

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 948 525**

51 Int. Cl.:

H01M 10/44 (2006.01)

H01M 10/48 (2006.01)

H01M 12/08 (2006.01)

H01M 10/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.07.2018** **PCT/EP2018/068626**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.01.2019** **WO19011898**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2018** **E 18738317 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023** **EP 3652804**

54 Título: **Procedimiento para gestionar la energía eléctrica que pasa a través de una batería de metal-aire, y célula asociada**

30 Prioridad:

10.07.2017 FR 1756507

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.09.2023

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 2 948 525 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

Procedimiento para gestionar la energía eléctrica que pasa a través de una batería de metal-aire, y célula asociada

Sector de la técnica

La invención se refiere al campo de las baterías de metal-aire y, más concretamente, a los procedimientos de gestión de la energía eléctrica que pasa a través de estas baterías durante las fases de carga y descarga. La invención también puede referirse a una sola célula de metal-aire o a un conjunto de células que forman una batería.

Estado de la técnica

Las pilas de metal-aire constan generalmente de un electrodo negativo a base de un metal como el zinc, el hierro o el litio, acoplado a un electrodo de aire. Estos dos electrodos suelen estar en contacto con un electrolito alcalino acuoso.

Cuando una batería de este tipo se descarga, el oxígeno se reduce en el electrodo positivo y el metal se oxida en el electrodo negativo:

Descarga en el electrodo negativo: $M \rightarrow M^{n+} + n e^-$

Descarga en el electrodo positivo: $O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-$

La ventaja de los sistemas de metal-aire reside en la utilización de un electrodo positivo de capacidad infinita, ya que el oxígeno consumido en el electrodo positivo no necesita almacenarse en el electrodo, sino que puede tomarse del aire ambiental. Por tanto, los generadores electroquímicos de tipo metal-aire son conocidos por sus elevadas energías másicas, que pueden alcanzar varios centenares de Wh/kg.

Los electrodos de aire se utilizan, por ejemplo, en las pilas de combustible alcalinas, que son especialmente ventajosas frente a otros sistemas debido a la elevada cinética de reacción en los electrodos y a la ausencia de metales nobles como el platino.

Un electrodo de aire es una estructura sólida porosa, generalmente de polvo de carbono, en contacto con el electrolito líquido. La superficie de contacto entre el electrodo de aire y el electrolito líquido es una superficie de contacto denominada de "triple contacto" en la que están presentes simultáneamente el material sólido activo del electrodo (comprendiendo este electrodo generalmente también un catalizador), el oxidante gaseoso, es decir, el aire, y el electrolito líquido. El electrodo de aire suele estar compuesto de polvo de carbono con una gran superficie, lo que permite ofrecer una gran superficie de reacción y, por tanto, una gran densidad de corriente en relación con la superficie geométrica del electrodo. Una gran superficie de reacción es ventajosa para compensar la diferencia entre la densidad del oxígeno gaseoso y la de un líquido. Por ejemplo, la densidad molar del oxígeno en el aire es de aproximadamente 0,03 mol/L en comparación con el agua, que tiene una densidad de 55 mol/L. La gran superficie del carbono permite multiplicar los sitios de reacción en el electrodo de aire.

Una descripción de los diferentes tipos de electrodos de aire para pilas de zinc-aire puede encontrarse, por ejemplo, en el artículo bibliográfico de V. Neburchilov *et al.*, titulado "A review on air cathodes for zinc-air fuel cells", Journal of Power Sources 195 (2010) páginas 1271-1291. Cuando una pila de metal-aire necesita recargarse eléctricamente, la dirección de la corriente se invierte. El oxígeno se produce en el electrodo positivo y el metal se vuelve a depositar por reducción en el electrodo negativo:

Recarga en el electrodo negativo: $M^{n+} + n e^- \rightarrow M$

Recarga en el electrodo positivo: $4 OH^- \rightarrow O_2 + 2 H_2O + 4 e^-$

El electrodo de aire no está diseñado para utilizarse en el sentido inverso y tiende a destruirse mecánicamente por la presión hidráulica que se acumula cuando se produce oxígeno. Esta presión hidráulica suele provocar la rotura de los enlaces entre los granos de carbono que componen el electrodo de aire. Esta degradación reduce la vida útil de la batería.

Además, el catalizador añadido al electrodo de aire para mejorar el rendimiento energético de la reacción de reducción de oxígeno se degrada al potencial requerido para la reacción de oxidación inversa al cargar la batería. La corrosión del carbono en presencia de oxígeno por oxidación del carbono también se acelera a potenciales más altos. Para superar estos problemas de estabilidad, especialmente durante la carga, se ha propuesto utilizar un segundo electrodo positivo que solo se utiliza para cargar la batería. Un conmutador permite entonces conectar un terminal positivo de un circuito al segundo electrodo durante la carga, y conectar este terminal positivo al electrodo de aire cuando se descarga la batería. La solicitud internacional WO 2014/083267 describe un ejemplo de batería que utiliza un sistema de este tipo para proteger el electrodo de aire frente a degradación en la fase de carga.

Este segundo electrodo positivo, utilizado durante la carga de la batería, se compone normalmente de una rejilla metálica de níquel o de una aleación metálica. Este electrodo también puede estar compuesto por un material capaz de almacenar una cantidad limitada de energía eléctrica sin liberar oxígeno. Un ejemplo de este tipo de electrodo positivo es uno compuesto por óxido-hidróxido de níquel, NiO(OH).

Se ha descubierto que, durante la carga de la batería, este segundo electrodo positivo también puede verse sometido a degradación por la liberación de oxígeno. Esta degradación se produce con menor rapidez que en el electrodo de aire, pero conlleva un desacoplamiento del segundo electrodo positivo, lo que degrada progresivamente el rendimiento de la batería con cada ciclo.

El documento internacional WO2013/110097 describe células para baterías de metal-aire que implementan un primer electrodo metálico reversible, un electrodo de aire y un segundo electrodo reversible que actúa como cátodo en fase de descarga y como ánodo en fase de carga. En este documento se describe una descarga en dos fases en la que solo se utiliza el segundo electrodo positivo y solo al inicio de la descarga, y una segunda fase en la que se utiliza el electrodo de aire cuando la tensión entre los terminales de la batería ha caído lo suficiente como para alcanzar un valor umbral. En este documento, las dos fases de descarga son consecutivas y se controla la tensión para pasar de la primera fase a la segunda fase. Sin embargo, en las baterías, la medición de la tensión no es un buen indicador de la potencia de la batería y solo se utiliza para determinar el estado de carga. De hecho, en una batería (a diferencia de una resistencia), la tensión varía poco con la potencia y de forma no lineal, sino que depende de otros parámetros tales como el potencial termodinámico de los electrodos, el transporte de masa de los iones en el electrolito, los fenómenos de acumulación de carga en las superficies de contacto y las barreras de activación vinculadas a las reacciones de oxidación-reducción o el estado de carga del electrodo. Por consiguiente, la medición de la tensión realizada en una batería en el documento internacional WO2013/110097 no permite gestionar satisfactoriamente la potencia eléctrica que transita por la batería.

El documento US2011/0250512 describe una célula de metal-aire que comprende un electrodo negativo, un electrodo de aire positivo, un electrodo de liberación de oxígeno y un electrodo de alto rendimiento que permiten implementar fases de carga y descarga habituales a través del electrodo de aire y, en una realización, con un rendimiento mejorado a través del electrodo de alto rendimiento.

El objetivo es, por tanto, desarrollar una arquitectura de célula de metal-aire y un procedimiento de gestión de la energía eléctrica que pasa por una batería de metal-aire que proteja mejor los electrodos positivos bajo carga y prolongue adicionalmente la vida útil de la batería.

Objeto de la invención

En respuesta a los problemas expuestos anteriormente, la presente invención propone un procedimiento de gestión de energía eléctrica que pasa a través de una batería de metal-aire que comprende al menos una célula que comprende:

- un electrodo negativo;
- un primer electrodo positivo que forma un electrodo de aire de la célula y;
- un segundo electrodo positivo que forma un electrodo de potencia de la célula.

La célula comprende además un tercer electrodo positivo de evolución de oxígeno, comprendiendo el procedimiento, por tanto:

* una primera fase de carga de la célula en la que se aplica una tensión de carga a la célula, pasando la tensión de carga una corriente entre el electrodo negativo y el segundo electrodo positivo, estando los electrodos positivos primero y tercero eléctricamente inactivos; y

* una segunda fase de carga de la célula en la que la tensión de carga se aplica a la célula, haciendo pasar la tensión de carga la corriente entre el electrodo negativo y dicho tercer electrodo positivo de evolución de oxígeno, estando los electrodos positivos primero y segundo eléctricamente inactivos.

Al prever dos fases de carga distintas, afectando cada una de las cuales a un electrodo diferente, la invención permite proteger el segundo electrodo positivo de la degradación cuando se libera oxígeno en este electrodo. En efecto, se ha observado que la fase de carga de una batería de metal-aire implica generalmente una primera reacción de oxidación sin que se libere oxígeno en el segundo electrodo positivo (habitualmente de níquel u óxido de níquel), durante la cual el metal u óxido del segundo electrodo se transforma de un primer estado de oxidación a un segundo estado de oxidación. Cuando la mayor parte del metal u óxido metálico se ha transformado mediante esta primera reacción de oxidación, la batería aún no está totalmente cargada y una segunda reacción de oxidación transforma el metal u óxido metálico en el segundo estado de oxidación mediante una segunda reacción de

oxidación que implica la liberación de oxígeno.

De este modo, los inventores identificaron que la degradación del segundo electrodo positivo, utilizado habitualmente para proteger el electrodo de aire (primer electrodo positivo) frente a deterioro, no se produce al inicio de la carga, sino al final de la misma.

La naturaleza del material que compone el segundo electrodo positivo parece tener una capacidad eléctrica inferior a la del electrodo negativo de una batería de metal-aire. De este modo, para que el electrodo negativo se cargue completamente, hay que suministrar una energía eléctrica superior a la necesaria para oxidar el material del segundo electrodo positivo. La invención remedia la degradación lenta pero progresiva del segundo electrodo positivo proporcionando un tercer electrodo positivo realizado de un metal resistente a la liberación de oxígeno, y conectando este tercer electrodo positivo durante una segunda fase de carga, antes de que se forme oxígeno en el segundo electrodo positivo.

El término "electrodo de potencia" abarca todos los materiales que pueden utilizarse como segundo electrodo positivo en una batería de metal-aire. En particular, la invención puede comprender células en las que los segundos electrodos positivos comprenden óxidos gobernados por dos reacciones de oxidación diferentes en fase de carga, tal como se ha descrito anteriormente.

Según una realización, el segundo electrodo positivo que comprende un óxido de un metal en un estado de oxidación dado, el procedimiento puede comprender además:

- pasar de la primera a la segunda fase cuando se detecta un cambio en la tensión de carga.

El cambio de la primera fase de carga a la segunda fase de carga se realiza ventajosamente justo antes de que el oxígeno se libere del segundo electrodo positivo. Una indicación de dicho cambio puede ser, por ejemplo, un aumento en la variación de una tensión o corriente medida en los terminales de la batería. Habitualmente, cuando la primera reacción de oxidación del óxido del segundo electrodo positivo empieza a llegar a su fin porque la mayor parte del óxido se ha transformado, la dinámica de la reacción de oxidación puede reflejarse mediante una caída de la tensión en los terminales de la batería (un aumento de la amplitud de esta tensión) o una disminución de la corriente que pasa por la batería si la tensión se mantiene constante. La medición de este cambio puede ser un criterio para pasar a la segunda fase de carga.

En una realización, el procedimiento puede comprender además:

- al menos durante la primera fase de carga, medir una amplitud de tensión entre el electrodo negativo y el segundo electrodo positivo,

- al detectar una medición de dicha amplitud de tensión por encima de un umbral de tensión predeterminado, desconectar el segundo electrodo positivo y conectar el tercer electrodo positivo, para pasar de la primera fase de carga a la segunda fase de carga.

La amplitud de tensión se mide entre el electrodo negativo y el segundo electrodo positivo, en particular porque es a través de estos dos electrodos por donde circula la corriente de carga en la célula durante la primera fase de carga.

En particular, el umbral de tensión puede ser una amplitud de tensión por encima de la cual se libera oxígeno del segundo electrodo positivo.

Según una realización, para una fase de descarga de la célula en la que el electrodo negativo está conectado a un terminal negativo de un circuito eléctrico para suministrar energía eléctrica a dicho circuito eléctrico, el procedimiento puede comprender además:

- obtener información sobre la demanda de energía eléctrica de dicho circuito y, en función de la demanda del circuito, aplicar una de las siguientes medidas:

- * un primer régimen de descarga de la célula en el que el primer electrodo positivo está conectado a un terminal positivo del circuito eléctrico, y

- * un segundo régimen de descarga de la célula en el que el segundo electrodo positivo está conectado al terminal positivo del circuito eléctrico.

Los inventores han descubierto que las propiedades eléctricas de los distintos electrodos positivos de una batería de metal-aire no confieren a la batería el mismo rendimiento. El primer electrodo positivo, o electrodo de aire, tiene una alta densidad de energía, lo que significa que puede suministrar energía durante mucho tiempo, pero a niveles de potencia moderados. En efecto, la potencia suministrada por el electrodo de aire de una batería de metal-aire está limitada por la velocidad de difusión del aire en el electrodo. El segundo electrodo positivo tiene, a su vez, una

densidad de energía menor que el primer electrodo positivo, pero no está limitado por la velocidad de difusión del aire, lo que no afecta a su uso en descarga. De este modo, este segundo electrodo positivo puede proporcionar una mayor potencia eléctrica en descarga, pero durante un periodo más corto que el primer electrodo positivo. Este segundo electrodo positivo, denominado electrodo de potencia, puede utilizarse ventajosamente cuando existe una demanda de potencia, mientras que el electrodo de aire puede utilizarse en un modo de funcionamiento habitual sin demanda de potencia. La misma lógica puede implementarse para cargar la batería, optimizando de este modo el uso del segundo electrodo positivo en la primera fase de carga, que puede cargarse más rápidamente que el tercer electrodo positivo. De este modo, en ciertos casos, puede ser ventajoso favorecer la conexión del segundo electrodo positivo cuando se suministra una potencia eléctrica elevada a la batería en carga, y favorecer el tercer electrodo positivo o el primer electrodo positivo para potencias eléctricas de carga inferiores, en la primera fase de carga de la batería.

En particular, el primer régimen puede corresponder a una alimentación de potencia eléctrica inferior a un umbral de demanda del circuito y el segundo régimen puede corresponder a una alimentación de potencia eléctrica superior al umbral de demanda.

En particular, el procedimiento puede comprender además:

- medir una amplitud de tensión entre el electrodo negativo y un electrodo del primer electrodo positivo y el segundo electrodo positivo que está conectado al terminal positivo del circuito; y

cuando la amplitud de la tensión es superior a una tensión umbral predeterminada, siendo la tensión umbral representativa de un umbral de demanda del circuito:

- seleccionar el segundo régimen, y

cuando la tensión sea inferior a la tensión umbral:

- seleccionar el primer régimen.

El umbral de demanda de la batería en carga puede evaluarse controlando la amplitud de tensión en los terminales de la batería.

En particular, la tensión umbral predeterminada puede estimarse a intervalos de tiempo regulares a partir de una comparación entre una amplitud de tensión medida entre el electrodo negativo y el primer electrodo positivo y una amplitud de tensión medida entre el electrodo negativo y el segundo electrodo positivo.

Se ha comprobado que las propiedades eléctricas, y en particular la potencia eléctrica que puede suministrar la batería, cambian a medida que ésta se descarga. Esta potencia eléctrica disponible es mayor al principio de la descarga que al final. De este modo, conviene reevaluar la tensión umbral entre el segundo electrodo positivo y el primer electrodo positivo a medida que se descarga la batería, con el fin de optimizar el funcionamiento de la batería. El valor de la tensión umbral puede depender de la diferencia entre la tensión medida en los terminales del electrodo negativo y el primer electrodo positivo, y la tensión medida en los terminales del electrodo negativo y el segundo electrodo positivo. Alternativamente, la selección del primer régimen o del segundo puede realizarse a partir de la medición de una amplitud de corriente que pasa a través de la batería. El primer régimen de descarga se selecciona cuando la amplitud de corriente medida es inferior a un umbral de corriente y el segundo régimen de descarga se selecciona cuando la amplitud de corriente medida es superior al umbral de corriente.

En particular, la invención puede implementarse como un producto de programa informático que comprende una secuencia de instrucciones almacenadas en un medio de almacenamiento para su ejecución por un ordenador o un dispositivo dedicado, estando dicho programa configurado para ejecutar el procedimiento expuesto anteriormente por medio de una unidad de control.

La invención también se refiere a una célula para una batería de metal-aire que comprende:

- un electrodo negativo;

- un primer electrodo positivo que forma un electrodo de aire de la célula;

- un segundo electrodo positivo que forma un electrodo de potencia de la célula;

- un tercer electrodo positivo que forma un electrodo de liberación de oxígeno de la célula,

Estando la célula caracterizada porque el segundo electrodo positivo está situado entre el electrodo negativo y el primer electrodo positivo), comprendiendo la célula además una unidad de control configurada para implementar el procedimiento según la invención.

Según una realización preferida, el tercer electrodo positivo también está situado entre el electrodo negativo y el primer electrodo positivo.

5 La invención también se refiere a una célula para batería de metal-aire que comprende dos conjuntos de electrodos positivos descritos anteriormente, dispuestos simétricamente a ambos lados del electrodo negativo.

10 La arquitectura original de la batería de metal-aire de la presente invención protege eficazmente el segundo electrodo positivo frente a la degradación al proporcionar un tercer electrodo positivo, preferiblemente para reacciones que implican la liberación de oxígeno en carga. El segundo electrodo positivo puede tener una vida útil más larga y puede utilizarse, en particular, para la carga rápida o para proporcionar una mayor potencia eléctrica durante la descarga que el primer electrodo positivo.

15 Según una realización, el segundo electrodo positivo puede ser un electrodo metálico que comprende un compuesto que tiene un potencial de oxidación-reducción más positivo que un potencial de oxidación-reducción de un metal del electrodo negativo.

20 Según una realización, el segundo electrodo positivo puede ser un electrodo metálico que comprende un compuesto elegido entre: oxihidróxido de níquel, óxido de plata, óxido de manganeso y una mezcla de estos compuestos.

Estos materiales tienen la particularidad de ofrecer una potencia eléctrica superior a la del electrodo de aire. Además, estos materiales tienen un potencial de oxidación-reducción más positivo que el del metal que constituye el electrodo negativo. Estos materiales también tienen un potencial de oxidación-reducción más positivo que el del electrodo de aire.

25 Según una realización, el tercer electrodo positivo puede ser una rejilla metálica realizada de un compuesto seleccionado entre: acero, níquel y titanio.

30 Esta rejilla metálica también puede recubrirse con un catalizador, tal como, por ejemplo, un material de perovskita, para reducir las sobretensiones de liberación de oxígeno.

Según una realización, el segundo electrodo positivo puede estar configurado para tener una capacidad energética correspondiente sustancialmente a un tercio de la capacidad energética del electrodo negativo.

35 Esta relación de capacidad energética significa que la batería puede ofrecer un buen rendimiento en términos de energía, potencia y velocidad de carga.

La invención también puede referirse a una batería de metal-aire que comprende al menos una célula tal como las presentadas anteriormente.

40 Descripción de las figuras

El procedimiento objeto de la invención se comprenderá mejor tras la lectura de la siguiente descripción de ejemplos de realización presentados de modo ilustrativo, en modo alguno limitativos, y tras la observación de los dibujos a continuación, en los que:

45 - La figura 1A es una representación esquemática de una célula de batería de metal-aire que comprende un tercer electrodo positivo según la invención, y la figura 1B es una representación esquemática de una célula de batería de metal-aire simétrica que comprende dos conjuntos de electrodos positivos según la figura 1A, que tienen su electrodo negativo en común;

- la figura 2 es una representación esquemática de una conexión eléctrica que permite gestionar la energía eléctrica que pasa a través de una célula de batería de metal-aire según la invención;

55 - la figura 3 es un diagrama de flujo que representa un procedimiento de carga de una batería de metal-aire que comprende dos fases de carga según la invención;

60 - la figura 4 es un diagrama de flujo que representa un procedimiento de descarga de una batería de metal-aire que permite seleccionar un electrodo de potencia o un electrodo de alta densidad energética en función de una demanda de potencia;

- la figura 5 es un gráfico que representa la tensión medida en los terminales de una batería de metal-aire según la invención a lo largo del tiempo, durante varios ciclos de carga y descarga;

65 - la figura 6 es una representación esquemática de un sistema informático que puede utilizarse para implementar el procedimiento de la invención.

Por razones de claridad, las dimensiones de los distintos elementos representados en estas figuras no guardan necesariamente proporción con sus dimensiones reales. En las figuras, las referencias idénticas corresponden a elementos idénticos.

Descripción detallada de la invención

La presente invención propone una nueva arquitectura de células para baterías de metal-aire que permite aumentar su vida útil y su rendimiento eléctrico. La invención también propone un procedimiento de gestión de la energía eléctrica que pasa a través de una batería de metal-aire compuesta por al menos una célula que protege los electrodos positivos de la batería y prolonga su vida útil.

Para proteger un electrodo positivo utilizado durante la recarga de una batería de metal-aire, la invención propone añadir un tercer electrodo positivo utilizado preferiblemente cuando se produce oxígeno durante la carga de la batería.

Las baterías de metal-aire constan generalmente de un electrodo negativo de un metal como el zinc, el litio o el hierro. Las baterías de metal-aire descritas, por ejemplo, en el documento internacional WO 2014/083267 utilizan, además de un primer electrodo positivo conocido como electrodo de aire, un segundo electrodo positivo que se utiliza al cargar la batería.

El segundo electrodo positivo puede estar realizado habitualmente de un metal como níquel, la plata o el acero inoxidable. Este electrodo también puede estar compuesto por un material capaz de almacenar una cantidad limitada de energía eléctrica sin liberar oxígeno. Un ejemplo de este tipo de electrodo positivo es un electrodo compuesto por oxihidróxido de níquel, $\text{NiO}(\text{OH})$. Este electrodo se utiliza para la fase de carga para que no se libere oxígeno en la frágil estructura del electrodo de aire hecho de polvo de carbono.

Sin embargo, para evitar que la liberación de oxígeno deteriore progresivamente el segundo electrodo positivo, que también puede sufrir un fenómeno de desintegración que provoque una disminución del rendimiento eléctrico de la batería con el paso del tiempo, la invención propone una arquitectura de batería original conforme, por ejemplo, a la estructura representada en las figuras 1A o 1B.

La figura 1A representa una célula 100 de una batería de metal-aire que comprende un electrodo 10 negativo, un electrolito 50 con un pH fuertemente básico, habitualmente igual o superior a 14, y un primer electrodo 20 positivo que forma un electrodo de aire. El electrodo de aire comprende granos 21 de carbono en su estructura. Además, la célula 100 comprende un segundo electrodo 30 positivo que forma un electrodo de potencia de la batería que comprende la célula 100 y un tercer electrodo 40 positivo que forma un electrodo de liberación de oxígeno de la célula 100.

El electrodo negativo está destinado a conectarse a un terminal 101 negativo de la batería, y el electrodo de aire está destinado, al menos en la fase de descarga, a conectarse a un terminal 102 positivo de la batería. Los iones M^{n+} del metal M que constituye el electrodo negativo circulan en el electrolito entre los electrodos conectados a los terminales. El electrolito contiene también una elevada concentración de iones OH^- hidroxilo.

Los inventores han observado que el segundo electrodo 30 positivo también sufre una degradación durante las fases de carga, aunque ésta es más lenta que la degradación que sufriría el electrodo de aire si se utilizara el primer electrodo 20 positivo (el electrodo de aire) para la carga.

Para limitar el desgaste del segundo electrodo 30 positivo con el paso del tiempo y aumentar la vida útil de la batería, la invención propone prever dos fases de carga distintas: una primera fase de carga durante la cual el segundo electrodo 30 positivo está conectado al terminal 102 positivo de la batería, y una segunda fase de carga durante la cual el tercer electrodo 40 positivo está conectado al terminal 102 positivo de la batería. Durante la primera fase de carga, la corriente de carga que atraviesa la batería provoca la oxidación del segundo electrodo 30 positivo, pero durante un tiempo más corto que el que provocaría la degradación de dicho electrodo. La segunda fase de carga da lugar a una liberación de oxígeno en el tercer electrodo 40 positivo, que permite proteger al segundo electrodo 30 positivo de las consecuencias nefastas de esta elevada producción de oxígeno durante la carga.

En particular, se ha observado que el uso de óxidos metálicos en el segundo electrodo 30 positivo podría ser interesante para aumentar adicionalmente el rendimiento eléctrico de una batería de metal-aire.

Este segundo electrodo 30 positivo, generalmente constituido por un metal como el níquel, se compone a veces de un óxido como el oxihidróxido de níquel (NiOOH) que utiliza el par Ni(II)/Ni(III) .

Se ha descubierto que el uso de oxihidróxido de níquel (NiOOH) que utiliza el par Ni(II)/Ni(III) en el material del segundo electrodo 30 positivo tiene ventajas desde el punto de vista eléctrico. En efecto, el oxihidróxido de níquel es

más potente que el electrodo de aire. El electrodo de aire ofrece densidades de energía superiores a las que se pueden alcanzar con un electrodo de oxihidróxido de níquel, pero está limitado por la velocidad de difusión del aire en la estructura del electrodo, lo que reduce la potencia que puede suministrar una batería que utiliza únicamente el primer electrodo 20 positivo en la fase de descarga.

El uso de un segundo electrodo 30 positivo de oxihidróxido de níquel ofrece la posibilidad de combinar las ventajas del tiempo de ciclo de descarga de las baterías de metal-aire (accesibles gracias a la alta densidad energética de los electrodos de aire) con el rendimiento de potencia de las baterías de metal-níquel. Una célula de batería de metal-aire que utiliza un óxido metálico como el oxihidróxido de níquel como segundo electrodo 30 positivo forma una célula híbrida "metal-níquel-aire".

En la fase de descarga, se observa la siguiente reacción en el segundo electrodo 30 positivo:

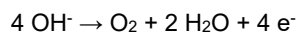


Una batería de este tipo puede permitir una gestión más fina de la potencia y la energía eléctrica que pasa por la batería. Cuando una demanda de potencia habitual llega a la batería en la fase de descarga, el primer electrodo 20 positivo puede conectarse al terminal positivo. Para demandas de potencia superiores, el segundo electrodo positivo puede conectarse al oxihidróxido de níquel.

La capacidad eléctrica (expresada en mAh/cm²) del segundo electrodo positivo de oxihidróxido de níquel es inferior a la del electrodo 10 negativo. Una consecuencia de esta diferencia de capacidad es que la recarga de la célula requiere la intervención de dos reacciones de oxidación en el segundo electrodo 30 positivo. En una primera reacción de oxidación, el níquel en estado de oxidación (II) se transforma en níquel en estado de oxidación (III) según la reacción:



Cuando el níquel ha cambiado de estado de oxidación, una segunda reacción de oxidación toma el relevo para seguir cargando el electrodo 10 negativo (este electrodo negativo suele ser de zinc, hierro o litio), hasta que la batería está totalmente cargada. Esta segunda reacción convierte los iones hidroxilo del electrolito 50 en oxígeno mediante la reacción convencional de liberación de oxígeno:



La separación de la carga de una batería de metal-aire en dos fases, tal como se ha descrito anteriormente, previniendo una primera fase en la que se utiliza el segundo electrodo 30 positivo y, a continuación, una segunda fase en la que se utiliza un tercer electrodo 40 positivo, es especialmente interesante cuando el segundo electrodo 30 positivo está compuesto por un óxido que experimenta dos reacciones de oxidación sucesivas, tal como se ha descrito anteriormente. Conviene entonces prever un cambio de la primera fase de carga a la segunda fase de carga cuando la primera reacción de oxidación (reacción b) haya transformado la mayor parte del metal del óxido de un primer estado de oxidación a un segundo estado de oxidación.

El ejemplo descrito anteriormente se refiere habitualmente a un segundo electrodo 30 positivo realizado de oxihidróxido de níquel. Sin embargo, pueden utilizarse otros compuestos, como óxido de plata u óxido de manganeso. El segundo electrodo 30 positivo es habitualmente un compuesto con un potencial de oxidación-reducción más positivo que un potencial de oxidación-reducción del metal del electrodo negativo (habitualmente zinc, hierro o litio). También es ventajoso proporcionar un material para el segundo electrodo 30 positivo que tenga un potencial de oxidación-reducción más positivo que el potencial de oxidación-reducción del electrodo de aire.

La implementación del procedimiento de carga y descarga puede realizarse mediante un sistema de relés o cualquier tipo de conmutador, como los que se muestran en la figura 2.

La figura 1B representa una célula (100) simétrica de una batería de metal-aire que comprende dos conjuntos de electrodos positivos según la figura 1A que tienen su electrodo negativo en común. La célula simétrica comprende un electrodo 10 negativo, un electrolito 50 con un pH fuertemente básico, habitualmente igual o superior a 14 y, a ambos lados del electrodo 10 negativo, un conjunto de electrodos positivos que comprende un primer electrodo 20 positivo que forma un electrodo de aire, un segundo electrodo 30 positivo que forma un electrodo de potencia de la batería que comprende la célula 100 y un tercer electrodo 40 positivo que forma un electrodo de liberación de oxígeno de la célula 100.

De este modo, según una realización particular, los electrodos positivos primero, segundo y tercero están colocados simétricamente en la célula (100) alrededor del electrodo 10 negativo.

La figura 2 representa esquemáticamente un electrodo 10 negativo, un primer electrodo 20 positivo (electrodo de aire), un segundo electrodo 30 positivo (conocido como electrodo de potencia) y un tercer electrodo 40 positivo

(habitualmente una rejilla metálica realizada de un metal, preferiblemente un metal puro como el níquel o la plata. Los electrodos de la figura 2 están realizados de materiales estables en el medio altamente básico de un electrolito de batería de metal-aire.

La batería 200 está conectada por sus terminales 101 y 102 negativo y positivo a un circuito que suministra energía a la batería o consume la energía suministrada por la batería. En la figura 2, el circuito 201 suministra energía para cargar la batería. El terminal 202 negativo del circuito 201 está conectado al electrodo 10 negativo mientras que el terminal 203 positivo del circuito 201 está conectado a un electrodo positivo de la batería 200. Un primer conmutador 210 permite seleccionar una conexión entre el terminal 203 positivo del circuito 201 y el primer electrodo 20 positivo o uno del segundo electrodos 30 positivo y el tercer electrodo 40 positivo.

Este primer conmutador 210 comprende tres puntos 211, 212, 213 de conexión, un elemento 214 que permite conectar el punto 211 de conexión a uno cualquiera de los puntos 212 o 213.

Un primer dispositivo de medición permite controlar un parámetro eléctrico de la batería, como una corriente, un potencial eléctrico o una tensión, aguas arriba del primer conmutador 210, para compararlo con un valor umbral utilizado para determinar cuándo el primer conmutador debe cambiar del electrodo de aire a uno de los otros dos electrodos positivos. El primer dispositivo de medición puede ser una sonda de corriente o un voltímetro 204, por ejemplo.

Un segundo conmutador 220 colocado aguas abajo del punto 212 de conexión permite seleccionar un electrodo del segundo electrodo 30 positivo y del tercer electrodo 40 positivo. Este segundo conmutador 220 también comprende tres puntos 221, 222, 223 de conexión y un elemento 224 que permite conectar el punto 221 de conexión a uno de los electrodos del segundo electrodo 30 positivo conectado al punto 223 de conexión y el tercer electrodo 40 positivo conectado al punto 222 de conexión.

Un segundo dispositivo de medición permite controlar un parámetro eléctrico de la batería, como una corriente, un potencial eléctrico o una tensión, aguas arriba del segundo conmutador 220 y aguas abajo del primer conmutador 210. Este parámetro eléctrico se compara con el valor umbral para determinar cuándo debe conmutarse el primer conmutador de un electrodo al otro. El segundo dispositivo de medición puede ser, por ejemplo, una sonda de corriente o un voltímetro 205.

La utilización de un primer conmutador 210 y un segundo conmutador 220 permite implementar el procedimiento de carga en dos fases de la invención y también permite una gestión más adecuada de la restitución de energía eléctrica por parte de la batería 200 en la fase de descarga.

La figura 3 representa esquemáticamente un diagrama de flujo de tres etapas para cargar una célula 100 de batería 200 de metal-aire según la invención.

Inicialmente, los conmutadores 210 y 230 primero y segundo están configurados para conectar el segundo electrodo 30 positivo al terminal 203 positivo de un circuito 201 que suministra energía eléctrica a la batería. La primera etapa S301 corresponde por tanto al inicio de carga de la batería, que implica preferiblemente en primer lugar el segundo electrodo 30 positivo. Este segundo electrodo 30 positivo puede en particular recargarse mediante la reacción de oxidación b) mencionada anteriormente cuando el segundo electrodo 30 positivo comprende oxihidróxido de níquel. De este modo, en la primera fase S301 de carga, cuando el segundo electrodo 30 positivo comprende un óxido como el óxido de níquel, no se libera oxígeno del electrodo, lo que permite protegerlo frente a un deterioro prematuro.

Tal como se indica en la etapa S302, una amplitud de tensión medida por el segundo dispositivo de medición, por ejemplo el voltímetro 205 de la figura 2, se compara con un umbral de tensión V_{th2} , 300. Este umbral de tensión es una amplitud de tensión por encima de la cual se libera oxígeno en el segundo electrodo positivo. Una forma de determinar este umbral de tensión consiste en observar una variación en la velocidad de aumento de la amplitud de tensión medida por el voltímetro 205. Dicha variación de tensión es una señal de que la mayor parte del metal del electrodo se ha transformado de un primer estado de oxidación a un segundo estado de oxidación (según la reacción b) y que la segunda reacción de oxidación con liberación de oxígeno está a punto de comenzar.

Esta variación se manifiesta generalmente por un cambio brusco de la tensión en los terminales de la célula o la corriente que circula por la célula.

Para una célula de batería de zinc-aire con un segundo electrodo positivo de oxihidróxido de níquel y un tercer electrodo positivo de níquel metálico, el umbral 300 de tensión puede estar comprendido habitualmente entre 1,5 V y 2,5 V, y preferiblemente puede fijarse en 1,9 V. El valor de este umbral 300 de tensión depende, en particular, del metal del electrodo 10 negativo (por ejemplo, zinc, hierro o litio) y de la constitución del segundo electrodo 30 positivo.

Mientras que el valor de la tensión V_2 medido por el segundo dispositivo de medición (voltímetro 224 en la figura 2)

corresponda a una amplitud inferior a la del umbral 300 de tensión, se produce la carga en el segundo electrodo 30 positivo. Cuando la amplitud de la tensión medida supera el umbral 300 de tensión, el segundo conmutador 220 desconecta el segundo electrodo 30 positivo del terminal 203 positivo del circuito 201 y conecta el tercer electrodo 40 positivo a este terminal 203 positivo, tal como se ilustra en la etapa S303 de la figura 3. Esta etapa S303 corresponde a la segunda fase de carga del procedimiento según la invención.

En la medida en que la potencia eléctrica suministrada a la batería bajo carga puede estar sujeta a fluctuaciones, por ejemplo un aporte repentino de alta potencia eléctrica, puede ser ventajoso prever una comparación de la tensión V2 con el umbral 300 de tensión en continuo.

En algunos ejemplos de aplicación de la presente invención, el circuito 201 puede comprender un panel fotovoltaico o un acumulador de vehículo eléctrico, para los que la potencia de carga eléctrica fluctúa con el tiempo. La cantidad de luz solar puede generar picos de potencia en el circuito 201. Del mismo modo, en un vehículo eléctrico, el frenado puede proporcionar una oportunidad para recuperar la alta potencia generada durante un corto periodo de tiempo. Cuando se producen tales situaciones, es ventajoso cargar preferiblemente el segundo electrodo 30 positivo, que, particularmente cuando está compuesto por un óxido metálico, es capaz de ofrecer una carga más rápida que el tercer electrodo 40 positivo. Proceder de esta manera durante breves aportes de alta potencia de carga limita los efectos negativos de la liberación de oxígeno en el segundo electrodo 30 positivo, pero reduce el tiempo de carga.

Además, puede preverse una variante en el procedimiento de carga en la que el tercer electrodo 40 positivo o el primer electrodo positivo se conecten al terminal 203 positivo del circuito 201 al inicio de la carga, de modo que el segundo electrodo 30 positivo solo se conecte cuando la potencia eléctrica suministrada a la batería supera un umbral determinado. Este umbral de potencia eléctrica suministrada puede detectarse en particular mediante una sonda de corriente, una sonda de efecto Hall, un voltímetro o un amperímetro que miden la corriente o la tensión en los terminales de la batería. Los conmutadores conmutan la carga hacia el segundo electrodo 30 positivo cuando se detecta una variación brusca al alza de la amplitud de corriente o de la amplitud de tensión en los terminales de la batería.

Una vez que la batería 200 está total o parcialmente cargada, mediante un procedimiento de carga que comprende dos fases como las descritas anteriormente, puede utilizarse para su descarga.

La figura 4 ilustra un diagrama de flujo en el que el circuito 201 consume la energía eléctrica suministrada por la batería 200.

Cuando la batería 200 está descargada, el tercer electrodo 40 positivo apenas se utiliza y el segundo conmutador 220 conecta el segundo electrodo 30 positivo al terminal 203 positivo del circuito 201.

En particular, al inicio de la descarga, es posible colocar el primer conmutador 210 en una posición que conecta el primer electrodo 20 positivo al terminal 203 positivo del circuito 201. Esto se representa en la etapa S401 de la figura 4. El primer electrodo 20 positivo consume oxígeno del aire para suministrar potencia eléctrica al circuito. Sin embargo, la velocidad de difusión del aire en la estructura porosa del electrodo de aire limita la potencia eléctrica máxima que puede suministrar la batería en esta configuración.

Para responder a demandas de potencia superiores, la invención propone, en fase de descarga, determinar un umbral de demanda de potencia eléctrica del circuito 201. Cuando se identifica una demanda de potencia superior al umbral de demanda, se activa el primer conmutador 210 para conectar el segundo electrodo 30 positivo al terminal 203 positivo del circuito 201 desconectando el electrodo de aire.

Tal como se muestra en el diagrama de flujo de la figura 4, el umbral de demanda puede ser una tensión 400 umbral, Vth1. Cuando la amplitud de la tensión V1 medida por el voltímetro 204 de la figura 2 es superior a la tensión 400 umbral, la descarga sigue un primer régimen de descarga utilizando el electrodo de aire en el terminal 203 positivo del circuito 201. Cuando la amplitud de la tensión V1 es inferior a la tensión 400 umbral, el primer conmutador conecta el segundo electrodo 30 positivo al terminal 203 positivo del circuito 201. Esto se representa mediante las etapas S403 y S404 de la figura 4.

Además, la figura 4 también muestra que la tensión umbral se estima continuamente en una etapa S402 intermedia. En efecto, la capacidad de la batería para responder a una demanda de potencia del circuito disminuye a medida que la batería se descarga. En particular, la tensión 400 umbral puede estimarse a partir de una comparación entre la amplitud de una tensión medida entre el electrodo 10 negativo y el primer electrodo 20 positivo, y la amplitud de una tensión medida entre el electrodo 10 negativo y el segundo electrodo 30 positivo. Alternativamente, la tensión 400 umbral puede estimarse a partir de mediciones realizadas durante un primer ciclo de descarga de la batería, o a partir de simulaciones numéricas realizadas teniendo en cuenta los materiales utilizados en los electrodos de la batería.

El procedimiento descrito anteriormente puede implementarse en particular por una unidad de control tal como un BMS (battery management system, según el término en inglés).

En particular, se ha comprobado que el rendimiento eléctrico de los electrodos positivos depende de su tamaño. Un electrodo más grueso ofrece una mayor densidad de energía debido a la presencia de una mayor cantidad de material que puede transformarse según las reacciones de oxidación-reducción que tienen lugar en la batería, pero una menor potencia debido a una mayor resistencia eléctrica. Para lograr un buen equilibrio entre potencia disponible y densidad de potencia, es ventajoso prever un segundo electrodo 30 positivo cuya capacidad energética (expresada en mAh/cm²) corresponda sustancialmente a un tercio de la capacidad energética del electrodo 10 negativo. Esta relación ofrece un buen rendimiento energético y de energía en una batería de metal-aire con un segundo electrodo 30 positivo realizado, en particular, de oxihidróxido de níquel.

Los ciclos de carga y descarga descritos anteriormente se repiten en una batería de metal-aire durante toda su vida útil. La figura 5 ilustra para ello la tensión medida en los terminales de una batería de metal-aire formada por una célula tal como la descrita anteriormente durante dos ciclos sucesivos de carga/descarga.

El eje 501 vertical de la figura 5 representa la tensión medida en los terminales de la célula, mientras que el eje 502 horizontal representa el tiempo en horas.

La figura 5 comprende, en particular, un primer ciclo 512 de corriente constante durante el cual la amplitud de tensión medida disminuye gradualmente. Este primer ciclo 512 corresponde a un ciclo de descarga de la batería. El primer ciclo 512 es continuo y no comprende la conmutación repetida entre el electrodo de aire y el electrodo de potencia para responder a las demandas de potencia a lo largo del tiempo. Es muy posible, sin embargo, descargar la batería con un perfil de tensión muy diferente cuando se produce una mayor demanda de energía en uno o más puntos del ciclo de descarga. El primer ciclo 512 se subdivide en dos regímenes: un segundo régimen 510 durante el cual se utiliza el segundo electrodo 30 positivo, y un primer régimen 511 durante el cual se utiliza el primer electrodo 20 positivo. La transición del primer régimen al segundo régimen está marcada por una disminución significativa y rápida de la amplitud 504 de la tensión. Como puede observarse en la curvatura de la evolución de la tensión medida a lo largo del tiempo durante el segundo régimen 510, la potencia disponible en el segundo electrodo 30 positivo disminuye a medida que se descarga la batería.

Cuando la batería se descarga, comienza un segundo ciclo 522. Se trata de un ciclo de carga de la batería. En una primera fase 520, el segundo electrodo 30 positivo está conectado mientras que el electrodo de aire y el tercer electrodo 40 positivo están eléctricamente inactivos. Cuando la amplitud de tensión 503 medida alcanza un valor umbral (por ejemplo 1,9 V), la segunda reacción de oxidación con producción de oxígeno está a punto de comenzar en el segundo electrodo 30 positivo. El segundo conmutador 220 conecta entonces el tercer electrodo 40 positivo al terminal positivo del circuito 201, mientras que el electrodo de aire y el segundo electrodo positivo están eléctricamente inactivos. Esta segunda fase 521 de carga que utiliza el tercer electrodo 40 positivo protege al segundo electrodo 30 positivo contra los efectos negativos de la liberación de oxígeno.

Entre dos ciclos de carga/descarga, la batería puede permanecer inactiva, lo que se representa en la figura 5 mediante un periodo 523 durante el cual la tensión medida es la tensión en circuito abierto al final de la carga de la batería. Los ciclos de carga/descarga se repiten tantas veces como sea necesario hasta que sea necesario sustituir la batería.

La invención también se refiere a un producto de programa informático que comprende una secuencia de instrucciones almacenadas en un medio de almacenamiento para su ejecución por un ordenador o dispositivo dedicado, estando el programa configurado para ejecutar el procedimiento descrito anteriormente mediante una unidad de control.

La figura 6 representa un ejemplo de un sistema informático que permite hacer funcionar un producto de programa informático que comprende instrucciones que implementan el procedimiento de la presente invención.

En esta realización, el dispositivo comprende un ordenador 600, que comprende una memoria 605 para almacenar las instrucciones que permiten implementar el procedimiento, los datos de medición recibidos y los datos temporales para realizar las diversas etapas del procedimiento descrito anteriormente.

El ordenador comprende además un circuito 604. Este circuito puede ser, por ejemplo:

- un procesador capaz de interpretar instrucciones en forma de programa informático, o
- una tarjeta electrónica cuyas etapas de procedimiento se describen en el silicio, o bien
- un chip electrónico programable, como un chip FPGA ("Field-Programmable Gate Array" según el término en inglés).

Este ordenador comprende una interfaz 603 de entrada para recibir datos de medición, y una interfaz 606 de salida para suministrar comandos que controlen el dispositivo 607 de evacuación. Por último, para facilitar la interacción

con el usuario, el ordenador puede comprender una pantalla 601 y un teclado 602. Por supuesto, el teclado es opcional, especialmente en el caso de un ordenador en forma de tableta táctil, por ejemplo.

5 La invención no se limita exclusivamente a los ejemplos de realización utilizados para ilustrar la invención presentados anteriormente. En particular, los materiales utilizados en los distintos electrodos se indican únicamente a título ilustrativo. En particular, puede utilizarse un tercer electrodo positivo incluso cuando el segundo electrodo positivo sea en sí mismo una rejilla metálica y no un material que comprenda un óxido sometido a dos reacciones de oxidación diferentes y sucesivas en la fase de carga.

10 La invención se aplica a baterías recargables de metal-aire, y permite aumentar su vida útil y su rendimiento eléctrico. La gestión mejorada de la energía eléctrica que pasa por una batería de metal-aire según la invención permite utilizarlas en numerosos sistemas, como los dispositivos fotovoltaicos, sometidos a variaciones de tensión vinculadas a la luz solar, o los vehículos eléctricos, que consumen y almacenan potencia eléctrica variable vinculada al uso que se hace del vehículo y a las condiciones de frenado o aceleración.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de gestión de la energía eléctrica que pasa a través de una batería (200) de metal-aire que comprende al menos una célula (100), que comprende:

- un electrodo (10) negativo;
- un primer electrodo (20) positivo que forma un electrodo de aire de la célula y;
- un segundo electrodo (30) positivo que forma un electrodo de potencia de la célula;

caracterizado porque, la célula comprende además un tercer electrodo (40) positivo de liberación de oxígeno, el procedimiento comprende:

* una primera fase (521) de carga de la célula en la que se aplica una tensión de carga a la célula, haciendo pasar la tensión de carga una corriente entre el electrodo negativo y el segundo electrodo positivo, estando los electrodos positivos primero y tercero eléctricamente inactivos; y

* una segunda fase (520) de carga de la célula en la que se aplica la tensión de carga a la célula, haciendo pasar la tensión de carga la corriente entre el electrodo negativo y dicho tercer electrodo positivo de liberación de oxígeno, estando los electrodos positivos primero y segundo eléctricamente inactivos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque**, el segundo electrodo positivo comprende un óxido de un metal en un estado de oxidación determinado, el procedimiento comprende además:

- pasar de la primera fase a la segunda fase cuando se detecta un cambio en la tensión de carga.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** comprende además:

- al menos durante la primera fase de carga, medir una amplitud de tensión entre el electrodo negativo y el segundo electrodo positivo,
- al detectar una medición de dicha amplitud de tensión por encima de un umbral (300) de tensión predeterminado, desconectar el segundo electrodo positivo y conectar el tercer electrodo positivo, para pasar de la primera fase de carga a la segunda fase de carga.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el umbral de tensión es una amplitud de tensión por encima de la cual se produce una liberación de oxígeno en el segundo electrodo positivo.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque**, para una fase de descarga de la célula en la que el electrodo negativo está conectado a un terminal (202) negativo de un circuito (203) eléctrico para suministrar energía eléctrica a este circuito eléctrico, el procedimiento comprende además:

- obtener información sobre la demanda de energía eléctrica de dicho circuito, y

en función de la demanda del circuito, aplicar uno elegido de:

* un primer régimen (511) de descarga de la célula en el que el primer electrodo positivo está conectado a un terminal (203) positivo del circuito eléctrico, y

* un segundo régimen (510) de descarga de la célula en el que el segundo electrodo positivo está conectado al terminal positivo del circuito eléctrico.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado porque** el primer régimen corresponde a un suministro de potencia eléctrica inferior a un umbral de demanda del circuito y el segundo régimen corresponde a un suministro de potencia eléctrica superior al umbral de demanda.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, que comprende además:

- medir una amplitud de tensión entre el electrodo negativo y un electrodo del primer electrodo positivo y el segundo electrodo positivo que está conectado al terminal positivo del circuito; y

cuando la amplitud de tensión es superior a una tensión (400) umbral predeterminada, siendo la tensión umbral representativa de un umbral de demanda del circuito:

- seleccionar el segundo modo, y

cuando la tensión es inferior a la tensión umbral:

5 - seleccionar el primer régimen.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la tensión umbral predeterminada se estima a intervalos de tiempo regulares a partir de una comparación entre una amplitud de tensión medida entre el electrodo negativo y el primer electrodo positivo y una amplitud de tensión medida entre el electrodo negativo y el segundo electrodo positivo.

9. Producto de programa informático que comprende una secuencia de instrucciones almacenadas en un medio de almacenamiento para su ejecución por un ordenador o un dispositivo dedicado, estando dicho programa configurado para ejecutar el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 por medio de una unidad de control.

10. Célula (100) para una batería (200) de metal-aire que comprende:

- un electrodo (10) negativo;

20 - un primer electrodo (20) positivo que forma un electrodo de aire de la célula;

- un segundo electrodo (30) positivo que forma un electrodo de potencia de la célula;

- un tercer electrodo (40) positivo que forma un electrodo de liberación de oxígeno de la célula;

25 estando la célula **caracterizada porque**:

el segundo electrodo (30) positivo está colocado entre el electrodo (10) negativo y el primer electrodo (20) positivo, comprendiendo la célula (100) además una unidad de control configurada para implementar el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

11. Célula según la reivindicación 10, **caracterizada porque** el tercer electrodo (40) positivo está colocado entre el electrodo (10) negativo y el primer electrodo (20) positivo.

35 12. Célula según cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizada porque** el segundo electrodo positivo es un electrodo metálico que comprende un compuesto que tiene un potencial de oxidación-reducción más positivo que un potencial de oxidación-reducción de un metal del electrodo negativo.

40 13. Célula según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en la que el segundo electrodo positivo es un electrodo metálico que comprende un compuesto elegido de: oxihidróxido de níquel, óxido de plata, óxido de manganeso y una mezcla de estos compuestos.

45 14. Célula según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, **caracterizada porque** el tercer electrodo positivo es una rejilla metálica realizada de un compuesto elegido de: acero, níquel, titanio.

15. Célula según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, **caracterizada porque** el segundo electrodo positivo está configurado para tener una capacidad energética correspondiente sustancialmente a un tercio de la capacidad energética del electrodo negativo.

50 16. Célula (100) para una batería (200) de metal-aire que comprende dos conjuntos de electrodos positivos según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, dispuestos simétricamente a ambos lados del electrodo (10) negativo.

17. Batería de metal-aire que comprende al menos una célula según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16.

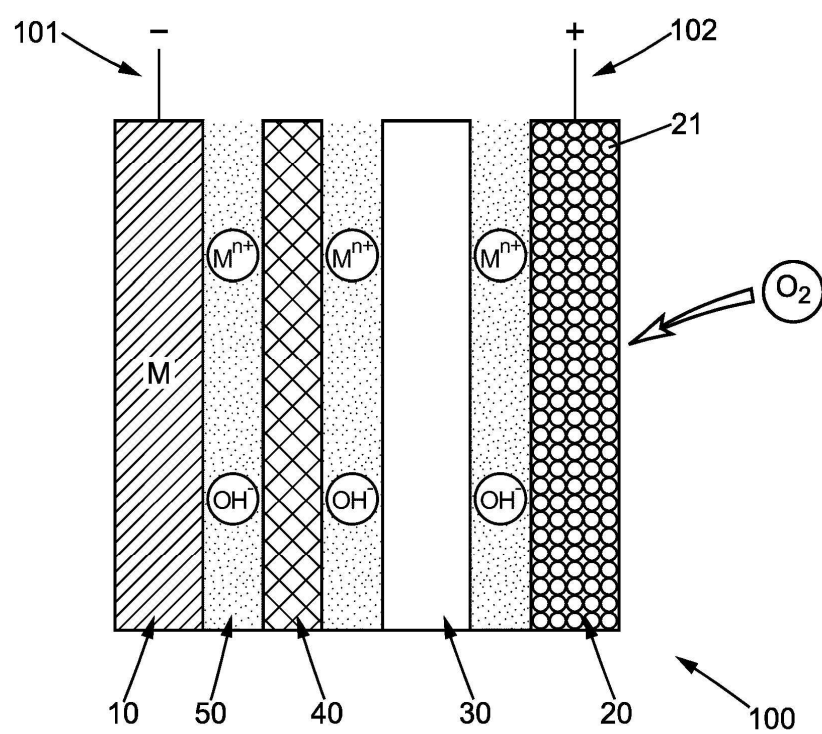
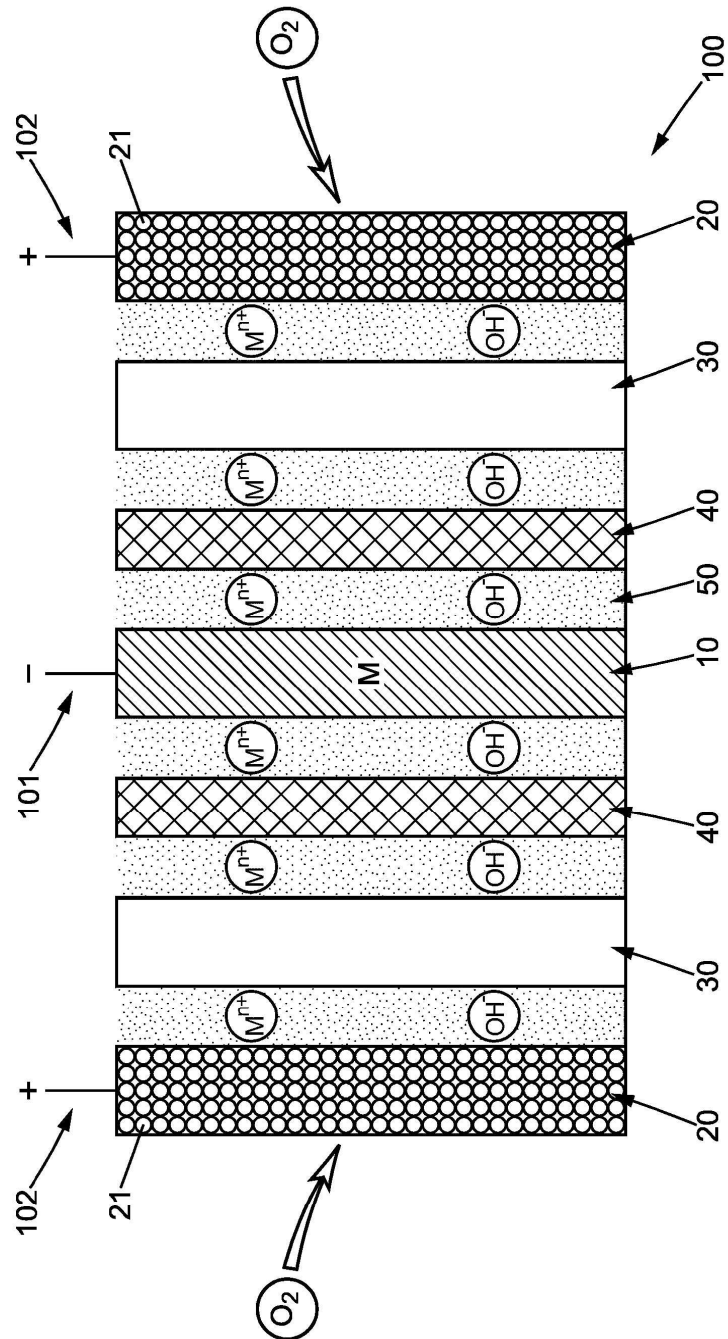


FIG. 1A



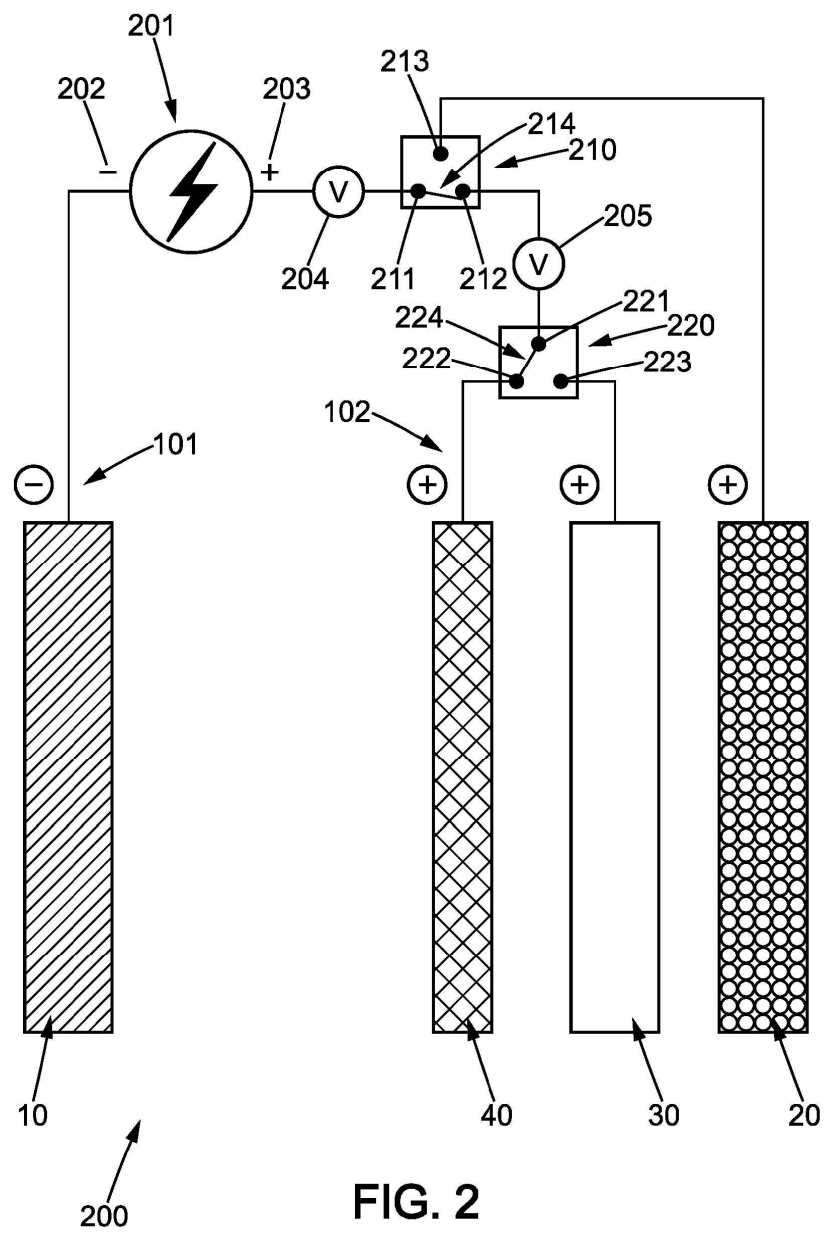


FIG. 2

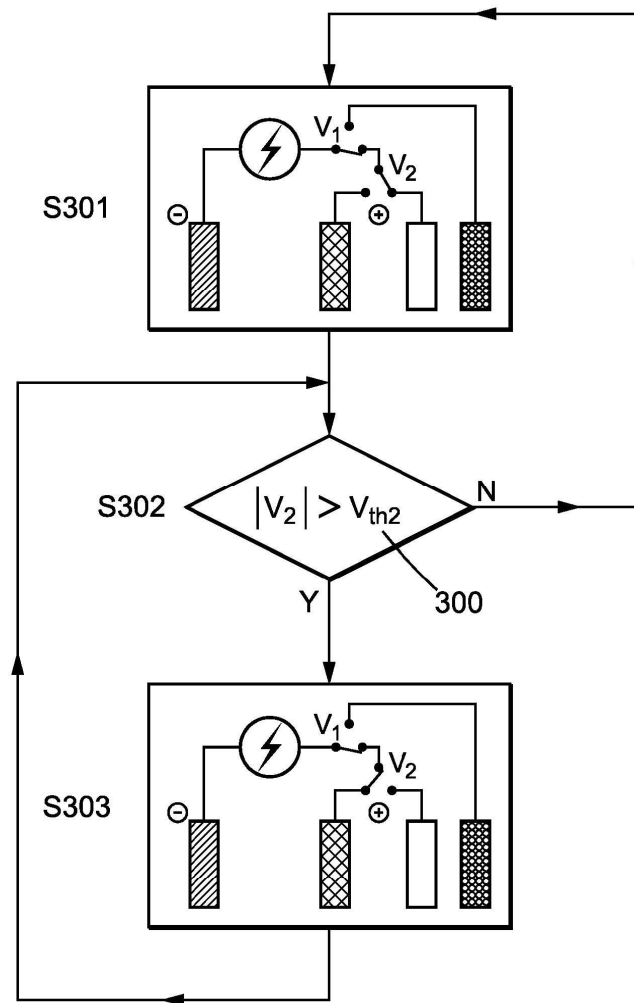


FIG. 3

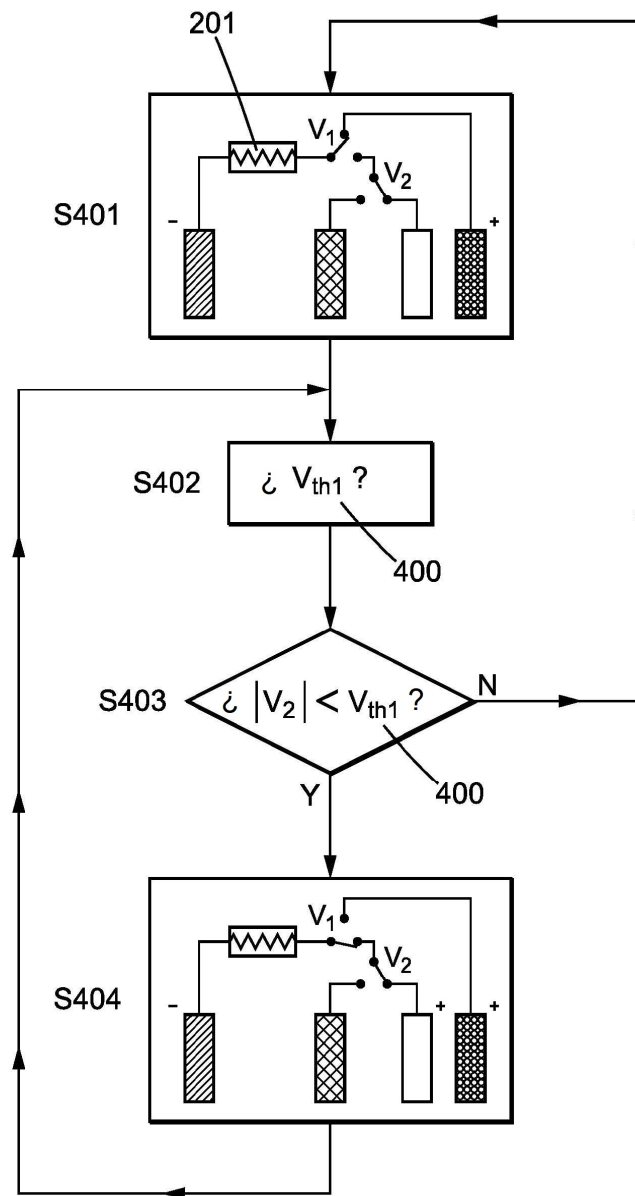
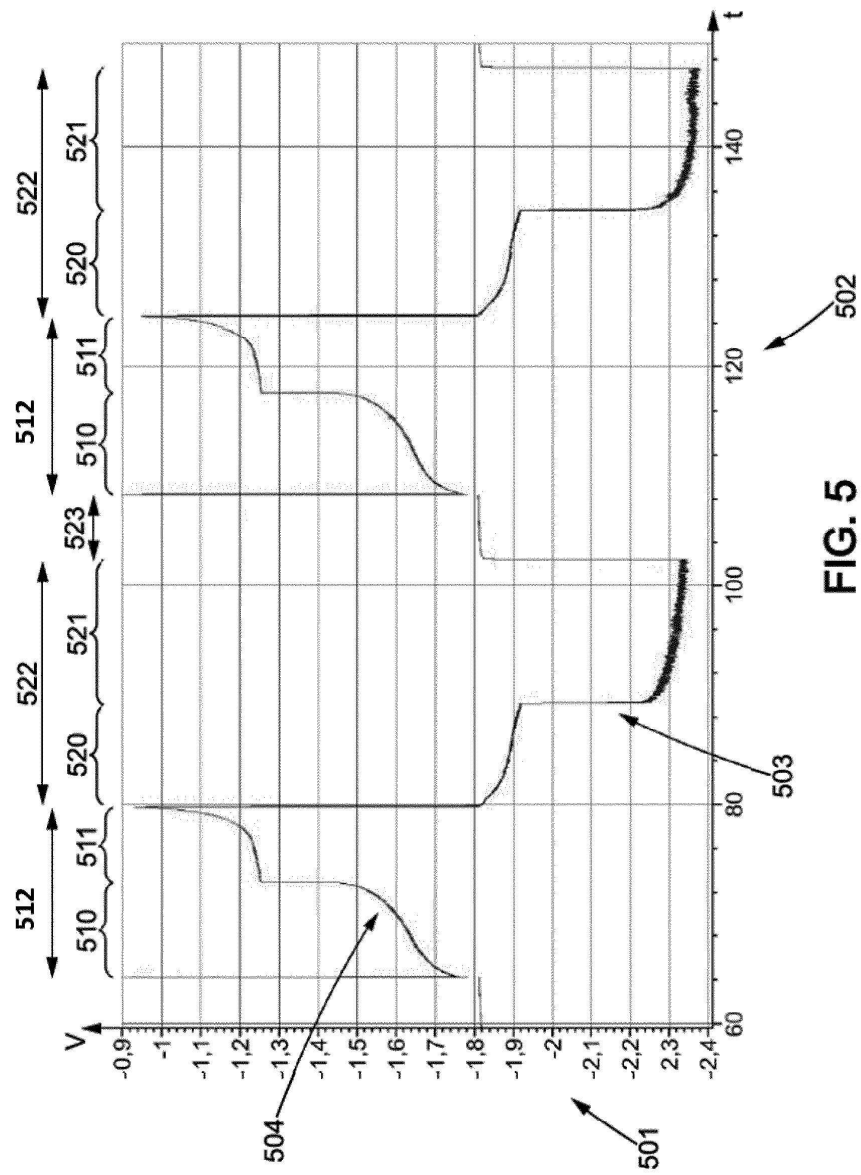


FIG. 4



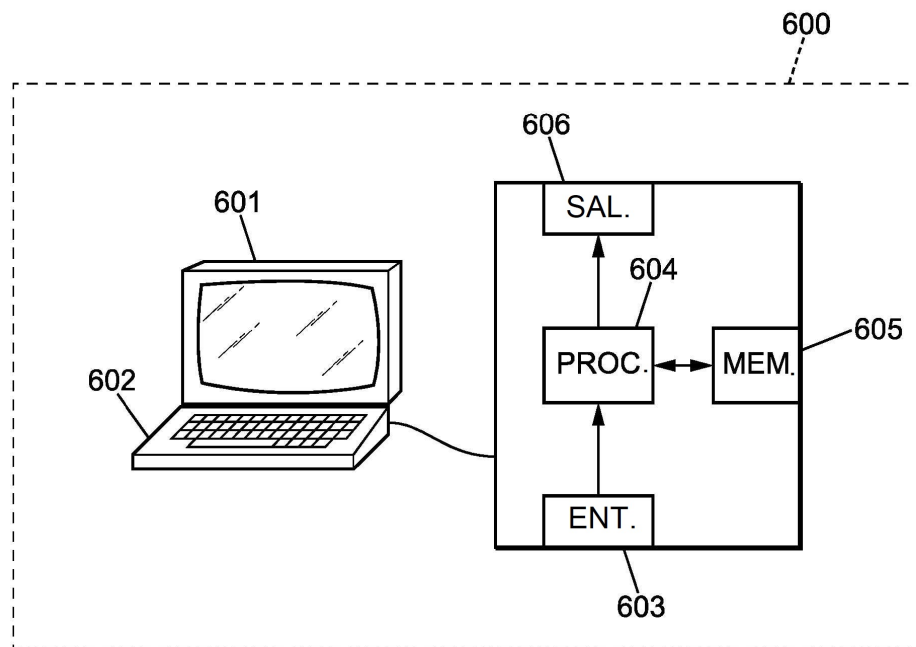


FIG. 6