contenido de azufre variado.

Descripción detallada de la invención

La invención comprende un electrodo de hierro compuesto por un único sustrato conductor recubierto, preparado por un proceso de recubrimiento simple, que puede ser continuo.

5 El sustrato se usa como material conductor y colector de corriente que aloja el material activo (hierro) del electrodo. En el diseño de bolsillo actual, el sustrato abarca el material activo y retiene el material. Por lo tanto, se requieren dos capas de sustrato por electrodo. En la presente invención, se usa una sola capa de sustrato. Esta capa única actúa como un soporte con material recubierto unido al menos a un lado. En una realización, ambos lados del sustrato están recubiertos. Este sustrato puede ser un material conductor delgado tal como una hoja o lámina metálica, espuma metálica, malla metálica, metal tejido o metal expandido. Por ejemplo, se ha utilizado un material de espuma de níquel de 0,15 cm (0,060 pulgadas), 31 ppcm (80 ppi). En una realización, el sustrato es un material tridimensional tal como una espuma metálica o un fieltro metálico. En una realización, se puede usar una lámina perforada niquelada.

15 La mezcla de recubrimiento aplicada al sustrato es una combinación de aglutinante y materiales activos en una solución acuosa u orgánica. La mezcla también puede contener otros aditivos, tales como formadores de poros o aditivos conductores. Los aditivos conductores incluyen pero no se limitan a carbono, grafito o polvo de Ni. Se pueden incorporar formadores de poros para mejorar la porosidad del electrodo e incluyen, pero no se limitan a, carbonato de amonio y bicarbonato de amonio. Otros aditivos que pueden incluirse en la mezcla de recubrimiento son bismuto, estaño, azufre y sulfuros metálicos, en la invención se incluye azufre elemental como aditivo. Los materiales aglutinantes tienen propiedades que proporcionan adhesión y unión entre las partículas del material activo, tanto entre sí mismos como al colector de corriente del sustrato. El aglutinante es generalmente resistente a la degradación debido al envejecimiento, la temperatura y el entorno cáustico. El aglutinante puede comprender polímeros, alcoholes, cauchos y otros materiales, tales como una formulación avanzada de látex que ha demostrado ser efectiva. Se usa un aglutinante de alcohol polivinílico (PVA) en la invención. El uso de un aglutinante para adherir mecánicamente el material activo al sustrato único de soporte elimina la necesidad de sinterización costosa o postratamiento electroquímico. Las soluciones acuosas tienen la ventaja de una menor toxicidad y la eliminación del agua durante el proceso de secado es respetuosa con el medio ambiente y no requiere tratamiento adicional ni captura del disolvente.

30 Existen varias ventajas al emplear PVA como aglutinante frente a los aglutinantes convencionales. El PVA es fácilmente soluble en agua, lo que simplifica el proceso de fabricación al permitir la adición directa de una solución de PVA a la mezcla de material activo y elimina los problemas asociados con la vida útil común con los aglutinantes de PTFE. El PVA no imparte una naturaleza hidrófoba a la superficie del electrodo, asegurando un buen contacto entre el material activo y el electrolito alcalino. Se puede agregar PVA a la pasta de material activo en forma de solución concentrada o en forma de polvo. El PVA que se hidroliza entre 98,5 y 100% se prefiere en una realización. Una realización más preferida usa PVA que se hidroliza entre 99,2 y 100%. Además, el PVA tiene una viscosidad en solución acuosa al 4% entre 3 y 70 cP a 20 °C. En una realización preferida, la viscosidad de una solución de PVA al 4% en agua está entre 20-40 cP a 20 °C. En una realización más preferida, la viscosidad de una solución de PVA al 4% en agua está entre 27-33 cP a 20 °C. Las concentraciones de PVA en la pasta final son de 2,5 a 5% en peso total. Las concentraciones preferidas de PVA están en el intervalo de 2,5 a 4%. Las concentraciones más bajas de PVA no proporcionan una unión suficiente del material activo, mientras que las concentraciones más altas dan como resultado un aumento de la resistencia eléctrica del electrodo, lo que degrada el rendimiento de la batería bajo altas cargas de corriente.

45 El material activo para la formulación de la mezcla se selecciona de especies de hierro que pueden oxidarse y reducirse de forma reversible. Dichos materiales incluyen Fe metálico, materiales de óxido de hierro o mezclas de los mismos. El material de óxido de hierro se convertirá en metal de hierro cuando se aplica una carga. Un material de óxido de hierro adecuado incluye Fe_3O_4 . Una forma preferida de hierro es hidrógeno reducido con una pureza de aproximadamente 96% o más y que tiene un tamaño de malla 325. Además, se pueden agregar otros aditivos a la formulación de la mezcla. Estos aditivos incluyen, pero no se limitan a, azufre, antimonio, selenio, telurio, bismuto, estaño y sulfuros metálicos. Los aditivos conductores que se pueden agregar incluyen, pero no se limitan a, níquel en polvo, carbono y grafito.

50 Se ha encontrado que el azufre como aditivo es útil en concentraciones que varían de 0,25 a 1,5% y concentraciones más altas pueden mejorar aún más el rendimiento. El níquel se ha utilizado como un mejorador de conductividad y se ha encontrado que las concentraciones que van de 8 a 20% mejoran el rendimiento y las concentraciones más altas pueden mejorar el rendimiento aún más.

60 Una ventaja adicional del electrodo de la presente invención es que los aditivos se pueden combinar en la formulación de la pasta ya que el procesamiento del electrodo se realiza a temperaturas relativamente bajas donde los aditivos se perderían a altas temperaturas. El uso de una construcción sinterizada como se describe en la literatura anterior impide la adición de aditivos tales como azufre a la masa activa ya que se perderían durante el proceso de sinterización.

65 El método de recubrimiento puede ser un proceso continuo que aplica la mezcla de material activo al sustrato, tal como pulverización, inmersión y limpieza, extrusión, matriz de recubrimiento a baja presión o transferencia superficial. También se puede usar un proceso por lotes, pero un proceso continuo es ventajoso en cuanto a costo y

procesamiento. La mezcla de recubrimiento tiene que mantener una alta consistencia para el peso y el espesor y la uniformidad del recubrimiento. Este método es propicio para la estratificación de diversos materiales y proporciona capas de diferentes propiedades, tales como porosidades, densidades y espesores. Por ejemplo, el sustrato puede recubrirse con tres capas. La primera capa es de alta densidad, la segunda capa de densidad media y la capa final de menor densidad para crear un gradiente de densidad que mejora el flujo de gases del material activo al electrolito, y proporciona un mejor contacto electrolítico y difusión iónica con el material activo en toda la estructura del electrodo.

Por consiguiente, la presente invención también proporciona un proceso para producir un electrodo de hierro que comprende un único sustrato conductor recubierto con material activo de hierro en uno o ambos lados preparado mediante un proceso de recubrimiento continuo. El proceso comprende mezclar material activo de hierro con un aglutinante en un disolvente adecuado, recubrir un material de sustrato continuo en al menos un lado con la mezcla de material activo, secar dicho recubrimiento y compactar el recubrimiento resultante al espesor deseado, cortar y unir una pestaña al cuerpo del electrodo. Un proceso general se muestra esquemáticamente en la Figura 1.

En una realización, el método de recubrimiento es un proceso continuo. El proceso comprende mezclar un material activo de hierro, generalmente con un aglutinante en un disolvente adecuado, recubrir un material de sustrato continuo en al menos un lado con la mezcla de material activo, secar el recubrimiento hasta el espesor deseado, seccionar o cortar el sustrato recubierto al tamaño deseado, y unir una pestaña al electrodo. La etapa de recubrimiento aplica la mezcla de material activo al sustrato, tal como mediante pulverización, inmersión y limpieza, extrusión, matriz de recubrimiento a baja presión o transferencia superficial. Una matriz de recubrimiento a baja presión se usa en una realización. El método de recubrimiento debe mantener una alta consistencia para el peso, espesor y uniformidad del recubrimiento. Esto asegura que los electrodos terminados tendrán cargas similares de material activo para proporcionar una capacidad uniforme en el producto de batería terminado.

El método de recubrimiento de la invención es propicio para la estratificación de diversos materiales y proporciona capas de diferentes propiedades, tales como porosidades, densidades y espesores. Por ejemplo, el sustrato puede recubrirse con tres capas; la primera capa es de alta densidad, la segunda capa de densidad media y la capa final de menor densidad para crear un gradiente de densidad. Este gradiente mejora el flujo de gases desde el material activo al electrolito y proporciona un mejor contacto electrolítico y difusión iónica con el material activo en toda la estructura del electrodo. Las capas externas pueden tener alta porosidad y área superficial para mejorar la utilización del material activo y la capacidad de velocidad. Las capas superficiales y externas pueden contener aditivos que aumentan el exceso de potencial de hidrógeno y aditivos como el azufre que ayudan a reducir la pasivación temprana del electrodo. Las capas internas altamente densas mejoran la conectividad eléctrica al sustrato.

En una realización, la invención comprende un electrodo de hierro compuesto por un recubrimiento multicapa sobre un único sustrato conductor. El recubrimiento está compuesto por dos o más capas. Cada capa del recubrimiento tiene una porosidad y/o composición diferente que una capa adyacente. La estratificación se puede lograr aplicando mezclas de recubrimiento sucesivas al sustrato conductor. Entre cada aplicación de recubrimiento, el electrodo se seca y se puede calandrar al espesor deseado. La variación de la porosidad en cada capa se puede lograr aplicando presión variable a la mezcla de recubrimiento durante la aplicación, inclusión de formadores de poros, composición de la mezcla de recubrimiento y variación del espesor de calandrado después del recubrimiento. La composición de las capas está determinada por la composición de la mezcla de recubrimiento.

La estratificación se puede lograr aplicando mezclas de recubrimiento sucesivas al sustrato conductor. Entre cada aplicación de recubrimiento, el electrodo se puede secar y se puede calandrar al espesor deseado. Se puede lograr una variación de la porosidad en cada capa, por ejemplo, aplicando presión variable durante la aplicación, inclusión de formadores de poros y variando el espesor de calandrado después del recubrimiento.

Después del recubrimiento, el electrodo se seca para eliminar cualquier líquido residual, es decir, disolvente acuoso u orgánico. Los métodos de secado generalmente proporcionarán un método continuo para la eliminación de líquido del material activo recubierto que mejorará la adhesión y los efectos de unión de los componentes secos sin ignición de hierro. Este método de secado proporciona un recubrimiento de material activo uniforme y estable con el material del sustrato. Se pueden usar dos etapas de secado. Por ejemplo, la primera puede ser radiación para secado a granel, para control de costo y calidad, seguido de secado por convección para eliminar el líquido restante. La radiación utilizada puede ser cualquier radiación, tal como infrarroja, microondas o UV, y es muy rápida. Sin embargo, la radiación crea una temperatura alta en la superficie del electrodo recubierto. La temperatura alta es buena siempre que el agua siga presente para actuar como disipador de calor. Por lo tanto, el agua generalmente se elimina aproximadamente 10-20% en peso de agua. Esto generalmente se puede determinar utilizando una tabla de control. Ir por debajo del 10% de agua es peligroso, ya que el electrodo se seca demasiado y la alta temperatura puede encender el hierro. Por lo tanto, usar la convención de secado para completar la eliminación de agua/líquido es una realización preferida, una vez que la cantidad de agua restante está en el intervalo de 10-20% en peso. En otra realización, se puede usar radiación para completar el secado si el proceso se lleva a cabo en una atmósfera inerte.

Los métodos de compactación utilizados se pueden lograr mediante laminación, prensado vertical y compactación magnética del material activo al espesor deseado de 0,005 a 0,500 pulgadas y porosidades de 10% a 50%, para un procesamiento continuo de alta calidad y bajo costo. En una realización, la porosidad del electrodo es de 15-25% de

porosidad. Este método de compactación se puede usar junto con el método de estratificación descrito anteriormente para proporcionar propiedades de densidad, espesor, porosidad y adhesión mecánica del material.

5 Además, los tratamientos superficiales continuos en línea se pueden aplicar continuamente en cualquiera de las etapas, incluidos los procesos de recubrimiento, estratificación y secado. Los tratamientos pueden aplicar azufre, polímero, aerosol metálico, *lament* superficial, etc.

10 Se cortan piezas del electrodo hasta el tamaño deseado del material de sustrato continuo. El tamaño longitudinal de las secciones dependerá de la batería en la que se utilizará el electrodo. Las secciones se pueden cortar antes de la etapa de secado, y luego se secan cada uno de las secciones separadas. La sección también se puede cortar al tamaño deseado después del secado pero antes de la compactación. En la realización, cada sección se compacta luego hasta el espesor deseado. En una realización, las secciones se cortan como se indica en la Figura 1, después de las etapas de secado y compactación.

15 Después de las etapas de secado, compactación y corte, generalmente se une una lengüeta al electrodo para fines de conexión. La lengüeta está construida de un material conductor y se puede unir utilizando métodos convencionales, como la soldadura.

20 El electrodo de hierro se puede usar con un electrodo positivo adecuado (cátodo) para fabricar una batería, por ejemplo, una batería de Ni-Fe con un cátodo de níquel y el electrodo de hierro de esta invención. La batería se puede fabricar de manera convencional, con un electrolito estándar y un separador de batería. El electrolito, por ejemplo, puede ser un electrolito a base de hidróxido de potasio.

25 Las baterías actuales que incluyen el electrodo de hierro pueden usarse, por ejemplo, en un teléfono celular, requiriendo así un electrodo con un solo lado recubierto. Sin embargo, ambos lados están preferiblemente recubiertos, lo que permite que la batería se use en muchas aplicaciones como se conoce en la técnica.

30 Volviendo a las Figuras de los dibujos, la Figura 2 es una vista prospectiva de un electrodo de hierro recubierto. El sustrato 1 está recubierto en cada lado con un recubrimiento 2 que comprende el material activo de hierro y el aglutinante. Esto se muestra además en la Figura 3. En la Figura 3, el sustrato 10 está recubierto en cada lado con el recubrimiento 11 del material activo de hierro y aglutinante. El sustrato puede recubrirse continuamente a través de la superficie del sustrato, o preferiblemente, como se muestra en las Figuras 2 y 3, los carriles despejados de sustrato pueden no recubrirse para simplificar operaciones posteriores tales como la soldadura de pestañas del colector de corriente.

35 Las Figuras 4 y 5 de los dibujos muestran un electrodo de hierro de bolsillo convencional. En la Figura 4, se muestra que los dos sustratos 30 forman el bolsillo que contiene el material activo de hierro. En la Figura 5, el material 40 activo de hierro se mantiene entre los dos sustratos 41 y 42.

40 Ejemplos ilustrativos

Preparación de la pasta

45 Una pasta de base acuosa compuesta de polvo de hierro reducido con hidrógeno (tamaño de malla 325), 16% de polvo de níquel No. 255, 0,5% de polvo de azufre elemental (precipitado, purificado) y la cantidad apropiada de aglutinante se preparó usando un dispositivo de agitación digital y cuchilla agitadora de 3 aspas que funciona a 1300 RPM durante 10-15 minutos. Se añadió agua desionizada a la mezcla para crear una pasta con una viscosidad entre 120.000-130.000 cP.

50 Preparación del electrodo

Ejemplo 1

55 La pasta de base acuosa se aplicó a una tira perforada continua niquelada de 4,14 cm (1,63 pulgadas) de ancho con perforaciones de 2 mm alimentando la tira alimentada a través de la parte superior de una olla de fondo abierto unida a un accesorio de cuchilla rascadora con un ancho de separación establecido en 0,17 cm (0,068 pulgadas). La mezcla de pasta se vierte en la olla y la tira perforada se tira hacia abajo a una velocidad de 82 cm/min (2,7 pies/min) recubriendo la tira perforada con la mezcla de pasta. Se cortan segmentos de 10-13 cm (4-5 pulgadas) de la tira recubierta y se colocan en un horno de secado a 65,6 °C (150 °F) durante 20 minutos.

60 Después de secar, las tiras recubiertas se cortaron a una longitud estándar de 7,6 cm (3 pulgadas) y luego se comprimieron al espesor para lograr una porosidad de aproximadamente el 40%. La mezcla de pasta seca se eliminó de la parte superior de 0,64 cm (0,25 pulgadas) de la tira para proporcionar un espacio limpio sobre el que se suelda una lengüeta de acero inoxidable.

65

Ejemplo 2

Se preparó una serie de electrodos de hierro impregnando espuma de níquel con diversas pastas que comprenden varias composiciones aglutinantes diferentes descritas en la Tabla 1. Las capacidades de descarga de las celdas individuales preparadas a partir de estos electrodos se midieron y se representaron en función de la cantidad de hierro en el ánodo en la Figura 6. El efecto de la velocidad sobre la capacidad se evaluó descargando las celdas a velocidades múltiples de C/10, C/5, C/2 y 2C donde C representa la corriente requerida para descargar la celda en una hora.

Tabla 1.

Celda #	Aglutinante	Aglutinante	g de hierro
1	1% de CMC	1% de PTFE	6,4
2	1% de PVA	1% de PTFE	8,5
3	1% de CMC	1% de AL-látex 2002	7,9
4	1% de CMC	1% de AL-látex 3001	7,4
5	1% de PVA	1% de AL-látex 1002	8,3

10

Las celdas # 1-5 son ejemplos de referencia.

Como el aglutinante puede contribuir a la resistencia del electrodo, es deseable emplear un aglutinante que minimice un aumento en la resistencia de la celda y ofrezca la mayor capacidad de mA h/g. Comparando las capacidades de 2C de las baterías de Ni-Fe, se obtuvieron los mejores resultados a una velocidad de descarga de 2C en celdas que emplean PVA como aglutinante.

15

Ejemplo 3

Se aplicaron pastas de base acuosa (Tabla 2) a una tira perforada niquelada de 4,14 cm (1,63 pulgadas) de ancho con perforaciones de 2 mm alimentando continuamente la tira alimentada a través de la parte superior de una olla de fondo abierto unida a una cuchilla rascadora con un ancho de separación establecido en 0,17 cm (0,068 pulgadas). La mezcla de pasta se vierte en la olla y la tira perforada se tira hacia abajo a una velocidad de 82 cm/min (2,7 pies/min) recubriendo la tira perforada con la mezcla de pasta. Se cortan segmentos de 10-13 cm (4-5 pulgadas) de la tira recubierta y se colocan en un horno de secado a 150 °C durante 20 minutos.

25

Tabla 2.

Muestra	concentración de PVA (%)	Hierro en el electrodo (g)	Capacidad (mAh/g de Fe)
1	3,5	8,3	117
2	3,5	8,45	116
3	3,5	11,4	112
4	5	8,25	89
5	7	10,1	69
6	9	8,55	8

Las muestras 5 y 6 son ejemplos de referencia.

30

Después de secar, las tiras recubiertas se cortaron a una longitud estándar de 7,6 cm (3 pulgadas) y luego se comprimieron al espesor para lograr una porosidad de aproximadamente el 40%. La mezcla de pasta seca se eliminó de la parte superior de 0,64 cm (0,25 pulgadas) de la tira para proporcionar un espacio limpio sobre el que se suelda una lengüeta de acero inoxidable.

35

Se preparó una serie de electrodos de hierro recubiertos continuamente recubriendo NPS perforado con una mezcla acuosa de polvo de hierro, polvo de níquel como auxiliar de conductividad, azufre elemental y empleando PVA como aglutinante. Se emplearon múltiples niveles de PVA en las mezclas para evaluar el efecto de la concentración de aglutinante sobre la estabilidad mecánica del electrodo y la capacidad de velocidad del electrodo. A concentraciones por debajo del 3 por ciento en peso de PVA, la integridad física de los electrodos era inaceptable. Las concentraciones de aglutinante superiores a aproximadamente 5 por ciento en peso mostraron una fuerte caída en la capacidad de descarga, probablemente debido al aumento de la resistencia del electrodo y posiblemente al enmascaramiento del material activo de la interfaz del electrolito. Los datos para las celdas con niveles variables de PVA se resumen en la Tabla 2.

45

Ejemplo 4

Se añadió una solución al 10% en peso de PVA (Elvanol 7130) precalentada entre 48,9 y 51,7 °C (120 - 125 °F) a un recipiente encamisado con polvo de hierro (malla 325), polvo de níquel No. 255 y azufre precalentado a 48,9 °C (120 °F). Esta mezcla se agitó durante 30 minutos a 48,9 °C (120 °F). La mezcla de componentes sólidos de esta pasta era

50

80% de hierro, 16% de níquel, 0,4% de azufre y 3,5% de PVA. Las mediciones de viscosidad de la pasta tenían un intervalo de 25.000 a 39.000 cP inmediatamente después de la extracción del contenedor y después de otros 90 segundos, la viscosidad varió de 22.000 a 31.000 cP.

5 La mezcla de la pasta se transfirió luego a un tanque de retención encamisado precalentada a 43,3 °C (110 °F) donde se agitó. La pasta se bombeó a una tolva de pasta donde se recubrió una tira de acero niquelado perforado. La tira recubierta se pasó luego a través de una cuchilla rascadora para lograr un espesor de recubrimiento entre 0,10 - 0,13 cm (0,040 - 0,050 pulgadas) y se introdujo en un horno de secado vertical. La primera etapa de secado consistió en calentamiento IR a 116 °C (240 °F) durante 1,67 minutos seguido de calentamiento en un horno convencional a 116 °C (240 °F) durante 3,35 minutos. La segunda etapa de secado con un tiempo de residencia de 1,7 minutos consistió en aire caliente forzado con una temperatura de secado establecida de 127 °C (260 °F). La temperatura de la pasta que salió de los hornos no superó los 98,9 °C (210 °F). Después de enfriar, el recubrimiento terminado se calandró a un espesor de 0,064 cm (0,025 pulgadas). Las piezas del recubrimiento se cortaron a medida y se pesaron para obtener la porosidad del recubrimiento. La porosidad varió de 34 a 43% con una porosidad objetivo de 38%.

15 Se usaron electrodos del Ejemplo 4 para construir una batería de Ni-Fe. La Tabla 3 muestra el rendimiento del electrodo de hierro en comparación con otras baterías comerciales de Ni-Fe que emplean electrodos de placa de bolsillo.

20 **Tabla 3**

Celda	<i>Seiden china</i>	<i>Taihang china</i>	<i>Ucraniana</i>	<i>Rusa</i>	<i>Zappworks</i>	Electrodo de la presente invención
Ah/g (polvo)	0,095 Ah/g	0,130 Ah/g	0,117 Ah/g	0,116 Ah/g	-	0,126 Ah/g
Ah/g (electrodo total)	0,059 Ah/g	0,076 Ah/g	0,075 Ah/g	0,084 Ah/g	0,034 Ah/g	0,105 Ah/g
Ah/cm ³ (electrodo total)	0,199 Ah/cm ³	0,203 Ah/cm ³	0,216 Ah/cm ³	0,238 Ah/cm ³	0,099 Ah/cm ³	0,430 Ah/cm ³
Tipo de electrodo de hierro	Placa de bolsillo	Recubierto continuo (empastado)				

Ejemplo 5

Preparación de la pasta

25 Se preparó una pasta acuosa compuesta de polvo de hierro reducido con hidrógeno (tamaño de malla 325), polvo de níquel # 255, polvo de azufre elemental (precipitado, purificado) y la cantidad apropiada de aglutinante usando un dispositivo de agitación digital y una cuchilla de agitación de 3 aspas que funciona a 1300 RPM durante 10-15 minutos. Se añadió agua desionizada a la mezcla para crear una pasta con una viscosidad entre 120.000 - 130.000 cP. El contenido de níquel y hierro se varió de acuerdo con la Tabla 3, el contenido de azufre fue de 0,5% y el contenido de aglutinante fue de 3,5%.

35 Se aplicaron pastas de base acuosa con diferente contenido de níquel y hierro (Tabla 4) a una tira perforada niquelada de 4,14 cm (1,63 pulgadas) de ancho con perforaciones de 2 mm alimentando continuamente la tira alimentada a través de la parte superior de una olla de fondo abierto unida a una cuchilla rascadora con un ancho de separación establecido en 0,17 cm (0,068 pulgadas). La mezcla de pasta se vierte en la olla y la tira perforada se tira hacia abajo a una velocidad de 82 cm/min (2,7 pies/min) recubriendo la tira perforada con la mezcla de pasta. Se cortan segmentos de 10-13 cm (4-5 pulgadas) de la tira recubierta y se colocan en un horno de secado a 150 °C durante 20 minutos.

40 **Tabla 4.**

Muestra	Níquel (%)	Hierro %
1	8	88
2	12	84
3	16	80
4	20	76

45 Después de secar, las tiras recubiertas se cortaron hasta una longitud estándar de 7,6 cm (3 pulgadas) y luego se comprimieron al espesor para lograr una porosidad de aproximadamente del 40%. La mezcla de pasta seca se eliminó de la parte superior de 0,64 cm (0,25 pulgadas) de la tira para proporcionar un espacio limpio sobre el que se suelda una lengüeta de acero inoxidable.

50 Las celdas de Ni-Fe se construyeron usando electrodos fabricados a partir de pastas con contenido variable de níquel y hierro. Los datos se muestran en la Figura 7. El rendimiento de la celda no parece depender mucho de la concentración de níquel en el intervalo de concentración entre 8-16%, pero se observa una capacidad mejorada a velocidades altas (1 C) y bajas (C/10) para electrodos con 20% de níquel.

Ejemplo 6

Preparación de la pasta

5 Se preparó una pasta acuosa compuesta de polvo de hierro reducido con hidrógeno (tamaño de malla 325), polvo de níquel # 255, polvo de azufre elemental (precipitado, purificado) y la cantidad apropiada de aglutinante usando un dispositivo de agitación digital y una cuchilla de agitación de 3 espas que funciona a 1300 RPM durante 10-15 minutos. Se añadió agua desionizada a la mezcla para crear una pasta con una viscosidad entre 120.000 - 130.000 cP. El contenido de níquel fue de 16%, alcohol polivinílico 3,5%, y el contenido de azufre varió entre 0 y 1,5% siendo el resto de la composición del electrodo polvo de hierro.

15 Se aplicaron pastas acuosas con contenido variable de azufre a una tira perforada niquelada de 4,14 cm (1,63 pulgadas) de ancho con perforaciones de 2 mm alimentando la tira alimentada a través de la parte superior de una olla de fondo abierto unida a una cuchilla rascadora con un ancho de separación establecido en 0,17 cm (0,068 pulgadas). La mezcla de pasta se vierte en la olla y la tira perforada se tira hacia abajo a una velocidad de 82 cm/min (2,7 pies/min) recubriendo la tira perforada con la mezcla de pasta. Se cortan segmentos de 10 - 13 cm (4 - 5 pulgadas) de la tira recubierta y se colocan en un horno de secado a 150 °C durante 20 minutos.

20 Después de secar, las tiras recubiertas se cortaron a una longitud estándar de 7,6 cm (3 pulgadas) y luego se comprimieron al espesor para lograr una porosidad de aproximadamente el 40%. La mezcla de pasta seca se eliminó de la parte superior de 0,64 cm (0,25 pulgadas) de la tira para proporcionar un espacio limpio sobre el que se suelda una lengüeta de acero inoxidable.

25 Las celdas de Ni-Fe se construyeron usando electrodos fabricados a partir de pastas con un contenido variable de azufre. Los datos se muestran en la Figura 8. El aumento del contenido de azufre del electrodo aumenta la capacidad hasta la velocidad de descarga de C/10 hasta que el contenido de azufre alcanza aproximadamente el 1,5%, donde no hay más aumento en la capacidad. El aumento del contenido de azufre aumentó la capacidad del electrodo de hierro incluso con contenidos de azufre de hasta el 1,5% a las velocidades de descarga de 1C y 2C.

30 En las celdas de Ni-Fe construidas con electrodos de hierro preparadas usando el proceso de los ejemplos anteriores, se usó un electrolito que comprende hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de litio (LiOH) y sulfuro de sodio (Na₂S). Se usó un electrodo de níquel sinterizado impregnado con hidróxido de níquel como electrodo positivo y se usó una malla no tejida de poliolefina de 0,010 pulgadas de espesor como separador en estos ejemplos de celdas de Ni-Fe con el electrodo de hierro de la presente invención. El electrolito utilizado en la batería convencional de Ni-Fe era hidróxido de potasio (KOH) y el ánodo y el cátodo se mantuvieron aislados eléctricamente usando un espaciador. Los resultados muestran una gran mejora en las características de rendimiento de la batería de Ni-Fe de la invención.

40 Mientras que la descripción escrita anteriormente de la invención permite a un experto en la materia hacer y usar lo que se considera actualmente el mejor modo de hacerlo, los expertos en la materia entenderán y apreciarán la existencia de variaciones, combinaciones y equivalentes de la realización, método y ejemplos específicos en este documento. Por lo tanto, la invención no debería estar limitada por la realización, método y ejemplos descritos anteriormente, sino por todas las realizaciones y métodos dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un electrodo que comprende una sola capa de un sustrato conductor recubierto en al menos un lado con un recubrimiento que comprende un material activo de hierro y un aglutinante, en el que el aglutinante comprende alcohol polivinílico y azufre elemental, y en el que la cantidad de alcohol polivinílico en el electrodo está en el intervalo de 2,5 a 5% en peso.
- 10 2. El electrodo de hierro de la reivindicación 1, que comprende una sola capa de un sustrato conductor recubierto en al menos un lado con un recubrimiento que comprende un material activo de hierro, con el recubrimiento que comprende al menos dos capas.
- 15 3. El electrodo de hierro de la reivindicación 2, en el que el recubrimiento comprende dos capas, o en el que el recubrimiento comprende tres capas.
- 20 4. El electrodo de hierro de la reivindicación 3, en el que las dos capas o al menos dos de las tres capas tienen diferentes porosidades.
- 25 5. El electrodo de hierro de la reivindicación 3, en el que las dos capas o al menos dos de las tres capas tienen una composición diferente.
- 30 6. El electrodo de hierro de la reivindicación 1, en el que la cantidad de alcohol polivinílico en el electrodo está en el intervalo de 2,5 a 4% en peso.
- 35 7. El electrodo de hierro de la reivindicación 1, en el que el electrodo de hierro comprende además un aditivo.
- 40 8. Un proceso para preparar un electrodo de hierro, que comprende
- preparar una mezcla que comprende un material activo de hierro, azufre elemental y un aglutinante;
 - recubrir un material de sustrato continuo en al menos un lado con la mezcla;
 - secar, compactar y cortar el electrodo a medida; y adjuntar una pestaña al electrodo,
 - en el que el aglutinante comprende alcohol polivinílico y en el que la cantidad de alcohol polivinílico en el electrodo está en el intervalo de 2,5 a 5% en peso.
- 45 9. El proceso de la reivindicación 8, en el que la cantidad de alcohol polivinílico en el electrodo está en el intervalo de 2,5 a 4% en peso.
- 50 10. El proceso de la reivindicación 8, en el que el recubrimiento del sustrato continuo comprende la estratificación de materiales que tienen diferentes propiedades.
- 55 11. El proceso de la reivindicación 10, en el que las capas tienen diferentes porosidades y/o densidades y/o diferentes concentraciones de aditivos.
- 60 12. El proceso de la reivindicación 8, en el que el secado se realiza con una combinación de secado por IR, microondas o UV en una primera etapa, y secado por convección en una segunda etapa.
- 65 13. Una batería que comprende un cátodo a base de níquel y el electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 como el ánodo.

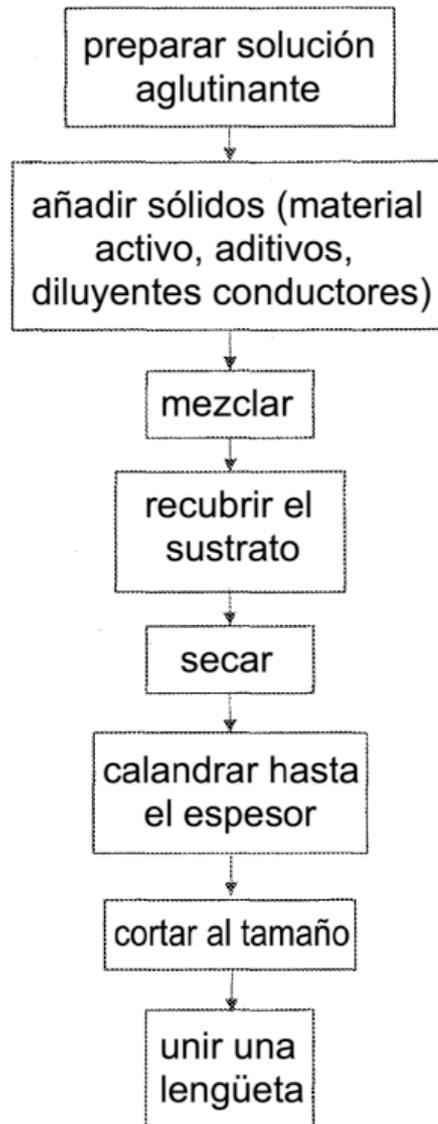


Figura 1

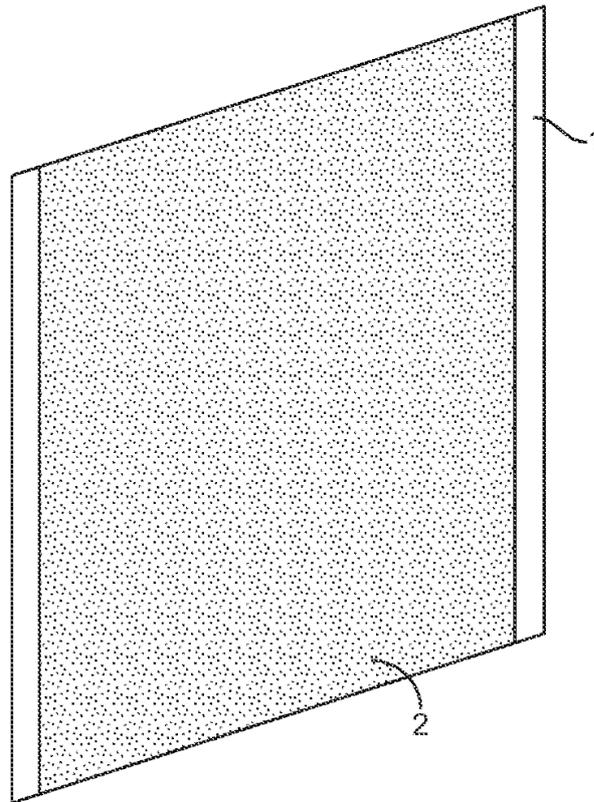


FIG. 2

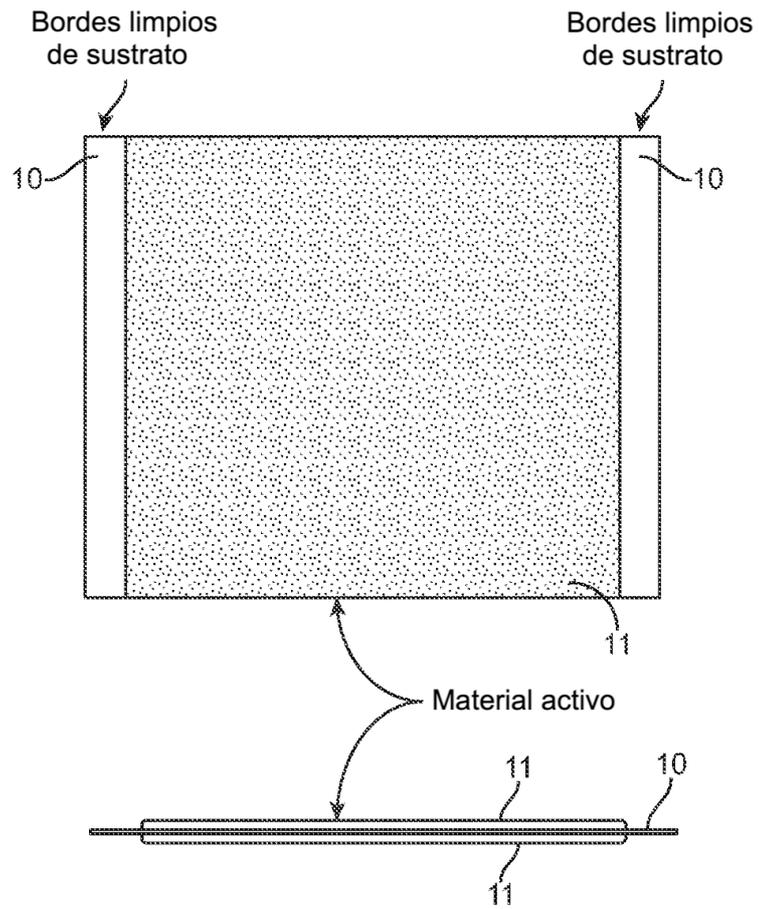
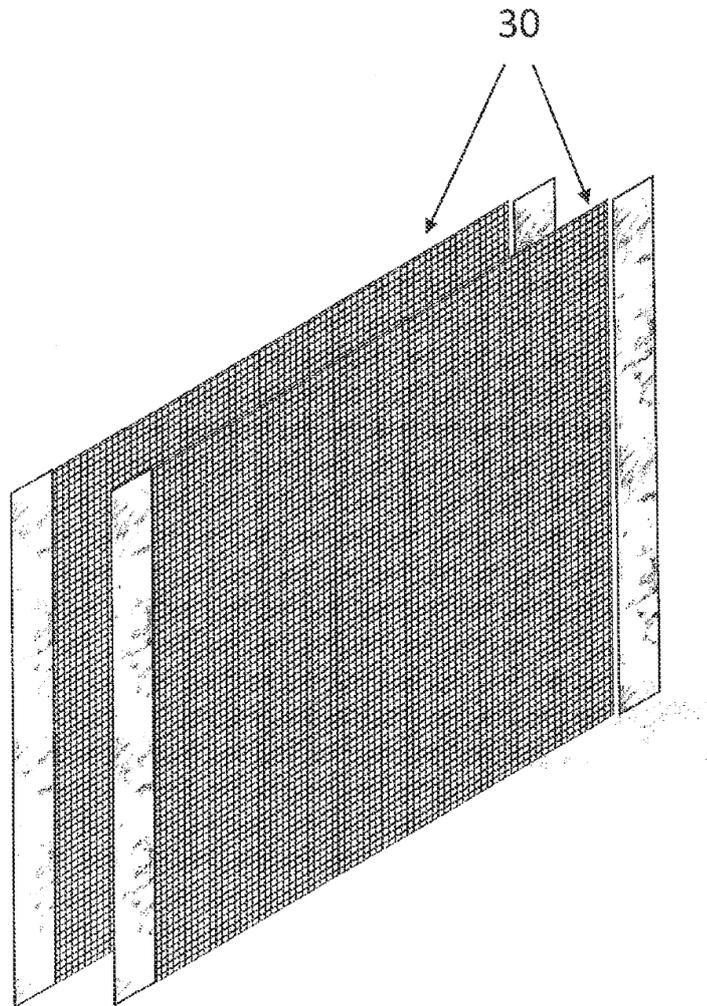


FIG. 3



Bolsa de material activo

Figura 4

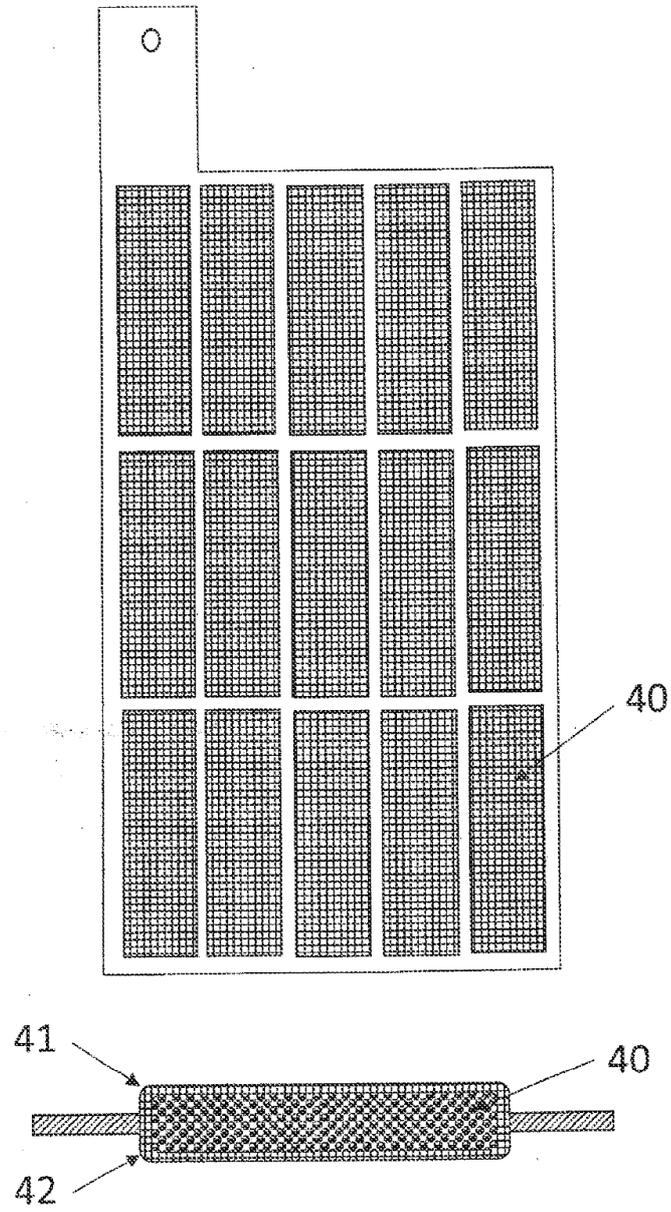


Figura 5

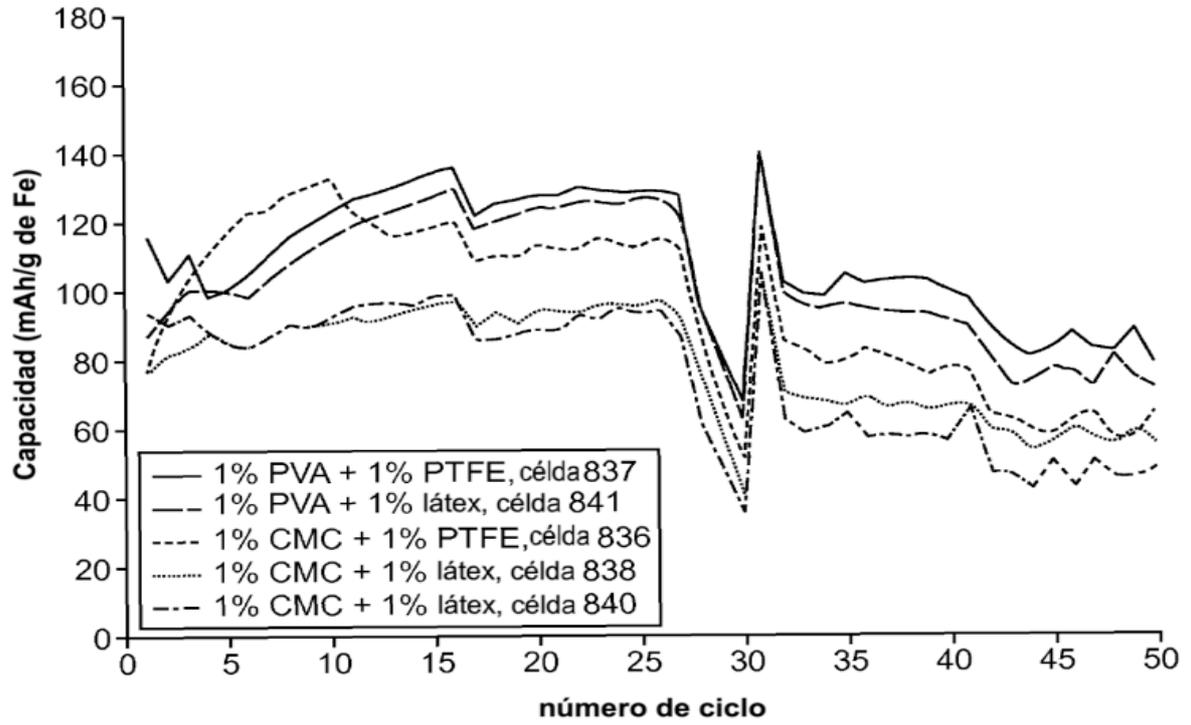


FIG. 6

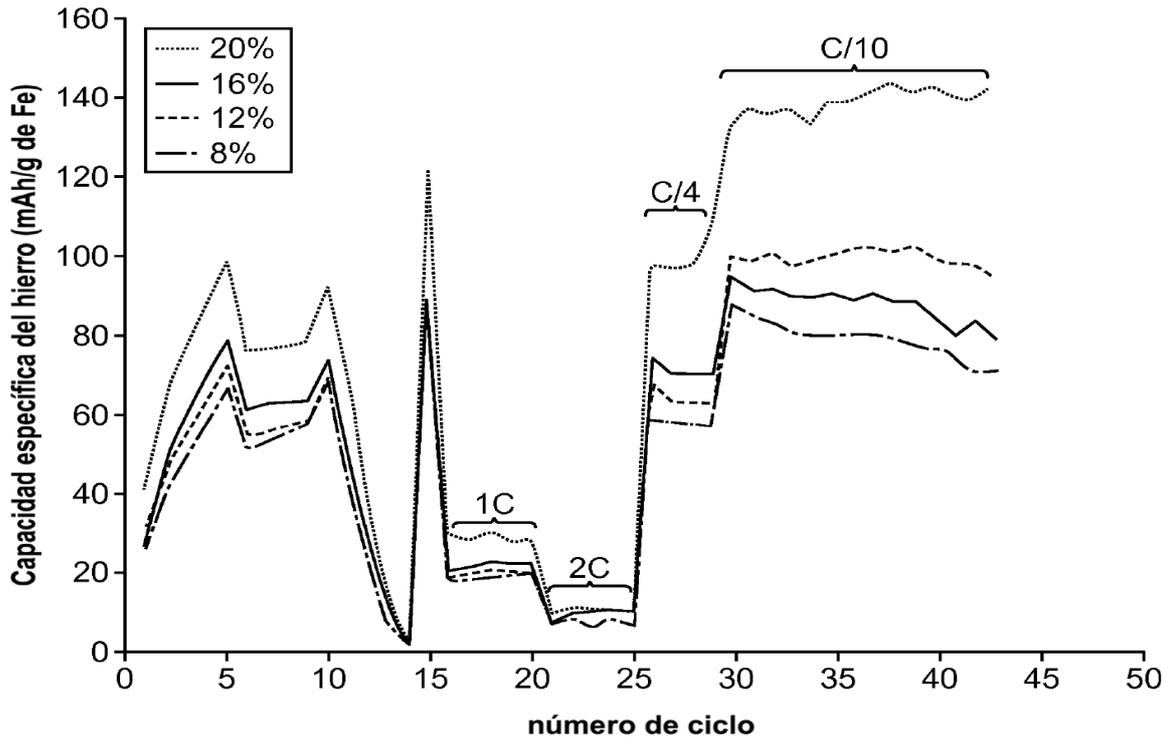


FIG. 7

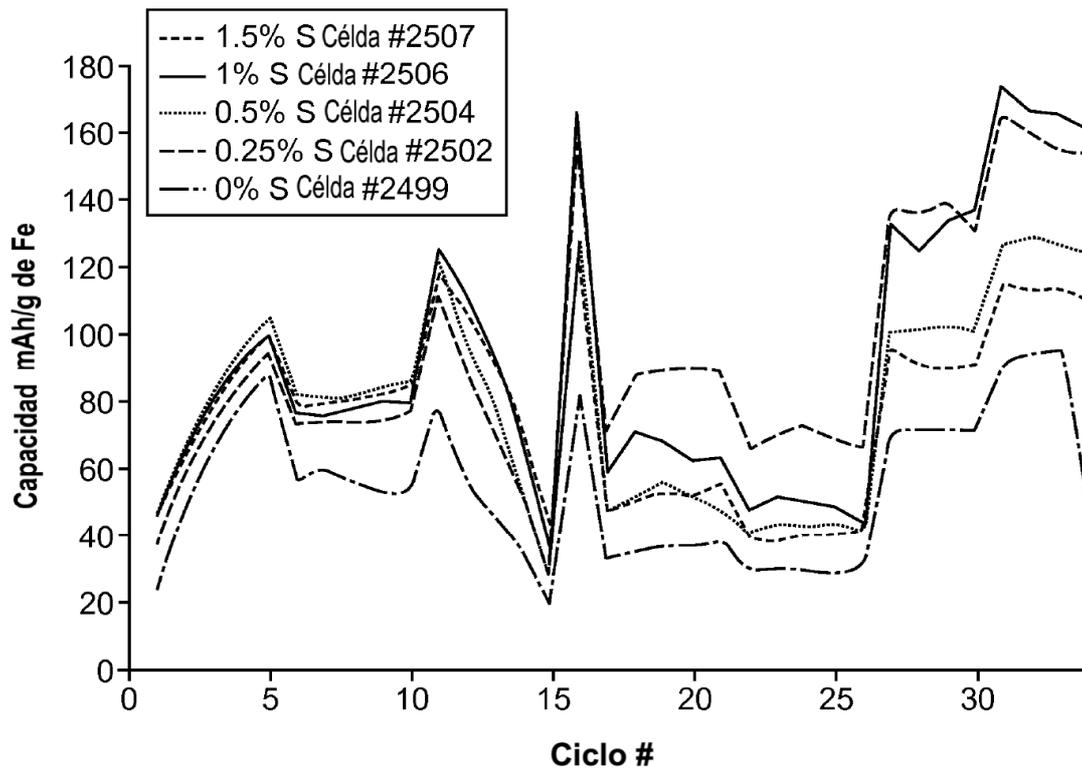


FIG. 8