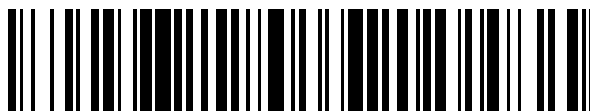


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 785 402**

51 Int. Cl.:

H01M 10/44 (2006.01)

H01M 4/24 (2006.01)

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: **06.02.2014** **PCT/US2014/015055**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2014** **WO14124112**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2014** **E 14749528 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020** **EP 2954589**

54 Título: **Proceso para formar una batería que contiene un electrodo de hierro**

30 Prioridad:

06.02.2013 US 201361761312 P
08.11.2013 US 201361901698 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.10.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

OGG, RANDY, GENE;
GIFFORD, PAUL y
BENNETT, PHIL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 785 402 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

Proceso para formar una batería que contiene un electrodo de hierro

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

5 La presente invención se encuentra en el campo técnico de los dispositivos de almacenamiento de energía, en particular, baterías alcalinas. Más concretamente, la presente invención se encuentra en el campo técnico de las baterías recargables que emplean un electrodo negativo de hierro en un electrolito alcalino, y la formación de una batería de este tipo.

10 El uso de electrodos de hierro en baterías de almacenamiento de energía y otros dispositivos data de hace más de cien años. Los electrodos de hierro se combinan a menudo con un electrodo positivo de níquel 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) y un electrodo negativo de hierro, con un electrolito alcalino tal como hidróxido de potasio. La reacción de celda global se puede escribir como:



15 Esta es una batería muy robusta que es tolerante a abusos (sobrecarga, sobredescarga y cortocircuitos) y pueden tener una vida útil muy larga, incluso si es tratada de este modo. Las baterías de Ni - Fe se usan a menudo en situaciones de respaldo en donde estas se pueden cargar de forma continua y pueden durar más de 20 años. Sin embargo, debido a su baja energía específica, pobre retención de carga y alto coste de fabricación, otros tipos de baterías recargables han desplazado al Ni - Fe en la mayoría de las aplicaciones.

20 La capacidad de estas baterías a sobrevivir a la realización frecuente de ciclos se debe a la baja solubilidad de los reactivos en el electrolito. La formación de hierro metálico durante la carga es lenta debido a la baja solubilidad del producto de reacción hidróxido ferroso. Aunque la formación lenta de cristales de hierro preserva los electrodos, esta limita también el desempeño a tasas altas. Las celdas de Ni - Fe se cargan, en general, galvanostáticamente, y no se deberían cargar desde una fuente de voltaje constante, debido a que se pueden dañar por avalancha térmica. La
25 avalancha térmica se produce debido a una caída en el voltaje de celda a medida que se inicia la gasificación debido a la sobrecarga, elevando la temperatura de celda, aumentando la extracción de corriente a partir de una fuente de potencial constante, aumentando adicionalmente la tasa de formación de gases y la temperatura.

Como se muestra en la ecuación (1), la reacción de celda global no involucra al electrolito de batería; sin embargo, se requieren condiciones alcalinas para las reacciones de electrodo individuales. Por lo tanto, las baterías a base de
30 hierro, tales como Ni - Fe, Fe-aire y Fe-MnO₂ emplean, todas ellas, un electrolito alcalino fuerte, habitualmente de KOH, habitualmente en el intervalo de un 30 - 32 % de KOH. El KOH se prefiere debido a su conductividad más alta y a su punto de congelación bajo. Se puede añadir LiOH en las celdas sometidas a temperaturas altas debido a sus efectos de estabilización sobre el electrodo de níquel, mejorando su aceptación de carga a temperaturas elevadas.

Un problema de desempeño conocido de los electrodos de hierro es la pasivación prematura de la superficie de
35 hierro. Por lo tanto, los electrodos de hierro cuya masa activa consiste en hierro puro quedan pasivados después de un número limitado de ciclos. Esto se debe, aparentemente, a la formación de óxidos de hierro que se forman sobre la superficie de electrodo, lo que inhibe el proceso de carga.

Es conocido en la técnica que la adición de azufre o sulfuros se puede añadir a la masa activa de electrodo de hierro para inhibir la pasivación del electrodo (D. Linden y T. Reddy, Editores, "*Handbook of Batteries*", Tercera Edición,
40 McGraw-Hill, © 2002). La adición de azufre y/o sulfuro cambia la cinética de electrocristalización y hace más reversible la reacción de electrodo de hierro. También es conocido que el sulfuro se absorbe sobre el electrodo de hierro, elevando el sobrepotencial para la reacción de desarrollo de hidrógeno durante la carga. Una desventaja de la técnica anterior asociada con la adición de azufre o sulfuros a la masa activa de hierro es la pérdida de sulfuro con el paso del tiempo, debido a la disolución de sulfuro en el electrolito y a la oxidación resultante a sulfato, lo que es
45 ineficaz para proporcionar una activación duradera del electrodo de hierro.

De forma similar, en la técnica es conocida la adición de aditivos de sulfuro al electrolito alcalino. En particular, la adición de contenido de azufre se describe en la patente de Suecia n.º 196.168, que recomienda concentraciones de sulfuro del orden de un 0,03 a un 0,1 % de la masa activa de hierro. Sin embargo, ha sido sugerido por otros que, si la concentración de sulfuro local es demasiado alta, en realidad, el efecto de activación se invierte debido al bloqueo
50 de la masa activa. Por lo tanto, el documento US 4.250.236A enseña el uso de compuestos de sulfuro escasamente solubles cuya solubilidad es, como máximo, de 10⁻² moles por litro. Los inventores de esta invención exponen que unas concentraciones altas de sulfuro no dan como resultado prolongación sustancial alguna de la vida útil de

electrodo debido a la oxidación del sulfuro a sulfato, que puede precipitar y bloquear los poros del electrodo. El documento US 4.250.236 describe el uso de aditivos para electrodos de hierro en sistemas de batería alcalina que consiste en sulfuro, seleniuro o telururo y se pueden colocar en la batería durante o después de la fabricación. Periasamy y col., (1996) describen el uso de soluciones de sal para activar el electrodo negativo de hierro sinterizado, la impregnación del cátodo positivo de níquel con hidróxido de níquel y la realización posterior del sistema de batería de Ni - Fe desarrollado.

Un problema asociado con las baterías de Ni - Fe actuales es la tasa alta de autodescarga asociada con el desarrollo de hidrógeno que se produce en el electrodo de hierro cargado. Esto se produce debido al hecho de que el potencial para el desarrollo de hidrógeno es menos negativo que el potencial para la reacción de electrodo durante la carga de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a Fe. Los efectos cinéticos permiten que la reacción de carga proceda, pero a unas eficiencias bajas.

Otro problema asociado con las baterías de Ni - Fe de la técnica actual es la necesidad de una activación prolongada de la celda. Como se muestra en la ecuación 1, el electrodo negativo completamente cargado consiste en hierro metálico. Por lo tanto, tal como se construye, el electrodo de hierro está en un estado casi completamente cargado, existiendo predominantemente hierro metálico. En cambio, tal como se construyen, los electrodos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ existen en un estado completamente descargado en la celda ensamblada. Por lo tanto, la celda resultante, tal como se construye, está, en gran medida, desequilibrada con respecto al estado de carga. Por lo tanto, se requieren múltiples ciclos para lograr un equilibrio de celda apropiado al llevar ambos electrodos al mismo estado de carga. Durante los ciclos de carga iniciales, se generan unas cantidades copiosas de gas hidrógeno en el electrodo de hierro cargado durante la carga de las placas positivas de níquel.

El proceso de formación es una operación que consume mucho tiempo y es costosa en la fabricación de baterías recargables, debido a la necesidad de un equipo costoso de realización de ciclos de batería. A medida que aumenta el tiempo de formación, se requieren bienes de equipo adicionales para cumplir con las necesidades de realización de ciclos de múltiples baterías, lo que da como resultado un coste significativo. Un proceso para reducir el tiempo y la complejidad de formación y de activación, daría como resultado un ahorro significativo para el fabricante de baterías y sería bien acogido por la industria.

Sumario de la invención

La presente invención se define en, y mediante, las reivindicaciones adjuntas, y nos dota de un proceso de formación que reduce de forma significativa el tiempo total requerido para la formación y activación de una batería que emplea un electrodo de hierro. Mediante la utilización de un electrolito ternario compuesto por NaOH, LiOH y un aditivo de sulfuro junto con un electrodo de hierro de tipo adherente sobre un sustrato con un único lado, el tiempo requerido para lograr un equilibrio de celda apropiado se reduce de forma significativa, y se produce una batería con un desempeño mejorado.

El proceso comprende la activación de una batería de Ni - Fe que comprende un electrodo de hierro. El proceso comprende las etapas de proporcionar, en primer lugar, una batería de Ni - Fe que comprende un cátodo de níquel y un ánodo de hierro, comprendiendo adicionalmente la batería un electrolito que comprende NaOH, LiOH y un sulfuro de metal en una cantidad de un 1 a un 2 % en peso. La batería se somete entonces a ciclos para igualar el estado de carga del cátodo y el ánodo de hierro. En una realización, el sulfuro de metal es un sulfuro de metal alcalino tal como sulfuro de sodio.

Entre otros factores, se ha descubierto que, mediante la preparación de una batería que comprende un electrodo de hierro, y el uso de un electrolito de hidróxido de sodio ternario que comprende adicionalmente LiOH y un aditivo de sulfuro, se reduce el número de ciclos requeridos para activar o formar la batería. No solo se agiliza la formación, sino que también se ha descubierto que la batería resultante tiene un desempeño mejorado en términos de capacidad.

Descripción detallada de la invención

La invención comprende un proceso para la formación y activación de una batería de Ni - Fe con un electrodo de hierro en contacto con un electrolito particular, siendo dicho electrolito un electrolito a base de hidróxido de sodio con el NaOH teniendo, en general, una concentración de 5 - 7,5 M en el electrolito. Adicionalmente, el electrolito contiene hidróxido de litio y un sulfuro de metal. El sulfuro de metal está presente, en general, en una cantidad comprendida en el intervalo de un 1 - 2 % en peso. La concentración de hidróxido de litio está, en general, en el intervalo de 0,5 a 2,0 M, por ejemplo, 1 M. En una realización, la concentración de NaOH es de aproximadamente 6 M, la concentración de LiOH es del orden de 1 M, y la concentración de sulfuro de sodio en el electrolito es de aproximadamente un 1 % en peso.

La formación o activación es el proceso en el que una celda o batería recién ensamblada se carga y se descarga eléctricamente para activar totalmente los electrodos. La mayoría de las baterías convencionales, tales como NiCd o

NiMH tienen electrodos que están en un estado completamente descargado tal como se ensamblan. Sin embargo, una batería de Ni - Fe plantea un reto en cuanto a la formación, debido a que el electrodo negativo está compuesto predominantemente por hierro metálico, lo que representa el estado completamente cargado del electrodo. En contraposición, existen electrodos de níquel con una construcción empastada o sinterizada en un estado totalmente descargado. Cuando el electrodo de hierro se combina con un electrodo positivo de níquel convencional, el resultado es una celda que está desequilibrada con respecto al estado de carga. Con el fin de que la batería funcione correctamente, es necesario igualar los estados de carga de los electrodos. Esto se hace al cargar y descargar eléctricamente la celda o batería repetidamente hasta que se produce una igualación.

Un problema adicional es que, debido a que, inicialmente, el electrodo de hierro está completa o casi completamente cargado, durante los primeros ciclos de carga de la batería, se genera gas hidrógeno en el electrodo negativo ya cargado. Esto presenta diversos problemas debido a que se ha de purgar el gas y se produce una pérdida de agua.

Los inventores de la presente invención han hallado, de forma inesperada, que el uso de un electrolito a base de sodio mejora la retención de carga en comparación con el electrolito de KOH convencional. La totalidad de la celda también es más estable y eficaz a unas temperaturas altas, debido a la adición de LiOH, lo que mejora la aceptación de carga del electrodo positivo, en particular un electrodo positivo de Ni(OH)_2 , aumentando de ese modo la capacidad de celda. Se ha descubierto que la presencia de sulfuro en el electrolito es importante para la deposición eficaz del azufre sobre el electrodo negativo de hierro. Una celda o batería con un ánodo de hierro presenta un desempeño mejor con sulfuro en el electrolito, debido a que el sulfuro se deposita sobre el ánodo de hierro como un potenciador de desempeño después de solo unos pocos ciclos. Se cree que el sulfuro aumenta el área superficial eficaz del hierro, por lo que se obtiene una utilización mayor de la masa activa de hierro, lo que da como resultado una capacidad y una potencia más altas. Además, se cree que el sulfuro añadido forma sulfuros de hierro, siendo dos de las formas FeS y Fe_2S_3 , ambas de las cuales son más eléctricamente conductoras que el Fe(OH)_2 que se forma normalmente sobre la superficie de hierro. Estos sitios conductores sobre la superficie de hierro crean una situación en la que la capa oxidada que se forma sobre la superficie de hierro es más gruesa antes de que se produzca la verdadera pasivación eléctrica, lo que permite un uso más eficiente del material activo de hierro subyacente. Se pueden emplear diversas sales de sulfuro para obtener este resultado deseable. En general, la sal es una sal de metal y, en una realización, una sal de metal alcalino. En una realización, la sal de sulfuro es sulfuro de sodio. Se ha descubierto que esta mejora en la utilización de material activo y en la conductividad de electrodo no solo mejora el desempeño y la vida de batería, esta prevé una formación y activación más rápidas de las baterías tal como se ensamblan.

La presente divulgación describe las etapas de proporcionar, en primer lugar, una batería de Ni - Fe que comprende un cátodo de níquel y un ánodo de hierro, comprendiendo adicionalmente la batería un electrolito que comprende NaOH, LiOH y un sulfuro de metal. La batería se somete entonces a ciclos para igualar el estado de carga del cátodo y el ánodo de hierro. En una realización, el sulfuro de metal es un sulfuro de metal alcalino tal como sulfuro de sodio.

En una realización, la concentración de NaOH en el electrolito de la batería está en el intervalo de 5 - 7,5 M, por ejemplo, aproximadamente 6 M, la concentración de LiOH está en el intervalo de aproximadamente 0,5 a 2,0 M, por ejemplo, aproximadamente 1 M, y el sulfuro de metal está presente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente un 1 a un 2 % en peso. La realización de ciclos continúa en presencia del electrolito anterior hasta que el estado de carga del cátodo, por ejemplo, un cátodo de níquel, y el ánodo de hierro estén aproximadamente igualados. También se pueden realizar ciclos adicionales después de que se haya logrado la igualación para acondicionar adicionalmente la batería.

Habitualmente, las baterías de Ni - Fe convencionales son de un diseño de placa con cavidad, en el que el material activo está contenido dentro de una estructura de tiras revestidas con níquel perforadas de fijación mutua. Como alternativa, se puede sinterizar polvo de hierro para dar una estructura sólida. Más recientemente, se ha empastado polvo de hierro en un fieltro de níquel poroso (J. Bockris, B. Conway, E. Yeager, R. White, "*Comprehensive Treatise of Electrochemistry*", Volumen 3, Plenum Press, 1981). Tales electrodos son voluminosos, dando como resultado una densidad de energía baja, y su fabricación es costosa.

En una realización, el electrodo de hierro usado es uno en el que se mezcla polvo de hierro con un aglutinante y se aplica como revestimiento sobre un único sustrato tal como una lámina de metal perforada, metal expandido o espuma de Ni. En una realización, el aglutinante comprende poli(alcohol vinílico). Posteriormente el electrodo se seca en condiciones controladas y se compacta hasta el espesor y la porosidad deseados. Además, este electrodo puede contener diversos aditivos, incluyendo azufre o un compuesto que contiene azufre.

Se ha descubierto que el uso del electrolito preferido descrito anteriormente en combinación con un electrodo de hierro en el proceso de formación de la presente invención reduce de forma significativa el tiempo requerido para la activación de la celda o batería. En particular, el uso de este electrolito junto con un tipo adherente de electrodo de hierro que comprende un material activo de hierro empastado sobre un sustrato conductor, tal como una espuma o lámina de metal, da como resultado una batería con un desempeño mejorado con respecto a las baterías de Ni - Fe

de diseño de placa con cavidad convencional. El uso de un electrolito ternario compuesto por NaOH, LiOH y un aditivo de sulfuro reduce de forma significativa el tiempo de formación para las baterías que emplean un electrodo de hierro que pueden contener, o no, otros aditivos tales como azufre o sulfuros. El electrodo de hierro puede ser de una construcción sinterizada o una construcción empastada.

- 5 En concreto, como se evidencia en los ejemplos a continuación, el tiempo de formación para una celda que contiene un electrodo de hierro junto con un electrodo positivo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y que emplea un electrolito ternario de NaOH, LiOH y un aditivo de sulfuro tal como Na_2S reduce el tiempo de formación a tan solo 2 horas, al tiempo que se produce una capacidad inicial alta a unas tasas de bajas a moderadas. La realización de ciclos de acondicionamiento a una carga de C/2, descarga de C/10 posibilita unas celdas de Ni - Fe con una capacidad alta a unas tasas de moderadas a altas. La tasa de C se usa para indicar una tasa de carga o de descarga igual a la capacidad de una batería dividida por 1 hora. Por lo tanto, 2 C es el doble de la corriente necesaria para descargar una batería en una hora (totalmente descargada, o cargar una batería en 30 minutos a una tasa de 2 C). Para una batería de 5 Ah, la corriente de 2 C sería de 10 A. A C/10, se necesitarían diez horas para descargar una batería completamente cargada.
- 10
- 15 El protocolo de realización de ciclos puede ser cualquier protocolo de realización de ciclos convencional. Sin embargo, en general, el protocolo para la carga inicial de la celda (realización de ciclos) es cargar la celda entre la tasa de C/2 y de 2 hasta que la celda se ha cargado entre un 100 y un 250 % de su capacidad asignada. En una realización, la tasa de carga es de 1 C. La primera descarga es, en general, a la tasa de C/5 a C/20 a un voltaje de entre 1,1 y 0,9 V. En una realización, la tasa de descarga es de aproximadamente C/10. En otra realización, la tasa de descarga es a una tasa de C a C/20, hasta que el voltaje de celda ha alcanzado entre 1,1 y 0,9 V.
- 20

Una vez que se ha completado el protocolo de realización de ciclos, las celdas se pueden acondicionar adicionalmente al someter a ciclos adicionales de uno a diez ciclos. La carga puede ser, por ejemplo, a la tasa de C/4 a 1 C hasta que la celda se ha cargado de al menos un 120 a un 200 % de su capacidad asignada. En una realización, la tasa de carga es de aproximadamente C/2.

- 25 Los ejemplos siguientes se proporcionan para ilustrar adicionalmente la presente invención. Se pretende que los ejemplos sean meramente ilustrativos, y no son limitantes.

Ejemplo 1

- Se construyó una celda de Ni - Fe de laboratorio mediante la combinación de un electrodo de Fe empastado en acero revestido con níquel (NPS) junto con 2 electrodos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ de construcción sinterizada que tienen una capacidad asignada de 0,5 Ah. Se empleó un electrolito compuesto por KOH 8,3 N con una relación de K/Na/Li de 6,3/1/1. La celda se formó mediante una carga a corriente constante a una tasa de C/50 durante 75 horas (0,01 amperios). Al término de la carga, la celda se descargó a una tasa de 0,01 A y entregó la capacidad asignada de 0,5 Ah.
- 30

- Aunque se obtuvo una capacidad celda total a partir de este proceso de formación a corriente constante, el tiempo de formación total requeriría una inversión de capital significativa en equipos de formación a unos volúmenes de producción altos, volviéndolo insuficiente.
- 35

Ejemplo 2

- Se construyó una celda de Ni - Fe de laboratorio empleando un electrodo de Fe empastado sobre NPS junto con dos electrodos positivos de Ni de construcción empastada. La celda empleó un electrolito mezclado de KOH 6 M con LiOH 1 M añadido. La capacidad asignada de celda era de 8,5 Ah. La celda se formó a una corriente constante de 1,7 amperios durante 12 horas, o una entrada total de 20,4 Ah (un 240 % de capacidad asignada). En una descarga a una tasa de C/10, la celda entregó poco más de 9 Ah. Sin embargo, el desempeño a unas tasas de descarga más altas no fue aceptable.
- 40

Ejemplo 3

- Se exploró la carga por pulsos como un método para reducir el tiempo de formación. Se construyó una celda de Ni - Fe de laboratorio empleando un electrodo de Fe empastado junto con dos electrodos positivos sinterizados de Ni. La celda empleó un electrolito mezclado de KOH 6 M con LiOH 1 M añadido. La capacidad asignada de celda era de 1,4 Ah. Se evaluaron pulsos de diversos anchos de pulso de una longitud desde milisegundos a 10 segundos, con unas corrientes en el intervalo de 1,4 amperios a un máximo de 5,6 amperios. Se empleó una entrada de carga total de 2,24 Ah. En la descarga, la celda mostró una capacidad baja, produciendo solo 0,2 Ah.
- 45
- 50

Ejemplo 4

Una serie de celdas de Ni - Fe de laboratorio se construyeron mediante la colocación de 3 electrodos de Fe empastados junto con 2 electrodos positivos sinterizados de Ni para proporcionar una celda con una capacidad asignada de 0,8 Ah. Las celdas se formaron y se sometieron a ciclos en una serie de electrolitos en presencia o ausencia del Na₂S. El electrolito de base era KOH al 20 %, con LiOH 50 g/l añadido. Las celdas de control no contenían Na₂S, mientras que las celdas experimentales contenían un 1 %, un 2 % o un 3 % en peso de Na₂S. Todas las celdas se formaron mediante una carga a una tasa de C/10 durante 24 horas. Después de la formación, las celdas se cargaron a C/10 y se descargaron a diversas tasas en el intervalo de C/10 a 2 C.

Na₂S al 0 %:

- 10 La celda sin Na₂S añadido mostró 0,8 Ah después de la formación a C/10, pero no mostró capacidad alguna a una tasa de C incluso después de 50 ciclos. La capacidad de C/10 después de 50 ciclos había disminuido a 0,7 Ah.

Na₂S al 1 %:

La celda formada y sometida a ciclos en presencia de Na₂S al 1 % entregó más de 0,7 Ah después de la formación. Después de 50 ciclos, la celda mostró 0,8 Ah a C/10 y proporcionó más de 0,6 Ah en una descarga a una tasa de C.

- 15 Na₂S al 2 %:

La celda formada y sometida a ciclos en presencia de Na₂S al 2 % entregó más de 0,7 Ah después de la formación. Después de 50 ciclos, la celda entregó 0,6 Ah a una tasa de C y más de 0,7 Ah a una tasa de 2 C.

Na₂S al 3 %:

- 20 La celda formada y sometida a ciclos en presencia de Na₂S al 3 % mostró una capacidad muy baja después de la formación, pero entregó 0,7 Ah en el quinto ciclo. Después de una realización de ciclos continuada, la celda entregó 0,46 Ah en una descarga a una tasa de C y 0,38 Ah a la tasa de 2 C.

Ejemplo 5

- 25 Se construyó una serie de celdas empleando electrodos de hierro empastados en combinación con electrodos positivos de Ni sinterizados. La capacidad asignada de estas celdas era de 1,6 Ah. El electrolito base era NaOH 6 M, LiOH 1 M. Se añadieron diferentes niveles de Na₂S a las celdas, en concreto un 0 %, un 1 % en peso, un 2 % en peso y un 3 % en peso. Las celdas se formaron entonces galvanostáticamente. Las celdas se cargaron inicialmente a una tasa de C durante 2 horas. Las celdas se acondicionaron entonces mediante una carga a C/2, seguido por una descarga a C/10, durante un total de 5 ciclos. A continuación de la formación, las celdas se vaciaron y se añadió electrolito nuevo de NaOH, LiOH a las celdas. Esto tuvo el fin de evaluar el efecto de los aditivos de sulfuro sobre el proceso de formación y de apartar todo efecto del sulfuro sobre el desempeño posterior a la formación. Se formaron celdas de control en KOH, LiOH y el electrolito no se sustituyó.
- 30

Las celdas formadas en presencia de sulfuro mostraron una capacidad significativamente mejorada en la descarga, en concreto a unas tasas altas, como se muestra en la tabla posterior:

Número de celda	Na ₂ S en electrolito	Capacidad a C/10, Ciclo 1 (post-formación)	Capacidad a C/10, Ciclo 6	Capacidad a C/4, Ciclo 7
1	Control	0,123	0,023	0,013
2	Control	0,116	0,023	0,012
3	0 %	0,025	0,015	0,011
4	0 %	0,037	0,020	0,013
5	1 %	0,865	0,991	0,741
6	2 %	0,834	0,919	0,774
7	2 %	0,982	1,018	0,835
8	3 %	0,573	0,881	0,741
9	3 %	0,523	0,873	0,684

- 35 A partir de esta tabla, se puede observar fácilmente que el uso de un electrolito ternario de acuerdo con el presente proceso, acoplado con un proceso de formación de formado a una tasa de C seguido por la realización de ciclos de acondicionamiento a una carga de C/2, una descarga de C/10 durante 5 ciclos proporciona una celda con una capacidad de descarga mayor después de la formación, en concreto a unas tasas más altas. Las celdas que emplean el electrolito ternario mostraron una capacidad alta a C/10 inmediatamente después de un proceso de

formación de una carga a una tasa de C a un 200 % de la capacidad asignada.

- 5 Aunque la anterior descripción escrita de la invención permite a un experto en la materia elaborar y usar lo que actualmente se considera el mejor modo de la misma, los expertos en la materia entenderán y apreciarán la existencia de variaciones, combinaciones y equivalentes de la realización, método y ejemplos específicos en el presente 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 proceso para activar una batería de Ni - Fe que comprende un electrodo de hierro, que comprende las etapas de:
 - (i) proporcionar una batería de Ni - Fe que comprende un cátodo de níquel y un ánodo de hierro, comprendiendo adicionalmente la batería un electrolito que comprende NaOH, LiOH y un sulfuro de metal en una cantidad de un 1 a un 2 % en peso; y
 - (ii) someter a ciclos la batería para igualar el estado de carga del cátodo y el ánodo de hierro.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el sulfuro de metal es un sulfuro de metal alcalino.
3. El proceso de la reivindicación 2, en donde el sulfuro de metal es sulfuro de sodio.
4. El proceso de la reivindicación 1, en donde el NaOH tiene una concentración en el intervalo de 5 a 7,5 M en el electrolito.
5. El proceso de la reivindicación 1, en donde la batería se carga inicialmente entre la tasa de C/2 y de 2 C hasta que la batería se carga entre un 100 y un 250 % de su capacidad asignada.
6. El proceso de la reivindicación 1, en donde la primera descarga es a la tasa de C/5 a C/20 a un voltaje entre 1,1 y 0,9 V.
7. El proceso de la reivindicación 5, en donde la batería se acondiciona adicionalmente al someter a ciclos adicionales de uno a diez ciclos.
8. El proceso de la reivindicación 1, en donde la concentración de NaOH en el electrolito es de 6 M, la concentración de LiOH en el electrolito es de 1 M, y la concentración de sulfuro de metal en el electrolito es de un 1 % en peso.
9. El proceso de la reivindicación 1, en donde el ánodo de hierro comprende un único sustrato aplicado como revestimiento sobre al menos un lado con una composición de material activo de hierro que comprende un aglutinante.
10. El proceso de la reivindicación 9, en donde el aglutinante comprende poli(alcohol vinílico).
11. El proceso de la reivindicación 9, en donde el ánodo de hierro comprende adicionalmente azufre.