



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 317 537**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/42** (2006.01)

**H01M 4/24** (2006.01)

**B22F 1/00** (2006.01)

**C22C 18/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06742629 .6**

96 Fecha de presentación : **21.04.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1889312**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.02.2008**

54

Título: **Polvos de aleación de cinc para baterías alcalinas con partículas perforadas con al menos un orificio.**

30

Prioridad: **19.05.2005 EP 05076173**  
**23.05.2005 US 683317 P**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.04.2009**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.04.2009**

73

Titular/es: **Umicore**  
**rue du Marais 31**  
**1000 Bruxelles, BE**

72

Inventor/es: **Henninot, Christophe y**  
**Strauven, Yvan**

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 317 537 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).

# ES 2 317 537 T3

## DESCRIPCIÓN

Polvos de aleación de cinc para baterías alcalinas con partículas perforadas con al menos un orificio.

5 La invención se refiere a polvos de aleación de cinc, un componente fundamental para la fabricación del ánodo de las baterías alcalinas.

10 Los fabricantes de baterías se enfrentan al problema bien conocido de la formación y acumulación de hidrógeno gaseoso en la batería, que está causada por la corrosión del polvo de cinc por el electrolito alcalino. La generación de gas aumenta la presión interna en el elemento. Se proporcionan sistemas de seguridad para prevenir la explosión de la batería, pero el riesgo de deterioro debido a la fuga del electrolito persiste. Puede producirse desprendimiento de gas antes del uso de la batería, es decir durante su vida de almacenamiento; el mismo se produce también típicamente después de una descarga parcial, fenómeno al que se hace referencia más adelante como “desprendimiento de gas PD”.

15 La capacidad de almacenamiento de energía de una batería depende de la capacidad del polvo de cinc para generar iones cinc y electrones de acuerdo con:



25 No obstante, si el medio de reacción está empobrecido en  $\text{OH}^-$ , se induce una reacción irreversible, que conduce a la precipitación de  $\text{ZnO}$  en la superficie de las partículas de cinc, pasivando su superficie. El resultado final es que parte del cinc metálico no estará disponible para la reacción electroquímica (1), limitando con ello la capacidad efectiva de la batería a una fracción de su valor teórico. Este fenómeno de pasivación ocurre principalmente para tasas de descarga altas, es decir cuando las partículas de cinc liberan un alto flujo de iones cinc, mientras que está disponible sólo una cantidad limitada de iones hidróxido en los sitios de reacción.

30 Varias patentes, tales como US 6.284.410, reivindican eficiencias de descarga de demanda alta satisfactorias por utilización de un polvo fino de cinc, como tal o en mezcla con un polvo de cinc de grano grueso. La alta superficie específica del polvo fino tiende a mejorar la descarga de demanda alta, pero lamentablemente limita también la vida útil y aumenta el desprendimiento de gas PD.

35 El documento EP 1115464 B1 describe un polvo de aleación de cinc para baterías alcalinas.

40 El uso de partículas escamosas grandes tiende también a mejorar el servicio en condiciones de demanda alta y la resistencia al choque de la batería alcalina, como se menciona en US 6022639. Otras formas tales como esferas, lágrimas y cordones fueron estudiadas en WO 2004/012886. Lamentablemente, estas formas aumentan notablemente la viscosidad del gel, lo que conduce a problemas de procesamiento durante la fabricación de las baterías.

45 El bajo desprendimiento de gas, la aptitud satisfactoria de procesamiento y la capacidad en condiciones de demanda alta crean por tanto exigencias conflictivas. El objetivo de la presente invención es resolver este conflicto.

50 A este fin, se presenta un nuevo polvo de aleación de cinc para baterías alcalinas que comprende partículas perforadas con al menos un orificio en una cantidad mayor que uno cualquiera o más de: 10% por recuento en la fracción de tamizado de 250 a 425  $\mu\text{m}$ ; y 3% por recuento en la fracción de tamizado de 150 a 250  $\mu\text{m}$ ; y 2% por recuento en la fracción de tamizado de 105 a 150  $\mu\text{m}$ . El polvo de aleación de cinc en la fracción de tamizado de 250 a 425  $\mu\text{m}$  comprende preferiblemente partículas perforadas con al menos un orificio en una cantidad mayor que 20% por recuento, más preferiblemente mayor que 30% por recuento, y todavía más preferiblemente al menos 31% por recuento, e incluso al menos 36% por recuento. A las partículas arriba mencionadas perforadas con al menos un orificio se hará referencia en el resto del texto como “partículas perforadas”.

55 En una realización más específica, el polvo comprende uno o más de bismuto, indio y aluminio como elementos de aleación. Preferiblemente, la aleación está constituida por cualquiera de: 0,001-0,05% en peso de aluminio y 0,001-2% de indio; 0,002-0,2% en peso de bismuto y 0,001-2% de indio; 0,002-0,2% en peso de bismuto, 0,001-2% de indio y 0,001-0,05% de aluminio; y 0,002-0,2% en peso de bismuto; y, opcionalmente, hasta 0,5% en peso de uno cualquiera o ambos de plomo y calcio, siendo el resto cinc. Adicionalmente, un polvo de cinc constituido por 0,005-0,05% en peso de Pb, siendo el resto cinc, es también adecuado. Dicho cinc puede contener también de hecho impurezas inevitables, tales como las que se permiten en el cinc denominado Special High Grade (SHG).

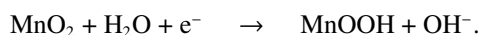
60 Como realización adicional, esta invención se refiere a baterías alcalinas que comprenden un polvo de aleación de cinc de acuerdo con uno cualquiera de los criterios anteriores.

65 Polvos de aleación de cinc adecuados para las baterías alcalinas pueden producirse por atomización centrífuga (CA), un proceso descrito en EP 1155464 B1. El cinc líquido se vierte en este caso sobre un disco, que se mantiene en rotación rápida en una atmósfera protectora empobrecida de oxígeno. Este proceso da como resultado la producción de polvos CA clásicos. Para la obtención de partículas perforadas de acuerdo con esta invención, es sin embargo necesario enfriar la atmósfera de atomización a una temperatura inferior a 110°C, y preferiblemente a una temperatura inferior

## ES 2 317 537 T3

a 100°C. Esto puede hacerse por aplicación de refrigeración forzada con aire de las paredes externas de la cámara de atomización. Ventajosamente, la atomización se realiza en una atmósfera que tiene un contenido de oxígeno inferior a 8% en volumen, y más preferiblemente mayor que 4% en volumen.

- 5 Las partículas perforadas permiten el uso de polvos de grano más grueso sin penalizar la capacidad de demanda alta de la batería, en tanto que se preserva la vida útil, limitando el desprendimiento de gas PD, y asegurando capacidades de procesamiento satisfactorias. Inversamente, las partículas perforadas mejoran el comportamiento de demanda alta comparadas con los polvos clásicos que tienen la misma distribución de tamaños de partícula.
- 10 En el cátodo de la batería alcalina se producen iones hidróxido de acuerdo con la reacción:



- 15 Como se ha explicado arriba, estos iones hidróxido son necesarios para el cinc que se encuentra en el ánodo, a fin de evitar la pasivación de la superficie de las partículas de cinc. Se supone que las partículas perforadas mejoran la difusión del ión hidróxido del cátodo al ánodo, mejorando la denominada homogeneidad química de la batería alcalina. Esta importante propiedad puede evaluarse por un test de descarga intermitente a ritmo rápido, en el cual la batería puede descansar y homogeneizarse durante sólo un breve periodo de tiempo entre los incrementos bruscos de  
20 descarga a intensidad alta.

Las partículas perforadas pueden detectarse y contarse por observación visual directa bajo un microscopio, o utilizando un analizador de formas como el sistema ALPAGA<sup>®</sup> de Occhio SA, Bélgica.

- 25 El polvo de cinc de la invención presenta partículas perforadas con al menos un orificio. La fórmula general de las partículas de polvo de cinc es típicamente una escama microscópica, que puede ser v.g. curvada, hueca o acopada. La Figura 1 muestra una partícula con dos perforaciones de polvo de aleación de cinc de acuerdo con la invención, mientras que la Figura 2 representa una partícula con una gran área perforada. La Figura 3 muestra las partículas de un  
30 polvo clásico atomizado por centrifugación. Tales polvos de cinc son mucho más redondeados y típicamente no están perforados.

- En la atomización de metales en fusión, algunos autores, como A.J. Yule y J.J. Dunkley en el texto "Atomization of melts for Powder Production and Spray Deposition", pp. 15-46, Clarendon Press, Oxford; 1994, hacen referencia a la posible existencia de una atomización en dos pasos. La atomización primaria es la formación de una gotita del metal  
35 líquido. La atomización secundaria consiste en la atomización ulterior de esta gotita por rozamiento con el aire: la alta velocidad relativa rompe la gotita en partículas más pequeñas. Este fenómeno se ilustra en la Figura 4, que muestra el mecanismo de rotura de la gotita líquida durante la atomización secundaria.

- El proceso de la invención consiste en la aplicación de condiciones de atomización adecuadas para congelar pronto  
40 las partículas de cinc durante el paso de atomización secundaria a fin de obtener una fracción sustancial de partículas perforadas. Esto implica medios para enfriar la atmósfera de atomización.

### Ejemplo 1

- 45 Se produjeron polvos de aleación de cinc por atomización centrífuga: para ello se vertió una aleación líquida de cinc a 480°C sobre un disco de 170 mm de diámetro que giraba a 13.000 rpm en una atmósfera protectora, empobrecida en oxígeno.

- 50 La Tabla 1 compara el porcentaje por recuento de partículas perforadas observadas en cada clase de tamizado un polvo de cinc CA clásico, es decir sin control de temperatura, con un polvo producido de acuerdo con la invención. Ambos polvos se produjeron utilizando la misma aleación constituida por cinc con 200 ppm de In, 100 ppm de Bi y 100 ppm de Al. Se atomizaron ambos en una atmósfera que contenía 6,25% en volumen de oxígeno. El polvo CA clásico se fabricó sin enfriamiento de la atmósfera de atomización, dando como resultado una temperatura ambiente  
55 de aproximadamente 160°C, mientras que el polvo de acuerdo con la invención se fabricó con una refrigeración adecuada, a 100°C. Está claro que el polvo de cinc de acuerdo con la presente invención tiene un recuento mucho mayor de partículas perforadas, en particular en las fracciones tamizadas de gránulos más gruesos.

60

65

# ES 2 317 537 T3

TABLA 1

*Partículas perforadas por recuento frente a la fracción de tamizado en polvos de Zn*

Fracción de tamizado (µm)	Partículas perforadas (recuento %)	
	Polvo CA clásico	Polvo CA de acuerdo con la invención
425 - 250	5	40
250 - 150	2	23
150 - 105	1	5
105 - 75	1	1
75 - 45	1	1
45 - 25	0	0
< 25	0	0

## Ejemplo 2

Se prepararon elementos electroquímicos que contenían un cátodo, un ánodo y un separador, como se muestra en la Figura 5, utilizando polvos de cinc atomizados como en el Ejemplo 1. Un bote (10) contiene la mezcla anular de cátodo (11), compuesta esencialmente de MnO<sub>2</sub>, C y KOH. Un papel separador (12) impide cortocircuitos entre las mezclas del cátodo y del ánodo (13). El colector de corriente (14) permite recoger los electrones procedentes de la mezcla del ánodo. Un elemento de este tipo corresponde a una batería LR-6 clásica.

Las baterías alcalinas se testaron en dos tests de descarga con demanda alta:

- un test de descarga continua a 1 A, con punto de corte a 1,0 V; y,
- un test con descarga intermitente a 1 A con 10 segundos de descarga seguidos por 50 segundos de reposo, con punto de corte a 0,9 V.

Los tiempos de descarga totales, normalizados a 100% utilizando el polvo CA clásico como referencia, se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

*Influencia del contenido de O<sub>2</sub> durante la atomización sobre el recuento de partículas perforadas en la fracción de tamizado 425-250 µm, y sobre la capacidad de demanda alta de las baterías*

O <sub>2</sub> (volumen %)	Partículas perforadas (recuento %)	Capacidad relativa (%)	
		1 A intermitente	1 A continua
1,75	11	102	100
2,5	12	107	100
3,25	13	110	102
4	31	114	104
4,75	36	114	106
5,5	38	115	105
6,25	40	117	108

## ES 2 317 537 T3

La Figura 6 representa el % de partículas perforadas como se mide con el sistema ALPAGA® frente al porcentaje de oxígeno en la atmósfera protectora de la cámara de atomización. La curva superior muestra el número de partículas perforadas en el intervalo de 425-250  $\mu\text{m}$ , y la curva inferior muestra el porcentaje global de partículas perforadas.

5 Estos experimentos confirman que la presencia de partículas perforadas conduce a resultados muy satisfactorios en la capacidad de demanda alta, en comparación con un polvo CA clásico producido con la misma aleación. Es ventajoso un contenido de oxígeno mayor que 4% en volumen; sin embargo se prefiere mantenerse por debajo de 8%, dado que el desprendimiento de gas de los polvos en caso contrario tiende a aumentar hasta un nivel inaceptable.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 317 537 T3

## REIVINDICACIONES

5 1. Polvo de aleación de cinc para baterías alcalinas que comprende partículas perforadas con al menos un orificio en una cantidad mayor que uno cualquiera o más de:

- 10% por recuento en la fracción tamizada de 250 a 425  $\mu\text{m}$ ; y
- 3% por recuento de la fracción tamizada de 150 a 250  $\mu\text{m}$ ; y
- 10 - 2% por recuento en la fracción tamizada de 105 a 150  $\mu\text{m}$ .

15 2. Polvo de aleación de cinc de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende partículas perforadas con al menos un orificio en una cantidad mayor que 20% por recuento en la fracción tamizada de 250 a 425  $\mu\text{m}$ .

15 3. Polvo de aleación de cinc de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende partículas perforadas con al menos un orificio en una cantidad mayor que 30% por recuento en la fracción tamizada de 250 a 425  $\mu\text{m}$ .

20 4. Polvo de aleación de cinc de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende partículas perforadas con al menos un orificio en una cantidad de al menos 31% por recuento, y preferiblemente de al menos 36% por recuento en la fracción tamizada de 250 a 425  $\mu\text{m}$ .

25 5. Polvo de aleación de cinc de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende uno o más de bismuto, indio y aluminio como elementos de aleación.

25 6. Polvo de aleación de cinc de acuerdo con la reivindicación 5, que comprende cualquiera de:

- 0,001 - 0,05% en peso de aluminio y 0,001 - 2% de indio;
- 30 - 0,002 - 0,2% en peso de bismuto y 0,001 - 2% de indio;
- 0,002 - 0,2% en peso de bismuto, 0,001 - 2% de indio y 0,001 - 0,05% de aluminio; y
- 0,002 - 0,2% de en peso de bismuto;

35 y, opcionalmente, hasta 0,5% en peso de uno cualquiera o ambos de plomo y cadmio, siendo el resto cinc y las impurezas inevitables.

40 7. Una batería alcalina que comprende un polvo de aleación de cinc de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6.

45 8. Un proceso para la fabricación de polvo de aleación de cinc para baterías alcalinas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende el paso de atomizar por centrifugación una aleación de cinc, en donde la atmósfera en la cámara de atomización centrífuga se mantiene a una temperatura inferior a 110°C, y preferiblemente a una temperatura inferior a 100°C.

50 9. Un proceso para la fabricación de un polvo de aleación de cinc para baterías alcalinas de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la atomización se realiza en una atmósfera protectora que tiene un contenido de oxígeno inferior a 8% en volumen, y preferiblemente mayor que 4% en volumen.

50

55

60

65

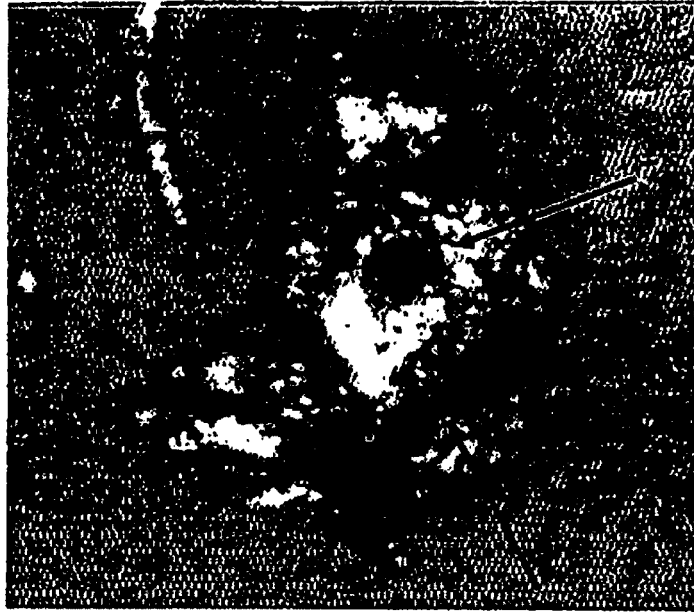


Figura 1

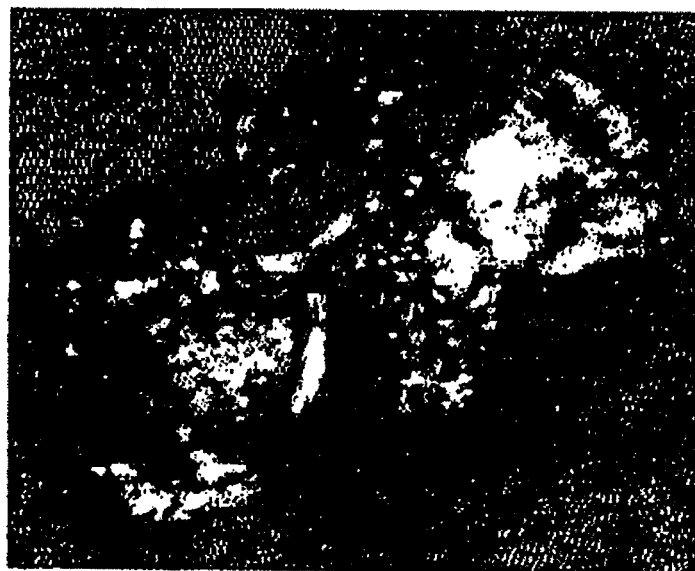


Figura 2

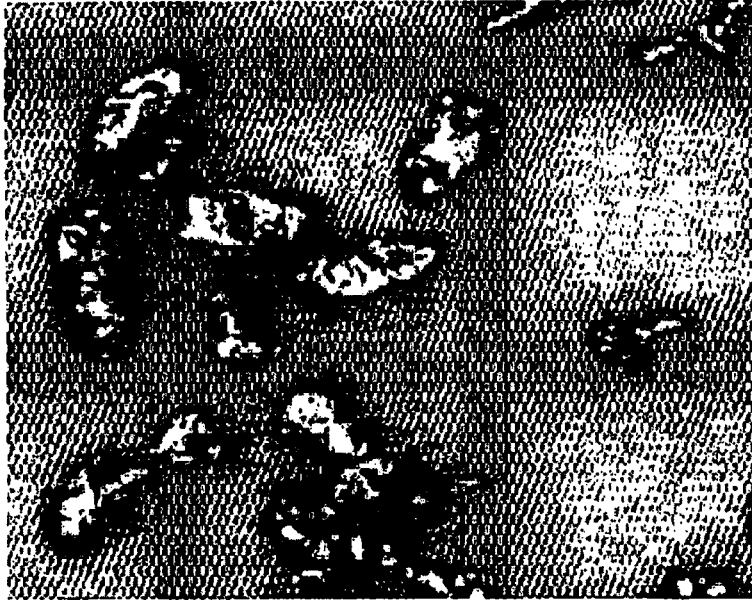


Figura 3

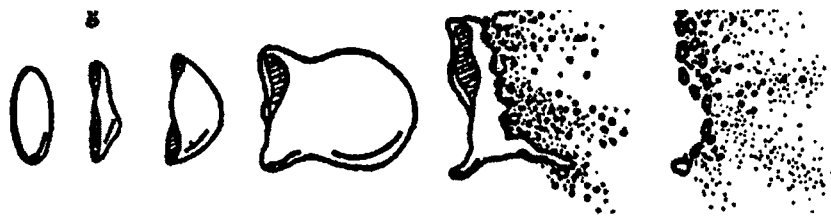


Figura 4

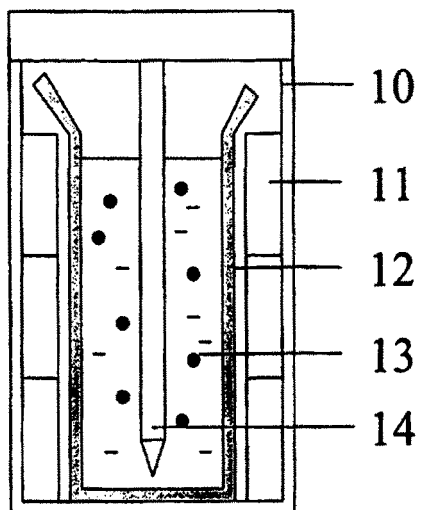


Figura 5

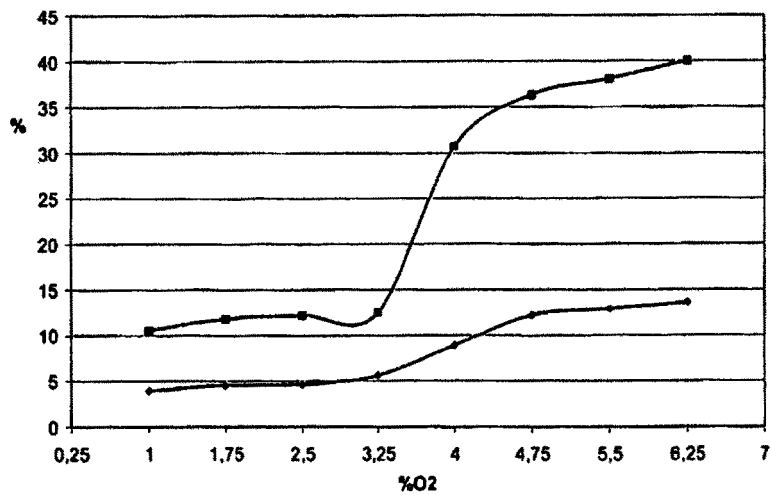


Figura 6