



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 456**

51 Int. Cl.:  
**H01M 6/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02717450 .7**

96 Fecha de presentación : **12.02.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1415354**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.05.2004**

54 Título: **Baterías de cerio.**

30 Prioridad: **10.08.2001 PCT/US01/41678**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**23.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**23.05.2011**

73 Titular/es: **PLURION LIMITED**  
**74 Muth Drive**  
**Orinda, California 94563, US**  
**ITI SCOTLAND LIMITED**

72 Inventor/es: **Clarke, Robert;**  
**Dougherty, Brian;**  
**Harrison, Stephen;**  
**Millington, J. Peter y**  
**Mohanta, Samaresh**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 359 456 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

Baterías de cerio

Campo de la invención

El campo de la invención pertenece en general a las baterías y otros tipos de pilas eléctricas.

5 Antecedentes de la invención

10 Se conocen muchos tipos de baterías y otras pilas eléctricas, basadas en el relativamente amplio intervalo de pares eléctricos. Entre los pares eléctricos más populares están aquellos que contienen cinc. El cinc se considera como el componente del par energético más alto que se puede reciclar en una pila acuosa a temperatura ambiente y por lo tanto se usa comúnmente en numerosas aplicaciones de baterías y pilas eléctricas. Dependiendo del tipo de par asociado, tales baterías que contienen cinc pueden mostrar varias propiedades características.

15 Por ejemplo, el cinc se empareja con carbón en las baterías más simples para luz de flash para proporcionar una fuente de energía relativamente barata y fiable. Aunque la fabricación de baterías Zn/C es generalmente simple y representa solo un impacto medioambiental relativamente pequeño, existen varias desventajas en las baterías de Zn/C. Entre otras cosas, la relación de peso a potencia en las baterías de Zn/C comúnmente utilizadas es relativamente pobre. Para mejorar la relación peso a potencia, se pueden emplear socios en el par y sistemas alternativos. Por ejemplo, el cinc se puede emparejar con óxido de mercurio o de plata para obtener una relación peso a potencia mejorada. Sin embargo, la toxicidad del óxido de mercurio es problemática a menudo durante la fabricación y tiende a convertirse  
20 incluso en más problemática cuando se desechan tales baterías. Por otro lado, aunque la plata como socio en el emparejamiento con cinc es sustancialmente neutra medioambientalmente y mejora significativamente la relación peso a potencia, el uso de la plata es en muchos casos económicamente prohibitivo.

25 En otras baterías y pilas eléctricas aún más conocidas, el cinc se empareja con otros metales más tales como el níquel, cobre o manganeso para proporcionar unas características específicas deseadas. Sin embargo, y dependiendo del metal particular, pueden surgir nuevas desventajas que incluyen particularmente problemas medioambientales con la fabricación y/o desechado, relación peso a potencia relativamente baja y una no deseable baja tensión en circuito abierto.

30 Adicionalmente, se pueden emplear halógenos como un socio de emparejamiento para el cinc, y las parejas cinc-halógeno más comunes incluyen cinc-bromuro y cinc-cloruro (por ejemplo, para baterías de equilibrado de cargas). Sin embargo, frecuentemente tales configuraciones de baterías son difíciles de integrar en dispositivos portátiles o miniaturizados. Más aún, tales configuraciones de baterías requieren típicamente sistemas de bombeo y a menudo son propensas a fugas conduciendo a significativos problemas debido a la naturaleza altamente corrosiva de los halógenos.

35 Alternativamente, se puede emplear oxígeno como un par gaseoso en el emparejamiento para el cinc, evitando en general de ese modo los problemas asociados con la toxicidad, coste excesivo o fugas de los socios de emparejamiento. Entre las varias ventajas de esta configuración, el uso de aire (es decir, oxígeno) como socio en el emparejamiento con el cinc da como resultado típicamente una relación peso a potencia relativamente alta. Además, el sistema cinc-oxígeno, proporciona típicamente una curva de  
40 descarga relativamente plana. Sin embargo, la vida de almacenamiento razonable de tales baterías a menudo sólo se puede conseguir mediante el uso de un sellado estanco al aire. Adicionalmente, para proporcionar un funcionamiento continuo, el aire debe tener una trayectoria sin obstrucción a través de la batería hasta el cátodo de modo que el oxígeno del aire esté disponible para descargas en el cátodo. Más aún, las aplicaciones comerciales de las baterías cinc-aire se han limitado previamente a tipos primarios o  
45 no recargables. Se han construido baterías experimentales recargables de cinc-aire para uso en aplicaciones de automoción y típicamente usan un electrolito líquido que se recircula por medio de una bomba. Sin embargo, a menudo tales sistemas no son prácticos para aplicaciones de consumo en miniatura en el intervalo de radios a ordenadores portátiles debido a su complejidad mecánica y su falta de resistencia frente a fugas.

50 Frecuentemente surge un problema adicional con las baterías cinc-aire por el uso de un electrolito alcalino, que se dispone típicamente entre un ánodo de cinc poroso y un cátodo de aire formado por una membrana de carbón. Desafortunadamente, el uso de electrolitos alcalinos en tales electrodos conduce frecuentemente a la absorción de dióxido de carbono y consecuentemente a la formación de carbonatos, que a su vez tienden a reducir la conductividad y obstruir los poros en las  
55 superficies activas de los electrodos.

El documento US 4.382.116 describe una celda redox para la oxidación de iones de cromo en iones crómicos y para la reducción de los iones crómicos a iones cromosos. Esta celda redox tiene una primera y una segunda cámaras separadas por una membrana permeable a los iones. Se disponen un

electrodo de ánodo y un electrodo de cátodo en dichas primera y segunda cámaras. El fluido del ánodo/cátodo contiene agua como disolvente teniendo disuelta en él una sal de cloro seleccionada de entre una lista de cloruros metálicos.

5 De ese modo como aunque hay numerosos socios de emparejamiento para el cinc en las baterías y pilas eléctricas conocidas en la técnica, todos o casi todos ellos sufren de una o más desventajas. Por lo tanto, existe aún una necesidad de proporcionar composiciones y métodos para baterías mejoradas.

#### Sumario de la invención

10 La presente invención se refiere a una batería que tiene las características que se definen en la reivindicación 1.

15 La presente invención se dirige en general a una pila eléctrica que tiene un electrolítico que incluye un par redox que comprende un primer elemento y un segundo elemento, en el que el primer elemento es cerio y en el que los segundos elementos preferidos incluyen cinc, titanio, plomo, mercurio, cromo, cadmio y estaño. Las pilas eléctricas especialmente preferidas incluyen un electrolito ácido en el que el cerio y el cinc forman un par redox y tendrán una tensión en circuito abierto de al menos 2,4 V.

20 De acuerdo con la invención, el electrolítico es un electrolito en ácido acuoso, que comprende un ácido orgánico. Los electrolitos ácidos especialmente preferidos incluyen el ácido metano sulfónico, que puede formar un complejo con el cerio y/o el segundo metal cuando el ácido metano sulfónico se desprotona y cuando el cerio y/o el segundo elemento es una forma catiónica. Los electrolitos contemplados pueden incluir también un agente quelante (por ejemplo, ácido de etilendiamina tetraacético) y/o un compuesto que reduce el sobrepotencial de hidrógeno (por ejemplo, indio, bismuto, estaño, galio, talio, trióxido de diindio, dióxido de dibismuto, óxido de estaño y/o trióxido de digalio).

25 En un aspecto de la materia objeto de la invención, las pilas eléctricas contempladas pueden comprender una celda con un separador que separa la celda en un compartimento de cátodo y un compartimento de ánodo, en el que el compartimento del cátodo incluye un catolito que incluye el cerio y en el que el compartimento del ánodo comprende un anolito que incluye el segundo elemento. En aspectos contemplados adicionalmente, el compartimento del ánodo comprende al menos el 5% en volumen o al menos el 10% en volumen de catolito en condiciones de funcionamiento normales. Los separadores preferidos comprenden una membrana de electrolito de polímero sólido, típicamente un copolímero de ácido perfluorosulfónico y politetrafluoroetileno (comercialmente disponible con el nombre comercial de NAFION™). En un aspecto adicional de la materia objeto de la invención, las pilas eléctricas contempladas comprenden una pluralidad de celdas; y en las que al menos algunas de las celdas incluyen un electrodo bipolar, que se fabrica preferiblemente de carbón vítreo.

35 Varios objetos, características, aspectos y ventajas de la presente invención serán más evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de las realizaciones preferidas de la invención junto con los dibujos adjuntos.

#### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1A es una vista esquemática de una batería de ejemplo durante la descarga.

La Figura 1B es una vista esquemática de una batería de ejemplo durante la carga.

40 La Figura 1C es otra vista esquemática de una batería de ejemplo durante la carga.

La Figura 2 es una vista esquemática de una batería de ejemplo que tiene múltiples celdas.

#### Descripción detallada

45 Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que las pilas eléctricas, y particularmente las baterías se pueden fabricar teniendo un par redox que comprende un primer elemento y un segundo elemento, en el que el primer elemento es cerio. Los electrolitos en tales baterías incluyen electrolitos ácidos que incluyen un ácido orgánico.

50 Como se usa en el presente documento, la expresión "par redox" se usa de modo intercambiable con la expresión "pareja redox" y se refiere a una combinación de un primer elemento (o ion del primer elemento) y un segundo elemento (o ion del segundo elemento) en una batería, en la que la reducción del primer elemento y la oxidación del segundo elemento produce la corriente proporcionada por la batería.

Cómo se usa en el presente documento, la expresión "primer elemento" se refiere a un elemento químico que puede estar en forma iónica así como en forma no iónica. Por ejemplo, un primer elemento preferido es cinc, que puede estar presente como cinc metálico (por ejemplo, plateado) así como cinc iónico (por ejemplo, como  $Zn^{2+}$  en una sal con un anión de un ácido orgánico). De modo similar, el término

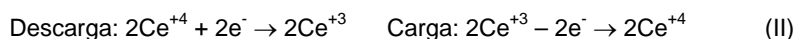
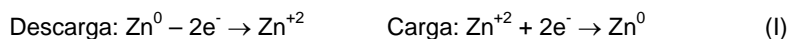
“segundo elemento” se refiere a un elemento químico que puede estar en forma iónica así como en forma no iónica. Por ejemplo, un segundo elemento preferido es cerio, que puede estar presente en una primera forma iónica (por ejemplo,  $\text{Ce}^{3+}$  en una sal con un anión de un ácido orgánico) así como en una segunda forma iónica (por ejemplo, como  $\text{Ce}^{4+}$  en una sal con un anión de un ácido orgánico). Adicionalmente, se contempla en general que el primer y el segundo elementos son químicamente distintos, es decir, no son el mismo elemento químico en un diferente estado de oxidación. Aún más, se debería apreciar que el término elemento incluye también la combinación de un elemento con un segundo (o más) elementos para formar una molécula. Por ejemplo, los elementos adecuados incluyen también óxidos metálicos o híbridos metálicos.

Y aún adicionalmente como se usa en el presente documento, el término “ánodo” se refiere al electrodo negativo de la batería (es decir, el electrodo en el que tiene lugar la oxidación) durante la descarga de la batería. Por ello, la expresión “compartimento del ánodo” se refiere al compartimento de la batería que incluye el ánodo y el término “anolito” se refiere al electrolito en el compartimento del ánodo. De modo similar el término “cátodo” se refiere al electrodo positivo de una batería (es decir, el electrodo en donde tiene lugar la reducción) durante la descarga de la batería. Por ello, la expresión “compartimento del cátodo” se refiere al compartimento de la batería que incluye el cátodo y el término “catolito” se refiere al electrolito en el compartimento del cátodo.

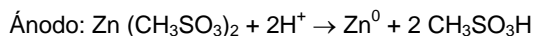
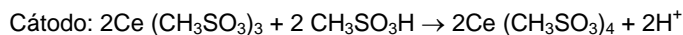
En un aspecto particularmente preferido, se representa una batería de ejemplo en la Figura 1A durante la descarga. Aquí, la batería 100A incluye una celda 110A que está dividida al menos parcialmente por el separador 140A en un compartimento de ánodo 120A y un compartimento de cátodo 130A. Tanto el compartimento del ánodo como el del cátodo incluyen ácido metano sulfónico como electrolito ácido, en el que el anión del ácido metano sulfónico ( $\text{MSA}^-$ ) complexa las formas iónicas del cinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ) y del cerio ( $\text{Ce}^{3+/4+}$ ). El compartimento del ánodo 120A comprende además el ánodo 122A que está al menos parcialmente cubierto por cinc metálico plateado no iónico ( $\text{Zn}^0$ ) 124A. El compartimento del cátodo 130A comprende el cátodo 132A. El ánodo 122A y el cátodo 132A están eléctricamente conectados a la carga 150A y la flecha por encima de la carga indica el flujo de los electrones desde el ánodo al cátodo durante la descarga.

De modo similar, la Figura 1B representa una batería de ejemplo durante la carga. Aquí, la batería 100B incluye una celda 110B que está dividida al menos parcialmente por el separador 140B en un compartimento de ánodo 120B y un compartimento de cátodo 130B. Tanto el compartimento del ánodo como el del cátodo incluyen ácido metano sulfónico como electrolito ácido, en el que el anión del ácido ( $\text{MSA}^-$ ) complexa las formas iónicas del cinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ) y del cerio ( $\text{Ce}^{3+/4+}$ ). El compartimento del ánodo 120B comprende además el ánodo 122B que está al menos parcialmente cubierto por cinc metálico plateado no iónico ( $\text{Zn}^0$ ) 124B. El compartimento del cátodo 130B comprende el cátodo 132B. El ánodo 122B y el cátodo 132B están eléctricamente conectados a la fuente de alimentación 150B y la flecha por encima de la fuente de alimentación indica el flujo de los electrones desde el ánodo al cátodo durante la carga de la batería.

Por ello, los presentes inventores contemplan que el cinc estará disuelto en el electrolito tras la descarga de la batería, y plateado sobre un electrodo durante la carga mientras que los iones de cerio donarán/recibirán electrones en el otro electrodo siguiendo las ecuaciones (I) y (II) a continuación.



En un sistema redox de Zn/Ce de ejemplo que usa ácido metano sulfónico como un componente en el electrolito, se contempla que las siguientes reacciones tienen lugar durante la carga (las reacciones se invierten en la descarga):



Se debería reconocer especialmente que mediante el empleo de cerio en las baterías contempladas se pueden obtener varias propiedades ventajosas. Entre otras cosas, el potencial redox estándar de los elementos en los sistemas redox contemplados (por ejemplo, Ce/Zn) permitirá un funcionamiento normal de tales baterías incluso si se mezclan el electrolito del compartimento del ánodo y el del cátodo. Como se usa en el presente documento, la expresión “electrolito mezclado” se refiere a un electrolito en el que el primer y el segundo elemento están presentes en el mismo compartimento (es decir, en el compartimento del ánodo y/o del cátodo) en condiciones de funcionamiento normales (es decir, cuando la batería está cargada y/o descargada sin reducción sustancial (es decir más del 10%) del rendimiento del electrodo y/o de la capacidad de la batería). La expresión “condiciones de funcionamiento normales” como se usa en el presente documento excluye específicamente el funcionamiento durante el que se ha perforado accidentalmente un separador (por ejemplo durante la carga). Adicionalmente, sólo los iones de hidrógeno se mueven a través de la membrana (es decir del separador) en una batería

durante la carga y la descarga. En consecuencia, se debería reconocer que por medio de la migración del protón con la carga en tales baterías, la concentración de ion hidrógeno próxima al separador será suficientemente alta para disolver las dendritas que se forman desde los electrodos. Más aún, la capacidad de tales baterías se limitará predominantemente sólo por el suministro del catolito y anolito.

5 Con respecto al primer elemento se contempla que los elementos adecuados no es necesario que estén limitados necesariamente al cerio y se contempla en general que los elementos alternativos pueden incluir varios lantánidos y especialmente el praseodimio, neodimio, terbio y disprosio. Alternativamente, los lantánidos adecuados pueden incluir también el samario, europio, tulio e iterbio.

10 En donde se use un lantánido distinto al cerio como socio redox para el cinc, se contempla en general que la concentración de lantánido alternativo dependerá típicamente, entre otros factores, de la solubilidad del lantánido particular y/o la concentración del agente complexante (por ejemplo, ión opuesto, ligando mono o polidentado, etc.) por ello, se contempla que las concentraciones adecuadas de los lantánidos no cerio contemplados estarán típicamente en el intervalo desde 10 micromolar (e incluso menos) hasta la concentración de saturación del lantánido particular (hasta 3 M e incluso más alta) en el electrolito.

15 Adicionalmente, se debería reconocer que el coste de producción de las baterías contempladas se podría reducir significativamente mediante el empleo de mezclas de lantánidos (es decir, mediante la adición de al menos un lantánido adicional a un par redox lantánido-cinc). Por ejemplo, se contempla que las mezclas de lantánidos adecuadas incluyen las mezclas que tienen lugar naturalmente (por ejemplo bastnasita o monacita), fracciones enriquecidas (por ejemplo concentrado de cerio o concentrado de lantano) o mezclas con cantidades predeterminadas de dos o más lantánidos. Las mezclas de lantánidos como pares de redox del cinc se cree que son especialmente ventajosas en donde tales mezclas incluyen elementos con comportamientos electroquímico similares o en donde tales mezclas incluyen una fracción predominante (por ejemplo mayor del 80% molar) de un lantánido con un comportamiento electroquímico deseado. Consecuentemente, en donde se incluyen al menos dos lantánidos como pares de redox del cinc, se debería apreciar que la relación molar entre el primer y el segundo lantánido pueden variar considerablemente. Por ejemplo, en donde el segundo lantánido esté presente solamente como una traza o impureza, la relación entre el primer y el segundo lantánido puede estar entre aproximadamente 0,01% : aproximadamente 99,99% y aproximadamente 5% : aproximadamente 95%. Por otro lado, en donde el segundo lantánido esté presente en cantidades apreciables, la relación entre el primer el segundo lantánido puede estar desde aproximadamente 5% : aproximadamente 95% hasta aproximadamente 49,9% : aproximadamente 50,1%. De modo similar, las mezclas ternarias y superiores de lantánidos pueden actuar como un par de redox para el cinc, y la relación molar entre los lantánidos individuales puede variar considerablemente. Se describen numerosos aspectos adicionales o alternativos de los primeros elementos en la solicitud de PCT titulada "Lanthanide Batteries" de Robert Lewis Clarke, Brian J. Dougherty, Stephen Harrison, J. Peter Millington y Samaresh Mohanta, que fue presentada en o alrededor del 12 de febrero de 2002 y que se incorpora por referencia en el presente documento.

20 Con respecto a la cantidad de cerio, se contempla que la concentración de ión de cerio puede variar considerablemente y puede estar en general en el intervalo de entre un micromolar (o incluso menos) y la concentración de saturación máxima del ión de cerio particular. Sin embargo, se prefiere que la concentración de ión de cerio en el electrolito sea al menos 0,2 M, más preferiblemente al menos 0,5 M y más preferiblemente al menos 0,7 M. Visto desde otra perspectiva, se contempla que las concentraciones de ión de cerio preferidas caigan dentro del 5-95% de la solubilidad máxima de los iones de cerio en el electrolito con un pH < 7 y 20°C.

25 Se contempla además que los iones de cerio se pueden introducir en el electrolito en varias formas químicas. Sin embargo, se prefiere que los iones de cerio se añadan a la solución de electrolito en la forma de una sal, preferiblemente carbonato de cerio. Sin embargo, se contemplan también numerosas formas químicas alternativas, incluyendo hidrato de cerio, acetato de cerio o sulfato de cerio.

30 Con respecto al segundo elemento se prefiere en general que el cinc sea el par de redox para el cerio (u otro primer elemento). Sin embargo, se debería apreciar que son también adecuados numerosos elementos alternativos para su uso en conjunto con las enseñanzas presentadas en el presente documento y particularmente los elementos alternativos preferidos incluyen el titanio y el cromo. Otros elementos adecuados incluyen el plomo, mercurio, cadmio y/o estaño.

35 De modo similar, la concentración de iones de cinc en el electrolito es al menos 0,05 M, preferiblemente al menos 0,1 M, más preferiblemente al menos 0,3 M, incluso más preferiblemente al menos 0,5 M y más preferiblemente al menos 1,2 M. Con respecto a la forma particular de la adición de cinc al electrolito, son aplicables las mismas consideraciones que las descritas anteriormente. Por ello, las formas de cinc contempladas incluyen  $ZnCO_3$ , acetato de Zn,  $Zn(NO_3)_2$ , etc.

40 Los electrolitos son electrolitos ácidos (es decir, tienen un pH de menos de 7,0) y se contempla que se puedan utilizar numerosos ácidos orgánicos. Los ácidos preferidos particularmente incluyen ácidos orgánicos que son capaces de disolver iones céricos y cerosos (así como otros cationes y aniones redox

de alta energía, por ejemplo,  $Ti^{3+}$  o  $Cr^{2+}$ ) en concentración relativamente alta (es decir al menos 100 mM y mayor (preferiblemente al menos 1 M).

5 Un ácido orgánico especialmente preferido que disuelve los iones céricos y cerosos en concentraciones relativamente altas es el ácido metano sulfónico. Con relación a la concentración del MSA o de otro ácido se debería apreciar que la concentración particular de MSA no es una limitación de la materia sujeto de la invención. Sin embargo, una concentración preferida particularmente de ácido metano sulfónico está en el intervalo de entre 1 M y 4 M y más preferiblemente entre 2,5 M y 3,5 M. en aspectos adicionales alternativos de la materia objeto de la invención, se contempla que los EDTA o agentes quelantes alternativos podrían reemplazar al menos una parte, si no todo, del ácido metano sulfónico en al menos la parte del cátodo de cinc de la celda.

10 Los ácidos orgánicos alternativos incluyen el ácido de trifluorometano sulfónico ( $CF_3SO_3H$ ), que puede realizar una disolución mejor del anión que el ácido metano sulfónico para los iones céricos y formaría una excelente batería de alta energía para aplicaciones especiales.

15 En más aspectos alternativos adicionales, se contempla que el electrolito puede estar también gelificado y que los electrolitos gelificados preferidos incluyen uno o más aniones de un ácido orgánico o inorgánico. Varios métodos y composiciones adecuadas para electrolitos gelificados se describen en la solicitud de patente de PCT titulada "Improved Battery With Gelled Electrolyte" de Robert Lewis Clarke, Brian J. Dougherty, Stephen Harrison, J. Peter Millington y Samaresh Mohanta, que se presentó en o alrededor del 12 de febrero de 2002, que se incorpora en el presente documento por referencia.

20 Una ventaja particular del uso de ácidos orgánicos que sean capaces del complejo de al menos uno de entre los iones de cerio y cinc se representa en la Figura 1C. En ella, la batería 100C tiene una celda 110C que incluye un separador 140C que separa la celda en el compartimento del cátodo que comprende el catolito 133C y el compartimento del ánodo que comprende el anolito 123C. Ambos anolito y catolito comprenden un electrolito ácido con ácido metano sulfónico en forma desprotonada (MSA) y forma protonada (MSAH). Se incluye adicionalmente en los electrolitos un quelante (preferiblemente EDTA) y un compuesto que reduce el sobrepotencial de hidrógeno (preferiblemente indio). Tras la carga con la fuente de alimentación 150C, el cinc se deposita sobre el ánodo 122C a partir del cinc que estaba previamente complejoado por dos moléculas de MSA desprotonadas. Por ello, al menos alguno de los aniones de MSA formarán MSAH protonado. De modo similar, el cerio<sup>3+</sup> se oxidará en el cátodo 132C a cerio<sup>4+</sup>, mediante lo que la carga positiva adicional en el ión de cerio se neutraliza mediante la formación de un complejo con MSA desprotonado, que estaba previamente protonado. En consecuencia, al menos alguno de los protones se libera del MSAH y emigran desde el compartimento del cátodo al compartimento del ánodo durante la carga.

35 En un aspecto más adicionalmente contemplado de la materia objeto de la invención y especialmente en donde sea deseable obtener una eficiencia de corriente relativamente alta del plateado de cinc durante la carga, se prefiere que se añada indio al electrolito para aumentar significativamente el sobre potencial del hidrógeno. La adición de indio se piensa que actúa como una barrera a la evolución del hidrógeno, forzando de ese modo la deposición de cinc durante la carga de la batería. Mientras que la adición de indio a los electrolitos alcalinos se ha demostrado previamente que reduce la producción de hidrógeno, los presentes inventores descubrieron sorprendentemente que la deposición de cinc en un electrolito ácido en presencia de iones de indio fue aproximadamente de un 95% de eficiencia comparada con el 70-80% sin indio (con menos de un 1% de sustitución de iones de indio por iones de cinc en el electrolito).

45 Naturalmente, se debería reconocer que la reducción contemplada de la producción de hidrógeno en las baterías no se debería limitar a la adición de indio al electrolito en una concentración particular, sino que se contemplan también varios elementos alternativos (típicamente metales, más típicamente elementos del grupo 13) en numerosas otras concentraciones. Por ejemplo, los elementos adecuados incluyen bismuto (Bi), estaño (Sn), galio (Ga), talio (Tl) y varios óxidos, que incluyen el trióxido de diindio ( $In_2O_3$ ), trióxido de dibismuto ( $Bi_2O_3$ ), óxido de estaño (SnO) y trióxido de digalio ( $Ga_2O_3$ ). Con respecto a la concentración de tales metales y otros compuestos de reducción del sobrepotencial de hidrógeno, se prefiere en general que la concentración sea menor del 5% molar (con relación al Zn) más típicamente menos del 2% molar (con relación al Zn) e incluso más típicamente menor del 1% molar (con relación al Zn). Sin embargo especialmente cuando tales elementos u otros compuestos exhiben una solubilidad relativamente alta, se consideran también adecuadas concentraciones de más del 5% molar (con relación al Zn).

55 Mientras que en algunas configuraciones de baterías una membrana de NAFION™ (copolimero de ácido perfluorosulfónico y politetrafluoroetileno) puede funcionar más satisfactoriamente que otras membranas, se contempla en general que la naturaleza física y/o química exacta de la membrana no limita la materia objeto de la invención siempre que tales membranas permitan el intercambio de  $H^+$  entre el compartimento del ánodo y el del cátodo en los electrolitos ácidos contemplados. En consecuencia, se debería apreciar que son también adecuadas numerosas membranas alternativas distintas a la de

NAFION™ y las membranas de ejemplo incluyen todas las membranas de electrolito de polímero sólido conocidas o materiales similares.

5 Adicionalmente, se debería reconocer especialmente que las membranas de baterías contempladas son adecuadas para su uso incluso si tales membranas muestran alguna fuga o permeabilidad para el catolito y/o anolito en el compartimento opuesto, dado que las baterías contempladas son operativas incluso en condiciones en las que se mezclen los electrolitos (*supra*). Varios aspectos de los electrolitos mezclados en las baterías contempladas se describen en la solicitud de patente PCT titulada "Mixed Electrolyte Battery" de Robert Lewis Clarke, Brian J. Dougherty, Stephen Harrison, J. Peter Millington y Samaresh Mohanta, que se presentó en o alrededor del 12 de febrero de 10 2002, que se incorpora en el presente documento por referencia.

En un aspecto particularmente preferido de la materia objeto de la invención, se debería reconocer que en virtud de la migración del protón durante la carga de tales baterías, la concentración del ión de hidrógeno próxima al separador será suficientemente alta como para disolver las dendritas que se forman a partir de los electrodos.

15 En otros aspectos más adicionales alternativos de la materia objeto de la invención, se contempla que las baterías adecuadas se pueden configurar en una pila de baterías en la que una serie de celdas de baterías se conectan eléctricamente entre sí por medio de un electrodo bipolar. La naturaleza particular del electrodo bipolar no limita la materia objeto de la invención y se contempla en general que cualquier material que permita la oxidación de los iones cerosos a iones céricos durante la carga (y la reacción inversa durante la descarga) y el plateado / desplateado de cinc son adecuados para su uso en el presente documento. Sin embargo, un material particularmente preferido para un electrodo 20 bipolar es el carbón vítreo (carbón cuyas muestras no tienen un orden de gran alcance en las tres dimensiones). Los inventores descubrieron con sorpresa que el carbón vítreo proporciona, a pesar de la operación en un electrolito altamente ácido, un sustrato excelente para el plateado del cinc durante la carga. Adicionalmente, el carbón vítreo es un material relativamente barato y comparablemente de peso ligero, mejorando por ello adicionalmente la relación de coste/peso a capacidad.

Una configuración de batería apilada de ejemplo se representa en la Figura 2, en donde la batería 200 tiene un cátodo 210 y un ánodo 220 y en la que una pluralidad de diafragmas 240 separa la 30 batería en una pluralidad de celdas. Cada una de las celdas (excluyendo las celdas que comprenden el ánodo o el cátodo) incluye un electrodo bipolar 230. Los aspectos contemplados adicionalmente para los electrodos bipolares se describen en la solicitud de patente provisional de Estados Unidos con el título "Electric Devices With Improved Bipolar Electrode" de Robert Lewis Clarke, Brian J. Dougherty, Stephen Harrison, J. Peter Millington y Samaresh Mohanta, que se presentó en o alrededor del 12 de febrero de 2002, que se incorpora en el presente documento por referencia.

35 Aplicaciones particularmente útiles de la materia objeto de la invención presentada en el presente documento incluyen el uso de los electrolitos y electrodos contemplados en varios tipos de batería. Por ejemplo, donde la capacidad de las baterías contempladas es relativamente alta, se contempla que tales electrolitos y electrodos se puedan emplear en varias configuraciones para equilibrado de carga y baterías de reserva. Por otro lado, los electrolitos y electrodos contemplados se pueden emplear también en tipos 40 de baterías primarias y secundarias que sean útiles para usos domésticos, de automoción y otros en donde se requiera una capacidad de batería relativamente pequeña. Varios aspectos de las configuraciones y el uso de las baterías contempladas con capacidad especialmente alta se describen en la solicitud PCT pendiente con el título "improved load leveling battery and methods thereof", número de serie PCT/US01/41678, que se incorpora en el presente documento por referencia.

45 Experimentos

#### *Batería Zn-Ce secundaria*

50 Para validar el concepto de una batería secundaria que comprende un electrolito que incluye un par redox cerio-metal, se eligió el cinc como el metal y se construyó una celda mediante el uso de cuatro bloques de plástico de polietileno de peso monopolar ultra alto (UHMWP), con juntas entre cada cara, dos electrodos y una membrana de Nafion®. Las entradas y salidas del electrolito se realizaron en las secciones centrales y se suministró el electrolito desde dos pequeños tanques con una bomba peristáltica en los respectivos compartimentos.

55 La solución de cerio contenía 106 gramos de  $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 5H_2O$  en 480 ml de ácido metano sulfónico en 320 ml de agua. La solución de cinc contenía 65 gramos de carbonato de cinc en 240 ml de ácido metano sulfónico y 160 ml de agua. La solución de cerio se suministró al cátodo hecho de retícula de titanio recubierto ( $TiO_2$ ) y la solución de cinc se suministró al ánodo. La separación de la celda fue de 2,54 cm, el caudal de aproximadamente 2 litros por minuto.

Se cargó la celda a 0,5 A (la densidad de corriente fue de 50 mA/cm<sup>2</sup>) durante 5 horas. El metano sulfonato ceroso incoloro se volvió amarillo y la tensión de la celda en circuito abierto fue de 3,33

voltios. Sólo se habrían depositado 3 gramos de cinc en este momento si la celda hubiese funcionado al 100% de eficiencia de corriente. La celda funcionó adicionalmente durante la noche a 0,2 A de intensidad y 5 horas adicionales a 0,5 A. La tensión máxima en circuito abierto fue de 2,46 V y la tensión a través de la celda durante la carga a 0,5 A fue de 2,7 V. Para investigar la eficiencia de corriente, se vació la celda y se inspeccionó el lado del ánodo. El lado del ánodo contenía aproximadamente 9 gramos de cinc, que está muy próximamente en acuerdo con el valor teórico esperado para la carga pasada. Se colocó el cinc del electrolito y la tasa de disolución espontánea del cinc fue relativamente lenta. Después de 2 horas se observó que quedaba aún el 50% del cinc y algún cinc residual permanecía después de 72 horas.

Adicionalmente, se observó muy poca gasificación en el ánodo o el cátodo durante el proceso de carga. La mayor parte del cinc formó nódulos granulares en el ánodo de titanio y finalmente plateó la cara de la membrana mientras que el cátodo cérico parecía estar sustancialmente libre de depósitos.

#### *Compuestos para reducir la producción de hidrógeno*

Se han realizado varios experimentos para reducir la producción de hidrógeno en las celdas de acuerdo con la materia objeto de la invención. Entre otros varios candidatos prometedores, la adición de indio (In) en concentraciones de 1, 0,5, 0,25, 0,125 g/l en el electrolito tomado desde el lado negativo mostró mejoras relativas significativas en la eficiencia de la carga. Las condiciones experimentales incluían condiciones de flujo estáticas o de no agitación, la densidad de corriente en 400 A/m<sup>2</sup>, temperatura de aproximadamente 60°C. En todos los casos, la eficiencia de la carga fue de 90-95%, mientras que el control con 0% de In, cuando se comprobaron lado a lado, condujo a una eficiencia de carga de aproximadamente 40-45%. Se debería apreciar, sin embargo, que en una celda de flujo la eficiencia de carga sería igual o más elevada.

#### *Batería secundaria con electrodo bipolar de carbón vítreo*

Se fabricó una batería secundaria que comprendía un electrolito que incluía un par redox de cerio-cinc. De modo similar a la configuración anterior, se construyeron una serie de celdas mediante el uso de bloques de plástico de polietileno de peso monopolar ultra alto (UHMWP), con juntas entre cada cara, dos electrodos terminales y un electrodo bipolar de carbón vítreo (Destech Corporation, 1664 S. Research Loop, Suite 200, Tucson, AZ 85710). Las entradas y salidas del electrolito se realizaron en las secciones centrales y se suministró el electrolito desde dos pequeños tanques con una bomba peristáltica en los respectivos compartimentos.

La solución de cerio contenía 106 gramos de  $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 5H_2O$  en 480 ml de ácido metano sulfónico en 320 ml de agua. La solución de cinc contenía 65 gramos de carbonato de cinc en 240 ml de ácido metano sulfónico y 160 ml de agua. La solución de cerio se suministró a los compartimentos del cátodo (el cátodo se recubrió con retícula de titanio) y la solución de cinc se suministró al ánodo (el ánodo era de retícula de titanio). La separación de la celda entre electrodos fue de 2,54 cm, el caudal de aproximadamente 2 litros por minuto.

Se cargó la pila de celdas a 0,5 A (la densidad de corriente es de 50 mA/cm<sup>2</sup>) durante varias horas, durante las que el metano sulfonato ceroso incoloro se volvió amarillo en todos los compartimentos del cátodo. El cambio de color en los compartimentos del cátodo indicó una oxidación del cerio 3<sup>+</sup> a cerio 4<sup>+</sup> por el electrodo de carbón vítreo sin uso de un catalizador. Adicionalmente la oxidación del cerio 3<sup>+</sup> fue consistente a través de varios ciclos sin deterioro aparente en los ciclos de carga o descarga. Sorprendentemente, no hubo tampoco cambio oxidativo aparente en la superficie del electrodo de carbón vítreo, lo que indica que, a pesar de la desfavorable reducción del potencial del carbón a cerio 3<sup>+</sup>, el carbón vítreo permaneció sustancialmente sin ser afectado durante el período de ensayo completo. Más aún, la carga repetida de la pila de celdas condujo al plateado repetido y consistente del cinc sobre el lado del ánodo de la membrana de carbón vítreo, indicando claramente de ese modo la utilidad del carbón vítreo como electrodo bipolar en baterías secundarias con electrolito ácido.

#### *Batería con electrolito mezclado*

Basándose en los experimentos previos con baterías de Ce-Zn recargables, se construyó una celda usando dos bloques de plástico de polietileno de peso monopolar ultra alto (UHMWP), con juntas entre cada cara, dos electrodos y una membrana de Nafion® que separaba la celda en dos compartimentos. Las entradas y salidas del electrolito se formaron en las partes superior e inferior de cada compartimento; el electrolito se introdujo en el compartimento por medio de la entrada inferior y se extrajo de la celda desde la superior.

La solución del compartimento del ánodo contenía 193 gramos/litro de  $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , 97 g/l de ZnO, 1000 g/l de ácido metano sulfónico (MSA) y 193 g/l de agua. La solución del compartimento del cátodo contenía 193 g/l de  $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , 65 g/l de ZnO, 1000 g/l de ácido metano sulfónico y 190 g/l de agua. La solución del compartimento del cátodo se suministró al cátodo hecho de retícula de titanio recubierto de platino y la solución del compartimento del ánodo se suministró a un ánodo hecho de carbón. La separación de la celda fue de 1,7 cm, y el caudal de aproximadamente 1,7 litros por minuto.



- 5 Se cargó la celda a 4 A (la densidad de corriente es de  $40 \text{ mA/cm}^2$ ) durante tres horas. La tensión a través de la celda durante la carga a 4 A fue de 3,1 a 3,2 V. La solución del compartimento del cátodo inicialmente incolora se volvió amarilla durante la carga, indicando la conversión de los iones cerosos ( $\text{Ce}^{3+}$ ) a iones céricos ( $\text{Ce}^{4+}$ ). La eficiencia de esta reacción fue casi del 100%; los iones de cinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ) no reaccionaron ni con el  $\text{Ce}^{3+}$  ni con el  $\text{Ce}^{4+}$  y no se oxidaron en el electrodo. Se depositó el cinc en un depósito suave, gris claro a partir de la solución del compartimento del ánodo. Los iones de  $\text{Ce}^{3+}$  no se redujeron en el electrodo. Adicionalmente, se observó muy poca gasificación tanto en el electrodo negativo como el positivo durante el proceso de carga. Después de la carga de la celda, la tensión máxima en circuito abierto fue de 2,4 V.
- 10 Se descargó la celda a una tensión constante de 1,8 V. En el cátodo, la intensidad del color amarillo del electrolito disminuyó, indicando que se estaba convirtiendo el  $\text{Ce}^{4+}$  en  $\text{Ce}^{3+}$ . No se observaron depósitos en el cátodo, indicando que no se estaba plateando el cinc. En el ánodo, el cinc se disolvió en el electrolito, pero la solución permaneció incolora, indicando que no se estaba convirtiendo el  $\text{Ce}^{3+}$  en  $\text{Ce}^{4+}$ . Las celda se recargaron/descargaron durante varios ciclos más sin pérdida sustancial de rendimiento.
- 15

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una batería que tiene un electrolito ácido acuoso que incluye un par redox que comprende un primer elemento y un segundo elemento, en el que el primer elemento es cerio, en el que el electrolito ácido acuoso comprende un ácido orgánico que es capaz de disolver el carbonato de cerio en una concentración de al menos 0,1 M y en el que la reducción del cerio y la oxidación del segundo elemento proporciona la corriente producida por la batería.
2. La batería de la reivindicación 1 en la que el segundo elemento se selecciona de entre el grupo que consiste en cinc, titanio, plomo, mercurio, cadmio y estaño.
- 10 3. La batería de la reivindicación 2, en la que el cerio está presente en el electrolito en una concentración de al menos 0,2 M.
4. La batería de la reivindicación 1, en la que el ácido orgánico comprende ácido metano sulfónico o ácido trifluorometano sulfónico.
5. La batería de la reivindicación 4, en la que el electrolito comprende además un agente quelante.
- 15 6. La batería de la reivindicación 4, en la que el electrolito comprende además un compuesto que reduce la producción de hidrógeno.
7. La batería de la reivindicación 2 que comprende además una celda con un separador que separa la celda en un compartimento de cátodo y un compartimento de ánodo, en la que el compartimento de cátodo incluye un catolito que incluye el cerio y en la que el compartimento del ánodo comprende un anolito que incluye el segundo elemento.
- 20 8. La batería de la reivindicación 2 en la que la batería comprende una pluralidad de celdas, y en la que al menos alguna de las celdas incluye un electrodo bipolar.
9. La batería de la reivindicación 1 en la que el segundo elemento se selecciona de entre el grupo que consiste en cinc y titanio.

