

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 907 683**

51 Int. Cl.:

H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/50 (2010.01)
H01M 10/26 (2006.01)
H01M 6/04 (2006.01)
H01M 10/28 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.03.2017** **PCT/US2017/023312**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.09.2017** **WO17165350**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2017** **E 17770944 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.12.2021** **EP 3433893**

54 Título: **Batería alcalina**

30 Prioridad:

21.03.2016 US 201662311113 P

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

26.04.2022

73 Titular/es:

ENERGIZER BRANDS, LLC (100.0%)
533 Maryville University Drive
St. Louis, Missouri 63141, US

72 Inventor/es:

FAN, DANIEL;
DINGER, WALTER T.;
JOHNSON, ROBERT P.;
LI, WEIHONG y
HEUN, ROBERT W.

74 Agente/Representante:

ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María

ES 2 907 683 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

Batería alcalina

5 Campo

Diversas realizaciones se refieren a un método mejorado para fabricar celdas electroquímicas alcalinas (por ejemplo, dióxido de zinc-manganeso). En particular, se emplea una mezcla de gelificantes para controlar mejor las condiciones de fabricación y mejorar el rendimiento general de la batería resultante.

10 Antecedentes

Los electrodos negativos gelificados (también denominados ánodos en este documento) se crean a partir de una mezcla de partículas o zinc en polvo, una solución electrolítica acuosa que incluye un componente alcalino (por ejemplo, hidróxido de potasio), un gelificante (también denominado agente espesante y/o aglutinante) y una variedad de otros aditivos inactivos concebidos para mejorar el rendimiento de gasificación del electrodo, la estabilidad, la conductividad, etc. Dichos electrodos negativos gelificados se conocen bien en la técnica, como lo demuestran las patentes de Estados Unidos n.º 4.175.052; 5.464.709; 6.022.639; y 6.528.210. A pesar del historial consolidado de electrodos negativos gelificados para baterías alcalinas, el énfasis relativamente reciente en la eliminación del mercurio añadido a dichos electrodos hace que las formulaciones de electrodos desveladas de muchas patentes anteriores a la patente '709 sean dudosas.

La polimerización y el espesamiento de estos gelificantes deben producirse a una viscosidad específica para suspender el zinc en partículas/polvo dentro del electrodo negativo y sin que el zinc se sedimente en el electrolito alcalino, lo que produce un rendimiento degradado de la batería. Sin embargo, mayores cantidades de gelificante para evitar la sedimentación pueden aumentar la resistencia interna de la celda, degradando también las características de descarga de la batería. La cantidad de gelificante también debe equilibrarse con el coste y las preocupaciones volumétricas (en tanto que la mayoría de las baterías vienen en tamaños estandarizados en los que el volumen de cualquier componente inactivo representa el volumen que no utilizan los materiales potencialmente activos). En resumen, es deseable seleccionar un gelificante que suspenda eficazmente el material del ánodo basándose en la menor cantidad posible de gelificante.

Particularmente desde la aparición de formulaciones de electrodos negativos sin mercurio añadido, los gelificantes de ácido poli(met)acrílico reticulado han encontrado un uso generalizado, incluyendo los polímeros de poliacrilato reticulado vendidos con el nombre comercial Carbopol® 940 por Lubrizol Corporation de Wickliffe, Ohio, Estados Unidos (en adelante, "Carbopol"). Como se reconoce en la patente de Estados Unidos 8.080.339, un aspecto negativo de Carbopol es su aparente dependencia del benceno como solvente de polimerización. En consecuencia, se han hecho varias propuestas para el uso de gelificantes alternativos.

En primer lugar, la patente '339 propuso el uso de un solvente que no sea benceno como solvente de polimerización para el gelificante, tal como un solvente a base de hidrocarburo de baja polaridad o sin polaridad que incluye HV-505E vendido por Sumitomo Seika Chemicals Co. Ltd. de Osaka, Japón. Como se indica en la col. 2, líneas 41-45, se debe usar de 0,3 a 0,5 % en peso más de dichos gelificantes que no sean benceno en comparación con los agentes que contienen benceno para crear una viscosidad apropiada para el electrodo negativo. La Figura 2 aclara que el medio para ajustar la viscosidad al rango deseado era simplemente ajustar la cantidad de un solo gelificante proporcionado al electrodo negativo. La inclusión de polvos de zinc de una determinada superficie de BET (desde 0,025 m²/g a 0,045 m²/g) en las reivindicaciones implica al menos una interacción adicional entre el polvo de zinc y el propio gelificante para lograr la viscosidad necesaria y las propiedades concomitantes requeridas para el electrodo negativo gelificado final.

La patente de Estados Unidos 5.401.590 desvela copolímeros de carboximetilcelulosa o ácido acrílico reticulado como posibles gelificantes, incluyendo Carbopol y Polygel 4P vendidos por Sigma (ahora conocido como 3V Group de Bérnago, Italia). Los copolímeros de injerto de almidón como el copolímero de injerto de almidón WATER-LOCK A-221 de ácido poliacrílico y poliacrilamida de Grain Processing Co., y el poliacrilonitrilo hidrolizado con álcali como WATER-LOCK A 400 de Grain Processing Co. también se desvelan como aditivos o alternativas a los polímeros de ácido acrílico reticulados. Otra técnica anterior relevante se desvela en los documentos US 2009/053595 A1, US 2011/274982 A1, US 2014/183770 A1 y US 2009/226815 A1.

Se necesitan métodos y materiales para crear un gel polimerizado con zinc y/u otros aditivos suficientemente suspendidos en él. En particular, el ánodo gelificado debe tener la viscosidad deseada, tanto para el producto terminado final como de una manera que permita suficientemente la fabricación manteniendo al mismo tiempo el rendimiento de la batería y aportando flexibilidad adicional al diseño de las celdas.

La siguiente descripción y los dibujos desvelan diversos aspectos ilustrativos. Se podrán identificar expresamente algunas mejoras y aspectos novedosos, mientras que otros pondrán manifestarse partiendo de la descripción y los dibujos.

Breve resumen

La invención está definida por las reivindicaciones adjuntas.

Diversas realizaciones se refieren a una celda electroquímica. La celda electroquímica comprende una carcasa cilíndrica que tiene una altura mayor que un diámetro; un electrolito alcalino acuoso; un electrodo positivo que tiene una tensión nominal de 1,5 voltios y un material activo que incluye dióxido de manganeso; y un electrodo negativo que comprende partículas de zinc y una mezcla de gelificante, comprendiendo dicha mezcla de gelificante al menos dos componentes que tienen una diferencia predeterminada en la resistividad, en donde la resistividad del primer componente es mayor que la resistividad del segundo componente, midiéndose dicha resistividad para cada componente antes de mezclarla o proporcionarla a la celda; y en donde el primer componente y el segundo componente se mezclan en una proporción del primer componente con respecto al segundo componente de entre 10:90 y 50:50 en volumen.

Además, determinadas realizaciones se refieren a un método para hacer una batería alcalina. El método comprende: seleccionar un primer gelificante que tenga una primera resistividad; seleccionar un segundo gelificante que tenga una segunda resistividad que sea menor que la primera resistividad; mezclar el primer y segundo gelificantes con partículas de zinc para crear una mezcla de electrodo negativo, en donde el primer y segundo gelificantes se proporcionan en una proporción del primer gelificante con respecto al segundo gelificante de entre 10:90 y 50:50 en volumen; proporcionar un electrolito alcalino acuoso para crear un electrodo negativo reticulado; y proporcionar un electrodo positivo que comprenda dióxido de manganeso y disponer el electrodo positivo y el electrodo negativo en una carcasa cilíndrica para formar una batería.

Determinadas realizaciones se refieren a una celda electroquímica. La celda electroquímica puede comprender una carcasa cilíndrica que tiene una altura mayor que un diámetro; un electrolito alcalino acuoso que comprende hidróxido de potasio; un electrodo positivo que tiene una tensión nominal de 1,5 voltios y un material activo que comprende dióxido de manganeso; un electrodo negativo que tiene partículas de zinc y una mezcla de gelificante, comprendiendo dicha mezcla de gelificantes un primer gelificante que consiste esencialmente en un polímero de poliácrlato reticulado proporcionado entre el 10 % en peso y el 50 % en peso de la mezcla y un segundo gelificante que consiste esencialmente en un polímero de poliácrlato reticulado proporcionado entre el 50 % en peso y el 90 % en peso de la mezcla; y en donde la diferencia de resistividad del primer gelificante y el segundo gelificante está entre el 2 % y el 15 %, midiéndose dicha diferencia de resistividad individualmente para el primer y segundo gelificantes antes de mezclarse y proporcionarse a la celda y con la diferencia expresada en función del gelificante con menor resistividad. Por ejemplo, el electrolito alcalino acuoso puede tener una concentración de hidróxido de potasio de aproximadamente el 26 % y la diferencia de resistividad del primer gelificante y el segundo gelificante está entre aproximadamente el 9 % y el 15 %. Como otro ejemplo más, el electrolito alcalino acuoso puede tener una concentración de hidróxido de potasio de aproximadamente el 30 % y la diferencia de resistividad del primer gelificante y el segundo gelificante está entre aproximadamente el 6 % y el 12 %. Como otro ejemplo más, el electrolito alcalino acuoso puede tener una concentración de hidróxido de potasio de aproximadamente el 33 % y la diferencia de resistividad del primer gelificante y el segundo gelificante está entre aproximadamente el 2 % y el 8 %.

Breve descripción de los dibujos

Los dibujos adjuntos ilustran diversos sistemas, aparatos, dispositivos y métodos asociados, en los que los caracteres de referencia similares se refieren a las mismas partes en todo el texto, y en los que:

La FIGURA 1 ilustra una vista en alzado, en sección transversal, de una batería y celda electroquímica de acuerdo con determinadas realizaciones.

La FIGURA 2 es una comparación de la resistividad de los gelificantes asociados a determinadas realizaciones a diversos niveles de concentración de KOH.

La FIGURA 3 es un análisis termogravimétrico y una comparación de gelificantes asociados a determinadas realizaciones.

Descripción detallada

A continuación se hará referencia a las realizaciones ilustrativas, cuyos ejemplos se han ilustrado en los dibujos adjuntos. Se entenderá que pueden utilizarse otras realizaciones y que pueden hacerse cambios estructurales y funcionales. Además, las características de las diversas realizaciones se pueden combinar o modificar. Propiamente dicha, la siguiente descripción solo se presenta a modo de ilustración y no debe limitar en modo alguno las diversas alternativas y modificaciones que se pueden hacer en las realizaciones ilustradas. En esta divulgación, numerosos detalles específicos proporcionan una comprensión exhaustiva de la divulgación objeto. Se entenderá que los aspectos de esta divulgación pueden practicarse con otras realizaciones que no incluyan necesariamente todos los aspectos descritos en este documento, etc.

Como se usan en el presente documento, los términos "ejemplo" e "ilustrativo" significan un caso o una ilustración. Las palabras "ejemplo" o "ilustrativo" no indican un aspecto o ni una realización fundamental o de preferencia. El término "o" está concebido para ser inclusivo y no exclusivo, a menos que el contexto sugiera otra cosa. Como ejemplo, la expresión "A emplea a B o C", incluye cualquier modificación inclusiva (por ejemplo, A emplea a B; A emplea a C; o A emplea tanto a B como a C). Como cuestión adicional, a menos que el contexto sugiera otra cosa, los artículos "un" y "una" están generalmente concebidos para significar "uno o más" y el uso del plural puede ser ilustrativo más que obligatorio.

Diversas realizaciones se entenderán mejor con referencia a la Figura 1 que muestra una celda cilíndrica 1 en alzado en sección transversal, teniendo la celda una construcción de tipo clavo o de tipo bobina y dimensiones comparables a una celda alcalina de tamaño LR6 (AA) convencional, que es particularmente adecuada para ciertas realizaciones. Sin embargo, se entenderá que las celdas de acuerdo con diversas realizaciones pueden tener otros tamaños y formas, tal como una forma prismática o de tipo botón; y configuraciones de electrodos, como se conoce en la técnica. Los materiales y diseños de los componentes de la celda electroquímica ilustrada en la Figura 1 tienen fines ilustrativos, y pueden sustituirse por otros materiales y diseños.

En la Figura 1, se muestra una celda electroquímica 1, que incluye un recipiente o lata 10 con un extremo inferior cerrado 24, un extremo superior 22 y una pared lateral 26 entre ellos. El extremo inferior cerrado 24 incluye una cubierta de terminal 20 que incluye un saliente. La lata 10 tiene una pared interior 16. En la realización, una cubierta de terminal positiva 20 está soldada o unida de otro modo al extremo inferior 24. En una realización, la cubierta de terminal 20 se puede formar a partir de acero chapado, por ejemplo, con una protuberancia saliente en su región central. El recipiente 10 se puede formar a partir de un metal, tal como acero, preferentemente chapado en su interior con níquel, cobalto y/u otros metales o aleaciones, u otros materiales, que posean suficientes propiedades estructurales que sean compatibles con las diversas entradas en una celda electroquímica. Se puede formar una etiqueta 28 alrededor de la superficie exterior del recipiente 10 y se puede formar sobre los bordes periféricos de la cubierta del terminal positivo 20 y la cubierta del terminal negativo 46, siempre que la cubierta del terminal negativo 46 esté aislada eléctricamente del recipiente 10 y del terminal positivo 20.

Dispuestos dentro del recipiente 10 hay un primer electrodo 18 y un segundo electrodo 12 con un separador 14 entre ellos. El primer electrodo 18 está dispuesto dentro del espacio definido por el separador 14 y el conjunto de cierre 40 asegurado al extremo abierto 22 del recipiente 10. El extremo cerrado 24, la pared lateral 26 y el conjunto de cierre 40 definen una cavidad en la que se alojan los electrodos de la celda.

El conjunto de cierre 40 comprende un miembro de cierre 42 tal como una junta, un colector de corriente 44 y un terminal conductor 46 en contacto eléctrico con el colector de corriente 44. El miembro de cierre 42 contiene preferentemente una boquilla de escape de presión que permitirá que el miembro de cierre se rompa si la presión interna de la celda llega a ser excesiva. El miembro de cierre 42 se puede formar a partir de un material polimérico o elastomérico, por ejemplo, Nylon-6,6, una mezcla polimérica moldeable por inyección, tal como matriz de polipropileno combinada con poli(óxido de fenileno) o poliestireno, u otro material, tal como un metal, siempre que el colector de corriente 44 y el terminal conductor 46 estén aislados eléctricamente del recipiente 10 que actúa como colector de corriente para el segundo electrodo 12. En la realización ilustrada, el colector de corriente 44 es un clavo alargado o un componente en forma de bobina. El colector de corriente 44 está hecho de metal o aleaciones metálicas, tales como cobre o latón, colectores metálicos o de plástico chapados con conductores o similares. Se pueden utilizar otros materiales adecuados. El colector de corriente 44 se inserta a través de un orificio situado de manera preferentemente central en el miembro de cierre 42.

El primer electrodo 18 es preferentemente un electrodo negativo o ánodo. El electrodo negativo incluye una mezcla de uno o más materiales activos, un material eléctricamente conductor, óxido de zinc sólido y un tensioactivo. El electrodo negativo puede incluir opcionalmente otros aditivos, por ejemplo, un aglutinante o un gelificante y similares.

El zinc es el principal material activo preferido para el electrodo negativo de determinadas realizaciones. Preferentemente, el volumen de zinc utilizado en el electrodo negativo es suficiente para mantener un contacto deseado de partícula a partícula y una proporción deseada de ánodo a cátodo (A:C). El volumen de zinc en el electrodo negativo puede oscilar entre aproximadamente el 20 y aproximadamente el 32 por ciento en volumen, más preferentemente entre aproximadamente el 24 y aproximadamente el 30 por ciento en volumen. Concretamente, el relleno de sólidos de la mezcla de electrodos negativos permanece relativamente sin cambios con respecto a diseños conocidos anteriormente, a pesar de una menor concentración general de zinc, porque las contribuciones de volumen relativo por el zinc y el óxido de zinc son similares. El porcentaje de zinc en volumen se determina dividiendo el volumen de zinc por el volumen del electrodo negativo justo antes de dispensar el electrodo negativo en la cavidad revestida del separador, como se explicará a continuación. El porcentaje de zinc en volumen debe determinarse antes de dispensar el electrodo negativo en la canasta del separador porque una parte del electrolito incorporado en el electrodo negativo migra al interior del separador y al cátodo en cuanto el electrodo negativo se inserta en la cavidad definida por el separador. El porcentaje de zinc en volumen está basado en la densidad del zinc (7,13 g/cc), el volumen de la mezcla de electrodos negativos y el peso de la mezcla de electrodos negativos.

El zinc adecuado para usarse en diversas realizaciones se puede comprar en una serie de fuentes comerciales diferentes con diversas designaciones, tal como BIA 100, BIA 115. Umicore, SA, Bruselas, Bélgica es un ejemplo de proveedor de zinc. Las aleaciones de zinc se pueden ajustar para reducir la gasificación del electrodo negativo en las celdas y para mantener resultados del servicio de prueba.

La cantidad de zinc presente en el electrodo negativo oscila generalmente entre aproximadamente un 62 y aproximadamente un 72 por ciento en peso, en una situación ideal, entre aproximadamente un 64 y aproximadamente un 70 por ciento en peso y, de preferencia, entre aproximadamente un 67 y aproximadamente un 69 por ciento en peso en función del peso total del electrodo negativo (es decir, todos los componentes, incluido el zinc, aditivos, gelificante y electrolito).

Uno de dichos aditivos de ánodo puede incluir óxido de zinc sólido. Una mayor concentración de óxido de zinc sólido aumentará un servicio de alto índice, tal como el servicio DSC, pero también aumentará la viscosidad del electrodo negativo y el límite elástico, lo que puede crear problemas de dispensación del electrodo negativo. Las concentraciones más bajas de óxido de zinc sólido disminuirán el servicio DSC de alto índice.

Otro aditivo de ánodo potencial puede ser uno o más tensioactivos. Estos tensioactivos pueden ser un tensioactivo no iónico o aniónico, o una combinación de los mismos está presente en el electrodo negativo. Se cree que la adición de tensioactivo/s aumenta la densidad de carga superficial del óxido de zinc sólido, reducir la resistencia de ánodo como se ha indicado anteriormente y/o ayudar en la formación de un producto de descarga más poroso cuando el tensioactivo se adsorbe en óxido de zinc sólido (si está presente). Un tensioactivo preferido puede ser DISPERBYK-190 de BYK-Chemie GmbH de Wesel, Alemania.

El electrodo negativo se puede formar de varias maneras diferentes como se conoce en la técnica. Por ejemplo, los componentes de electrodo negativo se pueden mezclar en seco y añadir a la celda, añadiéndose electrolito alcalino por separado o, como en una realización preferida, se utiliza un proceso de electrodo negativo pregelificado.

Otros componentes que pueden estar opcionalmente presentes dentro del electrodo negativo incluyen, pero sin limitación, inhibidores de gases, agentes anticorrosivos orgánicos o inorgánicos, agentes de chapado, aglutinantes u otros tensioactivos. Ejemplos de inhibidores de gasificación o agentes anticorrosivos pueden incluir sales de indio, tal como hidróxido de indio, sales de perfluoroalquil amonio, sulfuros de metales alcalinos, etc. En una realización, hay óxido de zinc disuelto presente preferentemente por medio de la disolución en el electrolito, con el fin de mejorar el chapado en el colector de corriente de bobina o clavo y para reducir la formación de gases en la plataforma del electrodo negativo.

En diversas realizaciones un gelificante particular, Aqupec HV-505E (en adelante, "Aqupec"), mejoró los servicios de alto índice (por ejemplo, como se observó durante la prueba de cámara fija digital ANSI). Se cree y se ha determinado que esta mejora se puede atribuir al hecho de que este gelificante crea menos reticulación en el gel en comparación con gelificantes convencionales tales como Carbopol y, como consecuencia, y/o como otro factor contribuyente, aporta a Aqupec una menor resistividad en comparación con Carbopol. Sin embargo, como se deduce en la patente '339, un ánodo hecho con esto, o cualquier gelificante que produzca menos reticulación, puede ser difícil de procesar debido a la menor viscosidad del ánodo y separaciones de KOH (es decir, sedimentación del zinc). Aqupec también presenta desafíos debido a su naturaleza comparativamente más volátil, y se ha documentado su ventaja de estar libre de benceno (como se ha indicado anteriormente).

Normalmente solo se prefería un gelificante para simplificar la fabricación y asegurar la consistencia del ánodo. Sin embargo, la procesabilidad del ánodo se puede mejorar mezclando un gelificante de baja resistividad, como Aqupec, con un gelificante de mayor reticulación, como Carbopol. La procesabilidad del ánodo puede mejorarse y el problema de la separación de KOH puede eliminarse en gran medida con dicha composición de gelificante mezclado. Sorprendentemente, el servicio de alto índice mejorado se mantiene incluso con la inclusión de niveles significativos de un gelificante de rendimiento generalmente menor dentro de la mezcla. Aunque la mezcla resultante incluye una parte de gelificantes a base de benceno, se reduce la dependencia general del benceno. El gelificante mezclado también presenta niveles preferidos de reticulación que son más bajos que los que muestra Carbopol solo, pero todavía lo suficientemente cercanos a los de Aqupec como para conservar sus beneficios.

La combinación de diferentes gelificantes también aporta mayor flexibilidad en los parámetros de diseño de celdas. En particular, se ha determinado que la resistividad de Carbopol estaba correlacionada con la concentración de KOH en la celda. Como resultado, un diseñador de celdas que buscara obtener los beneficios de una menor resistividad del gelificante habría necesitado previamente planificar mayores concentraciones de KOH o explorar el uso de gelificantes alternativos, lo que podría dar lugar a problemas de procesamiento y fabricación como los asociados a Aqupec. Sin embargo, también se ha observado que Aqupec no parece experimentar la misma correlación entre resistividad y concentración de KOH, como se ilustra en la Figura 2 en la que C representa mediciones en Carbopol y A representa mediciones en Aqupec. Equilibrando y mezclando correctamente un gelificante de menor resistividad y menor reticulación con un gelificante más estable y más altamente reticulado, es posible aprovechar los atributos de ambos agentes.

En algunas realizaciones, los gelificantes se mezclan en una proporción uniforme de 1:1, en peso o en volumen (cabe señalar que no debería haber una diferencia apreciable entre los dos). En otras realizaciones, hasta el 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 % y 90 %, en peso o volumen, del gelificante debe ser del tipo similar a Aqupec, siendo el resto un gelificante más convencional.

Si bien Aqupec se identifica como un tipo particular de gelificante abierto a determinadas realizaciones, se cree que puede bastar cualquier agente que presente sus cualidades sobresalientes. Específicamente, estos agentes pueden caracterizarse por tener menos reticulaciones en comparación con Carbopol 940. Más idealmente, la mezcla incluye gelificantes de esencialmente la misma composición química (o al menos la misma composición activa) pero que muestran diferencias significativas en la reticulación. Una diferencia significativa sería necesariamente de naturaleza comparativa, con un gelificante que presente al menos un 5 %, 10 %, 15 % o más de reticulación en comparación con el otro.

De la misma manera, los gelificantes también pueden seleccionarse comparando rasgos específicos, como la resistividad, resistividad en comparación con concentración de KOH, viscosidad y/o reticulación. En particular, cada uno de estos rasgos puede medirse para los agentes preferidos mencionados anteriormente y luego usarse para seleccionar alternativas que muestren disparidades similares en una o todas estas categorías. La selección también puede basarse en una combinación de agentes basados en benceno y no benceno.

A modo ilustrativo y no limitativo, pueden seleccionarse gelificantes de acuerdo con determinadas realizaciones que tengan una diferencia en la resistividad de aproximadamente el 12,3 % al 26,0 % de KOH, el 9,73 % al 30,8 % de KOH y el 5,35 % al 33 % de KOH, con todos los porcentajes expresados sobre la base del agente de menor resistividad. Otros rangos en determinadas realizaciones (dependiendo de la concentración de KOH) pueden incluir entre el 9 y el 15 %, entre el 6 y el 12 %, y entre el 2 y el 8 %.

La resistividad del gelificante y/o la mezcla de electrodos gelificados puede medirse utilizando un accesorio con dimensiones estandarizadas. El accesorio se llena con agente/mezcla para permitir que escape aire y luego se insertan contactos eléctricos a distancias fijas. Se realizan escaneos de impedancia sobre los materiales de interés de la misma manera repetida, y la resistividad se puede calcular entonces sobre la base del área del material en el accesorio.

La Figura 3 representa un análisis comparativo termogravimétrico de Carbopol (indicado como C940) y Aqupec. Los datos y las tendencias mostrados en esta figura pueden abarcar determinadas realizaciones.

Como se ha indicado anteriormente, se prefiere Aqupec como primer gelificante y Carbopol como segundo gelificante, aunque se pueden utilizar otros materiales similares. De manera significativa, ambos gelificantes deben ser polímeros de poliácido reticulados. En lugar de ajustar la masa total de gelificante para alcanzar propiedades deseadas, estas composiciones se pueden mezclar para alcanzar el procesamiento deseado y las características de rendimiento de la batería.

Los gelificantes pueden mezclarse in situ o premezclarse antes de su introducción en la celda/operación de fabricación.

El segundo electrodo 12, también denominado en el presente documento electrodo positivo o cátodo, incluye preferentemente dióxido de manganeso como material electroquímicamente activo. El dióxido de manganeso está presente en una cantidad, por lo general, de aproximadamente 80 a aproximadamente 86 por ciento en peso y preferentemente de aproximadamente 81 a 85 por ciento en peso en función del peso total del electrodo positivo, es decir, dióxido de manganeso, material conductor, electrolito de electrodo positivo y aditivos como sulfato de bario. El dióxido de manganeso se comercializa como dióxido de manganeso natural (NMD), dióxido de manganeso químico (CMD) o dióxido de manganeso electrolítico (EMD). Los proveedores de EMD incluyen a Kerr-McGee Chemical Corporation de Oklahoma City, Oklahoma; Tosoh Corporation de Tokio, Japón, Delta EMD de Newcastle, Australia y Erachem Comilog, Inc. de Baltimore, Md.

El electrodo positivo se forma mediante la combinación y mezcla de componentes deseados del electrodo, seguidas por la dispensación de una cantidad de la mezcla en el extremo abierto del recipiente y después por el uso de un ariete para moldear la mezcla en una configuración tubular sólida que define una cavidad dentro del recipiente en el que se disponen posteriormente el separador 14 y el primer electrodo 18.

El segundo electrodo 12 tiene un saliente 30 y una superficie interior 32 como se ilustra en la Figura 1. Como alternativa, el electrodo positivo se puede formar preformando una pluralidad de anillos a partir de la mezcla que comprende dióxido de manganeso y luego insertando los anillos en el recipiente para formar el segundo electrodo de forma tubular. La celda mostrada en la Figura 1 incluiría habitualmente 3 o 4 anillos.

El electrodo positivo puede incluir otros componentes como un material conductor, por ejemplo, grafito, que cuando se mezcla con el dióxido de manganeso proporciona una matriz eléctricamente conductora en prácticamente todo el electrodo positivo. El material conductor puede ser natural, es decir, minado, o sintético, es decir, fabricado. En una realización, las celdas de determinadas realizaciones incluyen un electrodo positivo que tiene un material activo o una proporción de óxido a carbono (proporción O:C) que oscila entre aproximadamente 12 y aproximadamente 14. Una

proporción demasiado alta de óxido a carbono disminuye la resistencia del recipiente al cátodo, lo que afecta a la resistencia general de la celda y puede tener un efecto potencial en las pruebas de alto índice, tal como la prueba DSC, o tensiones de corte más altas. Además, el grafito puede ser expandido o no expandido. Los proveedores de grafito para uso en baterías alcalinas incluyen Timcal America de Westlake, Ohio; Superior Graphite Company de Chicago, Ill.; y Lonza, Ltd. de Basilea, Suiza. El material conductor está presente por lo general en una cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 por ciento en peso en función del peso total del electrodo positivo. Demasiado grafito puede reducir la entrada de dióxido de manganeso y, por tanto, la capacidad de la celda; muy poco grafito puede aumentar la resistencia de contacto entre el recipiente y el cátodo y/o la resistencia del cátodo a granel. Un ejemplo de un aditivo adicional es el sulfato de bario (BaSO_4), que comercializa Bario E. Derivati S.p.A. de Massa, Italia. El sulfato de bario está presente en una cantidad generalmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 por ciento en peso en función del peso total del electrodo positivo. Otros aditivos pueden incluir, por ejemplo, acetato de bario, dióxido de titanio, aglutinantes tales como coatileno y estearato de calcio.

En una realización, el componente de electrodo positivo, tal como el dióxido de manganeso, el material conductor y el sulfato de bario se mezclan para formar una mezcla homogénea. Durante el proceso de mezcla, una solución de electrolito alcalino, tal como una solución de KOH de aproximadamente el 37 % a aproximadamente el 40 %, se dispersa a partes iguales en la mezcla asegurando así una distribución uniforme de la solución a través de los materiales del electrodo positivo. La mezcla se añade entonces al recipiente y se moldea utilizando un ariete. La humedad dentro del recipiente y la mezcla de electrodos positivos antes y después del moldeo, y los componentes de la mezcla se optimizan preferentemente para permitir que se moldeen electrodos positivos de calidad. La optimización de la humedad de la mezcla permite que los electrodos positivos se moldeen con mínimas salpicaduras y rebabas debido a las mezclas húmedas, así como al desconchado y al desgaste excesivo de las herramientas debido a las mezclas secas, ayudando la optimización a alcanzar un alto peso de cátodo deseado. El contenido de humedad en la mezcla de electrodos positivos puede afectar al balance general de electrolitos de la celda y tiene un impacto en las pruebas de alta velocidad.

Uno de los parámetros utilizados por los diseñadores de celdas caracteriza el diseño de celdas como la proporción entre la capacidad electroquímica de un electrodo y la capacidad electroquímica del electrodo opuesto, tal como la proporción ánodo (A) a cátodo (C), es decir, proporción A:C. Para una celda primaria alcalina tipo LR6 de diversas realizaciones que utilice zinc en el electrodo negativo o ánodo y dióxido de manganeso en el electrodo positivo o cátodo, la proporción A:C es preferentemente superior a 1,32:1, deseablemente superior a 1,34:1, y preferentemente de 1,36:1 para electrodos positivos moldeados por impacto. La proporción A:C para electrodos positivos moldeados en anillo puede ser menor, tal como aproximadamente 1,2:1.

El separador 14 se proporciona para separar el primer electrodo 18 del segundo electrodo 12. El separador 14 mantiene una separación dieléctrica física del material electroquímicamente activo del electrodo positivo del material electroquímicamente activo del electrodo negativo y permite el transporte de iones entre los materiales del electrodo. Además, el separador actúa como un medio absorbente para el electrolito y como un collar que evita que las partes fragmentadas del electrodo negativo entren en contacto con la parte superior del electrodo positivo. El separador 14 puede ser una tela fibrosa no tejida en capas permeable a los iones. Un separador habitual incluye generalmente dos o más capas de papel. Los separadores convencionales se forman generalmente preformando el material del separador en una canasta en forma de copa que luego se inserta debajo de la cavidad definida por el segundo electrodo 12 y el extremo cerrado 24 y cualquier material de electrodo positivo encima, o formando una canasta durante el ensamblaje de la celda insertando dos láminas rectangulares de separador en la cavidad con el material girado angularmente 90 ° uno respecto a otro. Los separadores preformados convencionales están compuestos normalmente de una lámina de tela no tejida enrollada en forma cilíndrica que se adapta a las paredes interiores del segundo electrodo y tiene un extremo inferior cerrado.

EJEMPLO 1

Se fabricaron tres lotes de celdas con diseños idénticos (tamaños D y AA), siendo la única variable la cantidad y el tipo de gelificante utilizado en el ánodo. El lote 1 utilizó un gelificante habitual conocido en la técnica (Carbopol), el lote 2 solo utilizó gelificante libre de benceno/de baja viscosidad/de baja resistividad (Aqupec) y el lote 3 se construyó con una mezcla 50/50 de ambos gelificantes de acuerdo con determinadas realizaciones.

Las celdas de cada uno de estos lotes se probaron de acuerdo con los regímenes de prueba de servicio habituales publicados por el Comité Electrotécnico Internacional (IEC) y/o el Instituto Nacional Estadounidense de Estándares (ANSI). Los resultados publicados a continuación son porcentajes relativos al rendimiento del lote 1.

Prueba	Lote 1	Lote 2	Lote 3
3,3 ohm LIF	100	100	102
3,9 ohm 1 h/d	100	98	98
100 mA 1 h/d	100	101	101
24 ohm	100	97	97
43 ohm	100	99	100

(continuación)

Prueba	Lote 1	Lote 2	Lote 3
Promedio de drenaje bajo-moderado	100	99	100
Cámara Fija Digital	100	120	127
cámara de fotos 1000 mA	100	115	112
250 mA 1 h/d	100	99	97
cepillo de dientes 500 mA	100	99	100
Promedio de alta tecnología	100	108	109
Promedio ANSI ponderado	100	101	101

EJEMPLO 2

- 5 Se fabricaron dos lotes de celdas con diseños idénticos (tamaños AA), siendo la única variable la cantidad y el tipo de gelificante utilizado en el ánodo. El lote 1 utilizó un gelificante a base de benceno como se conocía en la técnica anterior, el lote 2 se construyó con una mezcla 78/22 (Aqupec/Carbopol) de gelificantes de acuerdo con determinadas realizaciones.
- 10 Las celdas de cada uno de estos lotes se probaron de acuerdo con los regímenes de prueba de servicio habituales publicados por el Comité Electrotécnico Internacional (IEC) y/o el Instituto Nacional Estadounidense de Estándares (ANSI). Los resultados publicados a continuación son porcentajes relativos al rendimiento del lote 1.

Prueba	Lote 1	Lote 2
50 mA 1h/8h	100	99
3,9 ohm LIF	100	99
3,9 ohm 1 h/d	100	100
100 mA 1 h/d	100	99
250 mA 1 h/d	100	100
Promedio de drenaje bajo-moderado	100	99
Cámara Fija Digital	100	110
Prueba de preparación a 750 mA	100	114
Promedio de alta tecnología	100	112
Promedio ANSI directo	100	103

- 15 La descripción anterior identifica diversas realizaciones no limitativas de una batería alcalina. A los expertos en la técnica y a los que pueden fabricar y usar baterías de acuerdo con la divulgación proporcionada en este documento se les pueden ocurrir modificaciones. Las realizaciones divulgadas son meramente para fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la divulgación o la materia objeto indicado en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una celda electroquímica que comprende:

- 5 una carcasa cilíndrica que tiene una altura mayor que un diámetro;
 un electrolito alcalino acuoso;
 un electrodo positivo que tiene una tensión nominal de 1,5 voltios y un material activo que incluye dióxido de
 manganeso;
 10 un electrodo negativo que comprende partículas de zinc y una mezcla de gelificante, comprendiendo dicha mezcla
 de gelificante al menos dos componentes que tienen una diferencia predeterminada en la resistividad, en donde la
 resistividad del primer componente es mayor que la resistividad del segundo componente, midiéndose dicha
 resistividad para cada componente antes de mezclarla o proporcionarla a la celda; y
 en donde el primer componente y el segundo componente se mezclan en una proporción del primer componente
 con respecto al segundo componente de entre 10:90 y 50:50 en volumen.

15 2. Una celda de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la diferencia de resistividad entre los componentes está
 entre el 2 % y el 15 %, como se expresa en función del componente que tiene la resistividad más baja.

20 3. Una celda de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde ambos componentes son polímeros de
 poliacrilato reticulados.

4. Una celda de acuerdo con la reivindicación 1, en donde al menos uno de los componentes comprende un polímero
 de poliacrilato reticulado.

25 5. Una celda de acuerdo con la reivindicación 1, en donde al menos un componente se forma utilizando un disolvente
 de benceno.

30 6. Una celda de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 5, en donde al menos un componente se forma
 utilizando un disolvente libre de benceno.

7. Un método para hacer una batería alcalina que comprende:

- 35 seleccionar un primer gelificante que tenga una primera resistividad;
 seleccionar un segundo gelificante que tenga una segunda resistividad que sea menor que la primera resistividad;
 mezclar el primer y segundo gelificantes con partículas de zinc para crear una mezcla de electrodo negativo, en
 donde el primer y segundo gelificantes se proporcionan en una proporción del primer gelificante con respecto al
 segundo gelificante de entre 10:90 y 50:50 en volumen;
 proporcionar un electrolito alcalino acuoso para crear un electrodo negativo reticulado; y
 40 proporcionar un electrodo positivo que comprenda dióxido de manganeso y disponer el electrodo positivo y el
 electrodo negativo en una carcasa cilíndrica para formar una batería.

8. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la primera resistividad está entre el 2 % y el 15 % en
 comparación con la segunda resistividad.

45 9. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el primer gelificante es un polímero de poliacrilato
 reticulado.

50 10. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el primer y segundo gelificantes se mezclan antes de
 mezclarlos con las partículas de zinc.

11. Un método de acuerdo con la reivindicación 7 o la reivindicación 10, en donde el primer y segundo gelificantes son
 polímeros de poliacrilato reticulados.

12. Una celda electroquímica que comprende:

- 55 una carcasa cilíndrica que tiene una altura mayor que un diámetro;
 un electrolito alcalino acuoso que comprende hidróxido de potasio;
 un electrodo positivo que tiene una tensión nominal de 1,5 voltios y un material activo que comprende dióxido de
 manganeso;
 60 un electrodo negativo que tiene partículas de zinc y una mezcla de gelificante, comprendiendo dicha mezcla de
 gelificantes un primer gelificante que consiste esencialmente en un polímero de poliacrilato reticulado
 proporcionado entre el 10 % en peso y el 50 % en peso de la mezcla y un segundo gelificante que consiste
 esencialmente en un polímero de poliacrilato reticulado proporcionado entre el 50 % en peso y el 90 % en peso de
 la mezcla; y
 65 en donde la diferencia de resistividad del primer gelificante y el segundo gelificante está entre el 2 % y el 15 %,
 midiéndose dicha diferencia de resistividad individualmente para el primer gelificante y el segundo gelificante antes

de mezclarse y proporcionarse a la celda y con la diferencia expresada en función del gelificante con menor resistividad.

- 5 13. La celda de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el electrolito alcalino acuoso tiene una concentración de hidróxido de potasio del 26 % y la diferencia de resistividad del primer gelificante y el segundo gelificante está entre el 9 % y el 15 % o en donde el electrolito alcalino acuoso tiene una concentración de hidróxido de potasio del 30 % y la diferencia de resistividad del primer gelificante y el segundo gelificante está entre el 6 % y el 12 % o en donde el electrolito alcalino acuoso tiene una concentración de hidróxido de potasio del 33 % y la diferencia de resistividad del primer gelificante y el segundo gelificante está entre el 2 % y el 8 %.
- 10 14. La celda de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el primer y segundo gelificantes, tras el análisis termogravimétrico individual antes de la mezcla y entre una temperatura ambiente y de 600 grados Celsius, tienen curvas termogravimétricas de forma similar con una diferencia del 5 % o menos entre puntos de datos observados a cualquier temperatura dada en las curvas.

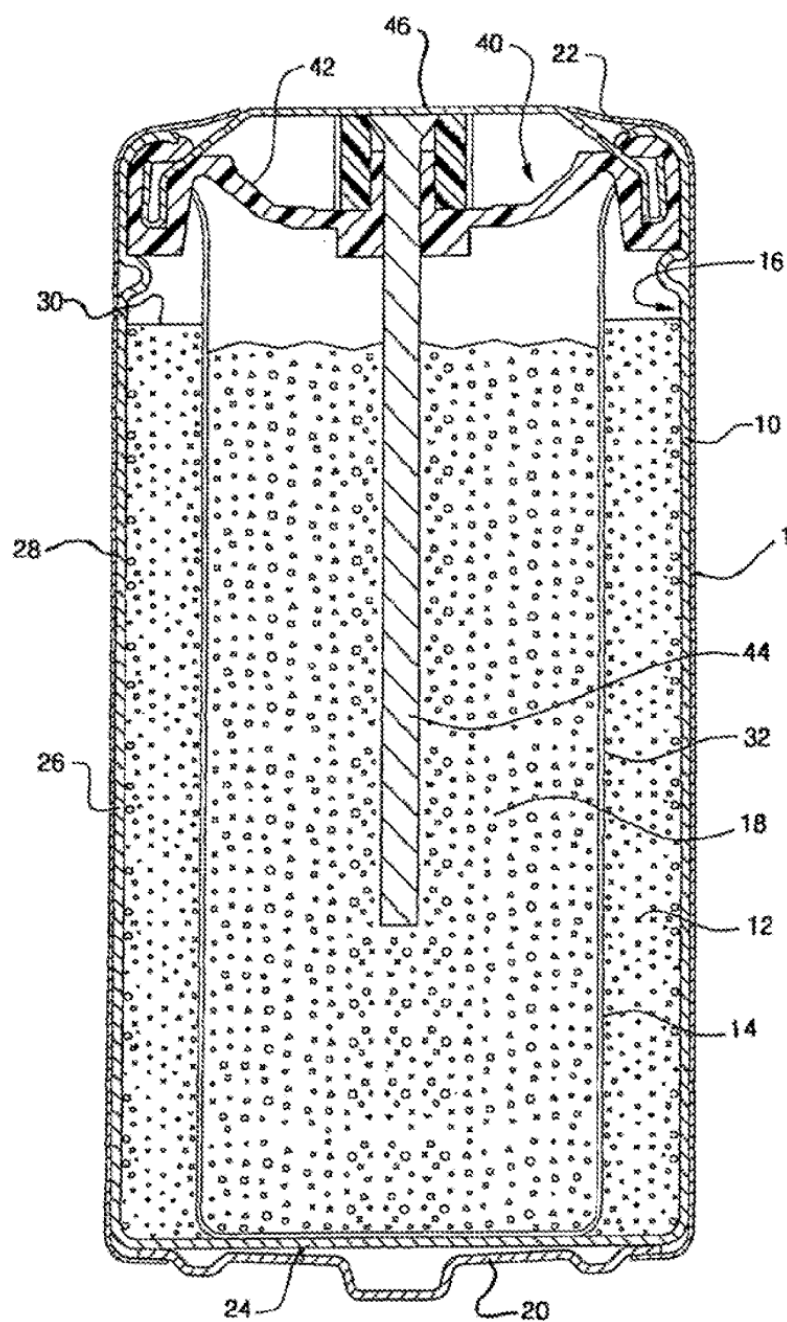


FIGURA 1

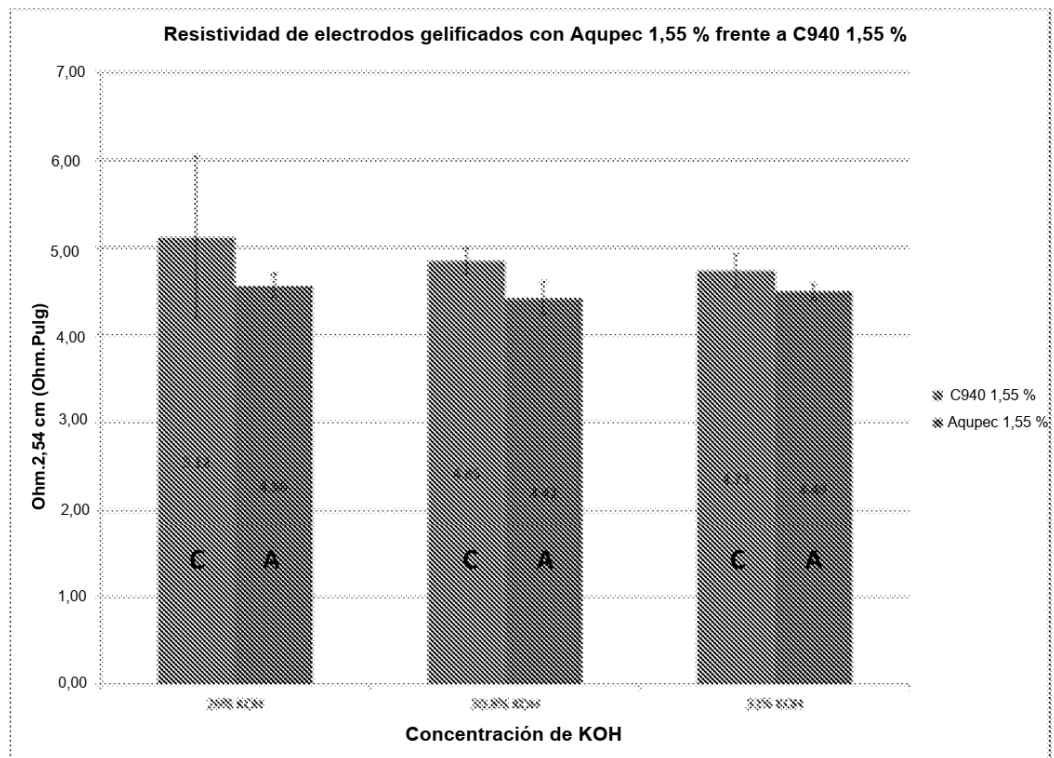


FIGURA 2

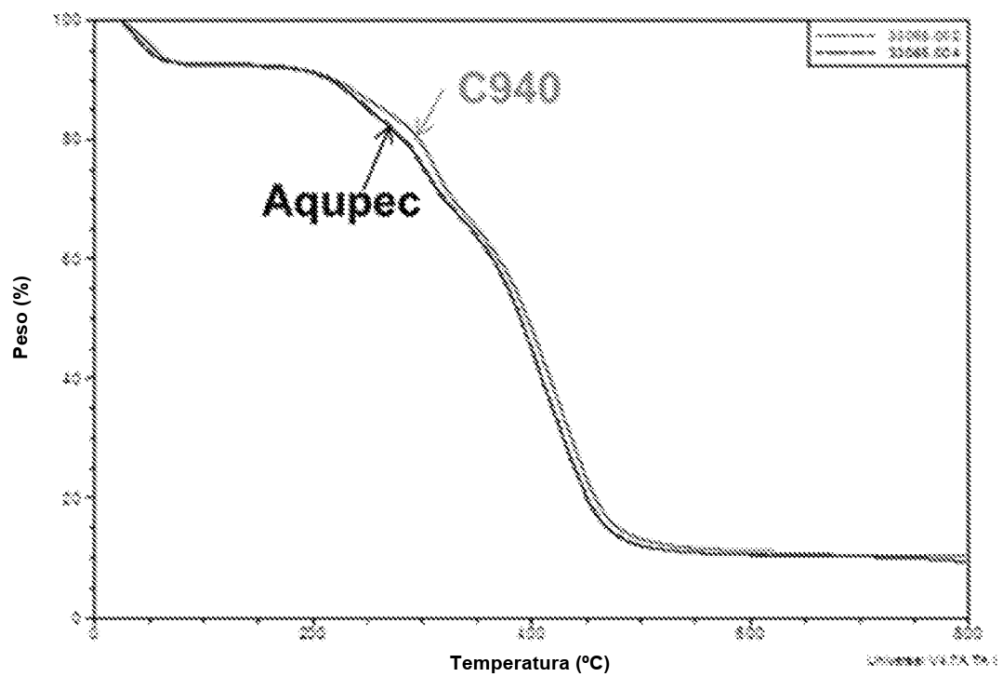


FIGURA 3