

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 362**

21 Número de solicitud: 201630411

51 Int. Cl.:

**H01M 12/06**

(2006.01)

12

## PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**05.04.2016**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**05.10.2017**

88 Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:

**06.10.2017**

Fecha de concesión:

**11.07.2018**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**18.07.2018**

73 Titular/es:

**ALBUFERA ENERGY STORAGE, S.L. (100.0%)  
Faraday, 7  
28049 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**PINO MARTÍNEZ, Mikel;  
RODRÍGUEZ SOLER, Paloma y  
CHACÓN GUADALIX, Joaquín José**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **CELDA ELECTROQUÍMICA ALUMINIO-AIRE RECARGABLE**

57 Resumen:

Celda electroquímica aluminio-aire recargable.  
La presente invención se refiere a una celda electroquímica secundaria de aluminio-aire. Por tanto, la invención se podría encuadrar en el sector del almacenamiento energético y en particular en el sector de tecnologías e industria que precisan de acumuladores energéticos.

ES 2 636 362 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

**Celda electroquímica aluminio-aire recargable****DESCRIPCIÓN**

5 La presente invención se refiere a una celda electroquímica secundaria de aluminio-aire. Por tanto, la invención se podría encuadrar en el sector del almacenamiento energético y en particular en el sector de tecnologías e industria que precisan de acumuladores energéticos.

**10 ESTADO DE LA TÉCNICA**

La presente invención se basa en el fenómeno descubierto a principios del siglo XIX por Georges Leclanché, quien empleaba carbón como material activo en el cátodo de la pila Leclanché. Observo que el oxígeno adsorbido en el carbón se reducía gracias a  
 15 la acción catalítica del óxido de manganeso. Este descubrimiento dio lugar a la investigación en el empleo de oxígeno como reactivo gratuito e inagotable. Aquí comenzó el desarrollo de la pila de combustible gracias a Willian R.Grove y su publicación "On the Gas Voltaic Battery", y de diversos científicos en las baterías metal aire.

20

Las pilas y baterías metal-aire se enunciaron ya entonces como las baterías del futuro debido a la supresión de la necesidad de almacenar los reactivos catódicos, y siendo el único limitante de la batería el metal empleado en el ánodo. Desde entonces se han presentado y registrado gran cantidad de publicaciones científicas y patentes referidas  
 25 a las baterías metal-aire. Metales como el zinc [M. Xu, D.G. Ivey, Z. Xie, W. Qu, Journal of Power Sources 283 (2015) 358-371], ánodo clásico de gran cantidad de pilas primarias, el magnesio [Y. Gofer, O. Chusid, D. Aurbach, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources (2009) 285-301], el aluminio [M. Mokhtar, M.Z.M. Talib, E.H. Majlan, S.M. Tasirin, W.M.F.W. Ramli, W.R.W. Daud, J. Sahari, Journal of  
 30 Industrial and Engineering Chemistry 32 (2015) 1-20, D.R. Egan, C. Ponce de Leon, R.J.J. Wood, R.L. Jones, K.R. Stokes, F.F. Walsh, J. Power Sources 236 (2013) 293-310] o el litio [H. Cheng, K. Scott, Rechargeable Lithium Batteries (2015) 41-71] en los últimos años, han sido ampliamente estudiados. Muchas de estas investigaciones están enfocadas en pilas primarias o no recargables eléctricamente, entre las cuales  
 35 desarrollos como la pila zinc-aire o la pila magnesio-nitrato de plata han llegado a ser comerciales y establecerse en el mercado para aplicaciones concretas.

En cuanto a la recargabilidad de estos pares electroquímicos se han presentado gran cantidad de patentes referidas al zinc o al litio, pero en la actualidad ninguno de estos desarrollos es comercial, ni está en vista de ser producido industrialmente.

5

El aluminio-aire ha sido ampliamente estudiado por diversos grupos de investigación a nivel mundial y una serie de empresas como Alupower o Alcan registraron gran cantidad de patentes de las composiciones óptimas de aleaciones de aluminio como ánodos o aditivos para el electrolito. Todas estas patentes se basaban en la pila de aluminio-aire con electrolito acuoso.

10

Una batería de aluminio-aire o batería de Al-aire comprende un ánodo de aluminio que reacciona con el oxígeno del aire y un cátodo que está sumergido en un electrolito acuoso. Dicha batería produce electricidad (1,5 V cuando el electrolito es alcalino) a partir de las siguientes semirreacciones [M. Pino, J. Chacón, E. Fatás, P. Ocón, Journal of Power Sources 299 (2015) 195-201]:

15

- semirreacción de oxidación del ánodo es  $\text{Al} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^-$  [-2.31 V]

20

- semirreacción de reducción del cátodo es  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$  [+0.40 V]

siendo la reacción total  $4\text{Al} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Al}(\text{OH})_3$  [+2.71 V]

25

Las baterías de aluminio-aire son células primarias, es decir, no recargables. Una vez que el ánodo de aluminio se consume, la batería dejará de producir electricidad. La recargabilidad en medios acuosos se torna muy complicada debido a que el potencial de reducción del aluminio es superior al potencial de descomposición del agua ( $\pm 1,2$  V). Por ello, al aplicar una corriente para reducir los iones de aluminio presentes en el electrolito acuoso tras la descarga de la pila, el agua se descompone en  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2$ , sin llegar a reducir el ión  $\text{Al}^{3+}$  a su estado metálico.

30

La recargabilidad de la celda de aluminio se ha estudiado extensamente y dos rutas han mostrado los resultados más satisfactorios: la primera es el uso de disolventes orgánicos con sales precursoras de la deposición del aluminio como el cloruro de aluminio o el fluoruro de aluminio [S. Licht, R. Tel-Vered, G. Levitin, C. Yarnitzky, Journal of The Electrochemical Society 147 (2000) 496-501]. El principal problema de

35

estos disolventes es la alta volatilidad, así como el alto índice de corrosión que provocan en los materiales carbonosos, por lo que el cátodo de aire parece no funcionar correctamente. La segunda ruta, y más reciente, ha sido el empleo de líquidos iónicos para la electrodeposición del aluminio [O.B. Babushkina, E. Lomako, J. Wehr, O. Rohr, Molten Salts Chemistry and Technology (2014) 339-349] con resultados muy prometedores. El inconveniente de estos líquidos iónicos es su alta viscosidad a temperatura ambiente e influencia de la temperatura de trabajo en su rendimiento.

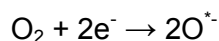
Por tanto, es necesario desarrollar celdas electroquímicas aluminio-aire que puedan responder satisfactoriamente a ciclos de carga y descarga.

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

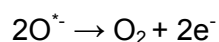
La presente invención se refiere a una celda electroquímica aluminio-aire secundaria, es decir, la presente invención se refiere a una celda electroquímica o batería, recargable o reversible. La celda comprende aluminio como electrodo negativo que se encuentra enfrentado a dos electrodos positivos que forman el cátodo. Ánodo y cátodo se encuentran conectados eléctricamente por un electrolito no acuoso compuesto por un líquido iónico y un disolvente orgánico. Para evitar el cortocircuito por contacto de electrodos se emplean membranas poliméricas de separación con un tamaño de poro que permite la movilidad de los iones  $\text{Al}^{+3}$  hacia el cátodo.

El conjunto de los elementos se envuelve en una carcasa microperforada para permitir la entrada de oxígeno durante la descarga de la batería y salida de oxígeno durante la carga según las reacciones:

- semirreacción catódica en descarga o reacción de reducción del oxígeno:



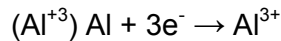
- semirreacción catódica en carga o formación de oxígeno (en inglés reacción conocida como "oxygen evolution reaction"):



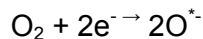
Estas micro-perforaciones son del entorno de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 5  $\mu\text{m}$  para evitar la salida del electrolito o la entrada de humedad, pero permitiendo la entrada y salida del oxígeno a los electrodos. Estas perforaciones tienen un tamaño  
5 suficientemente pequeño para que, gracias a la tensión superficial del agua, ésta no sea capaz de entrar. Además, el electrolito, al estar compuesto por moléculas de gran tamaño, no escaparse físicamente de la carcasa.

En la celda electroquímica de la presente invención se produce la siguiente  
10 semirreacción durante la descarga:

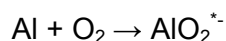
- en el ánodo: la semirreacción de oxidación del aluminio dando como producto iones aluminio



- en el cátodo: la semirreacción de reducción del oxígeno dando lugar a superóxidos según la reacción:



Resultando la reacción global:



Durante la recarga se produce el proceso contrario regenerándose las especies originales, el superóxido de aluminio se rompe para dar lugar a la reducción de aluminio metálico ( $Al^0$ ) en el ánodo y la formación de oxígeno en los cátodos.

La batería Al-aire de la presente invención presenta una ciclabilidad mayor a los 200  
30 ciclos manteniendo una eficiencia coulombica del 75 %, con un potencial inicial de celda superior a los 2 voltios durante los primeros ciclos de carga y descarga, debido a la formación de una interfase de electrolito sólido en el electrodo positivo que consiste en una interfase sólida de electrolito absorbido por la capa de difusión de gases. Posteriormente, el potencial de la celda se estabiliza en el entorno de 1,5 V.

Por tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a una celda electroquímica aluminio-aire secundaria caracterizada por que comprende:

- un primer electrodo positivo y un segundo electrodo positivo conectados eléctricamente entre sí formando el cátodo;
- 5       - un electrodo negativo formando el ánodo y situado entre el primer electrodo positivo y el segundo electrodo positivo;
- una primera membrana de separación situada entre el primer electrodo positivo y el electrodo negativo;
- una segunda membrana de separación situada entre el segundo electrodo
- 10       positivo y el electrodo negativo;
- un electrolito no acuoso que cubre al primer electrodo positivo, al segundo electrodo positivo, al electrodo negativo, a la primera membrana de separación y a la segunda membrana de separación;
- una carcasa que comprende al primer electrodo positivo, al segundo electrodo
- 15       positivo, al electrodo negativo, a la primera membrana de separación, a la segunda membrana de separación y al electrolito;

donde cada electrodo positivo comprende:

- una malla metálica que confiere estabilidad al electrodo positivo, encargada de recolectar los electrones provenientes del ánodo durante la descarga y
- 20       encargada de dirigir los electrones hacia el ánodo durante la carga.;
- una capa de difusión de gases, prensada sobre la malla metálica, seleccionada de entre una lámina de grafito pirolítico o una tela de carbono no tejida.;
- y una tinta catalítica dispersada sobre la capa de difusión de gases, donde la tinta catalítica comprende:
- 25       ○ un catalizador que comprende al menos un óxido metálico seleccionado de entre óxido de rutenio  $\text{RuO}_2$ , óxido de manganeso  $\text{MnO}_2$ , óxido de iridio  $\text{IrO}_2$ , óxido de níquel  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  y óxido de lantano  $\text{La}_2\text{O}_3$ ;
- un soporte para el catalizador de óxido de grafeno reducido;
- y una disolución alcohólica;

- 30       donde cada membrana de separación tiene un tamaño de poro de entre 60 y 90 nm y permite el paso de los iones  $\text{Al}^{+3}$ ,  
donde el electrodo negativo comprende aluminio.

- 35       En la celda electroquímica secundaria de la presente invención, cada electrodo positivo comprende:

- una malla metálica que confiere estabilidad al electrodo positivo, encargada de recolectar los electrones provenientes del ánodo durante la descarga y encargada de dirigir los electrones hacia el ánodo durante la carga.;
- una capa de difusión de gases, prensada sobre la malla metálica, seleccionada de entre una lámina de grafito pirolítico o una tela de carbono no tejida.;
- y una tinta catalítica dispersada sobre la capa de difusión de gases.

En una realización preferida, la malla metálica que forma parte del electrodo positivo se selecciona de entre una malla de níquel y una malla de acero.

La tinta catalítica del electrodo positivo comprende:

- un catalizador que comprende al menos un óxido metálico seleccionado de entre óxido de rutenio  $\text{RuO}_2$ , óxido de manganeso  $\text{MnO}_2$ , óxido de iridio  $\text{IrO}_2$ , óxido de níquel  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  y óxido de lantano  $\text{La}_2\text{O}_3$ ;
- un soporte para el catalizador de óxido de grafeno reducido;
- y una disolución alcohólica;

En una realización preferida, el catalizador que forma parte de la tinta catalítica del electrodo positivo (3) comprende óxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) y al menos un óxido metálico seleccionado de entre óxido de rutenio  $\text{RuO}_2$ , óxido de iridio  $\text{IrO}_2$ , óxido de níquel  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  y óxido de lantano  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

En una realización más preferida, el catalizador que forma parte de la tinta catalítica del electrodo positivo (3) es óxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ).

En otra realización preferida de la presente invención, el soporte para el catalizador que forma parte de la tinta catalítica del electrodo positivo (3) es nanopartículas de óxido de grafeno reducido.

El uso de nano-partículas de óxido de grafeno reducido en polvo como soporte otorga mejores propiedades mecánicas y resistencia química a la tinta catalítica; mejora la dispersión del catalizador aumentando el área activa y la conductividad eléctrica del mismo en la tinta catalítica.

Los cristales de óxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) se reducen sobre la superficie de las nano-partículas de grafeno en polvo, dando lugar a estructuras con alta área catalítica, amplia dispersión de los puntos activos y mayor conductividad eléctrica.

5 En otra realización preferida de la celda electroquímica, la disolución alcohólica que forma parte de la tinta catalítica del electrodo positivo (3) es una disolución acuosa de isopropanol en una proporción 3:1.

10 Otra realización preferida de la celda electroquímica de la invención se refiere a que el primer y el segundo electrodo positivo tienen la misma composición.

En la celda electroquímica de la presente invención, una primera membrana de separación separa el primer electrodo positivo y el electrodo negativo, y, una segunda membrana de separación separa el segundo electrodo positivo y el electrodo negativo.  
15 Dichas membranas de separación tiene un tamaño de poro de entre 60 y 90 nm para permitir el paso de los iones  $\text{Al}^{+3}$  y son preferiblemente de polietileno o politetrafluoroetileno.

20 En otra realización preferida de la celda electroquímica de la invención, el electrodo negativo que forma el ánodo se selecciona de entre aluminio de alta pureza (5N) y una aleación de aluminio de alta pureza (5N) que comprende al menos un metal seleccionado de entre Mg, Sn, Zn, In y Ga.

25 En una realización más preferida, es una aleación de aluminio que comprende al menos un metal seleccionado de entre Mg, Sn, Zn, In y Ga, donde el porcentaje en peso del metal es de entre 0,1 % y 2 % con respecto al peso total de la aleación de aluminio.

30 La celda electroquímica secundaria de la presente invención comprende un electrolito no acuoso que cubre al primer electrodo positivo, al segundo electrodo positivo, al electrodo negativo, a la primera membrana de separación y a la segunda membrana de separación.

35 En una realización preferida de la presente invención, el electrolito no acuoso comprende:

- 5
- un líquido iónico seleccionado de entre una sal de imidazolio, una sal de pirrolodinio, una sal de fosfonio o una combinación de las mismas;
  - un disolvente orgánico seleccionado de entre carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, tetrahidrofurano, acetonitrilo o una combinación de los mismos;
  - y una sal de aluminio seleccionada de entre hexafluorofosfato de aluminio, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio, isopropilato de aluminio o una combinación de las mismas.

10 En una realización más preferida de la presente invención, el electrolito no acuoso comprende una sal de imidazolio como líquido iónico.

En otra realización más preferida, el disolvente orgánico se selecciona de entre carbonato de propileno, carbonato de dimetilo o una combinación de los mismos.

15

En otra realización preferida, el porcentaje en peso del disolvente orgánico del electrolito es de entre 0,1 % y 8 % con respecto al peso total del electrolito.

En otra realización preferida, la sal de aluminio es nitrato de aluminio.

20

En otra realización preferida, el porcentaje en peso de la sal de aluminio del electrolito es de entre 1 % y 5 % con respecto al peso total del electrolito.

25

La presente invención ofrece una serie de ventajas frente a las tecnologías de almacenamiento actuales:

- Emplea aluminio como electrodo negativo, un metal muy abundante con gran desarrollo industrial, ligero y de bajo coste
- Disminución del peso de celda electroquímica para una misma cantidad de energía acumulada
- 30 - Disminución del volumen de celda electroquímica para una misma cantidad de energía acumulada
- Los materiales empleados no son tóxicos y resultan inertes en caso de vertido
- Ausencia del efecto memoria por cristalización de los componentes. Al contrario que en las baterías de Ni-Cd o Ni-MHx, donde la carga de la batería tras una
- 35 descarga parcial daba lugar a reacciones secundarias de cristalización de las sales

del electrolito y pérdida de capacidad de la celda, en la presente invención no ocurre este proceso

- Ausencia de la estratificación del electrolito. Al contrario que en las baterías de plomo ácido, donde debido al paso del tiempo sin uso y por efecto de la gravedad se crean estratos de distinta concentración ácida en el electrolito dando lugar al mal funcionamiento de los electrodos

- El uso de un líquido iónico como electrolito evita el riesgo de ignición de la batería, por lo que supone un factor de disminución de riesgo durante exposición a altas temperaturas

- Abastecimiento de materiales que forman los electrodos sencillo y universal. Materiales conocidos en la industria clásica y de coste estable en el mercado

- Procesos de reciclado y/o reutilizado de los componentes que integran la celda bien conocidos para el aluminio, el grafito pirolítico o una tela de carbono no tejida, y las sales que integran el electrolito. Una vez la batería queda agotada los materiales residuales de la misma pueden reciclarse en un alto índice: por un lado el superóxido de aluminio bajo la presencia de agua forma el hidróxido de aluminio, del cual por la reacción industrial de Hall-Herault se obtiene nuevamente aluminio metálico. Las sales que componen el electrolito se descomponen para obtener nuevos materiales precursores, y el carbón se combustiona como fuente de obtención de calor.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

**FIG. 1** Esquema de la celda electroquímica recargable de aluminio-aire.

**FIG. 2** Esquema de un electrodo positivo de la celda de aluminio-aire recargable

**FIG. 3** Ciclado de la batería aluminio-aire recargable a una corriente simétrica de carga/descarga de C/100 A.

**EJEMPLOS**

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

5

La Figura 1 muestra un esquema de la composición de la celda electroquímica recargable de Al-aire, que comprende los siguientes elementos:

- (1) Ánodo formado por un electrodo negativo (5)
- 10 (2) Cátodo formado por dos electrodos positivos (3)
- (3) Electrodo positivo cuya composición se describe a continuación
- (4) Membrana polimérica con un tamaño de poro de 60-90 pm
- (5) Electrodo negativo formado por una lámina de aluminio de alta pureza (5N)
- (6) Carcasa microperforada con diámetro de perforación de 1 a 10  $\mu\text{m}$
- 15 (7) Electrolito compuesto por un líquido iónico de la familia imidazolio, carbonato de dimetilo y nitrato de aluminio.

La Figura 2 muestra un esquema de un electrodo positivo de la celda Al-aire recargable. Dicho electrodo positivo comprende una malla de níquel colectora de  
 20 electrones (2) y una capa de difusión de gases (1) de tela de carbono no tejido prensada sobre la malla metálica (2). Sobre la capa de difusión de gases se encuentra dispersa una tinta catalítica (3) alcohólica formada por óxido de grafeno reducido (4) y un catalizador de  $\text{MnO}_2$  (5) y que está soportado sobre el óxido de grafeno reducido (4).

25

La Figura 3 muestra el ciclado de la batería aluminio-aire recargable, a una corriente de carga y descarga de C/100 A, es decir la cantidad de amperios por 100 horas.

El potencial de la pila comienza en 2 voltios y durante los primeros ciclos se produce  
 30 la formación de la interfase sólida electrodo-electrolito, donde el electrolito semirreacciona con la superficie de los electrodos carbonosos hasta formar la llamada SEI (solid electrolyte interphase). En este proceso parte del electrolito se ve absorbido por el carbón. A partir de este punto el potencial de la batería se estabiliza en el entorno de los 1,5 V. El ciclado de la celda se mantiene estable durante al menos 200  
 35 ciclos con una eficiencia coulombica por encima del 75%.

## REIVINDICACIONES

1. Celda electroquímica aluminio-aire secundaria caracterizada por que comprende:
  - un primer electrodo positivo (3) y un segundo electrodo positivo (3) conectados eléctricamente entre sí formando el cátodo (2);
  - un electrodo negativo (5) formando el ánodo (1) y situado entre el primer electrodo positivo (3) y el segundo electrodo positivo (3);
  - una primera membrana de separación (4) situada entre el primer electrodo positivo (3) y el electrodo negativo (5);
  - una segunda membrana de separación (4) situada entre el segundo electrodo positivo (3) y el electrodo negativo (5);
  - un electrolito no acuoso (7) que cubre al primer electrodo positivo (3), al segundo electrodo positivo (3), al electrodo negativo (5), a la primera membrana de separación (4) y a la segunda membrana de separación (4);
  - una carcasa microperforada (6) que comprende al primer electrodo positivo (3), al segundo electrodo positivo (3), al electrodo negativo (5), a la primera membrana de separación (4), a la segunda membrana de separación (4) y al electrolito (7);

donde cada electrodo positivo (3) comprende:

- una malla metálica;
- una capa de difusión de gases, prensada sobre la malla metálica, seleccionada de entre una lámina de grafito pirolítico o una tela de carbono no tejida.;
- y una tinta catalítica dispersada sobre la capa de difusión de gases, donde la tinta catalítica comprende:
  - un catalizador que comprende al menos un óxido metálico seleccionado de entre óxido de rutenio  $\text{RuO}_2$ , óxido de manganeso  $\text{MnO}_2$ , óxido de iridio  $\text{IrO}_2$ , óxido de níquel  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  y óxido de lantano  $\text{La}_2\text{O}_3$ ;
  - un soporte para el catalizador de óxido de grafeno reducido;
  - y una disolución alcohólica;

donde cada membrana de separación (4) tiene un tamaño de poro de entre 60 y 90 nm,

donde el electrodo negativo (5) comprende aluminio,

2. Celda electroquímica secundaria según cualquiera de las reivindicaciones 1, donde la malla metálica que forma parte del electrodo positivo (3) se selecciona de entre una malla de níquel y una malla de acero.

5 3. Celda electroquímica aluminio-aire secundaria según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el catalizador que forma parte de la tinta catalítica del electrodo positivo (3) comprende óxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) y al menos un óxido metálico seleccionado de entre óxido de rutenio  $\text{RuO}_2$ , óxido de iridio  $\text{IrO}_2$ , óxido de níquel  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  y óxido de lantano  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

10

4. Celda electroquímica aluminio-aire secundaria según la reivindicación 3, donde el catalizador que forma parte de la tinta catalítica del electrodo positivo (3) es óxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ).

15

5. Celda electroquímica aluminio-aire secundaria según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el soporte para el catalizador que forma parte de la tinta catalítica del electrodo positivo (3) es nanopartículas de óxido de grafeno reducido.

20

6. Celda electroquímica aluminio-aire secundaria según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la disolución alcohólica que forma parte de la tinta catalítica del electrodo positivo (3) es una disolución acuosa de isopropanol en una proporción 3:1.

25

7. Celda electroquímica aluminio-aire secundaria según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el primer y el segundo electrodo positivo (3) tienen la misma composición.

30

8. Celda electroquímica aluminio-aire secundaria según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la membrana de separación (4) tiene un tamaño de poro de entre 60 y 90 pm.

35

9. Celda electroquímica aluminio-aire secundaria según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la membrana de separación (4) es de polietileno o politetrafluoroetileno.

10. Celda electroquímica aluminio-aire secundaria según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el electrodo negativo (5) se selecciona de entre aluminio y una aleación de aluminio que comprende al menos un metal seleccionado de entre Mg, Sn, Zn, In y Ga.

5

11. Celda electroquímica aluminio-aire secundaria según la reivindicación 10, donde el electrodo negativo (5) es una aleación de aluminio que comprende al menos un metal seleccionado de entre Mg, Sn, Zn, In y Ga, donde el porcentaje en peso del metal es de entre 0,1 % y 2 % con respecto al peso total de la aleación de aluminio.

10

12. Celda electroquímica aluminio-aire secundaria según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde el electrolito no acuoso comprende:

- un líquido iónico seleccionado de entre una sal de imidazolio, una sal de pirrolodinio, una sal de fosfonio o una combinación de las mismas;
- un disolvente orgánico seleccionado de entre carbonato de propileno, carbonato de dimetilo, tetrahidrofurano, acetonitrilo o una combinación de los mismos;
- y una sal de aluminio seleccionada de entre hexafluorofosfato de aluminio, cloruro de aluminio, nitrato de aluminio, isopropilato de aluminio o una combinación de las mismas.

15

20

13. Celda electroquímica aluminio-aire secundaria según la reivindicación 12, donde el electrolito no acuoso comprende una sal de imidazolio como líquido iónico.

25

14. Celda electroquímica aluminio-aire secundaria según cualquiera de las reivindicaciones 12 ó 13, donde el disolvente orgánico se selecciona de entre carbonato de propileno, carbonato de dimetilo o una combinación de los mismos.

30

15. Celda electroquímica aluminio-aire secundaria según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, donde el porcentaje en peso del disolvente orgánico del electrolito es de entre 0,1 % y 8 % con respecto al peso total del electrolito.

16. Celda electroquímica aluminio-aire secundaria según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, donde la sal de aluminio es nitrato de aluminio.

35

17. Celda electroquímica aluminio-aire secundaria según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, donde el porcentaje en peso de la sal de aluminio del electrolito es de entre 1 % y 5 % con respecto al peso total del electrolito.

FIG. 1.

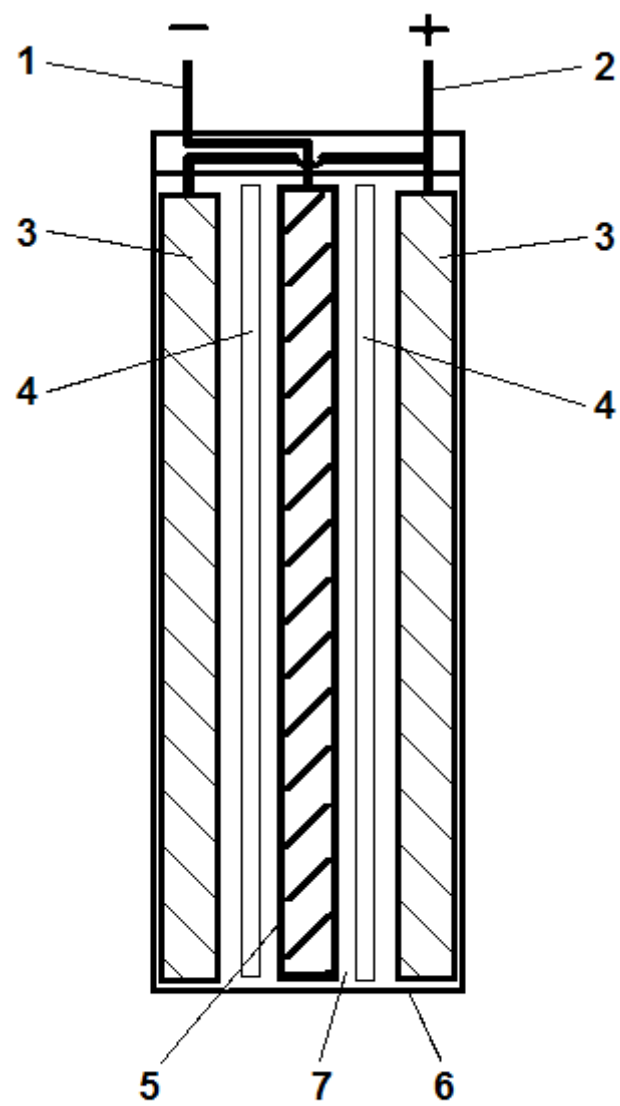


FIG. 2

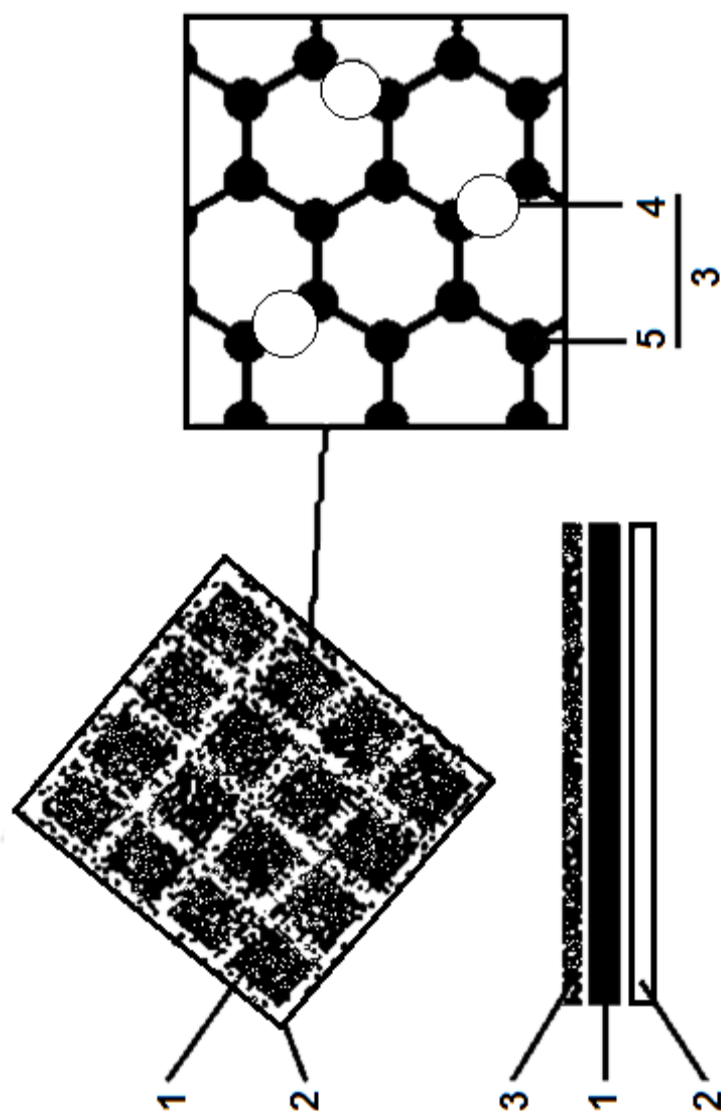


FIG. 3.





- ②① N.º solicitud: 201630411  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 05.04.2016  
③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **H01M12/06** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑤⑥ Documentos citados                                                                                                                                               | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| A         | US 2014106240 A1 (KOTANI et al.) 17/04/2014, Párrafos [38 - 57], [77-118]                                                                                           | 1-17                       |
| A         | US 2015093659 A1 (GONZALEZ et al.) 02/04/2015, Párrafos [9 - 36]                                                                                                    | 1-17                       |
| A         | WO 2015151099 A1 (TECHNION RES & DEV FOUNDATION) 08/10/2015, página 12, líneas 22 - 26; página 47, líneas 6 - 14; página 51, líneas 3 - 7; página 53, líneas 1 - 30 | 1-17                       |
| A         | US 2013202974 A1 (MIZUNO) 08/08/2013, párrafos [66 - 76]; párrafos [100 - 114]                                                                                      | 1-17                       |
| A         | US 9231269 B2 (NAKANISHI) 05/01/2016, columna 4, líneas 34 - 44; columna 5, línea 22 - columna 7, línea 51                                                          | 1-17                       |

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
28.09.2017

Examinador  
A. Rua Agüete

Página  
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01M

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPU, TXTE, XPESP, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.09.2017

**Declaración**

|                                                 |                       |           |
|-------------------------------------------------|-----------------------|-----------|
| <b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>            | Reivindicaciones 1-17 | <b>SI</b> |
|                                                 | Reivindicaciones      | <b>NO</b> |
| <b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b> | Reivindicaciones 1-17 | <b>SI</b> |
|                                                 | Reivindicaciones      | <b>NO</b> |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación              | Fecha Publicación |
|-----------|--------------------------------------------------|-------------------|
| D01       | US 2014106240 A1 (KOTANI et al.)                 | 17.04.2014        |
| D02       | US 2015093659 A1 (GONZALEZ et al.)               | 02.04.2015        |
| D03       | WO 2015151099 A1 (TECHNION RES & DEV FOUNDATION) | 08.10.2015        |

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El documento D1 divulga una celda electroquímica aluminio-aire secundaria que comprende :

-un electrodo positivo que comprende: una malla metálica ,una capa de difusión de gases del tipo tela de carbono no tejida y una tinta catalítica soportada sobre una lámina de nanofibras y nanotubos de carbono y una disolución alcohólica (párrafos 49, 78, 87,103).

-un ánodo de aluminio puro o en aleación (párrafo 108).

-una membrana de separación (párrafo 50).

La principal diferencias con la celda electroquímica objeto de la invención radica la selección de la carcasa de la pila, que en lugar de incorporar tubos para permitir la entrada del oxígeno, comprende microperforaciones para ello. Esta celda microperforada con el tamaño de poro suficientemente pequeño para que no salga el electrolito no acuoso no es una opción normal de diseño.

El documento D2 divulga una celda electroquímica aluminio-aire secundaria que comprende un electrodo positivo que comprende:

-un electrodo negativo de aluminio o una aleación de aluminio (párrafo 10).

-un electrodo positivo que comprende catalizador soportado sobre carbono poroso (párrafo 17)

- un electrolito no acuoso que comprende un líquido no iónico, un disolvente orgánico y tricloruro de aluminio. (párrafo 28-31)

-una membrana de separación (párrafo 36)

La principal diferencia con la celda eletroquímica objeto de la invención radica en la composición del electrodo positivo en concreto y en la configuración de la carcasa de la pila.

El documento D3 divulga una celda electroquímica aluminio-aire secundaria (pág. 56, líneas 23 a 25) que comprende :

-un electrodo negativo de aluminio o con una aleación de aluminio (pág.50, líneas 14-16)

-un electrodo positivo que comprende una malla metálica y un catalizador soportado sobre grafeno (pág.51, líneas 3-7)

-un electrolito no acuoso que comprende un líquido iónico (pág.12, líneas 25-36).

--una membrana de separación (pág. 47, líneas 8 a 10)

La principal diferencia con la celda electroquímica objeto de la solicitud radica en la configuración de la carcasa de la pila.

Ninguno de los documentos D1 a D3 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela una celda eletroquímica metal/aire secundaria en el que el conjunto de los elementos que la componen se encuentren envueltos en una carcasa microperforada para permitir la entrada y salida del oxígeno en las operaciones de carga y descarga de la batería, pero con un tamaño suficientemente pequeño para evitar la salida del electrolito no acuoso.

Por lo tanto, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 a 17 de la solicitud es nueva e implica actividad inventiva. (Art. 6 y 8 LP 11/86).