



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 331 234**

51 Int. Cl.:  
**H01M 4/00** (2006.01)  
**H01M 4/58** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02744708 .5**  
96 Fecha de presentación : **25.06.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1516376**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.03.2005**

54 Título: **Batería zinc-aire con electrolito ácido.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.12.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.12.2009**

73 Titular/es: **Applied Intellectual Capital Limited**  
**Ordnance House, 31 Pier Road**  
**St. Helier, Jersey JE4 8PW, GB**

72 Inventor/es: **Clarke, Robert**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 331 234 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 zinc-aire con electrolito ácido.

5 **Campo del invento**

El campo del invento se refiere de forma general a baterías y otros tipos de pilas de energía.

**Antecedentes del invento**

10 Se conocen muchos tipos de baterías y otras pilas de energía, basadas en una gama relativamente amplia de células eléctricas. Entre las células eléctricas mas populares se encuentran aquellas que contienen zinc. El zinc se considera como el componente de célula de energía mas alta que puede ciclarse en una batería de temperatura ambiente acuosa y se utiliza por consiguiente comúnmente en numerosas aplicaciones de baterías y células de energía.

15 Por ejemplo, el zinc se acopla con carbón en las baterías de alumbrado portátiles para proporcionar una fuente de energía relativamente económica y fiable. Si bien la fabricación de baterías de Zn/C es generalmente simple y posee impacto medioambiental solo relativamente reducido, existen varias desventajas de las baterías de Zn/C. Entre otras la relación de energía frente a peso en las baterías de Zn/C comúnmente utilizadas es relativamente pobre. Para mejorar  
20 la relación de energía frente a peso pueden utilizarse asociados y sistemas de acoplamiento alternativos. Por ejemplo, el zinc puede acoplarse con óxido de mercurio o plata para obtener una relación de energía mejorada frente al peso. Sin embargo la toxicidad de óxido de mercurio es frecuentemente problemática en la fabricación y tiende a volverse aún mas problemática cuando se desechan estas baterías. Por otra parte, si bien la plata como un asociado de acoplamiento para zinc es ambientalmente sustancialmente neutro y mejora de modo significativo la relación de energía frente al  
25 peso, el uso de plata es en muchos casos económicamente prohibitivo.

Además pueden utilizarse halógenos como un asociado de acoplamiento para zinc, y los acoplamientos mas comunes de zinc-halógeno incluyen zinc-bromo y zinc-cloruro (por ejemplo para nivelar la carga de baterías). Sin embargo, estas configuraciones de batería son con frecuencia de difícil integración en dispositivos portátiles o miniaturizados.  
30 Además, estas configuraciones de batería requieren típicamente sistemas de bombeo y son con frecuencia susceptibles a fugas que conducen a problemas significantes debido a la naturaleza altamente corrosiva de los halógenos.

Alternativamente el oxígeno puede utilizarse en baterías primarias como un asociado redox gaseoso para zinc, evitando con ello generalmente problemas asociados con toxicidad, costo excesivo para asociados redox o derrames.  
35 Entre las diversas ventajas en estas configuraciones, utilizando aire (o sea, oxígeno) como asociado redox para zinc resulta típicamente en una relación de energía relativamente alta frente al peso. Sin embargo la razonable vida de almacenamiento de estas baterías primarias puede con frecuencia obtenerse solo con el empleo de un sello hermético al aire, y aplicaciones comerciales de baterías de zinc-aire se han limitado previamente a tipos primarios o no recargables.

40 Con el fin de tomar ventaja adicional, de la relación energía frente a peso relativamente alta en baterías de zinc aire, se han desarrollado baterías de zinc aire secundarias. Sin embargo, entre varias otras dificultades la electrodeposición de zinc metálico durante la carga frecuentemente resulta en formación de dendritas, cambiando por tanto la forma del electrodo de zinc y por consiguiente disminuyendo la capacidad de la batería. Para reducir por lo menos alguno de los  
45 problemas asociados con el crecimiento de dendritas en electrolito alcalino se han desarrollado varias composiciones, configuraciones y métodos. Por ejemplo, movimiento mecánico del ánodo para prevenir o reducir el crecimiento de dendritas se describe en la patente estadounidense n° 3.716.413 de Eisner, patente estadounidense n° 3.560.261 de Stachurski *et al*, o en la patente estadounidense n° 3.440.098 de Stachurski.

50 Alternativamente pueden adicionarse agentes de complejado al electrolito para aumentar la solubilidad el zinc en el electrolito alcalino y para mejorar de este modo la calidad del niquelado como se describe en la patente estadounidense n° 3.540.935 de Keating *et al*. En todavía otro método para reducir o inhibir la formación de dendritas sobre el ánodo de zinc, la superficie del ánodo puede lijarse mecánicamente mientras que el electrolito alcalino se desplaza vigorosamente dentro de la batería como se describe en la patente estadounidense n° 3.822.149 de Hale *et al*.

55 Sin embargo, a pesar de por lo menos alguna reducción en la formación de dendritas utilizando las composiciones, configuraciones y métodos anteriores, permanecen no obstante dificultades adicionales. Entre otras cosas el uso de electrolitos alcalinos conduce frecuentemente a absorción de dióxido de carbono del aire y otras fuentes, que formará, consiguientemente, carbonatos en el electrolito, que a su vez tiende reducir la conductividad y obstruir los poros en  
60 las superficies activas de los electrodos.

Para evitar por lo menos algunos de los problemas asociados con el empleo de electrolitos alcalinos en baterías de zinc aire, pueden utilizarse electrolitos acuosos acídicos. Por ejemplo se han utilizado electrolitos de ácido en células electroquímicas primarias o no reversibles como se describe en la patente estadounidense n° 3.825.445 de MacKCarthy.  
65 Cuando se desean baterías de zinc aire recargables puede reducirse la formación de dendritas hasta por lo menos cierta extensión utilizando un electrolito conteniendo zinc que comprende un ácido acuoso y conteniendo un compuesto de amonio cuaternario para supresión de la formación de dendritas sobre el ánodo durante la carga como se describe en la patente estadounidense n° 3.944.430. Sin embargo, los compuestos de amonio cuaternario pueden afectar de modo

adverso la longevidad de la batería y pueden además oxidarse con el tiempo. Además la solubilidad relativamente limitada de iones de zinc en estos electrolitos puede reducir adicionalmente la capacidad de la batería.

5 Alternativamente el electrolito en baterías de zinc aire puede circular vigorosamente para evitar o por lo menos reducir la formación de dendritas como se describe en la patente estadounidense n° 4.220.690 de Blurton *et al.* Si bien la configuración de Blurton reduce la formación de dendritas hasta por lo menos cierta extensión, se requiere el bombeo continuo del electrolito. Además, la configuración de Blurton requiere típicamente depósitos separados de catolito y anolito, haciendo de este modo que la batería consuma mas espacio y aumente el peso de estos sistemas de batería.

10 En todavía otros métodos alternativos, las baterías de zinc aire pueden recargarse mecánicamente sustituyendo el ánodo de zinc agotado y electrolito enriquecido con un ánodo de zinc regenerado y electrolito de ácido (por ejemplo, creación de una infraestructura de zinc/aire-batería-sistema para el proyecto EU de la unión Europea (ZABEU) TR/00013/94. La recarga mecánica de sistemas de batería de zinc aire generalmente evita la formación de dendritas dentro de la batería, sin embargo requiere la disponibilidad de ánodos y electrolito de recambio en el punto de recarga, lo cual puede constituir un problema logístico significativo para el uso diario de baterías de zinc aire recargables secundarias.

15 Así pues, si bien existen numerosos asociados de acoplamiento para zinc en baterías y células de energía conocidas en el arte, todos o casi todos adolecen de una o mas desventajas. Por consiguiente, existe todavía una necesidad de proporcionar composiciones y métodos para la mejora de baterías.

### Sumario del invento

25 El presente invento se dirige a baterías secundarias que tienen un electrolito ácido, en donde un metal y oxígeno formador de dendritas forma un par redox, en donde la batería puede operarse durante numerosos ciclos sin formación de dendritas significativa, en donde el fluido de electrolito ácido comprende ácido metansulfónico, ácido trifluorometansulfónico, ácido metansulfónico, ácido polivinilsulfónico o ácido polivinilsulfónico y en donde la batería comprende un cátodo de difusión de aire.

30 En un aspecto del objeto del invento la acidez del electrolito en baterías particularmente preferidas se proporciona por lo menos en parte por un compuesto que reduce la formación de dendritas. En otras baterías especialmente preferidas, el metal formador de dendritas es zinc, y el compuesto comprende un ácido orgánico, mas preferentemente ácido metansulfónico, ácido polivinil sulfónico, ácido polivinil sulfúrico, o ácido sulfuroso. Una ventaja particular adicional de las baterías contempladas es la falta de absorción significativa de dióxido de carbono del ambiente de la batería o desde dentro de la batería.

35 En otro aspecto del invento, las baterías contempladas pueden incluir además un abrillantador de zinc, y los abrillantadores preferidos incluyen ácidos monocarboxílicos aromáticos, aldehídos aromáticos, y alcoholes polihídricos que tienen grupos hidroxilo etoxilados o propoxilados. El metal formador de dendritas en baterías preferidas puede formar un complejo con el compuesto cuando se descarga la batería.

40 En otros aspectos contemplados se reduce el oxígeno en el cátodo cuando la batería se carga, en donde el cátodo puede comprender subóxido de titanio de fase Magnelli y/o carbón vítreo. Además configuraciones especialmente preferidas de baterías contempladas pueden incluir también una pluralidad de células en donde un electrodo bipolar separa una primera célula de una segunda célula, y en donde por lo menos un lateral del electrodo bipolar comprende un subóxido de titanio de fase Magnelli.

45 Por consiguiente, baterías especialmente apropiadas incluirán un electrolito ácido en donde zinc y oxígeno forman un par redox, y en donde el electrolito comprende además ácido metansulfónico en una cantidad efectiva para reducir formación de dendritas. Así pues, se apreciará que las baterías secundarias particularmente contempladas pueden tener un catolito estático y un anolito acídico, en donde por lo menos uno del catolito y el anolito incluye un ácido reductor de dendritas permitiendo así el uso de la batería a través de por lo menos 50 ciclos en prestación de batería sustancialmente sin modificar.

55 Varios objetos, características, aspectos y ventajas del presente invento resultarán evidentes a partir de la descripción detallada que sigue de las modalidades preferidas del invento, junto con el dibujo que se acompaña.

### Breve descripción del dibujo

60 La figura 1 es una vista esquemática de una batería de ejemplo durante la carga.

La figura 2 es una vista esquemática de una batería de ejemplo durante la descarga.

### Descripción detallada

65 Los inventores han descubierto sorprendentemente que las baterías de zinc aire que incluyen un electrolito acídico pueden operar durante numerosos ciclos de carga/descarga sin cambio sustancial en la prestación de la batería cuando el electrolito comprende un compuesto que reduce la formación de dendritas.

## ES 2 331 234 T3

Como aquí se utiliza el término “electrolito ácido” se refiere a un fluido acuoso o no acuoso en donde el pH es inferior a 7,0, y en donde se disponen iones de  $Zn^{2+}$  (por ejemplo disueltos o en un complejo que se disuelve). Como también se utiliza aquí el término “catolito estático” significa que el catolito está ubicado en el compartimiento de cátodo sin agitación por un agitador, en donde el término “agitador” se refiere a una bomba u otro propulsor de fluido que de forma directa o indirecta circula el catolito en el compartimiento de cátodo. Sin embargo, el término catolito estático incluye expresamente un cátodo que se mueve en el compartimiento de cátodo debido a efectos térmicos y/o movimiento de la batería que comprende el compartimiento de cátodo. De modo similar el término “anolito estático” significa que el anolito está ubicado en el compartimiento de ánodo sin agitación por un agitador. Sin embargo, el término anolito estático incluye expresamente un anolito que se mueve en el compartimiento de ánodo debido a efectos térmicos y/o movimiento de la batería que comprende el compartimiento de ánodo. Además, el término “batería” como aquí se utiliza incluye un conjunto de células electroquímicas así como una célula electroquímica simple.

Como se utiliza también aquí, el término “metal formador de dendritas” se refiere a cualquier metal o compuesto conteniendo metal que se deposita electrolíticamente sobre una superficie de electrodo y forma una dendrita bajo condiciones de formación de dendritas (por ejemplo carga de una batería). Por consiguiente, metales formadores de dendritas contemplados particularmente incluyen zinc y litio.

Como también se utiliza aquí todavía, el término “compuesto que reduce la formación de dendritas” significa que la presencia del compuesto en el electrolito de la batería reduce el número de dendritas sobre un electrodo y/o reduce la extensión a la que se desarrolla una dendrita frente al electrodo de polaridad opuesta durante la carga de la batería comparado con condiciones de carga idénticas de la misma batería sin el compuesto en el electrolito. De modo análogo el término “ácido reductor de dendritas” se refiere a un ácido que reduce la formación de dendritas. La reducción de la formación de dendritas puede determinarse mediante inspección visual del número y tamaño/altura de las dendritas. Además, la reducción de la formación de dendritas puede determinarse por la no ocurrencia de corto circuitos internos precipitados por dendritas que perforan por lo menos un separador.

Como también aquí se utiliza, el término “uso de la batería a través de por lo menos X ciclos” significa que la batería se carga y descarga X veces durante por lo menos el 20% de la capacidad de la batería, y también como aquí se utiliza, el término “prestación de batería sustancialmente inalterada” significa que la capacidad de la batería cambia menos del 20%, mas típicamente menos del 10%, y mas típicamente menos del 5%.

Como también se utiliza aquí el término “par redox” se utiliza de forma intercambiable con el término “acoplamiento redox” y se refiere a una combinación de un primer elemento (o ión del primer elemento) y segundo elemento (o ión del segundo elemento) en una batería, en donde la reducción del primer elemento y oxidación del segundo elemento produce la corriente proporcionada por la batería, en donde el primer y segundo elementos pueden ser en forma iónica así como en forma no iónica.

Como todavía se utiliza también aquí el término “ánodo” se refiere al electrodo negativo de una batería (o sea el electrodo en donde se produce la oxidación) durante la descarga de la batería. Así pues, el término “compartimiento de ánodo” se refiere al compartimiento de batería que incluye el ánodo y el término “anolito” se refiere al electrolito en el compartimiento de ánodo. De modo análogo, el término “cátodo” se refiere al electrodo positivo de una batería (o sea el electrodo en donde se produce la reducción) durante la descarga de la batería. Así pues, el término “compartimiento de cátodo” se refiere al compartimiento de batería que incluye el cátodo y el término “catolito” se refiere al electrolito en el compartimiento de cátodo.

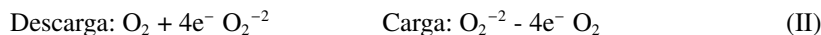
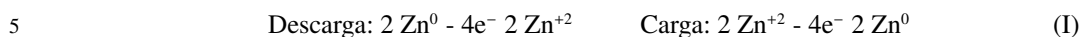
En un aspecto particularmente preferido, en la figura 1 se expone una batería de zinc aire de ejemplo durante la carga. Aquí la batería 100 incluye una célula 110 que está dividida por un separador 120 en un compartimiento de ánodo 130 y un compartimiento de cátodo 140. Tanto el compartimiento de ánodo como el de cátodo incluye una solución acuosa de ácido metansulfónico 150 como electrolito ácido, en donde por lo menos algunos de los aniones del complejo de ácido metansulfónico (MSA) acompleja las formas iónicas de zinc (aquí:  $Zn^{2+}$ ) y en donde por lo menos alguno de los aniones del ácido metansulfónico (MSA) recibe el  $H^+$  que se generan de la oxidación del oxígeno en el agua en el catolito. El comportamiento de ánodo 130 comprende además el ánodo 132 que está cubierto por lo menos parcialmente por zinc metálico niquelado no iónico ( $Zn^0$ ) 134. El compartimiento de cátodo 140 comprende el cátodo 142. El ánodo 132 y el cátodo 142 se acoplan eléctricamente a la fuente de energía 160, y la flecha sobre la fuente de energía indica el flujo de los electrones desde el ánodo al cátodo durante la carga.

De modo análogo la figura 2 ilustra una batería de ejemplo durante la descarga. Aquí la batería 200 incluye una célula 210 que está dividida, por lo menos parcialmente, por el separador 220 en un compartimiento de ánodo 230 y un compartimiento de cátodo 240.

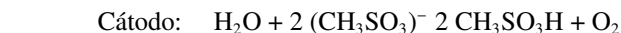
Tanto el compartimiento de ánodo como el de cátodo incluye una solución acuosa de ácido metansulfónico 250 como electrolito ácido, en donde por lo menos algunos de los aniones del ácido (MSA) acompleja las formas iónicas de zinc (aquí:  $Zn^{2+}$ ) y en donde por lo menos alguna de las formas protonadas de MSA dona un  $H^+$  al electrolito. El comportamiento de ánodo 230 comprende además el ánodo 232 que está cubierto por lo menos parcialmente por zinc metálico niquelado no iónico ( $Zn^0$ ) 234. El compartimiento de cátodo 240 comprende el cátodo 242. El ánodo 232 y el cátodo 242 se acoplan eléctricamente a la carga 260, y la flecha sobre la fuente de energía indica el flujo de los electrones desde el ánodo al cátodo durante la carga de la batería.

## ES 2 331 234 T3

Así pues, los inventores contemplan que el zinc se disuelva en el electrolito con la descarga de la batería, y se metalice sobre un electrodo durante la carga mientras que el oxígeno dona/recibe electrones sobre el otro electrodo siguiendo las ecuaciones (I) y (II) que siguen:



10 Por consiguiente, en un sistema redox Zn/O de ejemplo utilizando ácido metansulfónico acuoso como un componente en el electrolito, se contempla que se produzcan las reacciones siguientes durante la carga (Las reacciones se invierten en la descarga):



20 Por consiguiente, debe reconocerse que el metal formador de dendritas forma un complejo con el compuesto cuando se descarga la batería. Con respecto al metal formador de dendritas se prefiere generalmente que sea zinc el asociado redox para oxígeno. Sin embargo, debe apreciarse que son también apropiados numerosos elementos alternativos para uso en conexión con las ilustraciones aquí expuestas, y los elementos alternativos particularmente preferidos incluyen litio. Además elementos apropiados metálicos son aquellos que proporcionan un voltaje de célula abierto de por lo menos 0,1V bajo condiciones ácidas en combinación con oxígeno. En otros aspectos preferidos de las baterías contempladas, y especialmente en donde el metal formador de dendritas es zinc, la concentración de 25 iones de metal formador de dendritas en el electrolito es por lo menos de 0,05 M, de preferencia por lo menos 0,1 M, mas preferentemente por lo menos 0,3 M, aún mas preferentemente por lo menos 0,5 M, y mas preferentemente por lo menos 1,2 M.

30 Además debe reconocerse que la forma química particular de adición de zinc al electrolito puede variar de forma considerable. Por ejemplo, se prefiere generalmente que el zinc se adicione al electrolito como una sal que se encuentra en el comercio, y sales apropiadas incluyen  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{ZnAcetato}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , etc. Además, particularmente cuando se rellena con zinc un electrolito existente, se contempla que el zinc pueda adicionarse también como sal Zn-MSA.

35 Todavía, además, se contempla que el zinc puede estar presente en varias formas mientras que por lo menos una porción del zinc esté en contacto eléctrico con el zinc-electrodo en la batería. Por consiguiente, fuentes de zinc apropiadas en la batería incluyen electrodos de carbón zincados que comprenden o están constituidos esencialmente por zinc o una aleación de zinc, o gránulos o polvo de zinc dispuesto en el electrolito, que puede o no gelificarse.

40 En todavía otro aspecto del objeto del invento, se contempla que el electrolito no deba limitarse a una composición particular. Sin embargo, se prefiere generalmente que los electrolitos apropiados sean electrolitos ácidos acuosos (o sea, que tengan un pH inferior a 7,0) y comprenda los ácidos como se define en la reivindicación 1.

45 Un ácido orgánico adicional especialmente preferido que disuelve iones de zinc a una concentración relativamente alta es ácido metansulfónico. Con respecto a la concentración del MSA u otro ácido debe apreciarse que una concentración particular de MSA no es limitativa del objeto del invento. Sin embargo, una concentración particularmente preferida de ácido metansulfónico está en la gama comprendida entre 1M y 4M, y mas preferentemente entre 2,5 M y 3,5 M.

50 En otros aspectos alternativos del objeto del invento, se contempla que pueden adicionarse varios aditivos al electrolito, en donde los aditivos particularmente preferidos incluyen agentes quelantes de zinc y/o abrillantadores. Así pues, se contempla que el ácido orgánico en electrolitos de ácido apropiados puede ser sustituido parcialmente o totalmente por un agente quelante de zinc y/o abrillantadores de zinc. En el arte se conocen numerosos abrillantadores de zinc, y se contempla que todos estos abrillantadores sean apropiados para ser aquí utilizados. Sin embargo, 55 abrillantadores de zinc especialmente preferidos incluyen ácidos monocarboxílicos aromáticos, aldehidos aromáticos y alcoholes polihídricos con uno o mas grupos hidroxilo etoxilados o propoxilados.

60 En un aspecto adicional contemplado del objeto del invento, y especialmente en donde es deseable obtener una eficacia de corriente relativamente alta de zincado durante la carga, se prefiere la adición de indio al electrolito para aumentar de modo significativo el sobrepotencial de hidrógeno. La adición de indio se considera que actúa como una barrera frente a la evolución de hidrógeno, forzando así la deposición de zinc sobre la carga de la batería. Si bien la adición de indio a electrolitos alcalinos se ha mostrado previamente para reducir hidrógeno el sobrepotencial de hidrógeno, los inventores han descubierto sorprendentemente que la deposición de zinc en un electrolito ácido en la presencia de iones de indio fue a lo sumo eficiente al 95% comparado con el 70-80% sin indio (al menos de 1% de 65 sustitución de iones de indio por iones de zinc en el electrolito).

Evidentemente, debe reconocerse que la reducción de sobrepotencial de hidrógeno en las baterías contempladas no debe limitarse a la adición de indio al electrolito a una concentración particular, sino que se contemplan también

## ES 2 331 234 T3

5 varios elementos alternativos (típicamente metales, mas típicamente elementos del grupo 13) a numerosas otras concentraciones. Por ejemplo, elementos apropiados incluyen bismuto (Bi), estaño (Sn), galio (Ga), talio (Tl) y varios óxidos, incluyendo trióxido de diindio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), trióxido de dibismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), óxido de estaño ( $\text{SnO}$ ) y trióxido de digalio ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ). Con respecto a la concentración de estos metales y otros compuestos reductores de sobrepotencial de hidrógeno, se prefiere generalmente que las concentraciones sean inferiores a 5 ml% (respecto a Zn), mas típicamente inferior a 2 mol% (respecto a Zn), y aún mas típicamente inferior a 1 mol% (respecto a Zn). Sin embargo y especialmente cuando estos elementos u otros compuestos exhiben una solubilidad relativamente alta, son también consideradas apropiadas concentraciones de mas de 5 mol% (respecto a Zn).

10 Si bien en algunas configuraciones de batería una membrana NAFION<sup>®</sup> (copolímero de ácido perfluorosulfónico y politetrafluoroetileno) puede operar mas satisfactoriamente que otras membranas, se contempla generalmente que la naturaleza física y/o química exacta de la membrana no es limitativa del objeto del invento mientras que estas membranas permitan intercambio de  $\text{H}^+$  entre un compartimiento de ánodo y cátodo en los electrolitos ácidos contemplados. Por consiguiente, debe apreciarse que numerosas membranas alternativas a parte de NAFION<sup>®</sup> son también apropiadas, y ejemplos de membranas incluyen todas las membranas de electrolito de polímero sólido conocidas, o materiales similares.

20 El cátodo de la batería del presente invento incluye un catalizador recubierto de Teflon conteniendo cátodos de difusión de aire con un área superficial de por lo menos  $100 \text{ m}^2$  por g de electrodo. Materiales de cátodo típicos pueden incluir, por consiguiente, grafito recubierto de platino o carbón. Sin embargo, cátodos particularmente preferidos incluyen carbón vítreo o EBONEX<sup>®</sup>, que es la marca de subóxido de titanio de fase Magnelli. Los inventores han descubierto, sorprendentemente, que el carbón vítreo en electrolito ácido como un material de cátodo resiste la carga de la batería a densidades de corriente relativamente altas sin daño oxidativo aparente. Materiales de ánodo apropiados incluyen cualquier material conductor que permita electrodeposición de zinc al ánodo. Por consiguiente, materiales de ánodo apropiados incluyen varios metales (por ejemplo titanio) recubiertos a un soporte conductor, o aleaciones de zinc/zinc.

25 Estas baterías particularmente preferidas incluyen baterías secundarias con un electrolito ácido y en donde zinc y oxígeno forman un par redox, y en donde el electrolito comprende además ácido metansulfónico en una cantidad efectiva para reducir la formación de dendritas. Estas baterías incluirán de preferencia, un separador que separa un anolito de un catolito, en donde (a) el ácido metansulfónico se protona en el anolito y en donde (b) el ácido metansulfónico se desprotona en el catolito cuando se carga la batería. Todavía, además, se contempla que el oxígeno en estas baterías sea reducido en el cátodo cuando se carga la batería, y los cátodos preferidos pueden comprender, por lo menos un subóxido de titanio de fase Magnelli y carbón vítreo.

35 Debe ser apreciado además especialmente que las baterías contempladas (en donde un metal formador de dendritas y oxígeno forman un par redox) incluirán un catolito estático y un anolito ácido estático, en donde por lo menos uno del catolito y el anolito incluye un ácido reductor de dendritas permitiendo así el uso de la batería a través de por lo menos 10 ciclos, mas típicamente por lo menos 20, aún mas típicamente por lo menos 50 y mas típicamente por lo menos 100 con prestación de batería sustancialmente inalterada. Acidos reductores de dendritas particularmente preferidos se eligen del grupo constituido por ácido metansulfónico, ácido polivinil sulfónico, ácido polivinil sulfúrico y ácido sulfuroso.

45 En todavía otros aspectos alternativos del objeto del invento, se contempla que las baterías apropiadas pueden configurarse en una pila de baterías en donde una serie de células de batería se acolan entre sí eléctricamente vía un electrodo bipolar. La naturaleza particular del electrodo bipolar no es limitativa del objeto del invento y se contempla generalmente que cualquier material que permita la oxidación de oxígeno durante la carga (y la reacción inversa durante la descarga) y con zincado/deszincado sea apropiado para el uso. Sin embargo, un material particularmente preferido para electrodo bipolar es carbón vítreo (carbón que exhibe no tener orden de largo alcance en tres dimensiones). Los inventores descubrieron, sorprendentemente, que el carbón vítreo proporciona, a pesar de operar en un electrolito altamente ácido, un excelente substrato para zincado durante la carga.

50 Además, el carbón vítreo es un material relativamente económico y comparablemente de peso ligero, con lo que adicionalmente mejora el ratio de costo/peso frente a capacidad. Además aspectos contemplados de electrodos bipolares se describen en la solicitud de patente provisional estadounidense con el título de "Electric Devices With Improved Bipolar Electrode" de Robert Lewis Clarke, Brian J. Dougherty, Stephen Harrison, J. Peter Millington y Smaresh Mohanta, que se depositó el, o entorno del, 12 de febrero de 2002, que se incorpora aquí como referencia. Alternativamente, electrodos apropiados para baterías contempladas también incluyen electrodos que comprenden subóxido de titanio de fase Magnelli, que han demostrado una resistencia relativamente alta a la degradación oxidativa.

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Una batería de zinc-aire secundaria que comprende un fluido y en la que oxígeno y un metal formador de dendritas forman un par redox, en donde el fluido de electrolito de ácido comprende ácido metansulfónico, ácido trifluorometansulfónico, ácido metansulfónico, ácido polivinilsulfónico o ácido polivinilsulfúrico, en donde la batería comprende además un cátodo de difusión de aire.

2. La batería de la reivindicación 1, en donde el metal formador de dendritas es zinc.

10 3. La batería de la reivindicación 1, en donde el fluido de electrolito de ácido comprende ácido metansulfónico.

4. La batería de la reivindicación 1, en donde el electrolito es un catolito estático y un anolito acídico estático.

15 5. La batería de la reivindicación 1, que comprende además un abrillantador de zinc.

6. La batería de la reivindicación 5, en donde el abrillantador de zinc se elige del grupo constituido por un ácido monocarboxílico aromático, un aldehído aromático, y un alcohol polihídrico con grupos hidroxilo etoxilados o propoxilados.

20 7. La batería de la reivindicación 1, en donde el metal formador de dendritas forma un complejo con el compuesto cuando se descarga la batería.

25 8. La batería de la reivindicación 1, en donde el oxígeno se reduce sobre un cátodo cuando la batería se descarga y en donde el cátodo comprende por lo menos un subóxido de titanio y carbón vítreo.

30 9. La batería de la reivindicación 1, que comprende una pluralidad de células en las cuales un electrodo bipolar separa una primera célula de una segunda célula, y en las que por lo menos un lateral del electrodo bipolar comprende un subóxido de titanio de fase Magnelli.

35

40

45

50

55

60

65

70

