

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 171**

21 Número de solicitud: 201530580

51 Int. Cl.:

H01M 6/04 (2006.01)

H01M 4/46 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

29.04.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

08.07.2015

71 Solicitantes:

ALBUFERA ENERGY STORAGE, S.L. (100.0%)
Parque Científico de Madrid Campus de
Cantoblanco C/Faraday, 7
28049 Madrid ES

72 Inventor/es:

RODRÍGUEZ SOLER, Paloma;
CHACÓN GUADALIX, Joaquín José;
FATAS LAHOZ, Enrique;
OCÓN ESTEBAN, Pilar y
PINO MARTÍNEZ, Mikel

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **Celda electroquímica de aluminio-manganeso**

57 Resumen:

Celda electroquímica de aluminio-manganeso.
La presente invención se refiere a una celda electroquímica caracterizada porque comprende al menos un electrodo positivo que comprende manganeso como material electródico positivo separado físicamente de al menos un electrodo negativo que comprende una aleación de aluminio como material electródico negativo; y donde dicho electrodo positivo y dicho electrodo negativo se encuentran conectados eléctricamente por un electrolito de pH neutro. Es asimismo objeto de la invención el uso de la celda electroquímica, preferentemente como pila botón en audífonos.

ES 2 540 171 A1

DESCRIPCIÓN

CELDA ELECTROQUÍMICA DE ALUMINIO-MANGANESO

5 **Sector de la técnica**

La presente invención se refiere al campo del almacenamiento y suministro de energía eléctrica. Más en particular, se refiere a un nuevo dispositivo o celda electroquímica basada en aluminio y manganeso.

10 **Antecedentes de la invención**

El almacenamiento energético es un factor íntimamente ligado al desarrollo de los sistemas eléctricos en el marco de las ciudades presentes y futuras. En esta sociedad de progreso, el concepto de ciudad inteligente (*Smart City*) se está consolidando como uno de los elementos básicos de las estrategias de innovación de las ciudades, siendo una prioridad para la Unión Europea en su Horizonte 2020. El desarrollo de estas nuevas ciudades, donde una gran cantidad de dispositivos y sensores recogerá e intercambiará señales de muchas variables, abre una necesidad en el sector del almacenamiento y suministro eléctrico. De este modo, existe la necesidad de desarrollar redes inteligentes capaces de mejorar el almacenamiento energético, con objeto de alcanzar una mayor flexibilidad y estabilidad de la red, favoreciendo así la calidad del suministro eléctrico y su gestión.

Debido al elevado número de dispositivos y sensores y la deslocalización de los mismos en las ciudades, el suministro por red resulta ser en muchos casos de difícil instalación y alto coste. Por ello, con objeto de abastecer dichos dispositivos, se recurre frecuentemente a fuentes como las pilas primarias y baterías. El elevado coste de las baterías y la necesidad de recarga eléctrica favorece la selección de las pilas primarias, cuyo único mantenimiento sería la sustitución una vez agotada. En este sentido, el bajo consumo de los dispositivos y sensores permite que su autonomía sea muy elevada, de modo que su sustitución puede prolongarse largos periodos de tiempo. Los acumuladores electroquímicos primarios actualmente comerciales como las pilas alcalinas, Zn-aire, litio primario, etc., presentan ciertas limitaciones en cuanto a requerimientos energéticos, peso/volumen o precio. Por ello, existe la necesidad de desarrollar pilas con mayores energías específicas que permitan alargar los períodos de mantenimiento de los dispositivos y mejorar los requisitos de peso y volumen.

35 En este marco de investigación, las baterías de metal-aire han demostrado tener el potencial de almacenar más energía que las baterías de litio-ión, que hoy día se utilizan en vehículos eléctricos y algunas aplicaciones de la red eléctrica. En una batería de metal-aire, el metal

(como el zinc, el aluminio, el litio, etc.) reacciona con el oxígeno del aire para generar electricidad.

5 Dependiendo de los materiales utilizados, las baterías de metal-aire también podrían ser menos caras que las baterías de plomo-ácido, que son las baterías recargables más baratas y que se utilizan con más frecuencia en aplicaciones de generación fotovoltaica o automoción.

10 Aunque las baterías de metal-aire no recargables se han utilizado comercialmente durante mucho tiempo (su uso es frecuente en audífonos, por ejemplo), tienen el inconveniente de ser difícilmente recargables eléctricamente. En este sentido, para recargar repetidamente una batería de metal-aire, es necesario extraer el oxígeno y formar el metal de nuevo. Sin embargo, las estructuras que el metal tiende a formar tras ello presentan ciertas desventajas que dificultan la reversibilidad de las reacciones de oxidación-reducción del proceso.

15 Por otra parte, crear un electrodo de aire de larga duración (el punto de interacción entre la batería y el medio exterior) también resulta difícil. Los existentes funcionan muy bien para baterías de un solo uso, pero no para baterías recargables destinadas a durar más tiempo.

20 En todos los casos, la carga en electrolito acuoso no es posible por diversas razones, lo que hace necesario sustituir los electrolitos por compuestos orgánicos o líquidos iónicos.

25 Con todo, son numerosas las invenciones relacionadas con esta tecnología, basadas en baterías litio-aire, que ha demostrado tener cuatro veces más energía que el tradicional litio-ion, zinc-aire o el reciente aluminio-aire.

30 Así por ejemplo, en WO2004082060 se describe una batería de aire de alta capacidad que comprende una estructura para el almacenamiento de aire adecuada para retener y traspasar oxígeno como material activo del electrodo positivo y un electrolito capaz de absorber la humedad del aire que comprende al menos cloruro de aluminio y cloruro de calcio. Como material activo del electrodo negativo se emplea aluminio o una aleación de aluminio.

En US2010285375 se describe una celda electroquímica de metal-aire en la que se emplea como electrolito un líquido iónico de baja temperatura.

5 En US2009053594 se describe una batería de aire que comprende un cátodo de aire con una estructura porosa de carbono y que contiene un electrolito de una solución orgánica no acuosa que comprende una sal de litio y carbonato de alquileo como aditivo.

10 En WO2011061728 se describen baterías de aire que comprenden silicio como ánodo, aire como cátodo para disociar el oxígeno y un electrolito no acuoso.

Finalmente, en US2015093659 se describe una celda electroquímica capaz de generar y/o acumular energía eléctrica que comprende un electrodo de aluminio o una aleación de aluminio y un electrolito no acuoso que contiene una mezcla de $AlCl_3$ y un ciclo o heterociclo clorado de un derivado de nitrógeno alifático.

15 Dentro de estas tecnologías, la presente invención se encuadra dentro de las baterías de aluminio-aire, siendo el aluminio un material muy atractivo para el ánodo dentro del campo del almacenamiento energético. Ello es así ya que el aluminio es un metal muy accesible que presenta además, frente a otros sistemas de la misma familia, una gran densidad
20 energética gravimétrica (cerca a los 3 Ah/g), comparable con la del litio (3.86 Ah/g). Además, su densidad energética volumétrica (8.04 Ah/cm^3) es cuatro veces superior a la del litio y presenta un voltaje por celda similar al conocido de baterías alcalinas, basadas en electrodos de níquel.

25 Sin embargo, uno de los inconvenientes de esta tecnología, y razón por la que actualmente no es comercial, es la auto-corrosión del aluminio en electrolitos alcalinos. Como producto de esta corrosión se pierde material activo (Al) y se desprende hidrógeno de forma espontánea. Esto conlleva una pérdida incontrolada de energía y, por lo tanto, de la vida útil de la pila que se encuentra supeditada a esta corrosión.

30 Es por tanto objeto de esta invención presentar una solución que permita inhibir la corrosión de las pilas o celdas electroquímicas sin sacrificar otros parámetros de las mismas como la diferencia de potencial o la alta energía específica.

Descripción de la invención

De este modo, es un primer objeto de la invención una celda electroquímica caracterizada por que comprende un electrodo positivo que comprende manganeso como material electrodico positivo separado físicamente mediante un separador físico (que puede consistir preferentemente en una lámina compuesta por al menos un material plástico polimérico capaz de soportar el ambiente salino interno de la celda) de un electrodo negativo que comprende una aleación de aluminio como material electrodico negativo; y donde dicho electrodo positivo y dicho electrodo negativo se encuentran conectados eléctricamente por un electrolito de pH neutro conductor de iones entre ambas polaridades (positiva y negativa). De este modo el electrolito, al bañar ambos electrodos, permite el paso de iones para que la reacción electroquímica tenga lugar.

De manera preferente, la celda electroquímica se encuentra asimismo rodeada por una envolvente que acoge a todos los componentes de la celda en su interior. Esta envolvente se encuentra constituida por elementos o piezas, preferentemente metálicas y/o plásticas, que sirven para proporcionar la robustez mecánica suficiente del conjunto, la conectividad eléctrica con las cargas externas (polos positivo y negativo) y las juntas correspondientes entre los diversos componentes de la celda que aseguran un correcto cierre del sistema y un mecanismo de seguridad de sobrepresión interna en caso de cortocircuitos o de manipulaciones no controladas.

A efectos de esta patente se entiende por celda electroquímica un dispositivo de almacenamiento energético, pila o batería primaria, que se fabrica con unos materiales que durante la descarga del dispositivo conectado a una carga externa proporciona una corriente eléctrica estable y controlada hasta el agotamiento de las formas químicas iniciales. El formato de la celda electroquímica objeto de la invención no es limitante, pudiendo estar constituida en distintos formatos físicos entre los que destacan, por ejemplo, las pilas de botón, pilas cilíndricas o pilas prismáticas.

El polo positivo de la pila está conectado internamente con el electrodo positivo que está constituido preferentemente por un sustrato en forma de lámina o rejilla, preferentemente de acero, que da consistencia mecánica y conductividad electrónica al electrodo. Asimismo, dicho electrodo positivo se encuentra recubierto preferentemente de una mezcla de óxido de manganeso, que puede ser del tipo perovskita o espinela, entre otros, en un porcentaje

preferente de entre el 20 y el 80% en peso de la mezcla, un material carbonoso preferentemente del tipo grafitico o procedente de nanomateriales tipo tubos, fibras o grafenos en un porcentaje preferente de entre el 20 y el 80% en peso de la mezcla y al menos un aditivo aglutinante del tipo fluoruro de polivinilideno (PVDF), carboximetilcelulosa (CMC) o goma arábica, entre otros, para favorecer las propiedades plásticas de la mezcla para su manipulación en el proceso manufacturero, en un porcentaje preferente de entre el 1 y el 20% en peso de la mezcla.

A su vez, el polo negativo de la pila se encuentra conectado internamente al electrodo negativo que está constituido preferentemente por un sustrato de una aleación de aluminio en forma de lámina o microfibras ordenadas o sin ordenar. La composición de la aleación será variable en función de los requerimientos de potencia o energía de la celda electroquímica. De manera preferente, estará constituida por un metal como elemento aleante seleccionado preferentemente entre magnesio, cinc, estaño o galio, entre otros, en proporciones preferentemente inferiores al 5% en peso cada uno de ellos. La acción de estos aleantes se dividirá preferentemente en dos estrategias: la primera, aumentar el potencial de la celda, es decir, aumentar el potencial de oxidación de la aleación, para lo que se empleará, por ejemplo, el Mg y el Ga; y la segunda, inhibir el desprendimiento de hidrógeno debido a la auto-corrosión del aluminio, para lo que se empleará, por ejemplo, el Zn y el Sn. La reacción en el ánodo será por tanto la oxidación del Aluminio: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$.

De manera preferente, el electrodo negativo se encontrará recubierto de una superficie de gran porosidad de grafeno, nanotubos de carbono o de otros compuestos carbonosos con estructuras porosas que faciliten la reactividad de la superficie del aluminio mediante un mecanismo de limpieza superficial de los compuestos producidos durante la descarga de la pila.

Los electrodos positivos y negativos de la pila podrán ser de un número, tamaño y peso suficiente para garantizar la capacidad o carga eléctrica necesaria de la celda electroquímica de almacenamiento.

En cuanto al electrolito de conexión entre los dos electrodos, de manera preferente estará constituido por una disolución acuosa de al menos una sal de cloruro sódico (preferentemente en una concentración variable entre 0,5 y 4 M, en función de la aplicación

a la que se encuentre dirigida la celda electroquímica) que a su vez puede comprender otros aditivos como por ejemplo óxido de cinc, fluoruro de sodio o citrato sódico. Estos aditivos pueden consistir en aditivos adecuados para favorecer la eficiencia de la descarga de la celda, activando la superficie del electrodo de aluminio, prevenir la generación de hidrógeno y/o aumentar la durabilidad de los componentes de la celda. De manera preferente pueden consistir en óxido de cinc, fluoruro de sodio o citrato sódico, en concentraciones inferiores al 5% en peso de la disolución para cada uno de ellos. Este electrolito presenta un pH neutro y tiene una conductividad suficiente para aplicaciones como las que utilizan este tipo de dispositivos.

10

Esta nueva celda electroquímica, objeto la invención, ofrece la ventaja de ser capaz de generar mayores capacidades energéticas, generalmente de más de un 100% en volumen y más de un 200% en peso del dispositivo. En general, será capaz de abastecer energéticamente diferentes dispositivos o sensores, siendo modulable su diseño (peso/volumen) en un rango de escala muy variado en función de las necesidades. De este modo, la celda electroquímica reivindicada puede utilizarse tanto para lograr autonomías altas, como en aplicaciones de mayor potencia y menor tiempo de descarga. Entre las aplicaciones más directas se encuentra, por ejemplo, su uso como pila tipo botón. Dichas pilas tipo botón consisten en acumuladores de bajo volumen y peso y están pensadas para aplicaciones con bajos requerimientos eléctricos y limitaciones de espacio. De este modo, las pilas objeto de la presente invención podrán competir directamente con las pilas actualmente comerciales basadas en Zn-aire (utilizadas por ejemplo en audífonos con autonomías de 4-5 días), mejorando sus prestaciones (en general, se consigue aumentar la autonomía hasta más de una semana de duración).

25

Asimismo, las celdas electroquímicas reivindicadas podrán ser utilizadas integradas de forma inteligente en la red, en centrales de generación de energía con fuentes renovables.

Breve descripción de la Figura 1

30 La figura 1 muestra un esquema de una realización particular de la celda electroquímica objeto de la invención donde se representan los siguientes elementos:

- (1) Carcasa metálica, que envuelve y encapsula todos los elementos de la pila;
- (2) Ánodo de aluminio con una capa superior de protección de grafeno u otro material carbonoso;

- (3) Separador físico (membrana);
- (4) Cátodo constituido por una mezcla de óxido de manganeso y material carbonoso; y
- (5) Malla metálica que actúa como colector de corriente, y sobre la cual va soportado el cátodo.

5 Asimismo, la pila comprenderá un electrolito neutro localizado en el interior de la celda, inundando todos los elementos de la misma.

Descripción de una realización de la invención

10 En la figura 1 se muestra una realización particular de la invención que corresponde a una pila primaria (no recargable eléctricamente) de aluminio-manganeso adecuada para su utilización en audífonos. Por su aplicación, se trata por tanto de una pila tipo botón. Esto quiere decir que la carcasa envolvente, preferentemente metálica, presenta forma plana y circular.

15 En el proceso de fabricación de la pila se cortan en primer lugar los elementos constitutivos de la misma (según han sido definidos en la "Breve descripción de la Figura 1") se cortan en forma de disco con un diámetro máximo de 10 mm y con espesores muy finos, entre 0,2-0,5 mm. A continuación, se disponen consecutivamente según se observa en la figura, a modo de sándwich, y se inundan por el electrolito.

20

Finalmente, se cierra la carcasa y se prensa.

Una vez montada la pila, de unos 1,5 V de tensión, podrá funcionar hasta aproximadamente 7 días, a diferencia de las actuales que como mucho duran 3-4 días, con una descarga
25 continua a una intensidad de corriente de C120.

REIVINDICACIONES

1. Celda electroquímica caracterizada por que comprende al menos un electrodo positivo que comprende manganeso como material electródico positivo separado físicamente de al
5 menos un electrodo negativo que comprende una aleación de aluminio como material electródico negativo; y donde dicho electrodo positivo y dicho electrodo negativo se encuentran conectados eléctricamente por un electrolito de pH neutro.
2. Celda de acuerdo a la reivindicación 1, donde el electrodo positivo comprende una
10 mezcla de óxido de manganeso, un material carbonoso y al menos un aditivo aglutinante.
3. Celda de acuerdo a la reivindicación 2, donde el porcentaje de óxido de manganeso en la mezcla es de un 20 a un 80% en peso.
- 15 4. Celda de acuerdo a la reivindicación 2 o 3, donde el porcentaje del material carbonoso en la mezcla es de un 20 a un 80% en peso.
5. Celda de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, donde el porcentaje del aditivo aglutinante en la mezcla es de un 1 a un 20% en peso.
20
6. Celda de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la aleación de aluminio comprende al menos un metal como elemento aleante seleccionado de un grupo que consiste en magnesio, cinc, estaño y galio.
- 25 7. Celda de acuerdo a la reivindicación 6, donde el metal como elemento aleante se encuentra en una proporción inferior al 5% en peso.
8. Celda de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el electrodo negativo se encuentra recubierto de una superficie de un material carbonoso.
30
9. Celda de acuerdo a la reivindicación 8, donde el material carbonoso es grafeno.
10. Celda de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el electrolito consiste en una disolución acuosa de al menos una sal de cloruro sódico.
35

11. Celda de acuerdo a la reivindicación 10, donde la disolución acuosa comprende al menos un aditivo adicional seleccionado entre óxido de cinc, fluoruro de sodio y citrato sódico.
- 5 12. Uso de una celda electroquímica de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 como pila botón en audífonos.

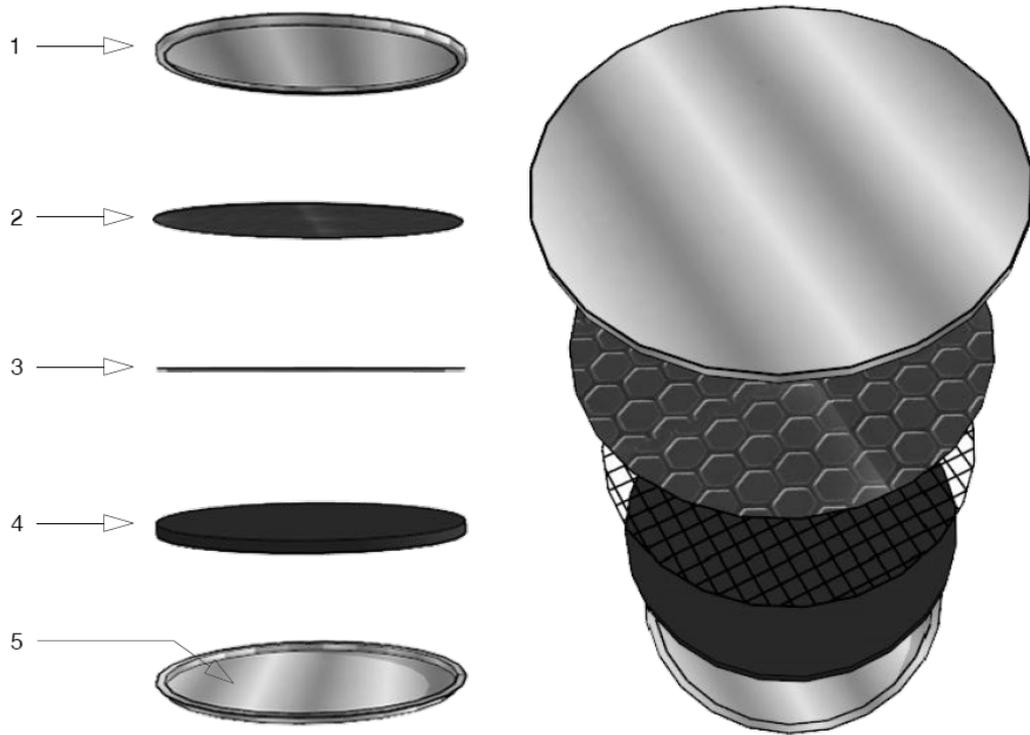


FIG. 1



- ②① N.º solicitud: 201530580
②② Fecha de presentación de la solicitud: 29.04.2015
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **H01M6/04** (2006.01)
H01M4/46 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 2009325070 A1 (SOLOVEICHIK et al.) 31.12.2009, párrafos [4-22].	1-12
A	US 2012082904 A1 (BROWN et al.) 5.04.2012, párrafos [6-12],[56-67],[75-85].	1-12
A	GB 2493494 A (MORECELL LIMITED) 13.02.2013, página 5, línea 30 – página 7, línea 32.	1-12
A	MA et al. Performance of Al-0.5 Mg- 0.02 Ga- 0.1 Sn-0.5 Mn as anode for Al-air battery in NaCl solutions. Journal of Power Sources, 2014, Vol. 253, página 419-423, pág. 420, párrafo 5.	1-12
A	US 2011039148 A1 (WANG et al.) 17.02.2011, párrafos [10-29].	1-12

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
26.06.2015

Examinador
A. Rúa Aguete

Página
1/4

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

H01M

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 26.06.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-12	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-12	SI
	Reivindicaciones	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2009325070 A1 (SOLOVEICHIK et al.)	31.12.2009
D02	US 2012082904 A1 (BROWN et al.)	05.04.2012
D03	GB 2493494 A (MORECELL LIMITED)	13.02.2013

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

El objeto de la invención es una celda electroquímica que comprende al menos un electrodo positivo que comprende manganeso como material electródico positivo separado de al menos un electrodo negativo que comprende una aleación de aluminio como material electródico negativo que se encuentra conectado eléctricamente con el electrodo positivo por un electrolito de pH neutro. También es objeto de la invención el uso de la celda electrolítica como pila de botón en audífonos.

El documento D1 divulga una celda electrolítica primaria que comprende electrodo negativo que comprende un hidruro de aluminio, un elemento conductivo y un aditivo aglutinante (párrafo 17), un cátodo que comprende un metal seleccionado entre manganeso, níquel y plata (párrafo 19), conectados eléctricamente entre sí por un electrolito neutro (párrafo 16). El ánodo y cátodo pueden estar separados mediante un separador para evitar el contacto eléctrico directo (párrafo 22).

El documento D2 divulga una celda electrolítica que comprende un electrodo positivo que comprende dióxido de manganeso, un electrodo negativo que comprende aluminio, un separador situado entre ambos electrodos que se encuentran eléctricamente conectados mediante un electrolito ácido (ver párrafo 75). Aunque se divulga el uso de un electrolito con un pH ácido, neutro y básico, los resultados experimentales aconsejan la utilización de un pH ácido (ver párrafo 78). También se encuentra divulgada una celda electrolítica que comprende un electrodo positivo que comprende un óxido de manganeso, un material carbonoso y un aditivo aglutinante, un electrodo negativo que comprende aluminio y un electrolito ácido que conecta eléctricamente ambos electrodos (ver párrafo 85).

El documento D3 divulga una celda electrolítica que comprende un electrodo positivo que comprende dióxido de manganeso recubierto con una capa de carbono, un electrodo negativo que comprende aluminio recubierto con una capa de carbono, un separador situado entre el electrodo positivo y el negativo, que se encuentran eléctricamente conectados mediante un electrolito que comprende una lactona (ver pág. 6, líneas 1 a 6).

Ninguno de los documentos D1 a D3 citados o cualquier combinación relevante de los mismos divulga específicamente la configuración de una celda electroquímica en el que el electrodo positivo comprende manganeso, el electrodo negativo comprende aluminio y ambos electrodos se encuentran separados físicamente entre sí y conectados eléctricamente mediante un electrolito de pH neutro.

Por lo tanto, la invención tal y como se recogen en las reivindicaciones 1 a 12 de la solicitud es nueva e implica actividad inventiva. (Art. 6 y 8 LP).