

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 620**

51 Int. Cl.:

H01M 12/08 (2006.01)

H01M 10/44 (2006.01)

H01M 10/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2013 PCT/FR2013/052845**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2014 WO14083267**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2013 E 13808109 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 2926403**

54 Título: **Batería de metal-aire con un dispositivo de control del potencial del electrodo negativo**

30 Prioridad:

29.11.2012 FR 1261397

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

14.02.2018

73 Titular/es:

**ELECTRICITÉ DE FRANCE (100.0%)
22-30 Avenue de Wagram
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**STEVENS, PHILIPPE y
TOUSSAINT, GWENAËLLE**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 654 620 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 de metal-aire con un dispositivo de control del potencial del electrodo negativo

5 **Sector de la técnica**

La presente invención se refiere a un procedimiento de almacenamiento y de liberación de energía eléctrica utilizando una batería del tipo metal-aire, así como la batería diseñada especialmente para poner en práctica este procedimiento.

10

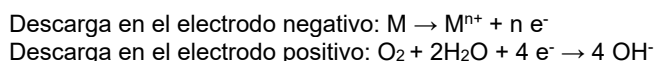
Estado de la técnica

Las baterías de metal-aire utilizan un electrodo negativo a base de un metal tal como el zinc, el hierro o el litio, acoplado a un electrodo de aire. El electrolito usado con más frecuencia es un electrolito acuoso alcalino.

15

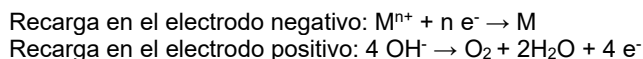
Durante la descarga de tal batería, el oxígeno se reduce en el electrodo positivo y el metal se oxida en el electrodo negativo:

20



Cuando se debe recargar eléctricamente una batería de metal-aire, se invierte el sentido de la corriente. En el electrodo positivo se produce oxígeno y el metal se vuelve a depositar mediante reducción en el electrodo negativo:

25



La ventaja de los sistemas de metal-aire reside en el uso de un electrodo positivo de capacidad infinita. Los generadores electroquímicos de tipo metal-aire son conocidos, por tanto, por sus elevadas energías másicas, que pueden alcanzar varios cientos de Wh/kg. El oxígeno consumido en el electrodo positivo no necesita ser almacenado en el electrodo sino que se puede obtener del aire ambiente. Los electrodos de aire se usan también en pilas de combustible alcalinas que son particularmente ventajosas con relación a otros sistemas debido a cinéticas de reacción elevadas al nivel de los electrodos y debido a la ausencia de metales nobles tales como el platino.

30

35

Quedan por resolver problemas durante la recarga de las baterías de tipo metal-aire. En particular, el electrodo de aire que es el electrodo positivo de la batería durante la descarga, no está diseñado para ser usado en el sentido de la recarga.

40

Un electrodo de aire es una estructura sólida porosa en contacto con el electrolito líquido. La interfaz entre el electrodo de aire y el electrolito líquido es una interfaz denominada "de triple contacto" en la que están presentes simultáneamente la materia sólida activa del electrodo, el oxidante gaseoso, es decir, el aire y el electrolito líquido. Una descripción de los diferentes tipos de electrodos de aire para baterías de zinc-aire se expone, por ejemplo, en el artículo bibliográfico de Neburchilov et al. titulado "A review on air cathodes for zinc-air fuel cells", *Journal of Power Sources*, 195 (2010), págs. 1271-1291.

45

50

El electrodo de aire está compuesto normalmente por partículas de carbono de área superficial elevada tal como el producto Vulcan® XC72, comercializado por Cabot. La superficie del carbono se puede aumentar mediante reacción con un gas tal como el CO, previamente a su integración en el electrodo de aire. Se fabrica a continuación un electrodo poroso mediante aglomeración de las partículas de carbono con la ayuda de un polímero hidrófobo fluorado tal como el FEP (etileno propileno fluorado) comercializado por la empresa Dupont. La solicitud de patente WO 2000/036677 describe tal electrodo para una batería de metal-aire.

55

Es preferente tener una superficie de reacción sobre el electrodo de aire lo más elevada posible a fin de tener una densidad de corriente con relación a la superficie geométrica del electrodo lo más elevada posible. Una gran superficie de reacción es también útil porque la densidad del oxígeno gaseoso es baja con relación a un líquido. La gran superficie del electrodo permite multiplicar los sitios de reacción. Por el contrario, esta gran superficie de reacción ya no es necesaria para la reacción inversa de oxidación durante la recarga ya que la concentración de materia activa es mucho más elevada.

60

El uso de un electrodo de aire durante la carga para efectuar una reacción de oxidación y evolución de oxígeno presenta numerosos inconvenientes. La estructura porosa del electrodo de aire es frágil. Los inventores observaron que esta estructura era destruida mecánicamente por la liberación del gas cuando se usaba para producir oxígeno mediante oxidación de un electrolito líquido. La presión hidráulica generada en el seno del electrodo por la producción de gas es suficiente para provocar una ruptura de los enlaces entre las partículas de carbono que constituyen el electrodo de aire.

65

Los inventores observaron igualmente que el catalizador añadido al electrodo de aire para mejorar el rendimiento energético de la reacción de reducción del oxígeno, tal como óxido de manganeso u óxido de cobalto, no es estable al potencial necesario para la reacción de oxidación inversa. La corrosión del carbono en presencia del oxígeno por oxidación del carbono se acelera igualmente a potenciales más elevados.

5 Ciertos investigadores usan un catalizador de reducción de oxígeno más resistente, acoplado a un catalizador de evolución de oxígeno en un electrodo bifuncional compuesto por dos capas eléctricamente acopladas, tal como el descrito en la patente US 5 306 579. Pero esta configuración produce electrodos que, no obstante, tienen una vida útil baja y un número de ciclos limitado.

10 La degradación del electrodo de aire, cuando se usa para recargar la batería de metal-aire, reduce mucho la vida útil de la batería. Se trata de una de las principales causas del escaso desarrollo comercial de las baterías de almacenamiento de metal-aire eléctricamente recargables.

15 Frente a estos problemas, uno de los medios que se ha seleccionado para proteger el electrodo de aire contra la degradación consiste en usar un segundo electrodo positivo que se utiliza para la reacción de evolución de oxígeno. El electrodo de aire se desacopla entonces del electrodo de evolución de oxígeno y se utiliza solo este último durante la fase de carga. La patente US 3 532 548 de Z. Starchurski describe, por ejemplo, una batería de zinc-aire con un segundo electrodo auxiliar utilizado para la fase de carga. Durante la fase de carga, el electrodo de aire, por tanto, está inactivo. Hasta donde conocen los inventores, nunca se ha sugerido que este electrodo de aire pueda servir para algo durante la etapa de carga de la batería. Baterías similares se conocen también a partir de los documentos WO 2012/156639 A1, US 5 250 370 A y US 2011/070506 A1 que tratan de baterías de zinc-aire que tienen un electrodo negativo, un primer electrodo positivo de aire y un segundo electrodo positivo para la evolución del oxígeno. Por otro lado, como para todas las baterías, es importante vigilar y controlar la tensión en los terminales de una batería del tipo metal-aire en el transcurso de su descarga y de su recarga. La tensión en los terminales de una batería se mide por lo general sin dificultad directamente entre el terminal negativo y el terminal positivo de la batería. La tensión en los terminales de la batería representa la diferencia de los potenciales del electrodo positivo y del electrodo negativo.

30 En el caso de baterías clásicas, el control de la tensión se puede efectuar mediante sistemas electrónicos de control o BMS (según la expresión inglesa "Battery Management System"). Estos dispositivos son bien conocidos por el experto. El fin de un BMS es el de supervisar el estado de los diferentes elementos de la batería, y también de proteger a esta de degradaciones que podrían estar causadas por un mal uso, por ejemplo, de sobretensiones o de subtensiones. El BMS, por tanto, también tiene como función aumentar la vida útil de la batería.

35 Los inventores constataron que solo el control de la tensión en los terminales de las baterías de tipo metal-aire podía ser insuficiente para proteger de forma óptima la batería de determinados tipos de degradaciones que se producen en las proximidades del electrodo negativo durante la recarga eléctrica de una batería de metal-aire.

40 Por ejemplo, en una batería de zinc-aire, durante la recarga, los iones metálicos Zn^{2+} son reducidos en el electrodo negativo y se depositan en forma de Zn metálico cuando el potencial al nivel de este electrodo es suficientemente negativo. Se desea un depósito uniforme y homogéneo del metal sobre el electrodo para asegurar un buen comportamiento durante los ciclos de cargas y de descargas de esta batería.

45 Sin embargo, se constató que, en determinadas condiciones, el metal se depositaba en forma de una espuma poco adherente sobre la superficie del electrodo, espuma que se podía desprender después del electrodo provocando una pérdida de materia activa y, por consiguiente, una pérdida de capacidad másica de la batería. En otros casos, se constató que el metal podía igualmente depositarse en forma de dendritas. Estas dendritas pueden crecer hasta alcanzar el electrodo positivo durante la carga, provocando un cortocircuito interno que impide la recarga.

50 Los inventores observaron que, un control del potencial del electrodo negativo durante la carga para evitar que este sea demasiado elevado, permite limitar la formación de depósitos de zinc en forma de espuma o de dendritas.

55 Sin embargo, en el caso de las baterías de metal-aire, se sabe que, durante la carga, el potencial del electrodo positivo aumenta mucho más rápidamente que el potencial del electrodo negativo. Por ello, el control sobre la tensión en los terminales de la batería no es lo bastante preciso como para asegurar el control del potencial del electrodo negativo.

60 Así pues, existe actualmente la necesidad de disponer de un medio preciso de medición y de control del potencial del electrodo negativo de una batería del tipo metal-aire durante la carga de la misma.

Objeto de la invención

65 Uno de los objetivos de la presente invención, por tanto, es diseñar un procedimiento de carga y de descarga de una batería del tipo metal-aire durante el cual se asegure un control preciso del potencial del electrodo negativo. Es deseable también disponer de una batería que tenga un medio capaz de cumplir esta función. No obstante, sería

ventajoso no sobrecargar la batería, ya que eso tendría el efecto de disminuir su capacidad másica.

Tras estas constataciones, los inventores han tenido la idea de aprovechar, durante la fase de descarga, la presencia del electrodo de aire que está inactivo en ese momento.

5 La presente invención tiene por objeto un procedimiento de almacenamiento y de liberación de energía eléctrica utilizando una batería de metal-aire que comprende:

- 10
- un terminal negativo,
 - un terminal positivo,
 - un electrodo negativo, conectado al terminal negativo,
 - un primer electrodo positivo de aire, y
 - un segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno,

15 que comprende las etapas siguientes:

(a) una fase de descarga durante la cual el primer electrodo positivo de aire está conectado al terminal positivo de la batería y el segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno está desconectado del terminal positivo de la batería;

20 (b) una fase de recarga durante la cual el segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno está conectado al terminal positivo de la batería y el primer electrodo positivo de aire está desconectado del terminal positivo de la batería, y durante la cual el potencial del electrodo negativo se mide con relación al primer electrodo positivo de aire.

25 Además, la invención también tiene por objeto el dispositivo especialmente diseñado para la puesta en práctica de este procedimiento, es decir, una batería de metal-aire que comprende:

- 30
- un terminal negativo,
 - un terminal positivo,
 - un electrodo negativo, conectado al terminal negativo,
 - un primer electrodo positivo de aire,
 - un segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno,
 - un medio de conmutación que permite conectar al terminal positivo ya sea el primer electrodo positivo de aire, ya sea el segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno, y
 - 35 - un medio de medición del potencial del electrodo negativo, adaptado para medir el potencial del electrodo negativo durante la recarga de la batería con relación al primer electrodo positivo de aire.

Descripción de las figuras

40 La **figura 1** adjunta a la presente solicitud es una representación esquemática de una realización de una batería objeto de la presente invención, en una configuración de recarga.

Descripción detallada de la invención

45 En la presente solicitud, los términos "carga" y "recarga" se emplean como sinónimos, y son intercambiables.

El procedimiento de almacenamiento y de liberación de energía eléctrica de acuerdo con la invención se pone en práctica con una batería del tipo metal-aire. Esta batería de metal-aire comprende, de forma convencional, un terminal negativo y un terminal positivo. Estos dos terminales permiten conectar la batería para formar un circuito de potencia: ya sea un circuito de carga en el que la batería está conectada a un medio de carga que proporciona energía a la batería, ya sea un circuito de descarga en el que la batería está conectada a un dispositivo cualquiera al que esta proporciona energía.

55 Los terminales de la batería están conectados, en la batería, a los electrodos.

La batería de metal-aire de acuerdo con la invención comprende al menos tres electrodos:

- 60
- un electrodo negativo,
 - un primer electrodo positivo de aire, y
 - un segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno.

El electrodo negativo está permanentemente conectado, es decir, durante la carga y durante la descarga, al terminal negativo de la batería. El electrodo negativo, en principio, puede ser cualquier electrodo metálico utilizado habitualmente en una celda metal-aire. Puede tratarse, por ejemplo, de un electrodo de hierro, de litio o de zinc, preferentemente un electrodo de litio (Li/Li⁺) o un electrodo de zinc (Zn/Zn²⁺).

- El primer electrodo positivo de la batería de acuerdo con la invención es un electrodo de aire. Este tipo de electrodo se ha descrito anteriormente de forma general. Se puede usar cualquier tipo de electrodo de aire en la batería de acuerdo con la presente invención. En particular, el primer electrodo positivo de aire de la batería puede ser un electrodo obtenido mediante aglomeración de un polvo de carbono constituido por partículas de carbono de elevada superficie específica, tal como el descrito en la solicitud de patente WO 2000/036677. El electrodo de aire, a base de partículas de carbono, puede contener además al menos un catalizador de reducción de oxígeno. Este catalizador de reducción del oxígeno se selecciona preferentemente entre el grupo constituido por el óxido de manganeso y el óxido de cobalto.
- El segundo electrodo positivo de la batería de acuerdo con la invención es un electrodo de evolución de oxígeno. Se puede usar cualquier tipo de electrodo que cumpla esta función conocido por el experto en la materia de acuerdo con la presente invención. El segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno puede ser, por ejemplo, un electrodo metálico estable en el electrolito de la batería, tal como un electrodo de plata, de níquel o de acero inoxidable.
- El procedimiento de almacenamiento y de liberación de energía eléctrica de acuerdo con la invención comprende al menos una fase de descarga y una fase de carga.
- Durante la fase (a) de descarga, el primer electrodo positivo de aire está conectado al terminal positivo de la batería y el segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno está desconectado del terminal positivo de la batería. El primer electrodo positivo de aire está destinado a ser usado como electrodo de trabajo durante la descarga de la batería, es decir, como electrodo positivo activo sobre el que tiene lugar la reacción electroquímica que se produce durante la descarga de la batería.
- Durante la fase (b) de recarga, el segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno está conectado al terminal positivo de la batería y el primer electrodo positivo de aire está desconectado del terminal positivo de la batería. El segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno está destinado a ser usado como electrodo de trabajo durante la recarga de la batería, es decir, como electrodo positivo activo sobre el que tiene lugar la reacción electroquímica que se produce durante la recarga de la batería.
- Por esta razón, la batería especialmente diseñada para poner en práctica este procedimiento comprende también un medio de conmutación que permite conectar al terminal positivo ya sea el primer electrodo positivo de aire, ya sea el segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno.
- De acuerdo con una realización, la conmutación de la conexión del terminal positivo entre el primer y el segundo electrodo positivo se puede accionar manualmente. No obstante, de modo ventajoso, el medio de conmutación puede estar conectado a un medio de control de la conmutación. Este medio puede ser electrónico, y puede ser ventajosamente un elemento de un sistema electrónico de control o BMS. El medio de control de la conmutación puede accionar el medio de conmutación de modo que sea el primer electrodo positivo de aire el que esté conectado al terminal positivo de la batería cuando esta está en descarga, y el segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno el que esté conectado al terminal positivo de la batería cuando esta está en recarga.
- El medio de control de la conmutación se puede adaptar para medir la tensión entre los terminales positivos y negativos de la batería. Este vuelve a medir la diferencia de potencial entre los dos electrodos de trabajo, a saber, entre el electrodo negativo y el primer electrodo positivo de aire durante la descarga, y entre el electrodo negativo y el segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno durante la recarga.
- Sin embargo, esta medición de la tensión en los terminales de la batería no permite asegurar un control preciso del potencial del electrodo negativo durante la carga ya que el potencial del electrodo positivo varía entonces más rápidamente que el potencial del electrodo negativo. La diferencia de potencial medida entre el terminal positivo y el terminal negativo de la batería, por tanto, no refleja instantáneamente de forma precisa el potencial del terminal negativo.
- Para que la medición del potencial del electrodo negativo no dependa del potencial del segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno, los inventores proponen que se efectúe una medición entre el electrodo negativo y un electrodo de referencia. Un electrodo de referencia es un electrodo cuyo potencial es fijo durante la medición. Un electrodo de trabajo, es decir, un electrodo activo durante la reacción electroquímica, no puede ser un electrodo de referencia ya que su potencial varía debido al paso de la corriente.
- Por esta razón, la fase (b) de recarga del procedimiento de acuerdo con la presente invención comprende ventajosamente una etapa que consiste en medir el potencial del electrodo negativo con relación al primer electrodo positivo de aire. Durante la recarga de la batería, el primer electrodo de aire está desconectado del terminal positivo de la batería. Deja de ser el electrodo de trabajo, y no pasa ninguna corriente a través del mismo. Por tanto, este se puede usar ventajosamente como electrodo de referencia para la medición del potencial del electrodo negativo durante la recarga de la batería.

La batería de acuerdo con la invención, diseñada especialmente para la puesta en práctica de este procedimiento, comprende ventajosamente un medio de medición del potencial del electrodo negativo, efectuándose dicha medición con respecto al primer electrodo positivo de aire.

5 El uso del electrodo positivo de aire como electrodo de referencia para la medición del potencial del electrodo negativo durante la fase de descarga de la batería es particularmente ventajoso ya que no es necesario añadir un electrodo al dispositivo que se dedicaría únicamente a esta función. La presente invención, por tanto, presenta la ventaja de ser simple y poco costosa ya que no necesita modificaciones estructurales críticas de las baterías ya existentes para su puesta en práctica. Además, las baterías de metal-aire especialmente diseñadas para la puesta
10 en práctica del procedimiento de acuerdo con la invención no comprenden un electrodo complementario, y su peso y sus dimensiones no se ven afectados.

Tener una medición precisa del valor del potencial del electrodo negativo es interesante para el experto en la materia ya que permite una mejor gestión de la batería. Por ejemplo, controlar el potencial del electrodo negativo durante la carga de las baterías del tipo zinc-aire para evitar que sea demasiado elevado, permite limitar la formación de depósitos de zinc en forma de espuma o de dendritas.
15

En un modo de realización ventajoso, el valor absoluto del potencial del electrodo negativo se puede controlar durante la fase de recarga de la batería, de modo que no sea superior a un valor de consigna. El control del valor del potencial del electrodo negativo durante la recarga se puede efectuar de forma preferente automáticamente mediante un medio de control electrónico de la carga. El medio de control electrónico puede ser un elemento de un sistema electrónico de control o BMS. El medio de control de la carga se puede adaptar para comparar de forma continua, durante la recarga, el valor del potencial del electrodo negativo medido de acuerdo con la invención con un valor de consigna, y para enviar una señal de regulación a los medios de carga de la batería de modo que el valor absoluto del potencial medido permanezca inferior al valor de consigna.
20 25

En otra realización ventajosa, el valor absoluto del potencial del electrodo negativo medido con relación al primer electrodo positivo de aire, se puede controlar igualmente durante la fase de descarga de la batería, de modo que este no sea inferior a un segundo valor de consigna. Durante la fase de descarga, el primer electrodo positivo de aire está conectado al terminal positivo de la batería. La medición del potencial del electrodo negativo con relación a este primer electrodo positivo de aire, por tanto, es equivalente a una medición de la tensión entre los terminales positivos y negativos de la batería. Preferentemente, la fase (a) de descarga de la batería se interrumpe entonces antes de que el valor absoluto de la tensión medida sea inferior al segundo valor de consigna fijado. El control del valor del potencial del electrodo negativo durante la recarga se puede efectuar automáticamente mediante un medio de control electrónico de la descarga. Este medio se puede combinar mediante un medio de control electrónico de la carga, y puede ser un elemento de un sistema electrónico de control o BMS. El medio de control de la descarga se puede adaptar para comparar de forma continua, durante la descarga, el valor del potencial del electrodo negativo medido de acuerdo con la invención con el segundo valor de consigna, y para provocar la interrupción de la descarga de la batería si el valor absoluto del potencial medido llega a ser inferior al valor de consigna.
30 35 40

Para poder poner en práctica estas realizaciones preferentes, la batería de metal-aire de acuerdo con la invención puede comprender un medio de control de la carga adaptado para mantener el valor absoluto de la tensión medida entre el electrodo negativo y el primer electrodo positivo de aire inferior a un valor de consigna, durante la carga de la batería. De modo alternativo, o adicional, la batería de metal-aire de acuerdo con la invención puede comprender un medio de control de la descarga adaptado para mantener el valor absoluto de la tensión medida entre el electrodo negativo y el primer electrodo positivo de aire superior a un segundo valor de consigna, durante la descarga de la batería. Los medios de control de la carga y de la descarga pueden ser opcionalmente un solo y único medio, que cumpla estas dos funciones.
45

Una batería de acuerdo con la invención puede comprender, además, un sistema electrónico de control de la batería, denominado también BMS. Los medios de control de la carga y/o de la descarga pueden formar parte de dicho sistema electrónico de control.
50

La invención se describirá a continuación con más detalle con referencia a la **figura 1** adjunta que representa esquemáticamente una realización de una batería objeto de la presente invención, en una configuración de recarga.
55

La batería **1** comprende un terminal negativo **2**, un terminal positivo **3**, un electrodo negativo **4**, conectado al terminal negativo **2**, un primer electrodo positivo de aire **5** y un segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno **6**. En la configuración representada en la **figura 1**, que es una configuración que puede tomar la batería durante una fase de carga, es el segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno **6** el que está conectado al terminal positivo **3** de la pila. No obstante, la batería **1** comprende igualmente un medio de conmutación **7** que permite desconectar el segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno **6** del terminal positivo **3** para conectar al mismo el primer electrodo positivo de aire **5** durante la fase de descarga. Al estar la batería **1** representada en fase de carga, se ha representado un medio de carga **11** en la **figura 1**, conectado a los terminales negativo **2** y positivo **3** de la batería.
60 65 No obstante, este no forma parte de la batería **1**.

ES 2 654 620 T3

La batería **1** comprende además un medio de medición del potencial del electrodo negativo **8**. La medición de este potencial se efectúa midiendo la tensión **V** entre el electrodo negativo **4** y el primer electrodo positivo de aire **5**. Durante la fase de recarga de la batería representada, el primer electrodo positivo de aire **5** desempeña el papel de un electrodo de referencia ya que no está conectado al terminal positivo **3** de la batería.

5

La batería **1** comprende además un medio de control de la carga **9**. Este medio de control de la carga **9** compara de forma continua, durante la recarga, el valor **V** medido por el medio de medición **8** con un valor de consigna **V_c**, y el medio de control de la carga **9** envía una señal de regulación **10** a los medios de carga **11** de la batería de modo que el valor absoluto del potencial medido permanezca inferior al valor de consigna.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de almacenamiento y de liberación de energía eléctrica que usa una batería de metal-aire que comprende:

- 5
- un terminal negativo (2),
 - un terminal positivo (3),
 - un electrodo negativo (4), conectado al terminal negativo,
 - un primer electrodo positivo de aire (5), y
 - 10 - un segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno (6),

que comprende las etapas siguientes:

- 15 (a) una fase de descarga, durante la cual el primer electrodo positivo de aire (5) está conectado al terminal positivo (3) de la batería y el segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno (6) está desconectado del terminal positivo (3) de la batería;
- (b) una fase de recarga durante la cual el segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno (6) está conectado al terminal positivo (3) de la batería y el primer electrodo positivo de aire (5) está desconectado del terminal positivo de la batería (3), y durante la cual el potencial del electrodo negativo (4) se mide con relación al primer electrodo positivo de aire (5).
- 20

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** el valor absoluto del potencial del electrodo negativo (4) se controla durante la fase de recarga de la batería, de modo que no sea superior a un valor de consigna.

25 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por el hecho de que** el control del valor del potencial del electrodo negativo (4) durante la recarga se efectúa automáticamente mediante un medio de control electrónico (9) de la carga.

30 4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por el hecho de que**, durante la fase de descarga, el valor absoluto del potencial del electrodo negativo (4) medido con relación al primer electrodo positivo de aire (5) conectado al terminal positivo (3) de la batería, se controla de modo que este no sea inferior a un valor de consigna.

35 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por el hecho de que** el control del valor del potencial del electrodo negativo (4) durante la descarga se efectúa automáticamente mediante un medio de control electrónico de la descarga.

6. Batería de metal-aire (1) que comprende:

- 40
- un terminal negativo (2),
 - un terminal positivo (3),
 - un electrodo negativo (4), conectado al terminal negativo (2),
 - un primer electrodo positivo de aire (5),
 - 45 - un segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno (6),
 - un medio de conmutación (7) que permite conectar al terminal positivo (3) ya sea el primer electrodo positivo de aire (5), ya sea el segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno (6), y
 - un medio de medición del potencial (8) del electrodo negativo (4), adaptado para medir el potencial del electrodo negativo durante la recarga de la batería con relación al primer electrodo positivo de aire (5).
- 50

7. Batería de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizada por que** comprende además un medio de control de la carga (9) adaptado para mantener el valor absoluto de la tensión medida entre el electrodo negativo (4) y el primer electrodo positivo de aire (5) inferior a un valor de consigna, durante la carga de la batería.

55 8. Batería de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizada por que** comprende además un medio de control de la descarga adaptado para mantener el valor absoluto de la tensión medida entre el electrodo negativo (4) y el primer electrodo positivo de aire (5) superior a un segundo valor de consigna, durante la descarga de la batería.

60 9. Batería de acuerdo con una u otra de las reivindicaciones 7 u 8, **caracterizada por que** la batería comprende además un sistema electrónico de control de la batería, y dichos medios de control de la carga y/o de la descarga forman parte del sistema electrónico de control.

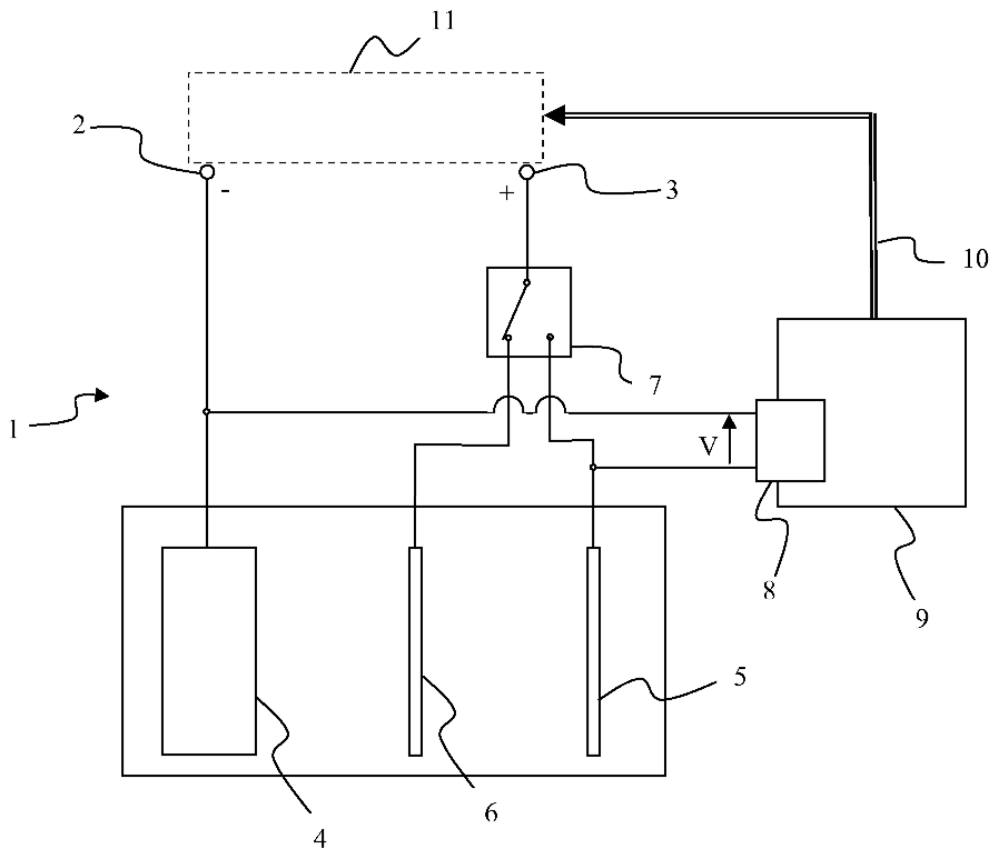


Figura 1