

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0619404-4 A2**

(22) Data de Depósito: 05/12/2006
(43) Data da Publicação: 04/10/2011
(RPI 2126)



(51) Int.Cl.:
H01M 12/04
H01M 12/06
H01M 12/08
H01M 4/86
H01M 4/88
H01M 4/90

(54) Título: ELETRODO DE AR BIFUNCIONAL, BATERIA SECUNDÁRIA, E, MÉTODO PARA FABRICAR UM ELETRODO DE AR BIFUNCIONAL

(30) Prioridade Unionista: 06/12/2005 EP 05077779.6,
06/12/2005 US 60/742,575

(73) Titular(es): Revolt Technology Ltd

(72) Inventor(es): Trygve Burchardt

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006069340 de
05/12/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/065899de
14/06/2007

(57) Resumo: ELETRODO DE AR BIFUNCIONAL, BATERIA SECUNDÁRIA, E, MÉTODO PARA FABRICAR UM ELETRODO DE AR BIFUNCIONAL. Eletrodos de ar para baterias secundárias de metal-ar ou baterias secundárias de hidreto metálico-ar, em particular eletrodos de ar bifuncionais que podem ser submetidos a redução de oxigênio e evolução de oxigênio com taxas de reação elevadas. Um método de fabricar tais eletrodos.



PI0619404-4

1

“ELETRODO DE AR BIFUNCIONAL, BATERIA SECUNDÁRIA, E, MÉTODO PARA FABRICAR UM ELETRODO DE AR BIFUNCIONAL”

Introdução

5 Esta invenção é relativa a eletrodos de ar para baterias secundárias de metal-ar ou baterias de hidreto metálico-ar e, em particular, a eletrodos de ar de funcionais que podem ser submetidos a redução de oxigênio e evolução de oxigênio com taxas de reação elevadas, e a um método de fabricar tais eletrodos.

Fundamento da Invenção

10 Em uma larga extensão, o desenvolvimento de eletrodos de ar era focalizado em aplicações da célula de combustível. Portanto, estudos da reação de redução de oxigênio dominaram. O sistema de célula de combustível alcalina (AFC) mostra taxas de reação e estabilidade elevadas para a redução de oxigênio com a utilização de materiais baseados em metal
15 não nobre. A reação tem lugar em catalisadores finamente dispersados com uma área de reação superficial elevada. Por meio de controle cuidadoso de hidrofobicidade e da distribuição de tamanho de poros, uma zona estável de três fases é estabelecida dentro do eletrodo. Tipicamente eletrodos de ar em aplicações AFC mostram comportamento estável (menos do que 10% de
20 aumento em sobrepotencial) por mais do que 10.000 horas. Tais sistemas são operados em temperaturas de 60 - 90 °C.

A causa principal para a instabilidade quando utilizando eletrodos de ar para redução de oxigênio e o afogamento dos eletrodos. Isto é provocado pela penetração lenta de eletrólito no eletrodo. O trajeto de difusão
25 para o oxigênio na estrutura é assim aumentado, resultando em uma taxa reduzida de reação para a reação de redução de oxigênio.

Eletrodos de ar são utilizados comercialmente em baterias primárias de metal-ar. Tais baterias utilizam metais tais como zinco (Zn), alumínio (Al) e ferro (Fe), etc., como o portador de energia. A

dissolução anódica do metal libera elétrons que são transportados através de um circuito externo até o catodo, onde os elétrons são consumidos pela redução do oxigênio a partir do ar formando íons hidróxido. Os íons hidróxido dissolvem no eletrólito e são transportados para o anodo por difusão. No anodo hidróxido reage com os íons metálicos dissolvidos formando óxidos metálicos. Tais eletrodos são tipicamente utilizados em sistemas que requerem menos do que 100 horas de vida útil sob carga e estabilidade de vida útil para o eletrodo não é um aspecto importante. De maior importância é a secagem lenta do eletrólito devido à perda de vapor d'água.

Para aumentar a estabilidade e atividade do eletrodo de ar, uma combinação de diversos catalisadores foi proposta para a reação de redução de oxigênio. Por exemplo, um catalisador pode ser utilizado para a redução de oxigênio e um segundo para a redução de intermediários reativos no mecanismo de reação de redução de oxigênio. Tais intermediários podem atacar e romper a estrutura de carbono ou os materiais ligantes utilizados para o eletrodo de ar.

Na WO 02/075827 atividade elevada para a reação de redução de oxigênio é obtida durante longos períodos de tempo por meio da utilização de dois catalisadores. Embora este pedido não forneça um entendimento claro do mecanismo de reação envolvido, ele mostra claramente o benefício de utilizar uma combinação de diversos materiais catalíticos para aumentar a atividade e a estabilidade.

Wang e outros (Journal of Power Sources 124 (2003) 278-284) descreve uma bateria de zinco-ar feita com diversos catalisadores para a redução de oxigênio, que inclui catalisador do tipo perovskita ($\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CaO}_3$) dopado com MnO_2 . Contudo, os autores indicam que não há catalisador satisfatório disponível que venha desempenhar em uma maneira bifuncional com sobrepotencial baixo em densidades de corrente práticas.

A U.S. 2004/004825 descreve um catodo de duas camadas para uma célula metálica que utiliza AgMnO_4 como um precursor de catalisador resultando em dispersões finas de MnO_2 e Ag. O catodo é submetido apenas a redução de oxigênio.

5 Catalisadores para a reação de redução de oxigênio incluem prata, platina, platina-rutênio, espinélio, perovskitas e ferro, níquel ou cobalto macrocíclicos e outros catalisadores bem conhecidos daqueles versados na técnica.

Na patente U.S. 6.127.061 um catodo de ar está mostrado. A
10 patente mostra que hidróxidos metálicos, tais como hidróxido de níquel, hidróxido de cobalto, hidróxido de ferro, hidróxido de cério, hidróxido de manganês, hidróxidos de lantânio ou hidróxido de cromo irão atuar como um catalisador para a reação de redução de oxigênio. A patente alega que isto é devido a uma mudança na valência do hidróxido ao por meio de interação
15 com o oxigênio.

Na patente U.S. 5.308.711 compostos de manganês de estado de valência +2 são utilizados como um catalisador para a reação de redução de oxigênio. Está mostrado que o catalisador é formado entre partículas de carbono depois que as partículas de carbono são adicionadas a uma solução
20 aquosa de permanganato de potássio. A patente mostra que atividade catalítica elevada para a reação de oxigênio pode ser obtida com compostos de manganês de estado de valência +2. A utilização de óxidos de manganês de valência mais elevada é bem conhecida.

Diversas tentativas foram feitas para desenvolver baterias
25 secundárias de metal-ar, porém, até aqui o desenvolvimento não resultou em soluções que possam corresponder aos requisitos da indústria. Baterias de metal-ar que têm características combinadas de capacidade elevada, energia elevada, capacidade de recarga, longo ciclo de vida de descarga/carga, tamanho e peso mínimos, economia de fabricação e segurança ambiental,

ainda não foram desenvolvidas.

Um dos desafios principais para o desenvolvimento com sucesso de baterias secundárias de metal-ar está relacionado ao eletrodo de ar. Embora estabilidade elevada para a reação de redução de oxigênio possa ser obtida com eletrodos de ar em aplicações de célula de combustível alcalina, tais eletrodos devem ser modificados antes que eles possam ser utilizados em aplicações de bateria secundária (baterias recarregáveis). Para uma bateria secundária de metal-ar a energia liberada durante a descarga é regenerada aumentando a voltagem da célula que resulta em uma redução dos óxidos metálicos. Evolução de oxigênio ocorre no eletrodo de ar. Eletrodos de ar com taxas de evolução de oxigênio elevadas sem dissolução do catalisador e degradação mecânica do eletrodo ainda precisam ser desenvolvidas. Um eletrodo de ar que fornece taxas estáveis para ambos, redução de oxigênio e evolução de oxigênio durante diversas centenas de ciclos de carga/descarga é requerido para baterias secundárias de metal-ar.

Alguns eletrodos de ar bifuncionais com catalisadores que trabalham ao mesmo tempo para a redução de oxigênio e evolução de oxigênio foram desenvolvidos. No mais recente desenvolvimento a utilização de materiais do tipo perovskita e espinélio se mostraram promissores. Contudo, a taxa de evolução de oxigênio é baixa. Isto é devido à faixa de potencial anódico limitada na qual tais catalisadores podem ser utilizados sem degradação dos materiais e perda subsequente em atividade durante redução de oxigênio. Até aqui densidade de corrente de $5 - 10 \text{ mA/cm}^2$ parece ser o limite.

Uma outra abordagem é a utilização de diversos catalisadores nos eletrodo de ar. Um catalisador é selecionado para a reação de evolução de oxigênio e um segundo catalisador para a redução de oxigênio. Preferivelmente um catalisador de redução de oxigênio é utilizado tendo um potencial de evolução de oxigênio maior do que cerca de 2,1 V e um

catalisador de evolução de oxigênio é utilizado tendo um potencial de evolução de oxigênio de menos do que 2 V. Assim a célula metal-ar que contém tais eletrodos de ar pode ser recarregada em um potencial mais baixo, de modo que a célula de metal-ar deteriora mais lentamente do que se recarregada na voltagem mais elevada. Catalisadores de evolução de oxigênio podem ser selecionados dentre materiais tais como WC ou cobalto fundido WC, CoWO_4 , FeWO_4 , NiS e WS_2 que se mostraram promissores.

A patente U.S. 4.341.848 mostra que a utilização de uma mistura de catalisadores selecionados para reações de evolução e redução de oxigênio aumentou a estabilidade. A estabilidade de eletrodo depois de diversas centenas de ciclos foi relatada. Na patente U.S. 5.306.579 uma abordagem similar é mostrada, contudo, nesta patente o catalisador de evolução de oxigênio é acumulado no lado de ar do eletrodo. A patente alega que aumentando a concentração do catalisador de evolução de oxigênio no sentido do lado do ar do eletrodo o trajeto de difusão para o oxigênio que é produzido é reduzido e menos bolsos de gás oxigênio são formados no eletrólito.

Contudo, todas as patentes precedentes de eletrodos de ar bifuncionais mostraram somente taxas baixas para a reação de evolução de oxigênio ($< 50 \text{ mA/cm}^2$). Isto é devido aos materiais selecionados e à taxa de difusão do oxigênio fora dos canais de gás hidrofóbicos. A consequência é que tempos de carga longos são requeridos. Para utilização em eletrônica de energia, carregamento rápido é essencial e desenvolvimento adicional de tais eletrodos é portanto necessário.

Até aqui um método para a produção de um eletrodo de ar funcional com taxas elevadas de redução e de evolução de oxigênio ainda deve ser desenvolvido. O objetivo da presente invenção é fornecer um método para combinar as propriedades de evolução de oxigênio e redução de oxigênio de um eletrodo bifuncional e fornecer um eletrodo que fornece taxas elevadas

para ambos, evolução de oxigênio e redução de oxigênio.

Sumário da Invenção

Em um primeiro aspecto a presente invenção fornece um eletrodo de ar bifuncional para uma bateria secundária de metal-ar que compreende uma camada de difusão de gás, uma camada ativa, uma camada de evolução de oxigênio e um coletor de corrente em contato elétrico com a camada ativa; no qual a camada ativa contém um catalisador de redução de oxigênio e um catalisador bifuncional que é selecionado dentre La_2O_3 , Ag_2O e espinélios.

Em um segundo aspecto a invenção fornece uma bateria secundária de metal-ar que compreende um eletrodo de ar bifuncional que compreende uma camada de difusão de gás, uma camada ativa, uma camada de evolução de oxigênio e um coletor de corrente em contato elétrico com a camada ativa; na qual a camada ativa contém um catalisador de redução de oxigênio e um catalisador bifuncional.

Em um terceiro aspecto a invenção fornece uma bateria secundária de hidreto metálico-ar que compreende um eletrodo de ar bifuncional que compreende uma camada de difusão de gás, uma camada ativa, uma camada de evolução de oxigênio e um coletor de corrente em contato elétrico com a camada ativa; na qual a camada ativa contém um catalisador de redução de oxigênio e um catalisador bifuncional.

Breve Descrição dos Desenhos

A figura 1 mostra curvas de polarização para a redução de oxigênio em eletrodos de ar com (A) MnSO_4 , (B) La_2O_3 e (A+B) La_2O_3 e MnSO_4 como catalisadores;

A figura 2 mostra a estabilidade de eletrodos de ar com La_2O_3 e MnSO_4 como catalisadores. A figura mostra ciclos números 1 até 150 em taxas de carga/descarga de $100\text{mA}/\text{cm}_2$ e com uma capacidade de carga/descarga de $626\text{mAh}/\text{cm}_2$ por ciclo;

A figura 3 mostra a estabilidade de eletrodos de ar com La_2O_3 e MnO_2 como catalisadores. A figura mostra ciclos números 1 até 95 em taxas de carga/descarga de $100\text{mA}/\text{cm}_2$ e com uma capacidade de carga/descarga de $626\text{mAh}/\text{cm}_2$ por ciclo;

5 A figura 4 mostra a estabilidade de eletrodos de ar com (A) Ag e MnSO_4 , (B) Ag e (C) Ag e La_2O_3 como catalisadores. A figura mostra ciclos números 1 até 50 em taxas de carga/descarga de $100\text{mA}/\text{cm}_2$ e com uma capacidade de carga/descarga de $626\text{mAh}/\text{cm}_2$ por ciclo.

Descrição da Invenção

10 A presente invenção fornece um novo eletrodo de ar bifuncional. Este eletrodo irá permitir taxas elevadas de redução de oxigênio e evolução de oxigênio. O eletrodo é estável para diversas centenas de ciclos de carga/descarga quando utilizado em uma bateria secundária de metal-ar. A invenção também fornece uma combinação de materiais que permite taxas de
15 reação elevadas para a reação de redução de oxigênio utilizando materiais que permitem taxas de reação elevadas para a reação de evolução de oxigênio.

Para um eletrodo bifuncional de ar trabalhar existem diversos fatores a serem considerados.

Primeiramente uma camada ativa com taxas de reação
20 elevadas para a redução de oxigênio e estabilidade elevada é necessária. A reação de redução de oxigênio requer uma fronteira de três fases para a reação ter lugar. O gás (ar) penetra no eletrodo por meio de canais hidrofóbicos. O eletrólito penetra no eletrodo por meio de forças de capilaridade que atuam na estrutura de poros hidrofílica estreita. Partículas de catalisador com uma área
25 superficial elevada para a redução de oxigênio estão presentes dentro do eletrodo. Isto aumenta a taxa de redução de oxigênio. A taxa de reação é a mais elevada junto à fronteira de três fases e diminui ainda mais para o interior dos canais cheios de eletrólito.

Em segundo lugar, contrariamente à zona de reação seletiva

requerida para redução de oxigênio, a reação de evolução de oxigênio ocorre através de toda a área total alagada do eletrodo. Íons hidróxido são oxidados para formar oxigênio o que resulta em uma diferença de pressão local dentro do eletrodo. Uma acumulação de pressão dentro do eletrodo por meio da
5 evolução de oxigênio pode provocar degradação mecânica do eletrodo e é, portanto, importante que o oxigênio seja transportado para fora da superfície interior do eletrodo.

Em terceiro lugar, é importante que vazamento de eletrólito a partir de dentro da bateria através do eletrodo de ar seja impedido. A camada
10 ativa onde as reações têm lugar, será parcialmente enchida com o eletrólito. Portanto, se o lado de ar da bateria não é protegido, um vazamento lento do eletrólito irá ocorrer. Isto pode ser impedido adicionando uma camada separada voltada para o lado de ar do eletrodo. Esta camada deveria ser completamente hidrofóbica para impedir penetração de eletrólito. Para manter
15 taxas de reação elevadas para a reação de redução de oxigênio, esta camada deve manter capacidade de difusão elevada para o oxigênio.

A presente invenção fornece novas combinações de material para eletrodos de ar bifuncionais. Mais particularmente, a invenção está baseada na utilização de dois tipos de materiais catalíticos com propriedades
20 diferentes para as reações que têm lugar dentro do eletrodo. A utilização de dois tipos de catalisadores proporciona propriedades exclusivas ao eletrodo, que permitem taxas elevadas de reação e estabilidade elevada.

A invenção faz uso de um catalisador que é um catalisador de redução de oxigênio e um segundo catalisador que atua como um catalisador
25 bifuncional. A utilização desta combinação de catalisadores aumenta a estabilidade do eletrodo sob redução de oxigênio e evolução de oxigênio. Como aqui utilizado, o termo “catalisador de redução de oxigênio” significa um catalisador que apresenta taxas elevadas para somente a reação de redução de oxigênio (isto é, não mostra qualquer efeito catalítico significativo para a

reação de evolução de oxigênio) e elevada estabilidade sob descarga prolongada. O termo “catalisador bifuncional” significa um catalisador que apresenta taxas de reação elevadas e estabilidade para ambas as reações de redução de oxigênio e reação de evolução de oxigênio. Por exemplo, um catalisador bifuncional pode mostrar atividade catalítica elevada acima da atividade de carbono para evolução de oxigênio e estabilidade a taxas elevadas (20 - 2000 mA/cm²) de evolução de oxigênio. Uma taxa elevada de evolução de oxigênio é, por exemplo, > 50mA/cm² a 1,95 – 2,05 vs Zn. Uma taxa elevada de redução de oxigênio é, por exemplo, > 50mA/cm² a 1 V vs Zn e atividade aumentada comparada à utilização de uma amostra que somente contém carbono formador de poro.

A combinação de dois tais catalisadores aumenta a atividade da reação de redução de oxigênio. Este aumento em atividade está relacionado à interação entre os dois catalisadores selecionados. Isto está mostrado pelo fato que quantidades equivalentes dos dois catalisadores utilizadas separadamente fornecem atividade mais baixa do que quando os dois catalisadores são combinados (ver figura 1). Embora não desejando estar limitado por qualquer teoria particular, a atividade aumentada pode ser explicada por uma interação entre os catalisadores, na qual cada catalisador faz parte de diferentes etapas no mecanismo de reação para a reação de redução de oxigênio. Para a reação de redução de oxigênio especialmente, combinações de catalisador nas quais um dos catalisadores é um catalisador bifuncional que atua em ambas, na redução de oxigênio e na reação de evolução de oxigênio, são benéficas. La₂O₃ é tal catalisador uma vez que ele é cataliticamente ativo ao mesmo tempo no sentido de redução de oxigênio e de evolução de oxigênio. MnSO₄ por outro lado é um catalisador que de maneira predominante aumenta a atividade da reação de redução de oxigênio.

Outros catalisadores de redução de oxigênio incluem (XC72, Cabot Corporation Espinélios são um grupo de óxidos de fórmula genérica

AB_2O_4 onde A representar um íon de metal divalente tal como magnésio, ferro, níquel, manganês e/ou zinco e B representa íons metálicos trivalentes, tais como o alumínio, ferro, cromo e/ou manganês.

5 Perovskitas são um grupo de óxidos de fórmula genérica AXO_3 onde A é um íon metálico divalente tal como cério, cálcio, sódio, estrôncio, chumbo e/ou diversos metais de terras raras; e X é um íon metálico tetraédrico tal como titânio, nióbio e/ou ferro. Todos os membros deste grupo têm a mesma estrutura básica com os átomos XO_3 formando uma estrutura de octaedros interconectados.

10 Em uma configuração da invenção La_2O_3 é utilizado como um catalisador para a reação de evolução de oxigênio. Este catalisador pode ser utilizado em combinação com catalisadores de redução de oxigênio conhecidos daqueles versados na técnica, que incluem catalisadores tais como MnO_2 , $KMnO_4$, $MnSO_4$, SnO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , Co, CoO, Fe, Pt e Pd.

15 Em uma outra configuração da invenção, um ligante tal como politetrafluoroetileno (PTFE) é utilizado para ligar as partículas de catalisador em um eletrodo para formar a estrutura hidrofóbica tridimensional para transporte de oxigênio para o eletrodo.

20 Em uma outra configuração da invenção, um formador de poro é utilizado para manter uma grande superfície do catalisador exposta ao eletrólito. O formador de poro pode ser um material tal como bicarbonato de amônio (NH_4HCO_3) que irá evaporar ou dissolver resultando na formação de poros. O formador de poro também pode ser um material tal como um carbono ou grafita de área superficial elevada, que misturado com catalisador
25 irá resultar em uma estrutura de poro hidrofílica que expõe o catalisador ao eletrólito.

Em uma outra configuração da invenção os materiais utilizados como catalisadores para as reações podem ser feitos como pós separados ou depositados sobre um suporte poroso tal como carbonos ou

grafita de área superficial elevada. Um ligante hidrofóbico é utilizado para aglomerar juntas as amostras de pó, por exemplo um PTFE pode ser utilizado. Um formador de poro pode ser adicionado à mistura de pós para aumentar a área superficial ativa para a zona de reação de três fases dentro do eletrodo.

5 Em uma outra configuração da invenção o eletrodo de ar bifuncional consiste de uma ou mais camadas de eletrodo que contribuem para as diversas propriedades dos eletrodos. Junto ao lado de ar do eletrodo uma camada que permite penetração de gás porém impede a penetração de líquido é utilizada. Esta camada porosa e hidrofóbica é chamada a camada de
10 difusão de gás (GDL). As reações têm lugar em uma ou mais camadas limitadas de forma próxima por esta camada. Para a reação de redução de oxigênio uma camada que permite penetração de oxigênio e de eletrólito para a zona de reação é requerida. Esta camada com uma reestrutura de poro dupla de ambos os poros hidrofóbico e hidrofílico, é chamada a camada ativa (AL).
15 Para a reação de evolução de oxigênio, uma camada com uma estrutura de poros hidrofílicos é requerida, de modo a permitir a penetração suficiente de eletrólito na zona de reação para evolução de oxigênio. Esta camada com uma estrutura de poros hidrofílicos é chamada a camada de evolução de oxigênio (OEL). O eletrodo pode ser montado laminando juntas as camadas, e então
20 comprimido com malha de níquel (Ni) (por exemplo, a 60 - 80 bar, 80 °C).

Em uma configuração da invenção ambas, redução de oxigênio e evolução de oxigênio têm lugar na mesma camada. Esta camada então tem as propriedades combinadas das AL e OEL.

25 Em uma outra configuração da invenção a AL e a OEL são fornecidas como duas camadas separadas.

Em uma outra configuração da invenção ambas as reações de redução de oxigênio e evolução de oxigênio têm lugar na mesma camada, porém esta camada é feita de tal maneira que os catalisadores para evolução de oxigênio e redução de oxigênio têm localizações diferentes dentro da

camada, para minimizar a influência negativa que as reações têm uma sobre a outra.

Todas as camadas requeridas para o eletrodo de ar podem ser produzidas utilizando os mesmos métodos de produção. Primeiramente os materiais que formam poro, os catalisadores, os materiais ligantes, e outros aditivos são misturados sob a influência de energia mecânica, térmica, ou mecânica e térmica. Neste processo os materiais são bem distribuídos e o ligante hidrofóbico forma uma rede tridimensional que conecta os pós em um aglomerado. Este aglomerado é então extrusado e/ou calandrado em uma camada. Em segundo lugar, camadas com diferentes propriedades são combinadas por meio de calandragem e/ou prensagem. Em terceiro lugar, o coletor de corrente é prensado ou calandrado para as camadas combinadas.

Em uma configuração da invenção o GDL é feito por uma mistura molhada de carbono de área superficial elevada e uma suspensão de PTFE. A quantidade de PTFE deveria estar na faixa desde 20 até 45% em peso e é preferivelmente cerca de 35% em peso.

Em uma outra configuração da invenção o GDL é feito de uma mistura seca de PTFE de bicarbonato de amônio. A quantidade de PTFE deveria estar na faixa de 20 até 45% em peso e é preferivelmente cerca de 35% em peso. O tamanho de partícula de bicarbonato de amônio deveria preferivelmente ser menor do que 20 μm e mais preferivelmente menor do que 10 μm .

Em uma outra configuração da invenção a AL é feita de uma mistura seca de PTFE, carbono de área superficial elevada e os catalisadores. A quantidade de PTFE deveria estar na faixa de 5 até 40% em peso e é preferivelmente cerca de 15% em peso. A quantidade de catalisadores deveria estar na faixa desde 10 até 50% em peso e preferivelmente 10 até 35% em peso. A quantidade de carbono de área superficial elevada deveria estar na faixa de 10 até 85% em peso e preferivelmente 50 até 60% em peso.

Em uma outra configuração da invenção a AL é feita de uma mistura molhada de suspensão de PTFE, carbono de área superficial elevada, e o catalisador. A quantidade de PTFE deveria estar na faixa de 5 até 40% em peso e é preferivelmente cerca de 15% em peso. A quantidade de catalisadores deveria estar na faixa desde 5 até 50% em peso e preferivelmente 10 até 30% em peso. A quantidade de carbono de área superficial elevada deveria estar na faixa de 10 até 85% em peso e preferivelmente 50 até 60% em peso.

Em uma outra configuração da invenção a OEL é feita de uma mistura seca de PTFE e catalisador. Carbono de área superficial elevada e/ou bicarbonato de amônio são adicionados para aumentar o afogamento da OEL por eletrólito. A quantidade de PTFE na camada ativa deveria estar na faixa desde 3 até 15% e é preferivelmente cerca de 5% em peso. A quantidade de carbono de área superficial elevada deveria estar na faixa desde 30 até 60% em peso e é preferivelmente cerca de 50% em peso. A quantidade de catalisador deveria estar na faixa desde 25 até 66% em peso e é preferivelmente cerca de 45% em peso. Se bicarbonato de amônio é utilizado como um material de formação de poros, a quantidade deveria estar na faixa desde 30 até 75% em peso e é preferivelmente cerca de 55% em peso.

Em uma outra configuração da invenção a OEL é feita de uma mistura molhada de PTFE e catalisador. Carbono de área superficial elevada e/ou bicarbonato de amônio são adicionados para aumentar o afogamento da OEL por eletrólito. A quantidade de PTFE na camada ativa deveria estar na faixa desde 3 até 15% e é preferivelmente cerca de 5% em peso. A quantidade de carbono de área superficial elevada deveria estar na faixa desde 30 até 60% em peso e é preferivelmente cerca de 50% em peso. A quantidade de catalisador deveria estar na faixa desde 25 até 66% em peso e é preferivelmente cerca de 45% em peso. Se bicarbonato de amônio é utilizado como um material de formação de poros, a quantidade deveria estar na faixa

desde 30 até 75% em peso e é preferivelmente cerca de 55% em peso. A quantidade de PTFE utilizada nestas amostras deveria ser tão baixa quanto possível para permitir penetração de eletrólito suficiente na amostra. Contudo, se a quantidade de PTFE é muito baixa, por exemplo menor de que 3% em peso, a estabilidade mecânica do eletrodo é baixa e o eletrodo tende a quebrar e o pó catalisador não é mantido dentro do eletrodo. Para aumentar ainda mais a penetração do eletrólito um material de formação de poro, tal como bicarbonato de amônio pode ser utilizado. Alternativamente, carbono ou grafita podem ser adicionados. Forças capilares entre as partículas de carbono irão resultar em afogamento do eletrodo.

Se ambos, um catalisador bifuncional e um catalisador de redução de oxigênio estão presentes na mesma camada do eletrodo (isto é, uma camada que tem as propriedades combinadas da AL e da OEL), então as quantidades de catalisador referidas acima são relativas à quantidade total de ambos os catalisadores. No eletrodo resultante a relação de catalisador bifuncional para catalisador de redução de oxigênio é preferivelmente cerca de 40:60.

Em uma outra configuração da invenção, a combinação de um catalisador de evolução de oxigênio com um catalisador bifuncional é utilizada para bateria recarregável de metal-ar, célula de combustível, ou aplicações de bateria primária de metal-ar. O eletrodo bifuncional da invenção também pode ser utilizado para eletrólise em uma célula de cloro-álcali ou em eletrólise de água.

Em um segundo aspecto a invenção fornece uma bateria secundária de metal-ar que compreende um eletrodo bifuncional e um eletrodo metálico. O eletrodo bifuncional compreende uma camada de difusão de gás, uma camada ativa, uma camada de evolução de oxigênio, um coletor de corrente em contato elétrico com a camada ativa; na qual a camada ativa contém um catalisador de redução de oxigênio e um catalisador bi-funcional.

O eletrodo metálico é preferivelmente feito de Zn, Fe, Al, Mg ou Li. O catalisador de redução de oxigênio é preferivelmente selecionado dentre MnO_2 , KMnO_4 , MnSO_4 , SnO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , Co, CoO, Fe, Pt e Pd, enquanto o catalisador bifuncional é preferivelmente selecionado dentre La_2O_3 , Ag_2O , Ag, espinélios e perovskitas, mais preferivelmente La_2O_3 .

Em um terceiro aspecto, a invenção fornece uma bateria secundária de hidreto metálico-ar. Materiais hidretos metálicos utilizados em baterias de Ni-hidreto metálico podem ser utilizados como o material anodo nestas baterias. O eletrodo hidreto metálico pode preferivelmente ser selecionado dentre um grupo que consiste de AB_5 , AB_2 , AB e A_2B , onde A é um metal alcalino terroso, um metal de transição, metal de terras raras ou actínídeo, e B é um metal de transição do grupo do ferro. O catodo é um eletrodo bifuncional que compreende uma camada de difusão de gás, uma camada ativa, uma camada de evolução de oxigênio e um coletor de corrente em contato elétrico com a camada ativa; no qual a camada ativa contém um catalisador de redução de oxigênio e um catalisador bifuncional. O catalisador de redução de oxigênio é preferivelmente selecionado dentre MnO_2 , KMnO_4 , MnSO_4 , SnO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , Co, CoO, Fe, Pt e Pd, enquanto o catalisador bifuncional é preferivelmente selecionado dentre La_2O_3 , Ag_2O , Ag, espinélios e perovskitas, mais preferivelmente La_2O_3 .

Em adição ao eletrodo bifuncional da invenção, a construção destas baterias primárias ou secundárias de metal-ar ou hidreto metálico-ar pode ser realizada de qualquer maneira conhecida por pessoa versada na técnica.

Conseqüentemente, uma bateria secundária metal-ar compreende um eletrodo bifuncional como descrito acima como o catodo permeável a ar; um eletrodo metálico como o anodo, que é preferivelmente feito de Zn, Fe, Al, Mg ou Li; e um eletrólito adequado. O eletrodo metálico pode ser um eletrodo de placa sólida, um eletrodo poroso sinterizado, uma

mistura sinterizada do metal e óxidos ou um eletrodo de pó ou pelotas. A estrutura e projeto do eletrodo é amplamente determinada pela aplicação desejada. É uma vantagem que o eletrodo seja ligeiramente poroso uma vez que os óxidos metálicos formados pela dissolução de metal muitas vezes têm uma densidade mais baixa do que os metais puros. Uma solução alcalina ou de polímero muitas vezes separa o eletrodo de ar do eletrodo metálico e a bateria também pode incluir um coletor de corrente (por exemplo níquel). A bateria funciona através da redução de oxigênio a partir do ar ambiente no catodo que reage com o anodo metálico para gerar uma corrente. A bateria pode ser recarregada aplicando voltagem entre o anodo e o catodo e invertendo a reação eletroquímica. Durante recarregamento a bateria libera oxigênio para a atmosfera através do catodo permeável a ar.

Uma bateria secundária de hidreto metálico-ar compreende um eletrodo bifuncional como descrito acima como o catodo permeável a ar; um eletrodo de hidreto metálico como um anodo e um eletrólito adequado. O hidreto metálico é preferivelmente AB_5 , AB_2 , AB e A_2B , onde A é um metal alcalino terroso, um metal de transição, metal de terras raras ou actínídeo, e B é um metal de transição do grupo do ferro. A estrutura e projeto do eletrodo são amplamente determinados pela aplicação desejada. A bateria funciona através da redução de oxigênio a partir do ar ambiente no catodo que reage com o hidrogênio absorvido liberado do material hidreto metálico. A bateria pode ser recarregada aplicando voltagem entre o anodo e o catodo e invertendo a reação eletroquímica. Durante recarregamento a bateria libera oxigênio para a atmosfera através do catodo permeável a ar.

Exemplos

A invenção está ilustrada pelos exemplos a seguir.

EXEMPLO 1

Este exemplo mostra que a utilização de um catalisador de redução de oxigênio em combinação com um catalisador bifuncional aumenta

a taxa de redução de oxigênio e o ciclo de vida do eletrodo bifuncional. MnSO_4 foi selecionado como um catalisador de redução de oxigênio e La_2O_3 foi selecionado como o catalisador bifuncional.

5 Eletrodos de ar foram preparados utilizando carbono de área superficial elevada, os catalisadores na forma de pós e suspensão de PTFE.

A camada ativa foi preparada utilizando 15% em peso de PTFE como uma suspensão tendo 60% em peso de PTFE em uma dispersão de água (Aldrich), 63,5% em peso de carbono de área superficial elevada (XC500, Cabot Corporation) e os eletro-catalisadores: 13% em peso de sulfato de manganês (MnSO_4 , Prolabo) e 8,5% em peso de óxido de lantânio (La_2O_3 , Merck). Como uma primeira etapa carbono de área superficial elevada foi misturado com ambos os catalisadores em água. Separadamente, suspensão de PTFE foi misturada com água. Então a solução de PTFE foi adicionada à solução de catalisadores e os materiais foram misturados e aglomerados em uma lama. A lama foi então misturada em um banho ultra-sônico por 30 minutos. A lama foi então secada a 300 °C por 3 horas para remover quaisquer tensoativos. A mistura seca foi então aglomerada e um solvente orgânico foi adicionado para formar uma pasta e a pasta foi então calandrada em uma camada fina para formar a camada ativa (AL).

20 Uma camada hidrofóbica (GDL) foi produzida pelo mesmo método. Nesta camada somente carbono de área superficial elevada (65% em peso) e PTFE (35% em peso) foram utilizados.

As duas camadas foram então calandradas juntas. Finalmente um coletor de corrente de malha de níquel foi prensado no eletrodo a 80 °C e 70 bar. O eletrodo foi então secado a 70 °C para remover o solvente orgânico.

25 Para comparação, eletrodos também foram feitos utilizando ou 17% em peso de MnSO_4 ou 17% em peso de La_2O_3 como o catalisador. Estes eletrodos foram feitos utilizando o método descrito acima com a camada ativa contendo 15% em peso de PTFE como uma suspensão contendo 60% em peso

de PTFE em uma dispersão de água e 68% em peso de carbono de área superficial elevada.

Os eletrodos foram testados em configuração de meia célula com um conjunto de três eletrodos utilizando um contra eletrodo de Ni e um eletrodo de referência de Zn. Os eletrodos de ar foram colocados em um suporte que possibilitou acesso de ar a um lado do eletrodo e o lado oposto do eletrodo foi exposto a uma solução 6,6 M de KOH. O desempenho eletroquímico para a reação de oxigênio foi medido utilizando um potenciostato de Arbin Instruments.

A figura 1 mostra a curva de polarização de um eletrodo com 13% em peso de MnSO_4 e 8,5% em peso de La_2O_3 como combinação de catalisador. Exemplos comparativos de eletrodos com 17% em peso MnSO_4 e 17% em peso de La_2O_3 estão mostrados. A figura 1 mostra uma plotagem de $i/(\text{mA}/\text{cm}^2)$ como o eixo x contra $E/\text{V vs Zn}$ como o eixo y. A figura mostra que utilizando uma combinação de MnSO_4 e La_2O_3 como catalisadores atividade aumentada é obtida quando comparada a eletrodos com somente MnSO_4 ou La_2O_3

Na figura 2 a estabilidade do eletrodo que utiliza uma combinação de MnSO_4 e La_2O_3 como catalisadores está mostrada sob ciclagem de redução de oxigênio e evolução de oxigênio dos eletrodos. Os eletrodos foram ciclados em concorrentes anódica e catódica de $100\text{A}/\text{cm}^2$. A área superficial do eletrodo era $12,5\text{ cm}^2$ e o eletrodo foi carregado e descarregado com uma capacidade de $626\text{ mAh}/\text{cm}^2$ por ciclo. A figura 2 mostra uma plotagem de $(E(\text{V}) \text{ vs Zn})$ como o eixo y contra o número de ciclos como o eixo x e mostra que o eletrodo com uma combinação de um catalisador bifuncional e um catalisador de redução de oxigênio é estável por mais do que 150 ciclos.

Os eletrodos comparativos contendo como catalisador ou somente MnSO_4 ou somente La_2O_3 também foram testados. Experimentos

ciclando a 100 mA/cm² e uma capacidade de carga/descarga de 50 mAh/cm² forneceram estabilidade de carga/descarga mais baixa. Com MnSO₄ como um catalisador uma queda significativa em voltagem foi observada depois de 5 a 10 ciclos. Com La₂O₃ a estabilidade de carga/descarga foi melhor (cerca de 30 a 50 ciclos poderiam ser obtidos antes de uma queda em voltagem), contudo, com a única utilização deste material como o catalisador a atividade da reação de redução de oxigênio é significativamente mais baixa, como está mostrado na figura 1.

EXEMPLO 2

Este exemplo mostra a atividade e estabilidade de eletrodos de ar quando MnO₂ é utilizado como o catalisador de redução de oxigênio combinado com La₂O₃ como o catalisador bifuncional. Eletrodos de ar foram preparados utilizando carbono de área superficial elevada, catalisadores em pó e suspensão de PTFE.

A camada ativa foi preparada utilizando 15% em peso de PTFE como uma suspensão tendo 60% em peso de PTFE em uma dispersão de água (Aldrich), 69% em peso de carbono de área superficial elevada (XC500, Cabot Corporation) e os eletro-catalisadores: 8% em peso de óxido de manganês (MnO₂, Merck) e 8% em peso de óxido de lantânio (La₂O₃, Merck). Como uma primeira etapa carbono de área superficial elevada foi misturado com ambos os catalisadores em água. Separadamente, suspensão de PTFE foi misturada com água. Então a solução de PTFE foi adicionada à solução de carbono e os materiais foram misturados e aglomerados em uma lama. A lama foi então misturada em um banho ultra-sônico por 30 minutos. A lama foi então secada a 300 °C por 3 horas para remover quaisquer tensoativos. A mistura seca foi então aglomerada e um solvente orgânico foi adicionado para formar uma pasta e a pasta foi então calandrada em uma camada fina para formar a camada ativa (AL).

Uma camada hidrofóbica (GDL) foi produzida pelo mesmo

método. Nesta camada somente carbono de área superficial elevada (65% em peso) e PTFE (35% em peso) foram utilizados.

Os eletrodos foram testados em configuração de meia célula contra um ajuste de três eletrodos utilizando um contra eletrodo de níquel e um eletrodo de referência de zinco. Os eletrodos de ar foram colocados em um suporte que possibilitava acesso de ar a um lado do eletrodo e do lado oposto o eletrodo era exposto a uma solução 6,6 M de KOH. O desempenho eletroquímico para a reação de oxigênio foi medido utilizando um potenciostato de diversos canais de Arbin Instruments.

A figura 3 mostra a curva de polarização de um eletrodo com 8% em peso de MnO_2 e 8% em peso de La_2O_3 como a combinação de catalisador. Estabilidade do eletrodo está mostrada sob ciclagem de redução de oxigênio e evolução de oxigênio dos eletrodos. O eletrodo foi ciclado em correntes anódica e catódica de 100 mA/cm^2 . A área superficial do eletrodo era $12,5 \text{ cm}^2$ e o eletrodo foi carregado e descarregado com uma capacidade de 626 mAh/cm^2 por ciclo.

A figura 3 mostra uma pilotagem de $E(\text{V})$ vs Zn como o eixo y contra o número de ciclos (1 a 95 ciclos) como o eixo x e mostra que combinando MnO_2 como o catalisador de redução de oxigênio com La_2O_3 como um catalisador bifuncional, estabilidade elevada para evolução de oxigênio e redução de oxigênio é obtida. Isto mostra que a escolha de catalisador de redução de oxigênio não está limitada à utilização de MnSO_4 .

EXEMPLO 3

Este exemplo mostra como a quantidade de catalisador afeta a atividade do eletrodo de ar.

Diversos eletrodos foram feitos de acordo com o procedimento de produção de eletrodo descrito nos exemplos 1 e 2 nos quais as quantidade de catalisador de redução de oxigênio e catalisador bifuncional foram variadas.

Para todos os eletrodos carbono de área superficial elevada

(XC500) e 20% em peso de PTFE foram utilizados na AL. A GDL foi feita de acordo com a descrição fornecida nos exemplos 1 e 2

A tabela 1 mostra como as quantidades dos catalisadores afeta a estabilidade dos eletrodos.

5 Tabela 1- Voltagem de descarga e estabilidade de carga/ descarga de eletrodos de ar bifuncionais

% em peso / MnSO ₄	% em peso / MnO ₂	% em peso / La ₂ O ₃	Capacidade/Ah ⁽¹⁾	Voltagem de descarga/V vs Zn ⁽²⁾
1,6	0	8	75	0,98
13	0	8,5	375	1,18
40	0	8	3,1	1,18
12	0	1,6	31,3	0,96
12	0	40	3,1	1,1
0	1,6	8	40,6	0,88
0	8	8	81	0,94
0	40	8	12,5	0,82

1. A estabilidade de carga/descarga é reportada como a capacidade total de evolução de oxigênio ou redução de oxigênio.

2. A voltagem de descarga é reportada como a voltagem estável à taxa de descarga de 100 mA/cm².

Da tabela pode ser visto que quando a quantidade de catalisador de redução de oxigênio predomina, a voltagem durante descarga é elevada, contudo, a estabilidade para ciclagem é reduzida. Se a quantidade do catalisador bifuncional é aumentada estabilidade elevada é obtida, porém a voltagem de
10 descarga é reduzida. Melhores resultados são obtidos com uma mistura de um catalisador de redução de oxigênio na faixa de 5 até 20% em peso e um catalisador bifuncional na faixa de 5 até 15% em peso. Um resultado muito bom foi obtido com 13% em peso de MnSO₄ e 8,5% em peso de La₂O₃.

15 EXEMPLO 4

Este exemplo mostra um aumento na atividade e estabilidade de Ag quando utilizada como um catalisador bifuncional juntamente com um catalisador de redução de oxigênio. O exemplo mostra que a utilização de prata (Ag) como um catalisador em combinação com MnSO₄ aumenta a
20 estabilidade de carga/descarga do eletrodo de ar sob redução de oxigênio e evolução de oxigênio. Como exemplos comparativos, um eletrodo de ar com

Ag e um eletrodo com Ag e La_2O_3 são mostrados.

O catalisador Ag foi preparado dissolvendo AgNO_3 (Merck) em água com adição de um carbono de área superficial elevada (XC72, Cabot Corporation). A mistura foi filtrada. Uma solução de formaldeído (CH_2O , Prolabo) e NaOH (Prolabo) foi adicionada à solução de Ag-carbono a 85 °C e a lama resultante foi misturada por 1 hora para depositar prata sobre o suporte de carbono. A lama foi então secada e esmagada em um pó fino para utilização como o catalisador no eletrodo de ar.

Para preparar o carbono de área superficial elevada revestido com PTFE, uma solução de suspensão de PTFE foi adicionada gota a gota a uma mistura molhada de carbono de área superficial elevada (XC72, Cabot Corporation), misturada com o catalisador (MnSO_4 ou La_2O_3). A mistura foi agitada por 30 minutos em um banho ultra-sônico. Depois de misturar, a lama foi filtrada e secada a 150 °C por 30 minutos e a 280 °C por 30 minutos.

A AL do eletrodo de ar foi preparada misturando molhada a solução de PTFE com carbono de área superficial elevada (XC72, Cabot Corporation) como descrito acima. O pó catalisador (Ag em XC72, Ag em XC72 ou MnSO_4 ou Ag em XC72 e La_2O_3) foi então adicionado ao carbono de área superficial elevada revestido por PTFE, misturado por 2 minutos com uma solução de isopropanol/água (15:35) e então secada no forno a 220 °C por 2 horas. O pó foi esmagado e uma pasta foi formada acionando um solvente orgânico. A pasta foi então calandrada para uma camada fina (0,7 até 1 mm) para formar a AL do eletrodo.

A GDL do eletrodo de ar foi preparada utilizando uma mistura molhada de carbono de área superficial elevada XC72 (65% em peso) com suspensão de PTFE (35% em peso). Ambos os materiais foram misturados separadamente com água por 30 minutos e a suspensão de PTFE foi então adicionada gota a gota à solução de carbono. Depois a lama foi bem agitada e misturada em um banho ultra-sônico por 30 minutos, foi secada a 300 °C por

3 horas e então esmagada para um pó fino. A GDL foi preparada adicionando um solvente orgânico ao pó. A pasta foi então calandrada para uma camada fina (0,7 a 1 mm).

5 As camadas AL e GDL foram calandradas juntas e um coletor de corrente de malha de níquel foi prensado no eletrodo (70 bar, 80 °C). O eletrodo foi então secado a 70 °C para remover o solvente.

10 Os eletrodos foram testados em configuração de meia célula com um ajuste de três eletrodos utilizando um contra eletrodo de níquel e um eletrodo de referência de zinco. Os eletrodos de ar foram colocados em um suporte que possibilitou acesso de ar a um lado do eletrodo e do lado oposto o eletrodo era exposto a uma solução 6,6 M de KOH. O desempenho eletroquímico para a reação de oxigênio foi medido utilizando um potenciostato de diversos canais de Arbin Instruments.

15 A figura 4 mostra curvas de polarização de um eletrodo preparado com a utilização de 19% em peso de AgNO_3 misturado com 8% em peso de MnSO_4 na AL (mostrada como A). Como exemplos comparativos eletrodos com utilização de somente 19% em peso de AgNO_3 (B) ou 19% em peso de AgNO_3 misturado com 8% em peso de La_2CO_3 (C), estão mostrados.

20 O eletrodo foi ciclado em correntes anódica e catódica de 100 mA/cm^2 . A área superficial do eletrodo era 12, 5 cm^2 e o eletrodo foi carregado e descarregado com uma capacidade de 626 mAh/cm^2 por ciclo.

25 A figura 4 mostra uma pilotagem de E(V) vs Zn como o eixo y contra o número de ciclos como o eixo x e, como pode ser visto da figura, depois de 50 ciclos o eletrodo com um catalisador bifuncional (Ag) e um catalisador de redução de oxigênio (A) fornece vida de ciclo elevada e voltagens de descarga elevadas. Para o eletrodo com apenas Ag (B) uma queda na voltagem de descarga é observada com ciclagem. Para o eletrodo com Ag e La_2O_3 estabilidade é obtida, contudo a voltagem de descarga está em um valor baixo depois de ciclagem repetida.

REIVINDICAÇÕES

1. Eletrodo de ar bifuncional para uma bateria secundária de metal-ar, caracterizado pelo fato de que compreende uma camada de difusão de gás, uma camada ativa, uma camada de evolução de oxigênio e um coletor de corrente em contato elétrico com a camada ativa, em que a camada ativa conter um catalisador de redução de oxigênio e um catalisador bifuncional que é selecionado dentre La_2O_3 , Ag_2O e espinélios.

2. Eletrodo de ar bifuncional de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o catalisador de redução de oxigênio ser selecionado dentre MnO_2 , KMnO_4 , MnSO_4 , SnO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , Co, CoO, Fe, Pt e Pd.

3. Eletrodo de ar bifuncional de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o catalisador bifuncional ser La_2O_3 .

4. Eletrodo de ar bifuncional de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o catalisador de redução de oxigênio ser MnSO_4 e o catalisador bifuncional ser La_2O_3 .

5. Eletrodo de ar bifuncional de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de a camada ativa compreender um ligante hidrofóbico e um formador de poro.

6. Eletrodo de ar bifuncional de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de o ligante hidrofóbico ser PTFE e/ou no qual o formador de poro ser selecionado dentre bicarbonato de amônio, carbono de área superficial elevada e grafita.

7. Eletrodo de ar bifuncional de acordo com qualquer reivindicação precedente, caracterizado pelo fato de a camada de evolução de oxigênio e a camada ativa compreenderem uma única camada que tem as propriedades combinadas de ambas as camadas.

8. Bateria secundária, caracterizada pelo fato de que compreende um eletrodo metálico ou um eletrodo de hidreto metálico e um

eletrodo de ar, em que o eletrodo de ar ser um eletrodo bifuncional que compreende uma camada de difusão de gás, uma camada ativa, uma camada de evolução de oxigênio e um coletor de corrente em contato elétrico com a camada ativa, no qual a camada ativa contém um catalisador de redução de oxigênio e um catalisador bifuncional.

9. Bateria secundária de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de o catalisador bifuncional ser selecionado dentre La_2O_3 , Ag_2O , Ag, perovskitas e espinélios.

10. Bateria secundária de acordo com a reivindicação 8 ou 9, caracterizada pelo fato de o catalisador de redução de oxigênio ser selecionado dentre MnO_2 , KMnO_4 , MnSO_4 , SnO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , Co, CoO, Fe, Pt e Pd.

11. Bateria secundária de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de o eletrodo de ar compreender um eletrodo de ar bifuncional como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7.

12. Bateria secundária de metal-ar de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 11, caracterizada pelo fato de o eletrodo metálico compreender metal selecionado dentre Zn, Al, Mg, Fe, Li.

13. Bateria secundária de hidreto metálico-ar de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 11, caracterizada pelo fato de o eletrodo de hidreto metálico compreender um hidreto metálico selecionado dentre um grupo que consiste de AB_5 , AB_2 , AB e A_2B , onde A é um metal alcalino terroso, um metal de transição, metal de terras raras ou actínídeo, e B é um metal de transição do grupo do ferro.

14. Método para fabricar um eletrodo de ar bifuncional, caracterizado pelo fato de compreender:

a) formar uma camada ativa:

i) misturando um material de formação de poro, um material ligante, um catalisador de redução de oxigênio e um catalisador bifuncional

para produzir um aglomerado;

ii) adicionando um solvente orgânico ao aglomerado seco para produzir uma pasta;

5 iii) calandrando a pasta para uma folha fina, para formar uma camada ativa;

b) formar uma camada de difusão de gás

i) misturando um material de formação de poro e um material ligante para produzir um aglomerado;

10 ii) adicionando um solvente orgânico ao aglomerado seco para produzir uma pasta;

iii) calandrando a pasta para uma folha fina, para formar uma camada de difusão de gás;

c) combinar dita camada ativa e dita camada de difusão de gás;

15 d) prensar um coletor de corrente em qualquer uma das camadas para formar o eletrodo de difusão de gás.

Fig. 1

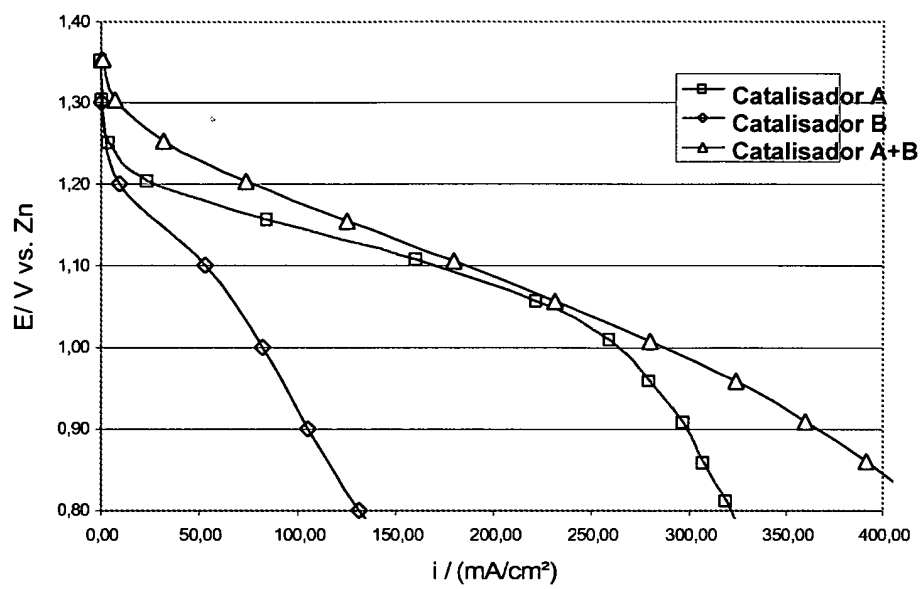


Fig. 2

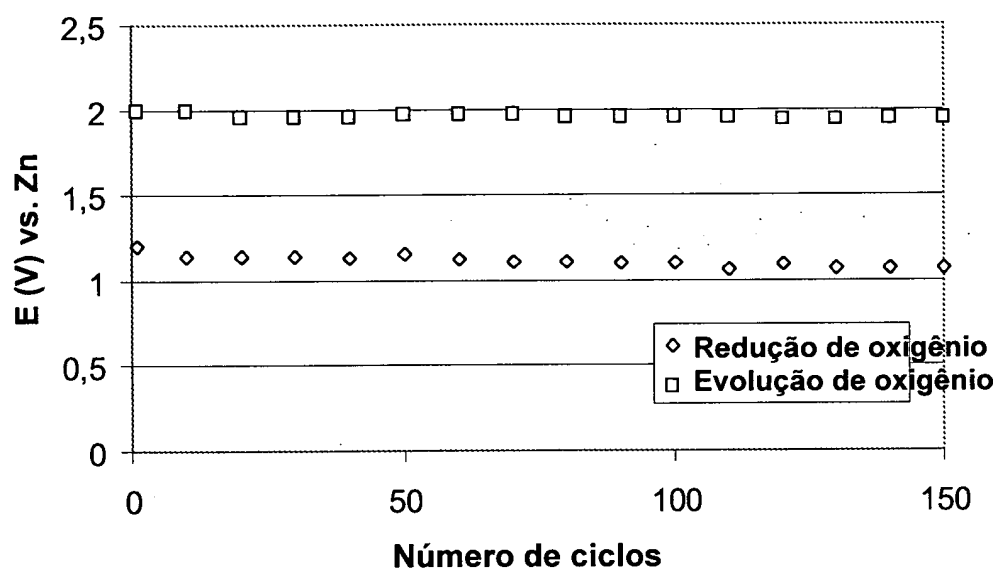


Fig. 3

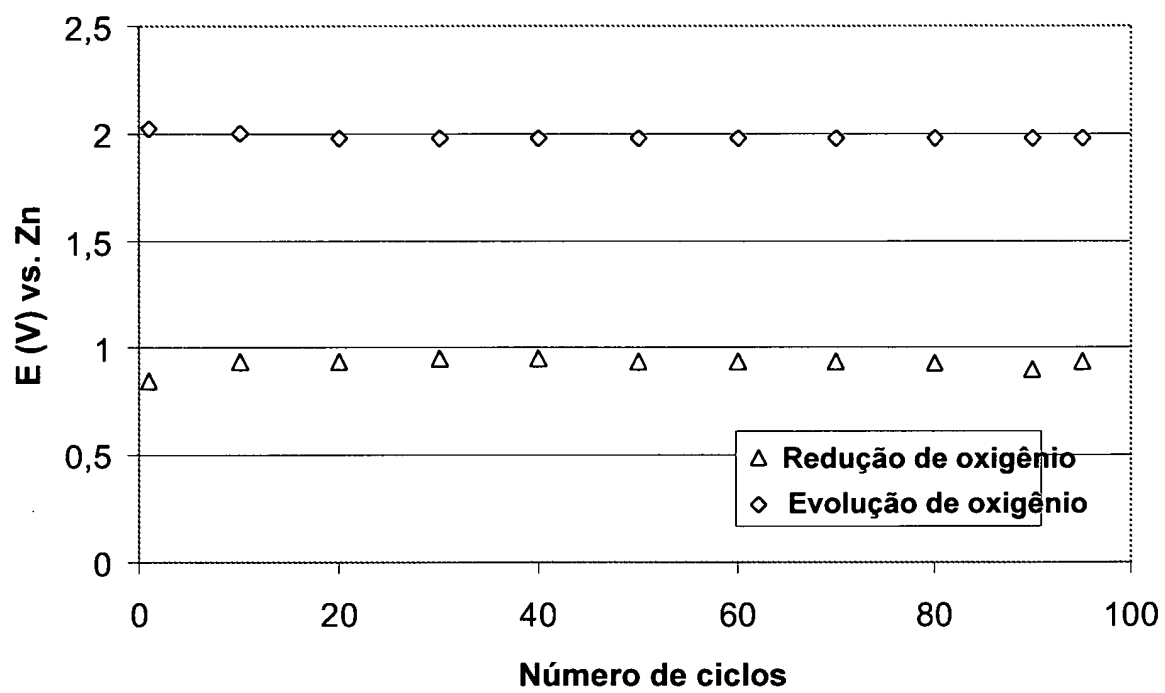
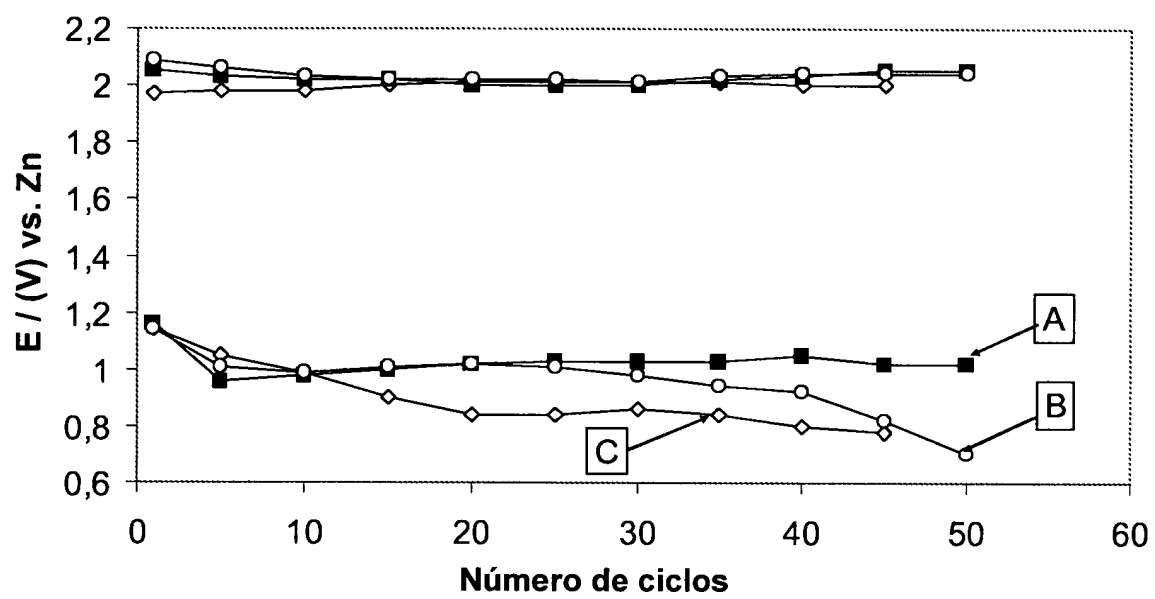


Fig. 4



RESUMO

“ELETRODO DE AR BIFUNCIONAL, BATERIA SECUNDÁRIA, E, MÉTODO PARA FABRICAR UM ELETRODO DE AR BIFUNCIONAL”

5 Eletrodos de ar para baterias secundárias de metal-ar ou baterias secundárias de hidreto metálico-ar, em particular eletrodos de ar bifuncionais que podem ser submetidos a redução de oxigênio e evolução de oxigênio com taxas de reação elevadas. Um método de fabricar tais eletrodos.