

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 973 426**

51 Int. Cl.:

H01M 4/24	(2006.01) H01M 6/06	(2006.01)
H01M 4/42	(2006.01) H01M 6/22	(2006.01)
H01M 10/24	(2006.01)	
H01M 50/411	(2011.01)	
H01M 50/44	(2011.01)	
H01M 50/414	(2011.01)	
H01M 50/489	(2011.01)	
H01M 4/48	(2010.01)	
H01M 4/50	(2010.01)	
H01M 4/52	(2010.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.09.2018 PCT/US2018/051095**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.03.2019 WO19055792**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2018 E 18855678 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2024 EP 3682490**

54 Título: **Separador para celdas alcalinas**

30 Prioridad:

15.09.2017 US 201762559385 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.06.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ARMACANQUI, M. EDGAR;
ROSZKOWSKI, ANDREW J.;
CROWE, DONALD RAYMOND;
HADLEY, JOHN L.;
HENNEK, MATTHEW;
TURBA, TIM F. y
ZHU, GLORIA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 973 426 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

Separador para celdas alcalinas

5 Referencia cruzada a aplicaciones relacionadas

Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud de Patente Provisional de los Estados Unidos No 62/559,385, presentada el 15 de septiembre de 2017.

10 Campo

La tecnología actual está generalmente relacionada con el campo de las celdas electroquímicas. En particular, la tecnología está relacionada con separadores para celdas electroquímicas, los separadores presentan un tamaño de poro y una permeabilidad al aire mejorados. El documento WO 02/068746 divulga un material separador de baterías laminado. El documento US 2014/0134498 se refiere a medios separadores para celdas electroquímicas. El documento EP 2077593 divulga un separador de baterías alcalinas, un proceso para su producción y baterías alcalinas. El documento WO 03/043103 se refiere a un separador no tejido para una celda electroquímica. El documento EP 1737004 divulga un separador para un elemento electroquímico.

20 Resumen

La presente invención proporciona una celda electroquímica alcalina según la reivindicación 1 y un separador de celda electroquímica alcalina según la reivindicación 7.

25 En las reivindicaciones dependientes se exponen diversas características opcionales.

Breve descripción de los dibujos

30 La figura 1 ilustra un gráfico de interacción para el rendimiento ANSI sin retardo para una celda LR6 que incluye un separador de acuerdo con la presente divulgación.

La figura 2 es un gráfico que ilustra el rendimiento en el cuidado personal para una celda LR6 que incluye un separador de acuerdo con la presente divulgación.

35 La figura 3 es un gráfico que ilustra el rendimiento a alta temperatura de la prueba del juguete después de 1 semana de almacenamiento a 160 °F, y de la prueba de juego después de 2 semanas de almacenamiento a 130 °F, para una celda LR6 que incluye un separador de acuerdo con la presente divulgación.

40 La figura 4 es un gráfico que ilustra el rendimiento de las pruebas de DSC a alta temperatura de la celda LR6 después de 2 semanas de almacenamiento a 130 °F.

La figura 5 ilustra un gráfico de interacción para una comparación del rendimiento ANSI sin retardo de celdas LR6 que incluyen un separador de acuerdo con la presente divulgación.

45 La figura 6 es un gráfico que ilustra el rendimiento de DSC de celdas LR6 que incluyen un separador de acuerdo con la presente divulgación.

La figura 7 es un gráfico que ilustra el rendimiento en el cuidado personal para las celdas LR6 y cuyo rendimiento se ilustra en la figura 5 y la figura 6.

50 La figura 8 es un gráfico que ilustra el rendimiento del almacenamiento a alta temperatura para celdas LR6 y cuyo rendimiento se ilustra en la figura 5 y la figura 6.

55 Cabe señalar además que el diseño o la configuración de los componentes presentados en estas figuras no están a escala y/o están destinados únicamente a fines ilustrativos.

Descripción detallada

60 A continuación, se describen diversas realizaciones. Cabe señalar que las realizaciones específicas no pretenden ser una descripción exhaustiva ni una limitación de los aspectos más amplios discutidos en el presente documento. Un aspecto descrito junto con una realización particular no se limita necesariamente a esa realización y puede practicarse con cualquier otra realización.

65 Tal como se utiliza en el presente documento, "aproximadamente" lo entenderán las personas con conocimientos habituales en la técnica y variará hasta cierto punto dependiendo del contexto en el que se utilice. Si hay usos del

término que no son claros para los expertos en la técnica, dado el contexto en el que se usa, "aproximadamente" significará hasta más o menos el 10% del término particular.

5 Tal como se utiliza en el presente documento, el término "ánodo de zinc" se refiere a un ánodo que incluye zinc como material activo del ánodo.

10 Como se usa en el presente documento, "finos" son partículas que pasan a través de un tamiz de malla estándar 200 en una operación de tamizado normal (es decir, con el tamiz agitado a mano). El "polvo" consiste en partículas que pasan a través de un tamiz de malla estándar 325 en una operación de tamizado normal. "Gruoso" consiste en partículas que no pasan a través de un tamiz estándar 100 de malla en una operación de tamizado normal. Los tamaños de malla y los tamaños de partículas correspondientes como se describen aquí se aplican a un método de prueba estándar para el análisis de tamiz de polvos metálicos que se describe en ASTM B214. Normalmente, los finos comprenden partículas de menos de 75 µm, los gruesos comprenden partículas de más de 150 µm y el polvo comprende partículas de menos de 45 µm.

15 Tal como se utiliza en el presente documento, el término "ppm" significa partes por millón en peso, a menos que se exprese explícitamente lo contrario.

20 Tal como se utiliza en el presente documento, el término "permeabilidad al aire" denota el volumen de aire que se permite fluir por área del separador.

25 La presente divulgación está dirigida a mejorar el rendimiento de las celdas, tales como las celdas alcalinas. La divulgación también está dirigida a suprimir reacciones indeseables en la interfaz separador-electrodo que pueden provocar un cortocircuito eléctrico del ánodo al cátodo.

30 Las celdas electroquímicas alcalinas están equipadas con un separador para separar físicamente el ánodo y el cátodo y evitar que la corriente electrónica pase a través de ellos. Además, el separador funciona para permitir el paso de la corriente iónica con obstáculos mínimos y mantener la superficie de zinc adecuadamente humedecida por el electrolito. Idealmente, el separador debería tener un espesor seco uniforme y una distribución uniforme del tamaño de los poros.

35 Las celdas alcalinas convencionales emplean típicamente una lámina separadora no tejida como separador. La lámina normalmente se enrolla o envuelve sobre sí misma para formar una forma cilíndrica que luego se dispone entre los materiales del electrodo del ánodo y del cátodo, estando contenido el material del ánodo dentro del separador. Muchas veces, el bobinado o envoltura se realiza varias veces para garantizar una separación suficiente y eficiente entre los electrodos (es decir, que haya suficiente superposición para garantizar que se eviten fugas y cortocircuitos entre el ánodo y el cátodo). A modo de ilustración, cuando la envoltura se realiza con tres envolturas integrales, se puede decir que tiene una disposición de envoltura con separador de 1x3, es decir, una única hoja enrollada/envuelta sobre sí misma en forma de rollo, tres veces. Esta disposición normalmente da como resultado un separador grueso que ocupa un volumen significativo en la celda, lo que resulta en una disminución sustancial en el volumen disponible necesario para los ingredientes activos, tales como las partículas de ánodo de zinc. Esto es especialmente cierto para celdas más pequeñas como las LR06 o LR03, donde las dimensiones exteriores de la celda están estandarizadas y no se pueden cambiar. Ahora se ha descubierto que el número de envolturas separadoras en celdas electroquímicas se puede reducir proporcionando un separador con propiedades mejoradas tales como tamaño de poro y permeabilidad al aire.

45 En un aspecto, se proporciona una celda electroquímica alcalina. La celda incluye un cátodo, un ánodo que incluye un material activo del ánodo y un electrolito, y un separador dispuesto entre el cátodo y el ánodo. En otro aspecto, un separador de celda electroquímica alcalina incluye un material poroso del tamaño de poro y permeabilidad al aire deseados para permitir un número reducido de envolturas de separador dentro de la celda electroquímica, en comparación con las construcciones de celda convencionales.

50 El separador puede estar hecho de cualquier material poroso tejido o no tejido, resistente a los álcalis, permeable a los iones, no conductor, sintético o natural, incluyendo, entre otros, materiales poliméricos, Tencel® (lyocell), pulpa de madera mercerizada, polipropileno, polietileno, celofán, celulosa, metilcelulosa, rayón, nailon y combinaciones de estos. En algunas realizaciones, el material poroso no conductor incluye una lámina (barrera) no tejida permeable a los iones. En algunas realizaciones, el separador está compuesto de un material poroso que incluye un papel compuesto de una o más fibras poliméricas. El separador puede estar hecho de un material poroso que incluye una o más fibras poliméricas con una cantidad eficaz de un agente tensioactivo incrustado en ellas. Los materiales poliméricos adecuados para las fibras poliméricas incluyen, entre otros, alcohol polivinílico, poliamidas, tereftalato de polietileno, tereftalato de polipropileno, tereftalato de polibutileno, fluoruro de polivinilideno, poliácridonitrilo, polipropileno, polietileno, poliuretano y combinaciones, mezclas y copolímeros de estos. Las fibras poliméricas ilustrativas pueden incluir, entre otras, materiales tales como rayón, nailon y similares, y combinaciones de dos o más de los mismos. En algunas realizaciones, el separador incluye un material no tejido formado a partir de fibras resistentes a los álcalis. En algunas realizaciones, el separador incluye un papel no tejido. En algunas realizaciones, el material poroso no conductor incluye alcohol polivinílico y fibras de rayón.

El separador tiene una permeabilidad al aire en el intervalo de aproximadamente 0.5 cm³/[cm².s] (cc/cm²/s) a aproximadamente 3-8 cm³/[cm².s] (cc/cm²/s), a 125 Pa. En algunas realizaciones, el separador tiene permeabilidad al aire en el intervalo de aproximadamente 0.5 cm³/[cm².s] (cc/cm²/s) a aproximadamente 3 cm³/[cm².s] (cc/cm²/s), a 125 Pa.

5 En diversas realizaciones, el separador puede tener una permeabilidad al aire en el intervalo de aproximadamente 0.83 cm³/[cm².s] (50 cc/cm²/min (centímetro cúbico por centímetro cuadrado por minuto)) a aproximadamente 30,000 cm³/[cm².s] (30,000 cc/cm²/s) cuando se mide a una presión de 1 kilopascal (KPa). Esto incluye una permeabilidad al aire de aproximadamente 1.67 cm³/[cm².s] (100 cc/cm²/min) a aproximadamente 167 cm³/[cm².s] (10,000 cc/cm²/min),
 10 aproximadamente 3.33 cm³/[cm².s] (200 cc/cm²/min) a aproximadamente 133 cm³/[cm².s] (8000 cc/cm²/min), aproximadamente 5 cm³/[cm².s] (300 cc/cm²/min) a aproximadamente 83.3 cm³/[cm².s] (5000 cc/cm²/min), aproximadamente 8.33 cm³/[cm².s] (500 cc/cm²/min) a aproximadamente 50 cm³/[cm².s] (3000 cc/cm²/min), aproximadamente 10 cm³/[cm².s] (600 cc/cm²/min) a aproximadamente 41.7 cm³/[cm².s] (2500 cc/cm²/min), aproximadamente 11.7 cm³/[cm².s] (700 cc/cm²/min) a aproximadamente 33.3 cm³/[cm².s] (2000 cc/cm²/min), o
 15 aproximadamente 1.33 cm³/[cm².s] (800 cc/cm²/min) a aproximadamente 16.7 cm³/[cm².s] (1000 cc/cm²/min), a 1 KPa, y oscila entre dos de estos valores o menos de cualquiera de estos valores. En algunas realizaciones, el separador tiene una permeabilidad al aire de aproximadamente 8.33 cm³/[cm².s] (500 cc/cm²/min) a aproximadamente 50 cm³/[cm².s] (3000 cc/cm²/min), a 1 KPa. En algunas realizaciones, el separador tiene una permeabilidad al aire de aproximadamente 4 cm³/[cm².s] (240 cc/cm²/min) a aproximadamente 30.4 cm³/[cm².s] (1824 cc/cm²/min), a 1 KPa.

20 En diversas realizaciones, el separador puede tener un peso base deseado que oscila entre aproximadamente 1 g/m² y aproximadamente 100 g/m². Esto incluye un gramaje deseado de aproximadamente 1 g/m² a aproximadamente 90 g/m², aproximadamente 1 g/m² a aproximadamente 80 g/m², aproximadamente 5 g/m² a aproximadamente 70 g/m², aproximadamente 10 g/m² a aproximadamente 50 g/m², aproximadamente 20 g/m² a aproximadamente 32 g/m²,
 25 aproximadamente 22 g/m² a aproximadamente 30 g/m², o aproximadamente 23 g/m² a aproximadamente 28 g/m², y oscila entre dos de estos valores o menos de cualquiera de estos valores. En algunas realizaciones, el separador tiene un peso base deseado de aproximadamente 20 g/m² a aproximadamente 32 g/m². En otras realizaciones, el separador tiene un peso base deseado de aproximadamente 24 g/m² a aproximadamente 30 g/m².

30 Una celda electroquímica proporciona un rendimiento superior de alta velocidad cuando hay un transporte rápido y preferencial del electrolito a través del separador. En consecuencia, el separador se diseña para que sea lo más delgado posible, con el fin de maximizar la velocidad de descarga. En diversas realizaciones, el separador puede tener un espesor seco que oscila entre aproximadamente 10 μm y aproximadamente 200 μm. Esto incluye un espesor seco de aproximadamente 20 μm a aproximadamente 150 μm, aproximadamente 40 μm a aproximadamente 175 μm,
 35 aproximadamente 60 μm a aproximadamente 120 μm, aproximadamente 70 μm a aproximadamente 100 μm, aproximadamente 75 μm a aproximadamente 95 μm, o aproximadamente 80 μm a aproximadamente 90 μm, y oscila entre dos cualesquiera de estos valores o menos de cualquiera de estos valores. En algunas realizaciones, el separador tiene un espesor seco de aproximadamente 60 μm a aproximadamente 120 μm. En otras realizaciones, el separador tiene un espesor seco de aproximadamente 75 μm a aproximadamente 95 μm.

40 En un aspecto, se proporciona un separador y/o una celda electroquímica que comprende dicho separador, que incluye un material poroso no conductor que tiene un tamaño de poro máximo de aproximadamente 19 μm. En un aspecto, se proporciona un separador y/o una celda electroquímica que comprende dicho separador, que incluye un material poroso no conductor que tiene un tamaño de poro medio de aproximadamente 1 micrón a aproximadamente 6 μm. En
 45 otro aspecto, se proporciona un separador y/o una celda electroquímica que comprende dicho separador, que incluye un material poroso no conductor que tiene una permeabilidad al aire de aproximadamente 0.5 cm³/cm².s a aproximadamente 3.8 cm³/cm².s a 125Pa. En otro aspecto más, se proporciona un separador y/o una celda electroquímica que comprende dicho separador, que incluye un material poroso no conductor que tiene una permeabilidad al aire de aproximadamente 8.33 cm³/[cm².s] (500 cc/cm²/min) a aproximadamente 50 cm³/[cm².s] (3000 cc/cm²/min), a 1KPa. En otro aspecto, se proporciona un separador y/o una celda electroquímica que comprende dicho separador, que incluye un material poroso no conductor que tiene un peso base de aproximadamente 20 g/m² a aproximadamente 32 g/m². En otro aspecto más, se proporciona un separador y/o una celda electroquímica que comprende dicho separador, que incluye un material poroso no conductor que tiene un espesor seco de aproximadamente 60 μm a aproximadamente 120 μm. Cada uno de estos aspectos es combinable con los otros
 50 aspectos y realizaciones.

55 En diversas realizaciones, el separador descrito en el presente documento se denomina "Papel 1". Generalmente, el número de vueltas del material separador usado en la celda electroquímica se puede optimizar para una aplicación dada y/o para lograr un rendimiento deseado dentro de la celda. El separador divulgado en el presente documento permite el uso de menos de 3 vueltas de papel. En algunas realizaciones, el separador de Papel 1 puede diseñarse para incluir una única capa de la hoja de material poroso no conductor enrollada dos veces. En diversas realizaciones, el separador incluye más de aproximadamente 1 y menos de aproximadamente 4, más de aproximadamente 1.1 y menos de aproximadamente 3, más de aproximadamente 1.2 y menos de aproximadamente 2, o más de aproximadamente 1.3 y menos de aproximadamente 1.8 (en el que un número de envoltura mayor que 1 indica que algún grado de superposición del separador está presente dentro de la celda). En algunas realizaciones, el separador incluye menos de aproximadamente 2 envolturas del material poroso no conductor. En algunas realizaciones, el
 60
 65

separador incluye menos de aproximadamente 3 envolturas del material poroso no conductor. En otras realizaciones, el número de vueltas es mayor que aproximadamente 3 y menos de aproximadamente 4. Cabe señalar que el número de "envolturas" para una configuración de separador devanado indica el número de devanados del separador, que puede ser en sí mismo multicapa o de una sola capa. Por ejemplo, una envoltura de 1x2 indica que el separador tiene 2 envolturas de un separador de una sola capa. En algunas realizaciones, el separador puede diseñarse para incluir una única capa de la lámina de material poroso no conductor enrollada dos veces.

El separador descrito en el presente documento tiene varias ventajas con respecto al tamaño de los poros para evitar cortocircuitos resultantes del transporte de materiales activos, resistencia mecánica y permeabilidad de electrolitos mejoradas, baja resistencia eléctrica, suficiente flexibilidad, alta resistencia química y alta estabilidad térmica. Sin apearse a ninguna teoría particular, generalmente se cree que el separador divulgado en el presente documento es ventajoso porque ocupa o consume menos volumen, en comparación con un separador convencional, lo que disminuye el espesor seco total del separador y deja espacio para una cantidad adicional de ingredientes activos, como los de los electrodos anódicos o catódicos.

Además, el separador actúa para mejorar la resistencia al cortocircuito, dado que una barrera con un tamaño de poro pequeño proporciona una resistencia al cortocircuito interno que no sería posible con los separadores convencionales que no tienen las características descritas en el presente documento.

El rendimiento de la celda electroquímica que incluye el separador de la presente tecnología se puede mejorar aún más con el uso de material de ánodo de zinc mejorado, en comparación con el de las celdas fabricadas con material de ánodo de zinc convencional. Por consiguiente, en diversas realizaciones, el separador de la presente tecnología se usa junto con el ánodo que incluye materiales activos del ánodo con alto contenido de finos (HF), donde el contenido de finos es mayor y el contenido de grueso es menor que el de los polvos de zinc estándar convencionales. En diversas realizaciones, el material activo del ánodo puede tener una distribución de tamaño de partículas de menos de aproximadamente 15 % en peso de polvo, aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 70 % en peso de partículas finas y aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 35 % en peso de partículas gruesas. En algunas realizaciones, el material activo del ánodo de la presente tecnología tiene una distribución de tamaño de partículas de menos de aproximadamente 10 % en peso de polvo, aproximadamente 15 % en peso a aproximadamente 65 % en peso de partículas finas y aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 25 % en peso de partículas gruesas. Una distribución de tamaño de partícula de zinc adecuada puede ser aquella en la que aproximadamente del 25 % a aproximadamente el 45 % en peso del material activo del ánodo, con respecto a la cantidad total de material activo del ánodo, tiene un tamaño de partícula de menos de aproximadamente 75 μm , aproximadamente del 5 % a aproximadamente el 25 % en peso con respecto a la aleación de zinc total tiene un tamaño de partícula superior a aproximadamente 150 micrómetros, aproximadamente menos del 2 % en peso de la aleación de zinc total tiene un tamaño de partícula superior a 425 μm , y menos del 10% en peso del material activo del ánodo, con respecto a la cantidad total de material activo del ánodo, tiene un tamaño de partícula inferior a aproximadamente 45 μm .

En algunas realizaciones, el tipo de material activo del ánodo utilizado, que tiene una distribución de tamaño de partícula y una densidad aparente optimizadas, puede ser similar al descrito con detalle sustancial en la publicación de patente de los Estados Unidos número 2015/0037627. En otras realizaciones, el material activo del ánodo tiene una densidad aparente de aproximadamente 2.00 g/cm^3 a aproximadamente 4.15 g/cm^3 , en algunas realizaciones de aproximadamente 2.25 g/cm^3 a aproximadamente 3.85 g/cm^3 , en algunas realizaciones de aproximadamente 2.50 g/cm^3 a aproximadamente 3.50 g/cm^3 , en algunas realizaciones de aproximadamente 2.60 g/cm^3 a aproximadamente 3.35 g/cm^3 y en algunas realizaciones de aproximadamente 2.70 g/cm^3 a aproximadamente 3.15 g/cm^3 .

Aunque las realizaciones descritas en el presente documento generalmente se refieren a celdas alcalinas, son aplicables a otras celdas electroquímicas adecuadas que incluyen, por ejemplo, celdas cilíndricas alcalinas, por ejemplo, celdas de metal-óxido metálico, así como celdas galvánicas, tales como celdas de metal-aire, por ejemplo, celda de zinc-aire. Entre las celdas cilíndricas de metal-óxido metálico y las celdas de metal-aire, el material del ánodo es aplicable a aquellas con forma para celdas AA, AAA, AAAA, C o D. A éstas pertenecen, por ejemplo, las celdas alcalinas LR03, LR6, LR8D425, LR14, LR20. Las celdas electroquímicas tienen aplicaciones en celdas no cilíndricas, tales como celdas planas (por ejemplo, celdas prismáticas y celdas de botón) y celdas planas redondeadas (por ejemplo, que tienen una sección transversal en forma de pista de carreras). Las celdas de metal-aire que incluyen el ánodo descrito en el presente documento pueden construirse de manera útil como celdas de botón para diversas aplicaciones, tales como baterías para audífonos y en relojes, cronómetros, calculadoras, punteros láser, juguetes y otras novedades. Las celdas electroquímicas adecuadas también pueden incluir cualquier celda de aire metálica que utilice electrodos planos, curvados o cilíndricos. También se contempla el uso del ánodo como componente en otras formas de celdas electroquímicas.

El ánodo de la celda electroquímica es un ánodo gelificado que incluye un material activo del ánodo, un electrolito (opcionalmente alcalino), opcionalmente un agente gelificante y opcionalmente uno o más tensioactivos como inhibidores de la corrosión. El ánodo gelificado puede incluir también otros componentes o aditivos tales como, por ejemplo, absorbentes, inhibidores de formación de gases inorgánicos y aditivos para controlar el cortocircuito eléctrico entre los electrodos del ánodo y del cátodo. El material activo del ánodo puede incluir una aleación de zinc que incluye de aproximadamente 20 ppm a aproximadamente 750 ppm de uno o más elementos de aleación seleccionados entre

bismuto, indio, plomo y aluminio. En algunas realizaciones, la aleación de zinc incluye bismuto e indio como elementos de aleación principales, cada uno en una concentración de aproximadamente 150 ppm, 200 ppm o 250 ppm. El ánodo incluye materiales activos de ánodo con alto contenido de finos (HF), como se describió anteriormente en el presente documento, donde el contenido de finos es mayor y el contenido de grueso es menor que el de los polvos de zinc estándar convencionales.

El ánodo gelificado puede incluir un electrolito alcalino y, en algunas realizaciones, un electrolito alcalino que tiene un contenido de hidróxido relativamente bajo. Los electrolitos alcalinos adecuados incluyen, por ejemplo, soluciones acuosas de hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de litio, así como combinaciones de dos o más de los mismos. Sin embargo, en una forma de realización particular se utiliza un electrolito que contiene hidróxido de potasio. En otras realizaciones, el electrolito alcalino incluye agua e hidróxido de potasio.

Ventajosamente, los electrolitos tienen una menor concentración de iones hidróxido en el electrolito que los utilizados en las celdas convencionales. Por ejemplo, el electrolito puede tener una concentración de hidróxido (por ejemplo, hidróxido de potasio) inferior a aproximadamente el 36 %, basado en el peso total del electrolito. Esto incluye una concentración de hidróxido de menos de aproximadamente 35 %, menos de aproximadamente 34 %, menos de aproximadamente 32 %, menos de aproximadamente 30 %, menos de aproximadamente 29 %, o menos de aproximadamente 28 %, basado en el peso total del electrolito. En diversas realizaciones, el electrolito tiene una concentración de hidróxido de aproximadamente 25 % a aproximadamente 34 %, aproximadamente 26 % a aproximadamente 34 %, aproximadamente 27 % a aproximadamente 34 %, o aproximadamente 28 % a aproximadamente 32 %, y oscila entre dos cualesquiera de estos valores o menos de cualquiera de estos valores. Esto incluye una concentración de hidróxido de aproximadamente 35 %, aproximadamente 34 %, aproximadamente 32 %, aproximadamente 31 %, aproximadamente 30.5 %, aproximadamente 30 %, aproximadamente 29 %, o aproximadamente 28 %, basado en el peso total del electrolito. En una realización ilustrativa, la concentración de hidróxido del electrolito es de aproximadamente 27 % a aproximadamente 31 % en peso, basado en el peso total del electrolito.

El ánodo se puede preparar formulando un electrolito, preparando un ánodo metálico recubierto, que incluye el agente gelificante, y luego combinando el electrolito y el ánodo metálico recubierto para formar un ánodo gelificado. El agente gelificante de la presente divulgación puede incluir, por ejemplo, un compuesto químico polimérico altamente reticulado que tiene grupos ácidos cargados negativamente, tal como un agente gelificante de ácido poliacrílico que tiene un alto grado de reticulación. Los agentes gelificantes de ácido poliacrílico altamente reticulados están disponibles comercialmente con los nombres Carbopol® (Carbopol® 940, Carbopol® 934 o Carbopol® 674) de Lubrizol Corporation (Wickliffe, Ohio), Flogel® (por ejemplo, Flogel® 700 o Flogel® 800) de SNF Holding Company (Riceboro, GA) y Polygel® (por ejemplo, Polygel® CK o Polygel® CA) de 3V Sigma S.P.A. (Georgetown, SC), entre otros, son adecuados para su uso de acuerdo con la presente divulgación. La concentración del agente gelificante en el ánodo gelificado puede ser de aproximadamente 0.20 % en peso a aproximadamente 1.5 % en peso, aproximadamente 0.40 % en peso a aproximadamente 1.00 % en peso, aproximadamente 0.60 % en peso a aproximadamente 0.70 % en peso, o aproximadamente 0.625 % en peso a aproximadamente 0.675 % en peso, con respecto al peso total del ánodo gelificado.

El cátodo de la celda electroquímica puede incluir cualquier material catódico activo generalmente reconocido en la técnica para su uso en celdas electroquímicas alcalinas. El material activo del cátodo puede ser amorfo o cristalino, o una mezcla de amorfo y cristalino. Por ejemplo, el material activo del cátodo puede incluir, o seleccionarse entre, un óxido de cobre, un óxido de manganeso de tipo electrolítico, químico o natural (por ejemplo, EMD, CMD, NMD o una mezcla de dos o más de los mismos), un óxido de plata y/o un óxido o hidróxido de níquel, así como una mezcla de dos o más de estos óxidos o hidróxidos. Ejemplos adecuados de materiales de electrodo positivo incluyen, entre otros, MnO₂ (EMD, CMD, NMD y mezclas de estos), NiO, NiOOH, Cu(OH)₂, óxido de cobalto, PbO₂, AgO, Ag₂O, Ag₂Cu₂O₃, CuAgO₂, CuMnO₂, CuMn₂O₄, Cu₂MnO₄, Cu_{3-x}Mn_xO₃, Cu_{1-x}Mn_xO₂, Cu_{2-x}Mn_xO₂ (donde x<2), Cu_{3-x}Mn_xO₄ (donde x<3), Cu₂Ag₂O₄, o una combinación de dos o más de los mismos.

Una realización ejemplar de una celda electroquímica alcalina se describe en la publicación PCT número WO 2016/183373.

Como se detalla en otra parte del presente documento, se ha observado que las celdas electroquímicas de la presente divulgación exhiben características de rendimiento mejoradas, que pueden medirse o probarse de acuerdo con varios métodos según el Instituto Nacional Estadounidense de Estándares (ANSI). Los resultados de diversas pruebas de celdas de la presente divulgación se detallan a continuación en los ejemplos.

Los siguientes ejemplos describen diversas realizaciones de la presente divulgación. Otras realizaciones dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas serán evidentes para un experto en la técnica considerando la especificación o práctica de la divulgación proporcionada en el presente documento.

Ejemplos

En los ejemplos presentados a continuación, se probaron celdas electroquímicas que incluyen los separadores de la presente tecnología para determinar el rendimiento de DSC, la gasificación de celdas con descarga parcial, la gasificación de celdas sin descarga y las condiciones después del almacenamiento.

5 General. Caracterización. La permeabilidad al aire de los separadores se determinó utilizando un porómetro de flujo capilar PMI y se expresa en $\text{cm}^3/[\text{cm}^2 \cdot \text{s}]$ ($\text{cc}/\text{cm}^2/\text{s}$ o $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{min}$). El peso base de los separadores se determinó según la norma ISO 536 (2012), que se expresa en g/m^2 . El espesor seco de los separadores se determinó con un Mitutoyo Absolute Gauge usando una sonda plana de 10 mm de diámetro con baja fuerza de medición, y se expresa en μm . El tamaño de los poros se determinó mediante el porómetro de flujo capilar PMI y se expresa en μm .

10 Ejemplo 1. Preparación de celdas LR6. Se prepararon celdas de control que tenían un separador convencional de 1x3. El separador convencional tiene un tamaño de poro medio de 9 μm , un tamaño de poro máximo de 32 μm medido con un porómetro de flujo capilar PMI, una permeabilidad al aire de 22.1 $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ a 125 Pa, un peso base de 23 g/m^2 y un espesor seco de 80 μm .

15 Las celdas también se prepararon usando una envoltura 1x2 de un papel no tejido (Papel 1) que tenía un tamaño de medio de poro de 1-6 μm medido con un porómetro de flujo capilar PMI, una permeabilidad al aire de 1-4 $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ a 125 Pa, un peso base deseado de 20-32 g/m^2 y un espesor seco de 60-120 μm .

20 Ejemplo 2. Las celdas electroquímicas pueden probarse de acuerdo con los métodos del Instituto Nacional Estadounidense de Estándares (ANSI). Por ejemplo, los datos ANSI representados en las figuras corresponden a pruebas realizadas de acuerdo con ANSI C18.1M, Parte 2-2011. Estas pruebas incluyen la determinación del rendimiento/longevidad de la celda en varios modos de descarga, incluida la descarga por pulsos de la celda, la descarga de la celda intermitente, el rendimiento de almacenamiento a alta temperatura (HT) o la cámara fotográfica digital (DSC), entre otras pruebas. Las pruebas también incluyen determinar el rendimiento/longevidad de las celdas descargándolas en varios dispositivos, como iluminación portátil, juegos de CD, audio digital y radio-reloj remoto, juguetes y linternas industriales pesadas (HIFT). Los resultados de diversas pruebas de celda de la presente divulgación se detallan a continuación.

30 La figura 1 muestra el rendimiento de descarga promedio ANSI de celdas alcalinas LR6 fabricadas con ánodo de zinc convencional (sin mayor nivel de finos) y separador convencional con una carga de zinc del 68%. Se observó que el ANSI promedio de siete pruebas para el separador Papel 1 de la presente tecnología mejora aproximadamente un 2.3% en comparación con el separador convencional. La prueba que mejoró más fue en el cuidado personal (750 mA, 2 minutos (min)/hora (h), 8 h/día), que mejoró aproximadamente un 18.2 %, como se ve en la figura 2. Además, la prueba del juguete (3.9 ohmios (Ω), 1 hora/día) mejoró en un 0.7 %. No se observó ningún impacto estadístico en el rendimiento entre las otras pruebas, incluidas DSC (cámara fotográfica digital, 1500 mW 2 segundos (s), 650 mW 28 s 5, min/h), iluminación portátil (3.9 n, 4 min/h, 8 h/día), juegos de CD (250 mA, 1 h/día), pruebas de audio digital (100 mA, 1 h/día) y radio-reloj remoto (50 mA, 1 h/12 h, 24 h).

40 Las ganancias de rendimiento con un separador de 1x2 Papel 1 se confirmaron después de almacenar las celdas a alta temperatura (HT). La figura 3 muestra el rendimiento HT promedio LR6 de la prueba del juguete después de 1 semana de almacenamiento a 71 °C (160 °F), (1 HT), y de las pruebas de juego y DSC, ambas después de 2 semanas de almacenamiento a 54.4 °C (130 °F) (1/2 HT). En la figura 3 se ve que las celdas hechas con Papel 1 de 1x2 exhiben una ganancia neta del 7% sobre las celdas convencionales hechas con papel separador estándar de 1x3. La principal ganancia después del almacenamiento HT se produjo en la prueba DSC, que ascendió al 17 %, como se muestra en la figura 4. Las ganancias en el rendimiento de la descarga con la disposición del separador 1x2 se pueden maximizar aumentando la carga de zinc por encima del 68 %.

50 La figura 5 muestra el rendimiento promedio ANSI sin retardo de las celdas LR6 hechas con Papel 1 1x2 con niveles prehumedecidos (PW) de solución de KOH de 1.45 gramos (g), 1.50 g y 1.55 g, respecto a los datos de celdas de referencia realizadas con papel separador convencional de 1x3. Las celdas utilizaron zinc HF con una carga de zinc del 70%. El ANSI promedio de las celdas fabricadas con zinc HF y envoltura de Papel 1 1 x2 mejoró entre un 2% y un 4% en relación con la celda fabricada con zinc HF y un separador de envoltura convencional 1x3.

55 El rendimiento del DSC después de un mes de almacenamiento (IRT) mejoró del 3% al 8% y en el cuidado personal mejoró del 11% al 15%, en relación con la celda fabricada con zinc HF y el separador de envoltorios de papel convencional 1x3, dependiendo de la cantidad de electrolito prehumedecido, como se muestra en la figura 6 y la figura 7, respectivamente. El rendimiento HT correspondiente para celdas LR6 fabricadas con zinc HF al 70 % se ilustra en la figura 8. Las ganancias medias que oscilan entre el 2.1 % y el 8.6 % corresponden a las pruebas de DSC y del juguete después del almacenamiento 1HT y a las pruebas de juego y DSC después del almacenamiento 1/2 HT.

Si bien se han ilustrado y descrito ciertas realizaciones, debe entenderse que se pueden realizar cambios y modificaciones en las mismas de acuerdo con los conocimientos habituales en la técnica sin apartarse de las siguientes reivindicaciones.

65

Las realizaciones, descritas ilustrativamente en el presente documento, pueden practicarse adecuadamente en ausencia de cualquier elemento o elementos, limitación o limitaciones, no divulgadas específicamente en el presente documento. Así, por ejemplo, los términos "que comprende", "que incluye", "que contiene", etc., se leerán de forma amplia y sin limitación.

- 5 Como también entenderá un experto en la técnica, todos los lenguajes tales como "hasta", "mayor que", "menor que" y similares, incluyen el número citado.

REIVINDICACIONES

1. Una celda electroquímica alcalina que comprende:

5 un cátodo;

un ánodo gelificado que comprende un material activo del ánodo y un electrolito,

en el que el material activo del ánodo comprende una aleación de zinc; y

10 un separador dispuesto entre el cátodo y el ánodo;

en el que el separador comprende un material poroso no tejido, no conductor, que comprende alcohol polivinílico y que tiene las siguientes propiedades, determinadas utilizando un porómetro de flujo capilar PMI: un tamaño medio de poro de aproximadamente 1 μm a aproximadamente 5 μm , un tamaño de poro máximo de aproximadamente 19 μm y una permeabilidad al aire de aproximadamente 0.5 $\text{cm}^3/[\text{cm}^2.\text{s}]$ a aproximadamente 3.8 $\text{cm}^3/[\text{cm}^2.\text{s}]$ a 125 Pa, en el que como se usa en el presente documento, "aproximadamente" significa +/- 10%.

15

2. La celda electroquímica alcalina de la reivindicación 1, en la que el separador comprende menos de 3 envolturas completas del material poroso no conductor.

20

3. La celda electroquímica alcalina de la reivindicación 1, en la que aproximadamente del 20 % a aproximadamente el 45 % en peso del material activo del ánodo con respecto a la cantidad total de material activo del ánodo tiene un tamaño de partícula de menos de aproximadamente 75 μm , aproximadamente del 8% a aproximadamente el 25% en peso con respecto a la aleación de zinc total tiene un tamaño de partícula mayor que aproximadamente 150 μm , y menos del 10% en peso del material activo del ánodo con respecto a la cantidad total de material activo del ánodo tiene un tamaño de partícula inferior a aproximadamente 45 μm , en el que, como se usa en el presente documento, "aproximadamente" significa +/-10%.

25

4. La celda electroquímica alcalina de la reivindicación 1, en la que el material activo del ánodo tiene una densidad aparente de aproximadamente 2.50 g/cm^3 a aproximadamente 3.30 g/cm^3 , en la que, como se usa en el presente documento, "aproximadamente" significa +/- 10%.

30

5. La celda electroquímica alcalina de la reivindicación 1, en la que el electrolito tiene una concentración de hidróxido de aproximadamente 24 % en peso a aproximadamente 37 % en peso, en la que, como se usa en el presente documento, "aproximadamente" significa +/- 10 %.

35

6. La celda electroquímica alcalina de cualquier reivindicación anterior, en la que la aleación de zinc comprende de aproximadamente 130 ppm a aproximadamente 270 ppm de bismuto y aproximadamente de 130 ppm a aproximadamente 270 ppm de indio, en la que, como se usa en el presente documento, "aproximadamente" significa +/-10 %.

40

7. Un separador de celda electroquímica alcalina que comprende un material poroso no conductor, en el que el separador tiene un tamaño medio de poro aproximadamente 1 μm a aproximadamente 5 μm , un tamaño de poro máximo de aproximadamente 19 μm y una permeabilidad al aire de aproximadamente 0.5 $\text{cm}^3/[\text{cm}^2.\text{s}]$ a aproximadamente 3.8 $\text{cm}^3/[\text{cm}^2.\text{s}]$ a 125 Pa, determinado usando un porómetro de flujo capilar PMI, en el que como se usa en el presente documento, "aproximadamente" significa +/-10%.

45

8. La celda electroquímica alcalina de la reivindicación 1 o el separador de celda electroquímica alcalina de la reivindicación 7, en la que el separador tiene una permeabilidad al aire de aproximadamente 8 $\text{cm}^3/[\text{cm}^2.\text{s}]$ (500 $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{min}$) a aproximadamente 50 $\text{cm}^3/[\text{cm}^2.\text{s}]$ (3000 $\text{cc}/\text{cm}^2/\text{min}$), a 1 KPa, donde, como se usa en el presente documento, "aproximadamente" significa +/- 10%.

50

9. La celda electroquímica alcalina de la reivindicación 1 o el separador de celda electroquímica alcalina de la reivindicación 7, en la que el separador tiene un peso base de aproximadamente 20 g/m^2 a aproximadamente 32 g/m^2 , en la que como se usa en el presente documento, "aproximadamente" significa +/-10%.

55

10. La celda electroquímica alcalina de la reivindicación 1 o el separador de celda electroquímica alcalina de la reivindicación 7, en la que el separador tiene un espesor seco de aproximadamente 60 μm a aproximadamente 120 μm , en el que como se usa en el presente documento, "aproximadamente" significa +/-10 %.

60

11. El separador de celdas electroquímicas alcalinas de la reivindicación 7, en el que el separador es permeable a iones de hidróxido y agua.

FIG. 1

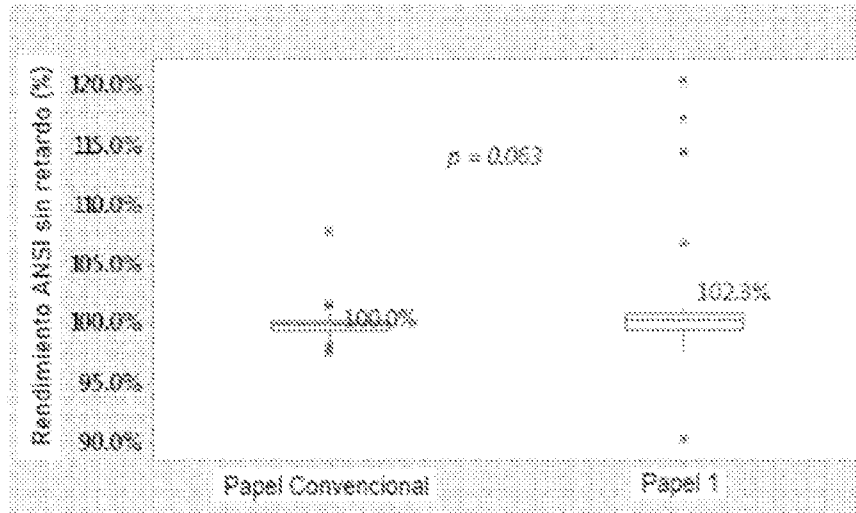


FIG. 2

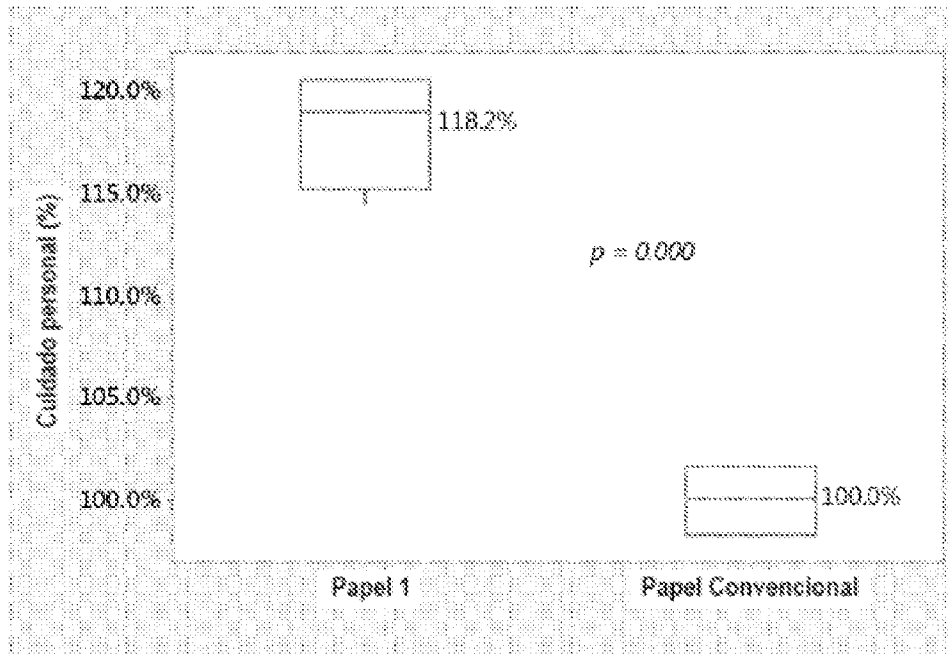


FIG. 3

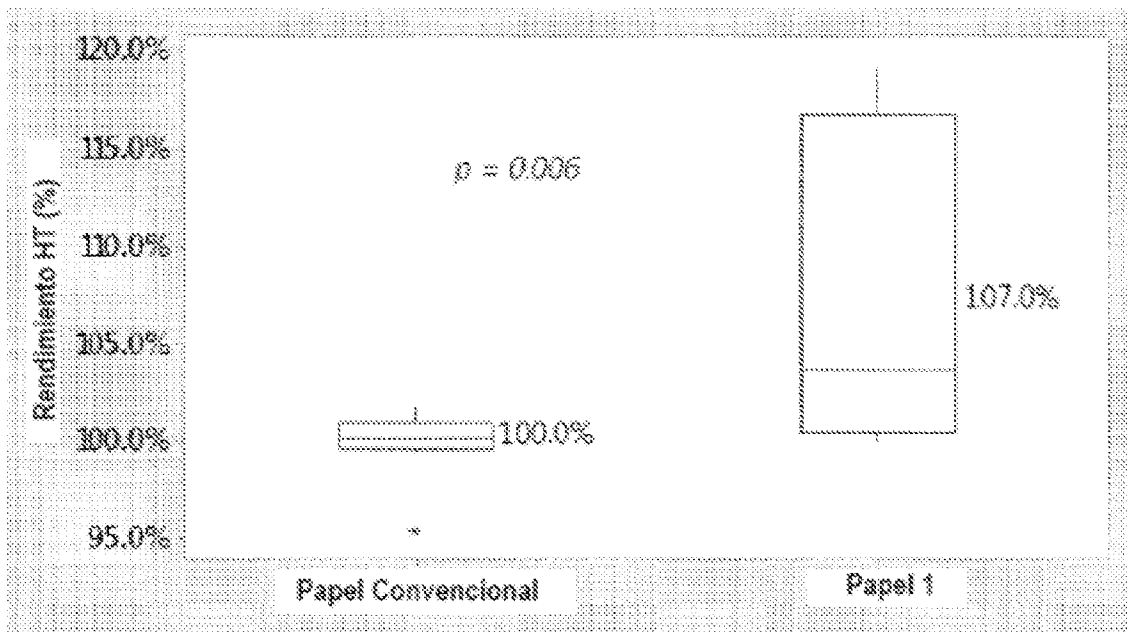


FIG. 4

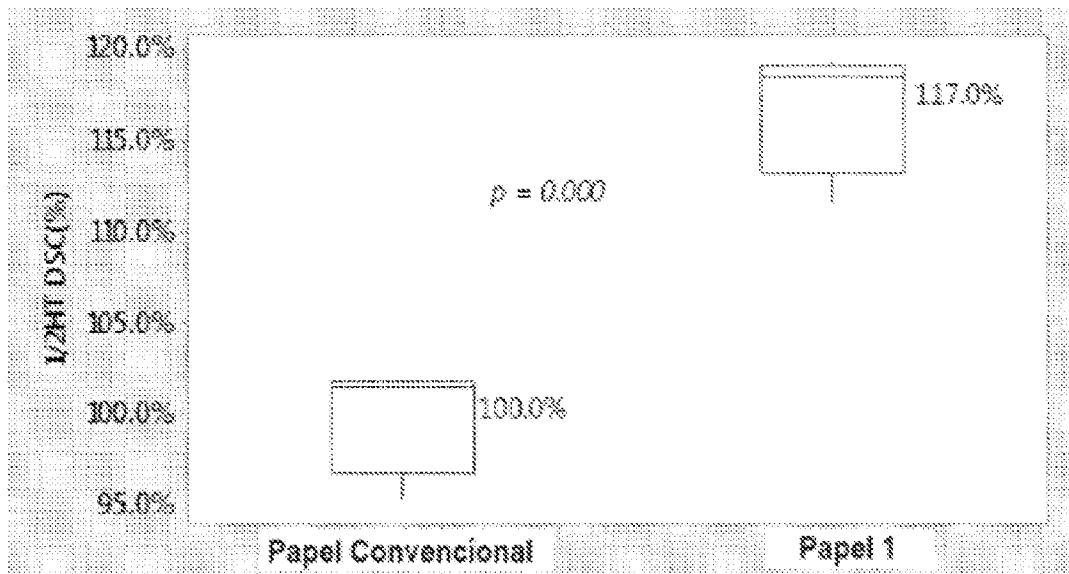


FIG. 5

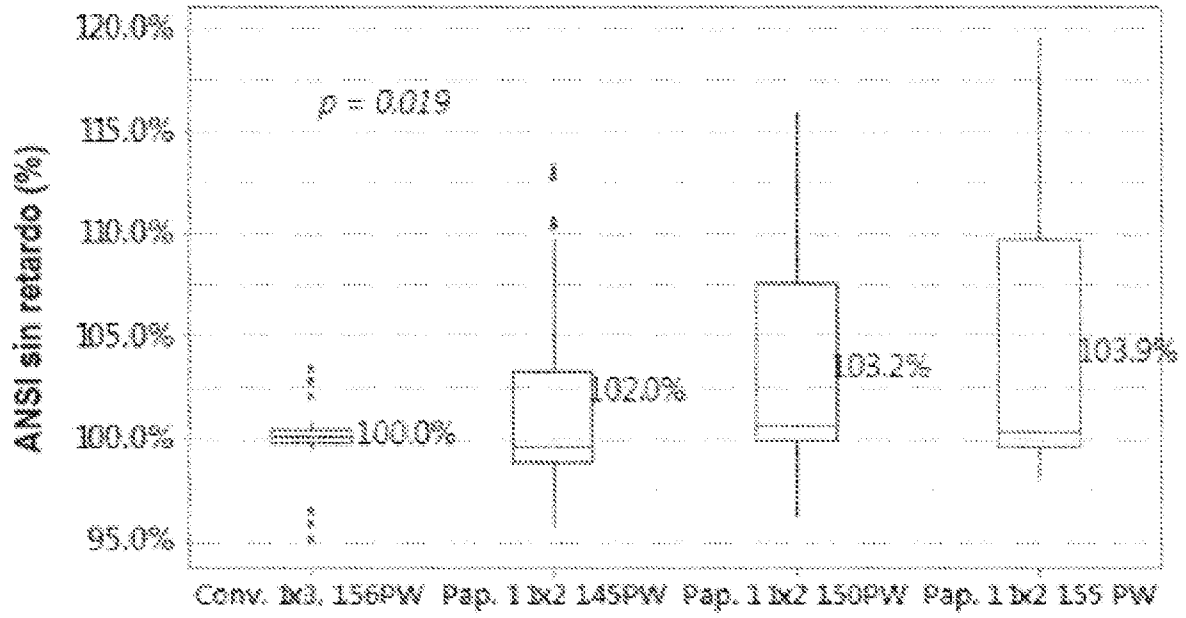


FIG. 6

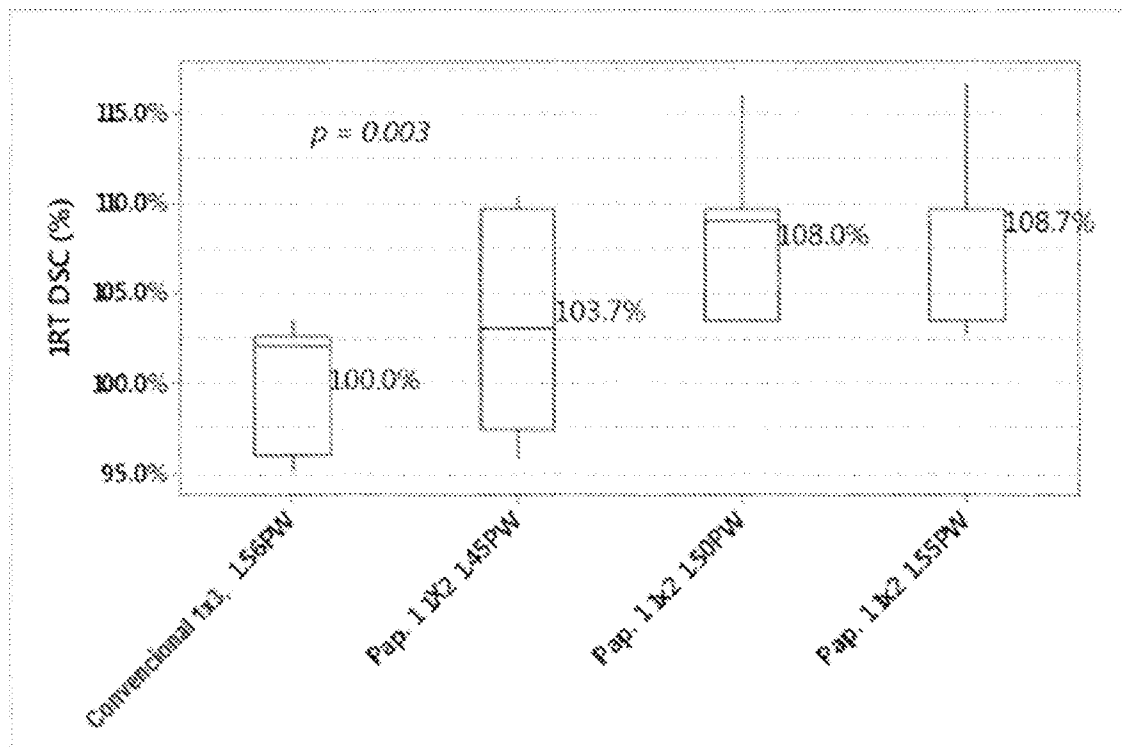


FIG. 7

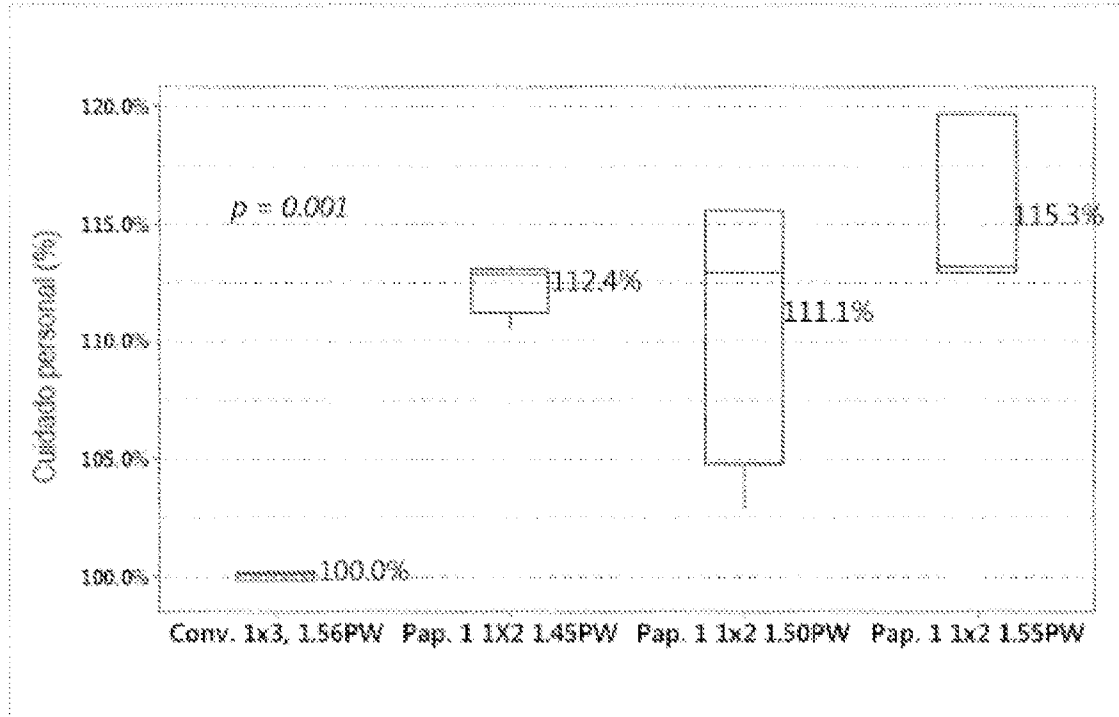


FIG. 8

