



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 270 452**

(51) Int. Cl.:

H01M 6/00 (2006.01)

H01M 4/42 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/06 (2006.01)

H01M 4/12 (2006.01)

H01M 6/06 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **97906108 .2**

(86) Fecha de presentación : **21.02.1997**

(87) Número de publicación de la solicitud: **0883903**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.1998**

(54) Título: **Proceso de fabricación de una batería alcalina de zinc primaria y mezcla anódica usada en la misma.**

(30) Prioridad: **22.02.1996 EP 96200462**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

(73) Titular/es: **Umicore
rue du Marais 31
1000 Brussels, BE**

(72) Inventor/es: **Strauven, Yvan**

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 270 452 T3

DESCRIPCIÓN

Proceso de fabricación de una batería alcalina de zinc primaria y mezcla anódica usada en la misma.

5 La presente invención se relaciona con un proceso de fabricación de una batería alcalina de zinc primaria, el cual comprende el paso de preparar una mezcla anódica alcalina gelificada que contiene un polvo de aleación de zinc aluminífero como un material activo.

10 Una batería alcalina de zinc primaria, por ejemplo del tipo LR6, está usualmente compuesta por un compuesto de cátodo anular, una mezcla anódica llamada ánodo tipo gel, un separador localizado entre el cátodo y el ánodo, un colector de corriente para el ánodo, una caja de metal que rodea el cátodo, un alojamiento exterior que rodea la caja de metal, un tapón para cerrar la abertura de la caja de metal, una placa inferior que forma el terminal del ánodo y posiblemente un casquillo terminal del cátodo (ver por ejemplo EP-A-0457354). De acuerdo a WO-A-94-19502 la presencia de Al en un polvo de aleación de Zn para baterías alcalinas mejora la resistencia del polvo a la
15 corrosión en el electrolito de la batería, especialmente después de la descarga parcial de este último. Sin embargo, de acuerdo al mismo documento la presencia de Al aumenta la tendencia de la batería a desarrollar corto circuitos. Esta es la razón por la que WO-A-94-19502 propone restringir el contenido de Al del polvo a 1-95 ppm. Ha sido encontrado ahora por el Solicitante que incluso los polvos con 1-95 ppm de Al pudieran aún provocar corto circuitos en algunas aplicaciones de baterías, especialmente cuando una o más de las siguientes condiciones prevalecen: la
20 batería es pequeña, por ejemplo del tipo LR6; es aplicado un esquema de descarga periódico particular; es usado un papel separador poroso de preferencia.

El objeto de la presente invención es proporcionar un proceso tal como el definido aquí arriba, el cual disminuye la posible influencia perjudicial del tamaño de la batería, las condiciones de la descarga y la porosidad del separador
25 sobre la tendencia de la batería a desarrollar corto circuitos y el cual además permite usar altos contenidos de Al sin inducir una tendencia inaceptable a desarrollar corto circuitos.

De acuerdo a la invención, este objetivo es logrado usando un compuesto de calcio como un ingrediente de la mezcla anódica en una cantidad suficiente para disminuir la tendencia que muestra la batería a desarrollar corto circuitos
30 cuando el compuesto de calcio está ausente en esta mezcla anódica.

La invención está basada en el descubrimiento de que la presencia de un compuesto de calcio tal como por ejemplo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la mezcla anódica neutraliza la influencia perjudicial del Al contenido en el polvo sobre la tendencia de la batería a desarrollar corto circuitos, como será mostrado después.

35 Debe ser notado aquí que JP-A-63138395 describe un proceso para la fabricación de una batería alcalina de zinc primaria que comprende dispersar un polvo de aleación de zinc aluminífero y plumbato de calcio (Ca_2PbO_4) en un electrolito alcalino gelificado, el plumbato de calcio siendo adicionado como un inhibidor de la corrosión para el polvo de la aleación de zinc. Por consiguiente, el Solicitante descarta la protección para el uso de plumbato de calcio como un compuesto de calcio en el proceso de la presente invención.

US-A-4312931 discute la adición de silicato de Calcio a electrodos de zinc para celdas alcalinas secundarias. Se ha dicho que mientras con esta adición se evita la re-deposición de zinc durante el ciclo de carga/descarga de la batería, la cantidad requerida engruesa significativamente el electrodo y por lo tanto disminuye la densidad de energía de las
45 celdas. Además, no se hace ninguna mención a cualquier efecto en el comportamiento de corto circuito.

EP-A-0582293 describe la adición de un hidróxido de un metal de tierra alcalino, específicamente de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, al electrolito para las celdas alcalinas primarias. Se ha dicho que la función de esta adición no es segura, pero que esta proporciona la supresión del hidrógeno y la mejora de las características eléctricas no específicas. No se hace ninguna
50 mención a cualquier efecto en el comportamiento de corto circuito. Además, como será mostrado después, el $\text{Ba}(\text{OH})_2$ no tiene efecto sobre la tendencia de la batería a desarrollar corto circuitos.

El compuesto de calcio es preferiblemente usado en una cantidad tal que la mezcla anódica contiene al menos 0.001% en peso de Ca como compuesto basado en el peso del polvo de la aleación; por otra parte, la tendencia de la batería a desarrollar corto circuitos no es en muchos casos sustancialmente disminuida. Un contenido de calcio de al menos 0.005% en peso es aún más preferido y el contenido mínimo más preferido de Ca como un compuesto es 0.01% en peso.

60 No es recomendado adicionar más de 2% en peso de Ca como un compuesto. Es preferible adicionar no más de 1% en peso, preferiblemente no mas que 0.45% en peso, y aún más preferido adicionar no más que 0.1% en peso de Ca.

Cualquier compuesto de calcio puede ser usado tal como aquellos descritos en "Nouveau Traité de Chimie Minérale, Paul Pascal, Tome IV, Masson et Cie, Editeurs, París 1958", páginas 299-545, pero se da preferencia al $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO y compuestos de calcio que son menos estables en el electrolito que el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, es decir compuestos de calcio que reaccionan con el electrolito para formar $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

65 En adición al electrolito alcalino, agente gelificante, polvo de la aleación y compuesto de calcio, la mezcla anódica puede también contener inhibidores de la corrosión orgánicos y/o inorgánicos tal como por ejemplo $\text{In}(\text{OH})_3$ o In_2O_3 .

ES 2 270 452 T3

El polvo de aleación de zinc aluminífero contiene ventajosamente, en adición al zinc SHG (Grado Alto Especial) y Al, al menos uno de los elementos Pb, Bi, In, Ga para tener una resistencia a la corrosión aumentada en el electrolito, el contenido de Al y del (de los) otro(s) elemento(s) en el polvo oscila preferiblemente desde 0.001% en peso a 0.5% en peso, más preferiblemente desde 0.002% en peso a 0.1% en peso, y aún más preferiblemente desde 0.005% en peso a 0.1% en peso.

El polvo puede estar compuesto de dichos elementos, en cuyo caso este contiene, en adición al Zn, Al y uno o más de Pb, Bi, In y Ga, solamente impurezas inevitables.

El polvo puede contener también otros elementos que mejoran su resistencia a la corrosión tal como por ejemplo Ca en una cantidad de 0.001-0.1% en peso.

El polvo está ventajosamente libre de elementos tóxicos adicionados tal como mercurio, cadmio, talio y plomo.

Los polvos de la aleación de zinc aluminífero que pueden ser usados en el proceso de la presente invención son descritos a.o. en EP-A-0427315, EP-A-0457354, WO-A-94-19502, JP-A-63138395, EP-B-0500313, JP-A-61077259, US-A-4735876, JP-A-62040162 y JP-A-62123654.

La presente invención se relaciona también con una mezcla anódica para batería alcalina de zinc primaria, que comprende una dispersión de polvo de aleación de zinc aluminífero como un material activo en un electrolito alcalino gelificado, caracterizado porque el electrolito contiene también un compuesto de calcio en una cantidad suficiente para disminuir la tendencia que la mezcla anódica sin el compuesto de calcio muestra desarrollar un corto circuito en la batería, cuando este es usado.

En la revelación de la patente JP-A-63138395 discutida anteriormente el Solicitante descarta la protección para una mezcla anódica obtenida usando plumbato de calcio como un ingrediente de la mezcla. Composiciones preferidas de la mezcla anódica de acuerdo a la invención están sujetas a las reivindicaciones 11-15 anexas.

Cuando se lleva a cabo el proceso de la presente invención, es conveniente preparar primeramente una mezcla íntima de polvo de aleación de zinc aluminífero, del compuesto de calcio y opcionalmente el compuesto gelificante, y usar esta mezcla como un ingrediente de la mezcla anódica.

En una variante del proceso de la presente invención, el compuesto de calcio es incorporado con el papel separador, en lugar de ser incorporada con la mezcla anódica. Por lo tanto, la presente invención también se relaciona con un proceso para la fabricación de una batería alcalina de zinc primaria, el cual comprende los pasos de (a) preparar una mezcla anódica alcalina gelificada que contiene un polvo de aleación de zinc aluminífero como un material activo, y (b) proporcionar un papel separador entre la mezcla anódica y el compuesto del cátodo, caracterizado porque el papel separador contiene un compuesto de calcio en una cantidad suficiente para disminuir la tendencia que muestra la batería a desarrollar un corto circuito cuando el compuesto de calcio está ausente del papel.

El proceso de la invención es ilustrado por el siguiente ejemplo.

Un polvo de aleación de zinc que contiene 500 ppm de Bi, 500 ppm de In y 70 ppm de Al, es íntimamente mezclado con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en polvo, en proporciones tales para obtener polvos mezclados con concentraciones de Ca de 50, 100 y 250 ppm. También, el polvo de aleación de zinc sin ninguna adición de Ca es usado como una referencia.

Un número de baterías de tipo LR6 y LR14 es producido usando estos polvos. Para cada batería, una mezcla anódica como un gel es preparada consistiendo de 68% de polvo mezclado, 0.5% de agente gelificante (Carbopol®941 de Goodrich) y 31.5% de electrolito consistiendo de 38% KOH, 2.9% ZnO y 59.1% H_2O . Un papel separador del tipo FS2182 de Freudenberg (Alemania) es usado y un cátodo de MnO_2 .

La capacidad y características de saturación por gas de las baterías correspondientes fueron medidas y son resumidas en la tabla 1 a continuación. Los procedimientos y resultados son discutidos abajo.

TABLA 1

ppm de Ca adicionado como $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Número de baterías con capacidades relativas (%)					Capacidad relativa media (%)	Baterías probadas
	<60	60 a 80	80 a 90	90 a 95	>95		
0	17	9	4	3	3	63.9	36
50			1		3	94.8	4
100					4	98.5	4
250					8	100.0	8

ES 2 270 452 T3

TABLA 1 (continuación)

ppm de Ca adicionado como $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Saturación por gas antes de la descarga ($\mu\text{l/g/d}$)			Saturación por gas después de la descarga parcial (ml)
	3 días	7 días	13 días	
0	4.51	4.26	4.60	5.58
50	3.35	3.39	5.45	5.45
100	3.06	2.91	5.28	5.28
250	3.53	2.90	5.23	5.23

Las pruebas de capacidad son realizadas en las baterías del tipo LR6, sometiéndolas a un esquema de descarga periódico de 1 hora cada 12 horas, a través de un resistor de 10 ohm. Este esquema de descarga es continuado hasta que el voltaje de la celda cae por debajo de 0.9 V. La capacidad de la batería es representada por el tiempo de descarga total.

Algunas baterías exhiben una inusualmente baja capacidad observada debido a los corto circuitos. Esto es evidenciado por una disminución repentina del voltaje y es corroborado por inspección visual de los contenidos de la batería. La capacidad relativa como se mencionó en la Tabla 1 es la proporción de la capacidad actual a la capacidad cuando no ocurren corto circuitos. Una capacidad relativa de menos de 90% se considera que es provocada por corto circuitos.

El ejemplo muestra que ocurren corto circuitos frecuentes cuando se usa el polvo de referencia, cuando el compuesto de Ca no es adicionado. Una cantidad de 50 ppm de Ca en el polvo mezclado prueba ser suficiente para inhibir la formación de la mayor parte de los corto circuitos. Una cantidad de 100 ppm o 250 ppm de Ca completamente suprime la ocurrencia de corto circuitos.

Las pruebas de saturación por gas antes de la descarga son realizadas en una mezcla de 25 g de polvo mezclado y 160 ml de electrolito consistente de 38% de KOH, 2% de ZnO y 60% de H_2O . Esta mezcla es mantenida a 45°C. La producción de gas resultante es expresada como μl de gas producido por g de polvo mezclado por día.

Pruebas de saturación por gas después de la descarga parcial son realizadas en baterías tipo LR14. Las baterías son primero descargadas durante 6 h sobre 2.2 ohm, y luego mantenidas durante 7 días a 71°C. La producción de gas resultante es expresada como ml de gas por batería.

Se encontró que ambas pruebas de saturación por gas dan resultados satisfactorios y no son esencialmente afectadas por la adición del compuesto de Ca al polvo de aleación de zinc.

Se hace una comparación usando el mismo polvo de aleación de zinc como en el ejemplo anterior, es decir conteniendo 500 ppm de Bi, 500 ppm de In y 70 ppm de Al. Este polvo está íntimamente mezclado con $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ o $\text{Sr}(\text{OH})_2$ en polvo, en proporciones tales como para obtener polvos mezclados con concentraciones de tierras alcalinas de 50, 100 y 250 ppm. Los resultados de las mismas pruebas de capacidad como las descritas anteriormente son mostrados en las tablas 2, 3 y 4. Las capacidades relativas medias se encuentran todas por debajo de 90%, indicando que la tendencia a desarrollar corto circuitos no es suprimida. El claro efecto beneficioso de Ca no es entonces obtenido con hidróxidos de otros metales de tierra alcalinos comunes.

TABLA 2

ppm de Mg adicionado como $\text{Mg}(\text{OH})_2$	Número de baterías con capacidades relativas (%)					Capacidad relativa media (%)	Baterías probadas
	<60	60 a 80	80 a 90	90 a 95	>95		
0	17	9	4	3	3	63.9	36
50	1		1		2	81.3	4
100	2	1			1	62.5	4
250	1		1		2	81.3	8

ES 2 270 452 T3

TABLA 3

ppm de Ba adicionado como Ba(OH) ₂	Número de baterías con capacidades relativas (%)					Capacidad relativa media (%)	Baterías probadas
	<60	60 a 80	80 a 90	90 a 95	>95		
0	17	9	4	3	3	63.9	36
50	1			1	2	83.1	4
100	1		1		2	81.3	4
250	5	1		1	1	57.8	8

TABLA 4

ppm de Sr adicionado como Sr(OH) ₂	Número de baterías con capacidades relativas (%)					Capacidad relativa media (%)	Baterías probadas
	<60	60 a 80	80 a 90	90 a 95	>95		
0	17	9	4	3	3	63.9	36
50	2		1		2	73.0	4
100	1	1			2	77.5	4
250	2	1			1	62.5	8

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de fabricación de una batería alcalina de zinc primaria el cual comprende los pasos de - preparar una mezcla anódica alcalina gelificada que contiene un polvo de la aleación de zinc aluminífero como un material activo, **caracterizado** porque un compuesto de calcio en polvo es usado como un ingrediente de la mezcla anódica en una cantidad tal que la mezcla anódica contiene al menos 0.001% en peso de Ca basado en el peso del polvo de la aleación, siendo excluido el uso de plumbato de calcio como un compuesto de calcio.
2. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 1, **caracterizado** porque la mezcla anódica contiene al menos 0.005% en peso de Ca como un componente, preferiblemente al menos 0.01% en peso.
3. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque el compuesto de calcio es usado en una cantidad tal que la mezcla anódica contiene no más que 2% en peso de Ca como un compuesto, preferiblemente no más que 1% en peso.
4. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1-3, **caracterizado** porque el compuesto de calcio es usado en una cantidad tal que la mezcla anódica contiene no más que 0.45% en peso de Ca como un compuesto, preferiblemente no más que 0.1% en peso.
5. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1-4, **caracterizado** porque el compuesto de calcio es $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO o un compuesto de calcio que es menos estable que $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en el electrolito.
6. Un proceso de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1-5, **caracterizado** porque el polvo de la aleación de zinc aluminífero contiene, en adición al zinc SHG y Al, al menos uno de los elementos Pb, Bi, In, Ga, su contenido de Al y de otro(s) elemento(s) oscilando desde 0.001 a 0.5% en peso, más preferiblemente desde 0.002% en peso a 0.1% en peso, y aún más preferiblemente desde 0.005% en peso a 0.1% en peso.
7. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 6, **caracterizado** porque los otros constituyentes del polvo son impurezas inevitables.
8. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 6 o 7, **caracterizado** porque el polvo está libre de mercurio, cadmio, talio y plomo adicionados.
9. Una mezcla anódica para una batería alcalina de zinc primaria, que comprende una dispersión de un polvo de la aleación de zinc aluminífero como un material activo en un electrolito alcalino gelificado, **caracterizada** porque el electrolito contiene también un compuesto de calcio en una cantidad tal que la mezcla anódica contiene al menos 0.001% en peso de Ca basado en el peso del polvo de la aleación.
10. Una mezcla anódica de acuerdo a la reivindicación 9, **caracterizada** porque contiene 0.001-2% en peso de Ca como un compuesto basado en el peso del polvo de la aleación.
11. Una mezcla anódica de acuerdo a la reivindicación 9 o 10, **caracterizada** porque el compuesto de calcio es $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o CaO.
12. Una mezcla anódica de acuerdo a la reivindicación 9, 10 u 11, **caracterizada** porque el polvo de la aleación de zinc aluminífero contiene, en adición al zinc SGH y Al, al menos uno de los elementos Pb, Bi, In, Ga, su contenido de Al y de otro(s) elemento(s) oscilando desde 0.001 a 0.5% en peso, más preferiblemente desde 0.002% en peso a 0.1% en peso, y aún más preferiblemente desde 0.005% en peso a 0.1% en peso.
13. Una mezcla anódica de acuerdo a la reivindicación 12, **caracterizada** porque los otros constituyentes del polvo son impurezas inevitables.
14. Una mezcla anódica de acuerdo a la reivindicación 12 o 13, **caracterizada** porque el polvo está libre de mercurio, cadmio, talio y plomo adicionados.
15. Un producto usado en la fabricación de una batería alcalina de zinc primaria, dicho producto comprendiendo un polvo de la aleación de zinc aluminífero, **caracterizado** porque está compuesto por una mezcla íntima de dicho polvo de la aleación y por un compuesto de calcio en polvo, la mezcla conteniendo 0.001-2% en peso de Ca como un compuesto basado en el peso del polvo de la aleación, siendo excluida una mezcla que contiene plumbato de calcio como un compuesto de calcio.
16. Un producto de acuerdo a la reivindicación 15, **caracterizada** porque el compuesto de calcio es $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO o un compuesto de calcio que es menos estable que $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en el electrolito de la batería.
17. Un proceso para la fabricación de una batería alcalina de zinc primaria, el cual comprende los pasos de

ES 2 270 452 T3

(a) preparar una mezcla anódica alcalina gelificada que contiene un polvo de la aleación de zinc aluminífero como un material activo, y

(b) proporcionar un papel separador entre la mezcla anódica y el compuesto del cátodo, **caracterizado** porque el papel separador contiene un compuesto de calcio en una cantidad tal que el papel separador contiene al menos 0.001% en peso de Ca basado en el peso del polvo de la aleación.

18. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 17, **caracterizado** porque el compuesto de calcio es $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO o un compuesto de calcio que es menos estable que $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en el electrolito.