(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 756 524**

(51) Int. CI.:

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

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.01.2014 PCT/US2014/014033**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2014 WO14121013**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2014 E 14745527 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 2951871**

(54) Título: **Electrodo de hierro que emplea un aglutinante de alcohol polivinílico**

(30) Prioridad:

01.02.2013 US 201361759777 P
31.10.2013 US 201361898238 P
31.10.2013 US 201361898115 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

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 que emplea un aglutinante de alcohol polivinílico

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

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 emplean un electrodo de hierro.

Estado de la técnica

Los electrodos de hierro se han utilizado en baterías de almacenamiento de energía y otros dispositivos durante más de cien años. En particular, los electrodos de hierro a menudo se combinan con un electrodo positivo a base de níquel en electrolitos alcalinos para formar una batería de níquel-hierro (Ni-Fe). La batería de Ni-Fe es una batería recargable que tiene un electrodo positivo de oxi-hidróxido de níquel (III) en combinación con un electrodo negativo de hierro con un electrolito alcalino tal como hidróxido de potasio.

La batería de Ni-Fe es una batería muy robusta que es muy tolerante al abuso, tal como la sobrecarga y la sobredescarga, y puede tener una vida útil muy larga. A menudo se usa en situaciones de respaldo donde puede cargarse continuamente y durar más de 20 años.

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.

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.

El sustrato en un electrodo se usa como material conductor y colector de corriente que aloja el material activo (hierro) del electrodo en un diseño mecánicamente estable. En los diseños actuales de electrodos de bolsillo, el sustrato abarca el material activo y mantiene el material entre dos capas de conductor, por lo que requiere dos sustratos por electrodo. En este proceso, los bolsillos se forman entrelazando dos tiras perforadas recubiertas de Ni en las que se comprime el material activo. Si bien dicho diseño ofrece una larga vida, la densidad de energía es pobre.

Un proceso alternativo utiliza una estructura porosa sinterizada de polvo de hierro, que se llena con hidróxido de hierro mediante un proceso electroquímico o por impregnación de los poros con una sal de hierro apropiada, seguido de inmersión en solución alcalina. Dichos electrodos sufren de poca carga de material activo y corrosión de la placa porosa de hierro durante la impregnación, lo que lleva a una vida limitada.

Para abordar estas deficiencias, el documento US 4.236.927 describe un proceso mediante el cual el polvo de hierro y un compuesto de hierro reducible se mezclan y sinterizan en un cuerpo estable. Esta mezcla se sinteriza luego a alta temperatura para formar una placa con la forma deseada. Si bien esto elimina la necesidad de un sustrato de placa sinterizado o bolsillos de acero recubiertos de Ni, requiere sinterización a alta temperatura bajo atmósfera de hidrógeno. Dichos procesos agregan considerable complejidad y costo en la fabricación en volumen.

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.

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.

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.

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.

El alcohol polivinílico (PVA) es un polímero sintético soluble en agua preparado por hidrólisis parcial o completa de acetato de polivinilo para eliminar grupos acetato. Debido a su excelente resistencia a ambientes alcalinos, se ha propuesto el uso de PVA en separadores para baterías alcalinas (por ejemplo, el documento US 6.033.806). Además, el PVA se ha empleado como material aglutinante para ciertos electrodos de baterías alcalinas, más notablemente, electrodos de hidróxido de níquel. Sin embargo, estos electrodos se caracterizan por una estructura tridimensional tal como una espuma o sustrato de fieltro que proporciona estabilidad mecánica al electrodo terminado. Por lo tanto, no es crítico formar una red de polímero fibroso para estabilizar el material activo dentro de la estructura del electrodo.

Por lo general, no se ha encontrado que el PVA sea un aglutinante eficaz en estructuras de electrodos que dependen de un solo material de sustrato, tal como una tira niquelada (NPS), metal expandido o malla de alambre. Esto se debe a las propiedades de unión relativamente pobres en relación con los polímeros más fibrosos como el PTFE. El PVA no proporciona suficiente fuerza de unión para evitar el desprendimiento prematuro del material activo y la deslaminación del sustrato. Por estas razones, típicamente se emplean aglutinantes más fibrosos, más notablemente PTFE. Sin embargo, el PTFE sufre varios inconvenientes. Como el PTFE no es soluble en agua, debe introducirse en la pasta en una suspensión coloidal. Dicha suspensión es inestable y puede flocular, dejando la suspensión inutilizable. Se utiliza un tensioactivo para mantener el PTFE en una suspensión coloidal, y dicho tensioactivo puede producir espuma durante el procesamiento y debe eliminarse completamente del electrodo antes del ensamblaje de la celda. De manera similar, la suspensión puede estratificarse, requiriendo agitación regular del material almacenado. Una propiedad adicional del PTFE como aglutinante de electrodo de batería es que imparte una naturaleza hidrófoba a la superficie del electrodo. Si bien esto puede ser una propiedad deseable en baterías que requieren recombinación de gas, tal como NiCd o NiMH, no es deseable en una batería de Ni-Fe, donde dicha hidrofobicidad puede dificultar el acceso del electrolito al material activo de hierro. Se han utilizado otros aglutinantes en baterías alcalinas, tales como varios cauchos, pero estos materiales generalmente no son solubles en agua, lo que requiere el uso de solventes orgánicos, lo que agrega costos y complejidad a la fabricación.

El PVA se ha propuesto recientemente como un componente para un sistema aglutinante para baterías de iones de litio que emplean materiales anódicos que están sujetos a grandes cambios de volumen, pero requieren la adición de poliuretano para proporcionar una red de polímeros semiinterpenetrantes (documento US 7.960.056).

El objetivo de esta presente invención es proporcionar un electrodo de hierro de alta calidad y bajo costo que supere las limitaciones de los electrodos de hierro de bolsillo y/o sinterizados del estado de la técnica.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona uno con un nuevo electrodo de hierro de acuerdo con las reivindicaciones. En una realización, el electrodo de hierro se prepara usando un proceso de recubrimiento continuo. Específicamente, la invención comprende un electrodo a base de hierro 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 donde el aglutinante es PVA. Este electrodo a base de hierro es útil en baterías alcalinas recargables, particularmente como electrodo negativo en una batería de Ni-Fe.

En una realización, se proporciona una batería de Ni-Fe que comprende un electrodo de hierro y un aglutinante de alcohol polivinílico. La cantidad de aglutinante de alcohol en el electrodo de hierro varía del 2 al 5% en peso, y en otra realización del 2,5 al 4% en peso.

Entre otros factores, se ha descubierto que el PVA es un aglutinante sorprendentemente bueno para la preparación de electrodos de hierro recubiertos sobre un sustrato único, tal como lámina perforada, metal expandido o malla. Específicamente, la presente invención proporciona un electrodo de hierro estilo pasta que utiliza un solo sustrato conductor para permitir un electrodo de hierro de alta capacidad para uso en un sistema de batería recargable que incluye, pero no se limita a, Ni-Fe, Ag-Fe, Fe-aire o MnO_2 -Fe.

Breve descripción de las figuras de los dibujo

La Figura 1 es una vista en perspectiva de un electrodo de hierro recubierto de la presente invención que comprende un aglutinante de PVA;
La Figura 2 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 3 es una vista en perspectiva de un electrodo de hierro de bolsillo actual; y
La Figura 4 es una vista lateral y una vista en sección transversal de un electrodo de hierro de bolsillo actual.
La Figura 5 muestra datos de ciclos para celdas con diferentes concentraciones de PVA en un electrodo de hierro de referencia.
La Figura 6 muestra las capacidades de descarga para las celdas de Ni-Fe con electrodos de hierro que tienen un contenido variado de níquel y hierro.
La Figura 7 muestra las capacidades de descarga para las celdas de Ni-Fe con electrodos de hierro que tienen un contenido variado de azufre.

Descripción detallada de la invención

La invención comprende un electrodo de hierro compuesto por un sustrato conductor único recubierto que emplea un aglutinante de PVA para fijar el material activo al sustrato. En otra realización, la presente invención proporciona una batería de Ni-Fe que comprende un ánodo de hierro compuesto por un sustrato conductor único recubierto en uno o ambos lados con un material activo de hierro.

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. El sustrato puede ser un material conductor delgado, tal como hoja o lámina metálica perforada, malla o tamiz metálico, metal tejido o metal expandido. El sustrato también puede ser un material tridimensional tal como una espuma metálica o fieltro metálico. En una realización, se ha usado una lámina perforada niquelada.

La mezcla de recubrimiento es una combinación de aglutinante de PVA y materiales activos en una solución acuosa u orgánica. La mezcla también puede contener otros aditivos tales como formadores de poros, aditivos conductores como polvo de carbono, grafito o Ni, y aditivos que promueven la reacción tales como azufre y materiales que contienen azufre tales como FeS, MgS y BiS, en la invención el aditivo es azufre elemental. Se pueden incorporar formadores de poros para mejorar la porosidad del electrodo. El aglutinante de PVA proporciona adhesión y unión entre las partículas de material activo, tanto entre sí mismas como al colector de corriente del sustrato. 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.

Se ha descubierto que existen varias ventajas al emplear PVA como aglutinante en un electrodo de hierro de la presente invención 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. Esta propiedad permite su uso inmediato en un proceso de recubrimiento continuo. El PVA no imparte una naturaleza hidrófoba a la superficie del electrodo, asegurando un buen contacto entre el material activo y el electrolito alcalino. También se ha descubierto que el PVA

minimiza cualquier aumento en la resistencia de la celda y ofrece la mayor capacidad de mAh/g cuando se usa en un electrodo de hierro.

Se puede agregar PVA a la pasta de material activo en forma de una 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 99,0 y 100%. Además, el PVA tiene una viscosidad de disolución en agua 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 están en el intervalo de 2 a 5% y una concentración preferida de PVA en la pasta esta entre 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.

Se usa un sustrato de electrodo como material conductor y colector de corriente que aloja el material activo (hierro) del electrodo en un diseño mecánicamente estable. Como los óxidos de hierro resultantes no son conductores, se requiere un sustrato conductor para mantener el contacto eléctrico con el material activo. En los diseños actuales de electrodos de bolsillo, el sustrato abarca el material activo y mantiene el material entre dos capas de conductor, por lo que requiere dos sustratos por electrodo. En este proceso, los bolsillos se forman entrelazando dos tiras perforadas recubiertas de Ni en las que se comprime el material activo. Si bien dicho diseño ofrece una larga vida, la densidad de energía es pobre.

En la batería de 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. El sustrato puede ser un material conductor delgado, tal como una hoja o lámina metálica perforada, malla o tamiz metálico, metal tejido o metal expandido. El sustrato también puede ser un material tridimensional tal como una espuma metálica o fieltro metálico. En una realización, se ha usado una lámina perforada niquelada.

Aunque el PVA generalmente no se considera un aglutinante aceptable para electrodos que emplean un solo sustrato, las propiedades únicas del electrodo de hierro empastado de esta invención permiten su uso como aglutinante. Durante el ciclo electroquímico del electrodo de hierro, el hierro se convierte en óxidos de hierro e hidróxidos de hierro que son muy poco solubles en el electrolito. Por lo tanto, estas reacciones ocurren en la superficie de las partículas de hierro.

Durante la carga, a medida que los óxidos de hierro y los hidróxidos de hierro se reducen de nuevo a metal de hierro, las pequeñas partículas de hierro se fusionan efectivamente, proporcionando una fuerte unión mecánica entre las partículas de material activo. Por lo tanto, a diferencia de los electrodos de batería convencionales que sufren hinchamiento mecánico y contracción que resultan en la degradación física del electrodo con el tiempo, la resistencia física del electrodo de hierro mejora con el ciclo de carga/descarga. Es esta distinción la que permite el uso de PVA como aglutinante para un electrodo de hierro, y permite aprovechar con éxito el PVA y sus propiedades deseables, como se discutió anteriormente.

La mezcla de revestimiento aplicada al sustrato es una combinación de aglutinante y materiales activos en una solución acuosa u orgánica. La mezcla también puede contener otros aditivos, como formadores de poros o aditivos conductores. Los aditivos conductores incluyen pero no se limitan a, polvo de carbono, grafito o 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 aditivo que pueden incluirse en la mezcla de revestimiento son bismuto, estaño, azufre y sulfuros metálicos, en la invención el aditivo es azufre elemental. Los materiales aglutinantes tienen propiedades que proporcionan adhesión y unión entre las partículas del material activo, tanto entre sí mismos como con el 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 de látex avanzada que ha demostrado ser efectiva. Se usa un aglutinante de alcohol polivinílico (PVA) en una realización. 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.

El método de recubrimiento para producir el electrodo de hierro 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 de superficie. También se puede usar un proceso por lotes, pero un proceso continuo es ventajoso en cuanto a costo y procesamiento. El método de recubrimiento debe mantener una alta consistencia para el peso, el grosor y la 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 del electrodo de hierro empleado en la celda inventada 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.

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 metal de hierro, materiales de óxido de hierro y 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 reducida con hidrógeno 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, teluro, bismuto, estaño y sulfuros metálicos y mejoradores de la conductividad tales como níquel.

Se ha encontrado que el azufre como aditivo es útil en concentraciones que varían del 0,25 al 1,5% y las 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 del 8 al 20% mejoran el rendimiento y las concentraciones más altas pueden mejorar el rendimiento aún más.

El electrodo de hierro empleado en la invención puede incluir tratamientos superficiales continuos en línea. Los tratamientos pueden aplicar azufre, polímero, pulverización de metal, laminado de superficie, etc. En una realización, se aplica una capa posterior de polímero.

Las baterías actuales que incluyen el electrodo de hierro recubierto continuo se pueden usar, 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.

Volviendo a las Figuras de los dibujos, la Figura 1 es una vista prospectiva de un electrodo de hierro recubierto. El sustrato 1 está recubierto en cada lado con el recubrimiento 2 que comprende el material activo de hierro y el aglutinante. Esto se muestra más en la Figura 2. En la Figura 2, el sustrato 1 está recubierto en cada lado con el recubrimiento 2 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 1 y 2, los carriles despejados de sustrato pueden no recubrirse para simplificar operaciones posteriores tales como la soldadura de lengüetas de colector de corriente.

La Figura 3 muestra un electrodo de hierro de bolsillo convencional. Los dos sustratos 21 y 22 se siembran para formar la bolsa que contiene el material 20 activo de hierro.

La Figura 4 representa una batería 30 con un ánodo 31 de hierro. Un cátodo 32, tal como un cátodo de níquel o manganeso, también está en la batería. El electrolito 33 rodea tanto el ánodo como el cátodo de hierro. El electrolito es el electrolito basado en hidróxido de sodio descrito anteriormente, que comprende hidróxido de sodio, hidróxido de litio y sulfuro de sodio. El separador 34 de la batería es en una realización un separador de batería fóbico de hierro que tiene una superficie no polar. El separador de la batería puede estar hecho de cualquier sustancia que proporcione una superficie no polar. Los polímeros son buenos candidatos ya que proporcionan superficies lisas y no polares. Los polímeros adecuados incluyen las poliolefinas.

Ejemplos ilustrativos

Preparación de la pasta

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.

Ejemplo 1

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 5. 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
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.

Ejemplo 2

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 0,82 m/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.

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,			

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.

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.

Ejemplo 3

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 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.

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%.

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.

Tabla 3

Celda	*Seiden china*	*Taihang china*	*Ucraniana*	*Rusa*	*Zappworks*	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	Placa de bolsillo	Placa de bolsillo	Placa de bolsillo	Placa de bolsillo	Recubierto continuo (empastado)

Ejemplo 4

Preparación de pasta

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%.

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.

Tabla 4

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

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.

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 6. 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 5

Preparación de pasta

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 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.

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.

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.

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.

En los ejemplos anteriores, la batería de Ni-Fe de la invención utilizó un electrolito compuesto por hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de litio (LiOH) y sulfuro de sodio (Na_2S). Se usó un electrodo de níquel sinterizado impregnado con hidróxido de níquel como electrodo positivo en los ejemplos anteriores usando el electrodo de hierro de la presente invención. El separador utilizado en la batería de Ni-Fe de la invención era una malla no tejida de poliolefina de 0,025 cm (0,010 pulgadas) de espesor. 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.

Aunque 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

1. Un electrodo de hierro que comprende un material de hierro activo, azufre elemental y un aglutinante de alcohol polivinílico, en el que el aglutinante de alcohol polivinílico comprende del 2 al 5% en peso del electrodo de hierro.

2. El electrodo de hierro de la reivindicación 1, en el que el electrodo de hierro comprende además un aditivo de níquel.

3. El electrodo de hierro de la reivindicación 1, en el que el material de hierro activo comprende metal de hierro, un material de óxido de hierro o una mezcla de los mismos.

4. El electrodo de hierro de la reivindicación 3, en el que el material de óxido de hierro comprende Fe_3O_4.

5. El electrodo de hierro de la reivindicación 1, en el que el aglutinante de alcohol polivinílico comprende alcohol polivinílico que se hidroliza entre 98,5 y 100%, o en el que el aglutinante de alcohol polivinílico comprende alcohol polivinílico que se hidroliza entre 99 y 100%.

6. El electrodo de hierro de la reivindicación 1, en el que el aglutinante de alcohol polivinílico comprende del 2,5 al 4% en peso del electrodo de hierro.

7. Una formulación de pasta adecuada para usar en la fabricación de un electrodo de hierro de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la formulación de pasta comprende un material de hierro activo, azufre elemental y de 2 a 5% en peso de un aglutinante de alcohol polivinílico.

8. La formulación en pasta de la reivindicación 7, en la que la formulación comprende de 2,5 a 4% en peso de aglutinante de alcohol polivinílico.

9. La formulación de pasta de la reivindicación 7, que comprende además 1 aditivo de níquel.

10. La formulación de pasta de la reivindicación 7, en la que el material de hierro activo comprende metal de hierro, un material de óxido de hierro o una mezcla de los mismos.

11. La formulación de pasta de la reivindicación 10, en la que el material de óxido de hierro comprende Fe_3O_4.

12. Una batería de Ni-Fe que comprende el electrodo de hierro de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

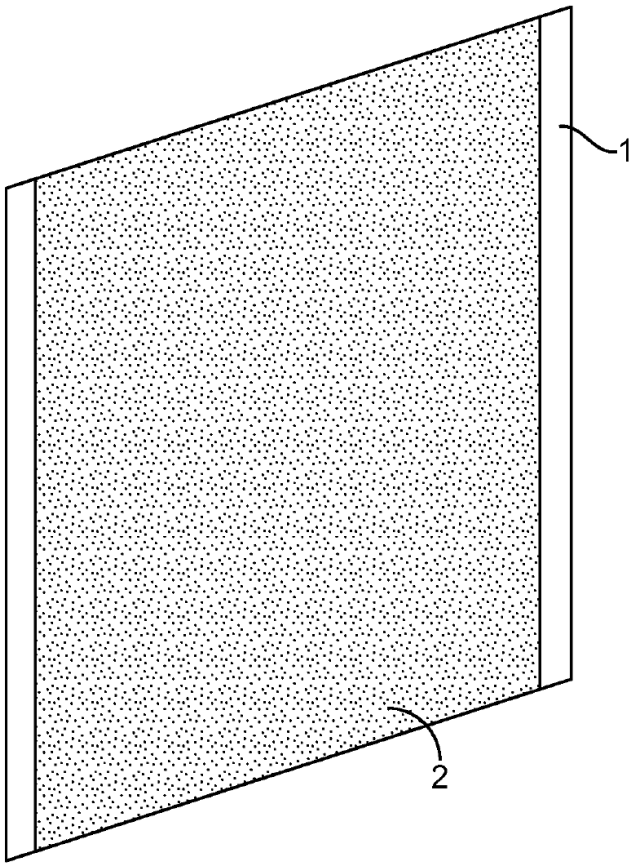

FIG. 1

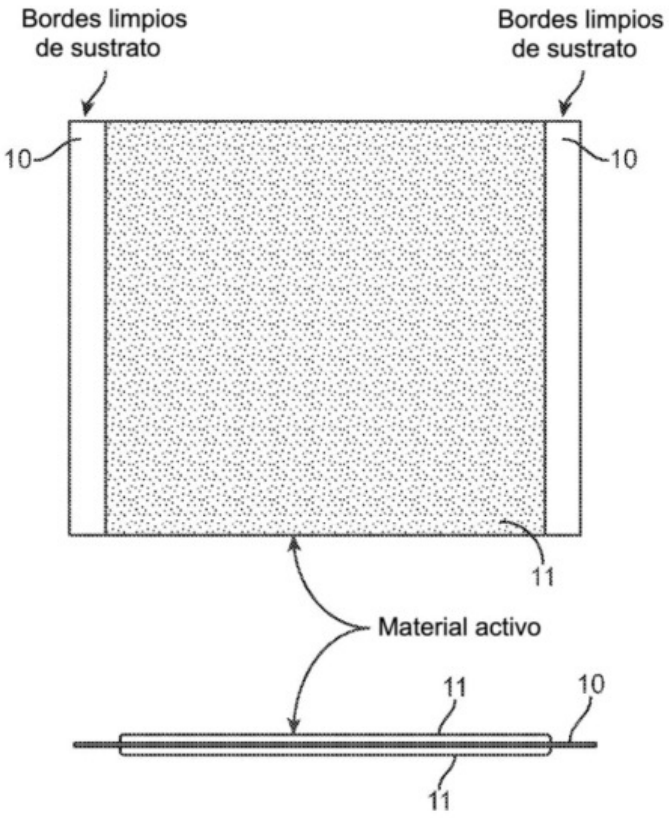
Bordes limpios
de sustrato
Bordes limpios
de sustrato
10
10
11
Material activo
11
10
11

FIG. 2

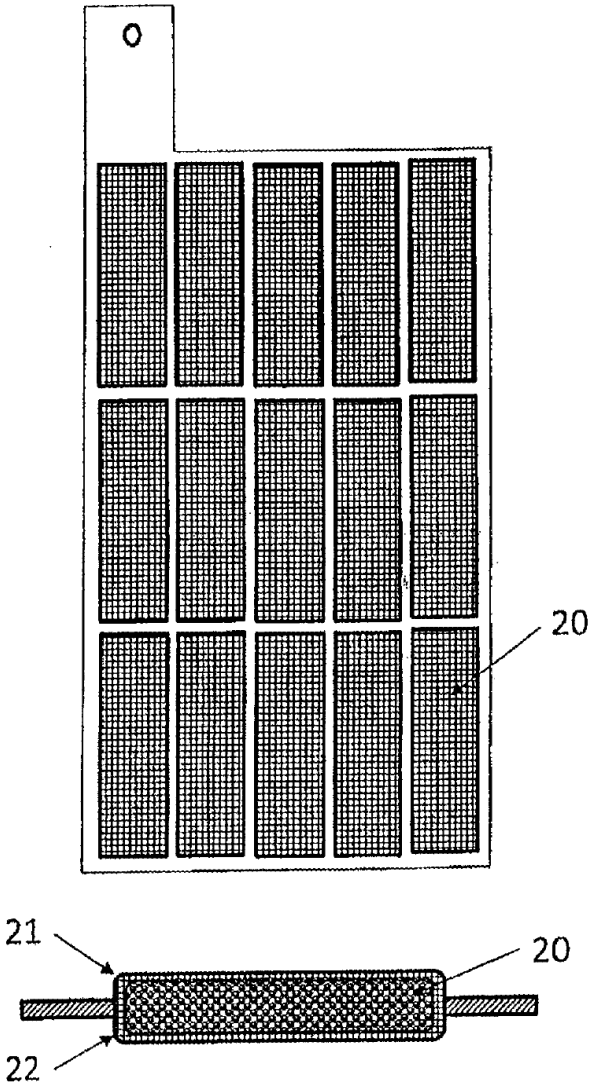

Figura 3

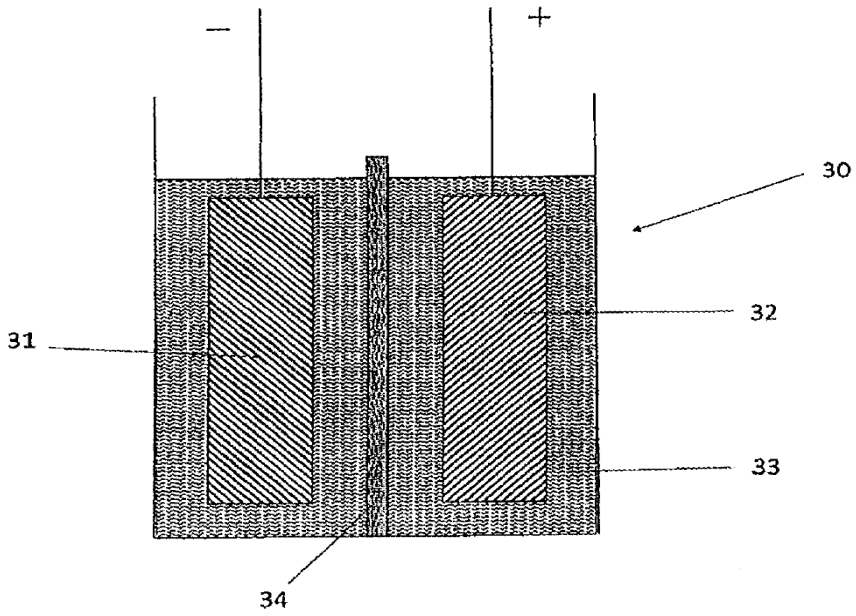

Figura 4

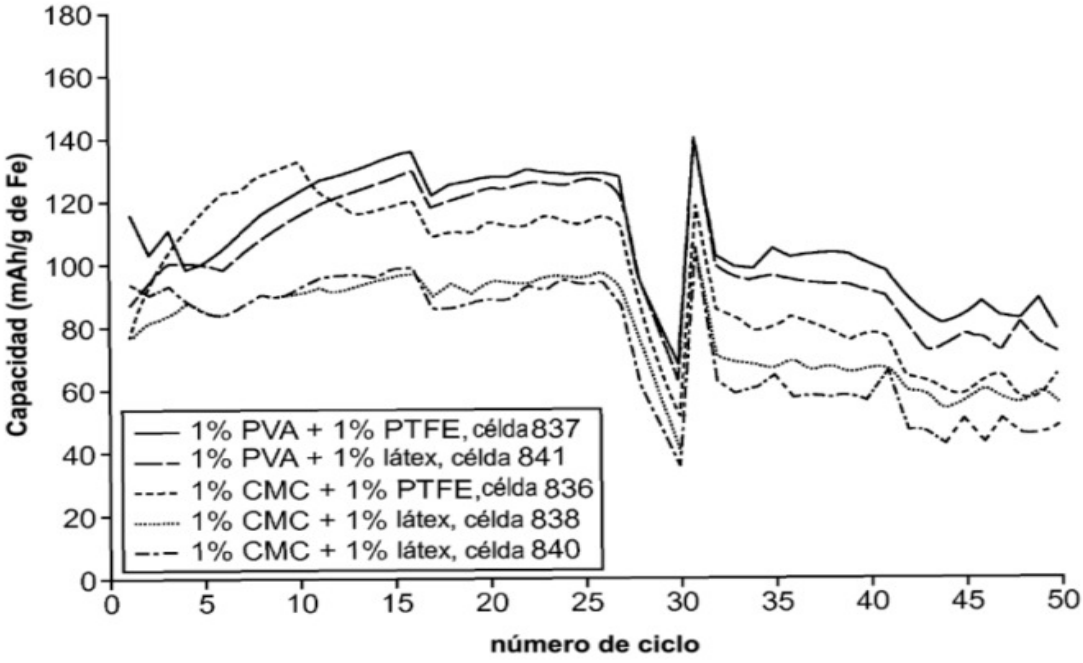
Capacidad (mAh/g de Fe)
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
número de ciclo
1% PVA + 1% PTFE, célda 837
1% PVA + 1% látex, célda 841
1% CMC + 1% PTFE, célda 836
1% CMC + 1% látex, célda 838
1% CMC + 1% látex, célda 840

FIG. 5

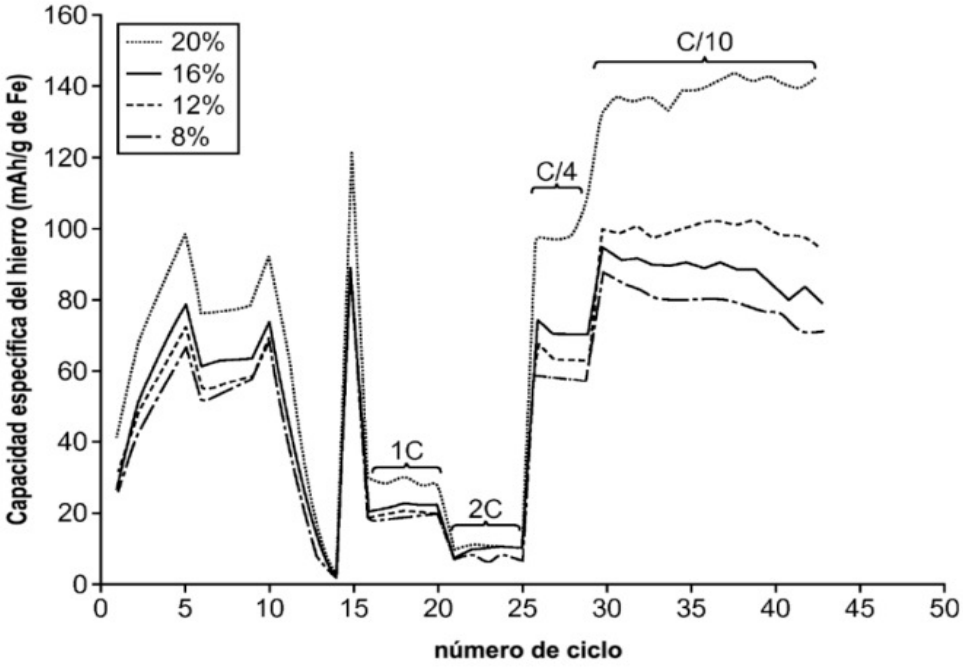
20%
16%
12%
8%
C/10
C/4
1C
2C
Capacidad específica del hierro (mAh/g de Fe)
número de ciclo
0
20
40
60
80
100
120
140
160
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

FIG. 6

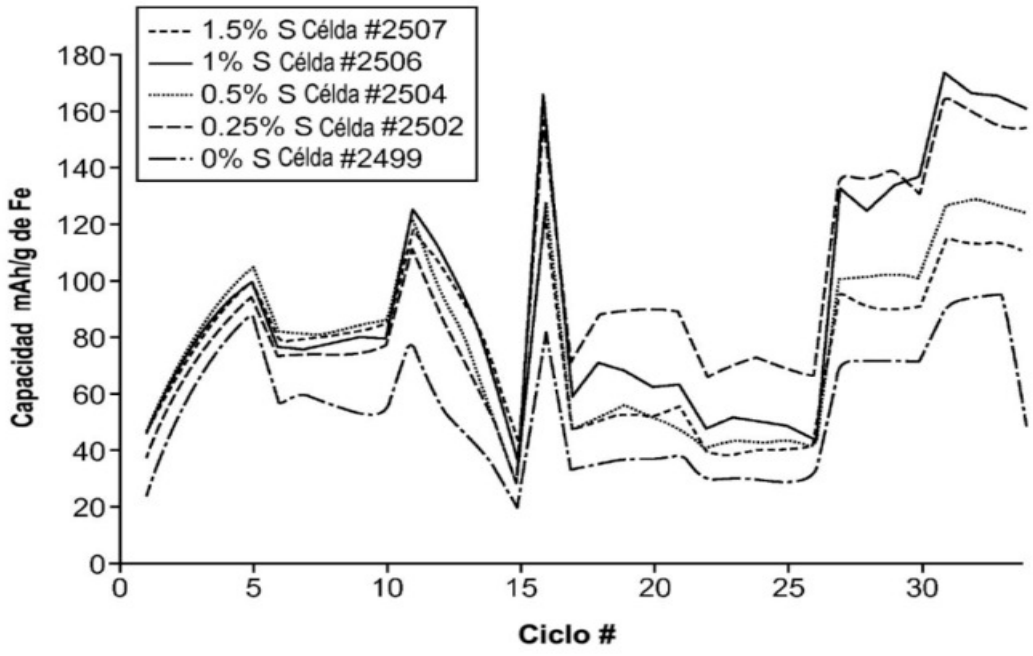
1.5% S Célda #2507
1% S Célda #2506
0.5% S Célda #2504
0.25% S Célda #2502
0% S Célda #2499
Capacidad mAh/g de Fe
Ciclo #
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
0
5
10
15
20
25
30

FIG. 7