

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 255**

51 Int. Cl.:

H01M 10/26 (2006.01)

H01M 12/02 (2006.01)

H01M 12/08 (2006.01)

H01M 10/0567 (2010.01)

H01M 12/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2012 E 12795501 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.02.2016 EP 2777090**

54 Título: **Electrolito acuoso para batería de litio-aire**

30 Prioridad:

09.11.2011 FR 1160224

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

09.05.2016

73 Titular/es:

**ELECTRICITÉ DE FRANCE (100.0%)
22-30 Avenue de Wagram
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**STEVENS, PHILIPPE;
TOUSSAINT, GWENAËLLE;
MOUREAUX, FLORIAN y
CHATENET, MARIAN**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 569 255 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

Electrolito acuoso para batería de litio-aire

5 **Sector de la técnica**

La presente invención se refiere a un dispositivo electroquímico, en particular a una batería de tipo litio-aire con electrolito acuoso, así como a un procedimiento de almacenamiento y liberación de la energía eléctrica usando una batería de litio-aire de acuerdo con la invención.

10

Estado de la técnica

La densidad de energía másica (expresada en Wh/kg) de las baterías sigue siendo la principal limitación para su uso en los equipos portátiles, tales como los dispositivos electrónicos portátiles o los vehículos eléctricos. La limitación energética de estas baterías está relacionada en gran parte con los rendimientos de los materiales que las componen. Los mejores materiales de electrodo negativo disponibles actualmente tienen por lo general una capacidad específica comprendida entre 300 y 350 Ah/kg. Esta es del orden de 100 a 150 Ah/kg solamente para los materiales de electrodo positivo.

15

20

La ventaja de los sistemas de litio-aire reside en la utilización de un electrodo positivo de capacidad infinita. El oxígeno consumido en el electrodo positivo no necesita ser almacenado en el electrodo, sino que se puede obtener del aire ambiente.

25

El electrodo de aire necesita un medio acuoso, ácido o básico, para poder funcionar de forma óptima. Desafortunadamente, el litio metálico usado para el electrodo negativo es demasiado reactivo frente al agua y su formación en presencia de agua, durante la recarga, es imposible debido a que la reducción del agua se lleva a cabo a tensiones mucho más bajas, impidiendo la formación de litio metal. Por tanto, es necesaria una barrera física estanca al agua entre el compartimento de electrodo negativo a base de litio metal y el compartimento de electrodo positivo que contiene un electrolito acuoso. Esta barrera física estanca al agua, no obstante, debe dejar pasar de forma selectiva los cationes metálicos del electrolito acuoso hacia el electrodo negativo y en sentido inverso.

30

Se conocen desde hace un tiempo, bajo la denominación de "Conductores superiónicos de Li" (LISICON), materiales cerámicos que responden a estas exigencias. Estos materiales tienen conductividades ventajosamente elevadas que van hasta 10^{-4} , e incluso 10^{-3} S/cm a 25 °C y presentan una buena estabilidad química frente al electrolito acuoso en el compartimento de electrodo positivo (electrodo de aire). Sin embargo, su reactividad con el litio metálico en el compartimento anódico es muy elevada y es indispensable aislarlos del litio metálico de un modo conocido mediante un recubrimiento de protección, por ejemplo a base de un vidrio de oxinitruro de fósforo y de litio (LiPON).

35

40

Los primeros trabajos a fin de desarrollar una batería primaria, es decir, no recargable, de Li-aire datan de los años 70 (US 4 057 675). Estas baterías sufrían una importante autodescarga y tenían una vida útil muy corta debido a la corrosión (reacción del litio con el agua). Sin embargo, se construyó una batería con una potencia de aproximadamente 1,2 kW, compuesta por seis módulos (W.R. Momyer et al. (1980), *Proc. 15th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf.*, página 1480). También se realizó una batería recargable de Li/O₂ sin fase acuosa, usando un electrolito polimérico que contenía una sal de litio (K.M. Abraham et al. (1996), *J. Electrochem. Soc.* 143(1), páginas 1 - 5). En esta celda, la utilización de un electrodo positivo poroso a base de carbono había dado buenos resultados en cuanto a la reducción del oxígeno, pero este electrodo no estaba adaptado a la oxidación durante la recarga. Solo se pudieron implementar tres ciclos. Hasta donde conoce el solicitante, estos trabajos se han completado mediante dos publicaciones: Ogasawara et al., *Journal of the American Chemical Society* (2006) 125(4) 1393 y Kumar et al., *Journal of the Electrochemical Society* (2010) 157 (1): A50-A54.

45

50

Durante la descarga de una batería de litio-aire, el oxígeno se reduce en el compartimento de electrodo positivo ($O_2 + 4 e^- + 2 H_2O \rightarrow 4 OH^-$), el metal alcalino se oxida en el compartimento de electrodo negativo ($4 Li \rightarrow 4 Li^+ + 4 e^-$) y los iones alcalinos así formados migran hacia el compartimento de electrodo positivo donde pueden precipitar, si su concentración alcanza el límite de solubilidad, para formar hidróxido de litio. La concentración de hidróxido de litio aumenta, por tanto, en el electrolito acuoso durante la descarga de la batería y disminuye durante la carga de la batería cuando los iones alcalinos migran de nuevo hacia el compartimento de electrodo negativo, para ser reducidos en el mismo, y los iones hidroxilos son oxidados al nivel del electrodo positivo.

55

60

La capacidad másica de la batería, por tanto, depende únicamente de la capacidad del electrodo negativo y de la capacidad de la batería para almacenar el producto de la reducción del oxígeno, es decir, el hidróxido de litio formado en el compartimento de electrodo positivo durante la descarga de la batería.

65

Para que la batería tenga una capacidad másica lo más elevada posible, es deseable limitar mucho el volumen del electrolito acuoso y usar soluciones lo más concentradas posibles.

Sin embargo, los inventores han evidenciado que la presencia de iones de litio en el electrolito acuoso tiene un efecto bloqueante sobre la evolución de oxígeno durante la recarga de la batería. Este efecto bloqueante ya se había constatado en el pasado, pero en otro contexto bien diferente: el litio se usaba en el electrolito acuoso de baterías de níquel como aditivo para impedir la evolución de oxígeno cuando esta reacción competía con la reacción de los electrodos de níquel (Constantin et al., "The influence of some additives on the electrochemical behaviour of sintered nickel electrodes in alkaline electrolyte", *Journal of Power Sources*, 74 (1998), 188-197). Por el contrario, en el contexto de la presente invención, y en particular en el contexto de las baterías de litio-aire, el efecto bloqueante de los iones de litio es perjudicial ya que hace necesario aplicar una sobretensión complementaria en los bornes de la batería durante la recarga. El rendimiento energético de la batería, es decir la relación (energía eléctrica producida por la batería durante su descarga / energía eléctrica consumida por la recarga de la batería), disminuye de este modo.

Para mejorar el rendimiento energético de la batería es deseable, por tanto, disminuir la concentración de iones de litio en el electrolito acuoso.

De estas constataciones se desprende que la mejora de la capacidad másica de la batería y la mejora del rendimiento energético de la batería parecen ser dos objetivos irreconciliables. A pesar de ello, los inventores han conseguido mejorar el rendimiento eléctrico de una batería de tipo litio-aire con electrolito acuoso sin disminuir su capacidad másica.

Objeto de la técnica

La presente invención tiene por objeto una batería de litio-aire que comprende:

- un compartimento de electrodo negativo que contiene litio metálico;
- un compartimento de electrodo positivo que comprende al menos un electrodo positivo de aire, en contacto con una solución acuosa que contiene hidróxido de litio;
- un electrodo sólido que separa de forma estanca para los gases y los líquidos el compartimento de electrodo negativo del compartimento de electrodo positivo;

caracterizada por que la solución acuosa que contiene hidróxido de litio contiene adicionalmente al menos un aditivo que disminuye la solubilidad de los iones de litio.

Los documentos US 4 684 584 y US 5 427 873, que hacen referencia a un aditivo que disminuye la solubilidad de los iones de litio, conciernen a pilas de litio-agua y no a baterías de litio-aire. Estas pilas no están destinadas a ser recargadas. Por tanto, no se plantea el problema del rendimiento energético. Además, estas pilas no comprenden un electrodo positivo de aire.

La solubilidad de un compuesto denota la concentración máxima de ese compuesto que se puede disolver en un disolvente. El aditivo presente en la solución acuosa tiene como efecto disminuir la solubilidad de los iones de litio y disminuir, así, la concentración de iones de litio Li^+ en una solución acuosa saturada con litio.

El límite de solubilidad del hidróxido de litio en agua es de 5,2 mol/l a 20 °C (de acuerdo con D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Nueva York, 2005). La presencia de un aditivo de acuerdo con la invención permite disminuir de modo ventajoso este límite de solubilidad del hidróxido de litio. El límite de solubilidad del hidróxido de litio en la solución acuosa que contiene el aditivo es preferentemente inferior a 4 mol/l, más preferentemente inferior a 3 mol/l, e incluso más preferentemente inferior a 2 mol/l. No obstante, el límite de solubilidad se mantiene preferentemente superior a 1 mol/l, ya que un valor inferior puede implicar problemas de resolubilización del hidróxido de litio durante la recarga de la batería. De modo ventajoso, el límite de solubilidad del hidróxido de litio en la solución acuosa que contiene el aditivo de acuerdo con la invención puede estar comprendido entre 1 mol/l y 2 mol/l.

Este aditivo puede ser seleccionado por el experto en la materia entre los compuestos químicos conocidos que presentan una solubilidad en agua superior a la solubilidad del litio y que forman una sal con los iones hidróxido. Preferentemente, el aditivo es un hidróxido de metal alcalino. Más preferentemente, el aditivo que disminuye la solubilidad de los iones de litio se selecciona del grupo constituido por el hidróxido de potasio y el hidróxido de sodio. Aún más preferentemente, el aditivo es el hidróxido de potasio.

La concentración del aditivo que disminuye la solubilidad de los iones de litio en la solución acuosa la fijará el experto en la materia, en función de la naturaleza de este aditivo de modo que disminuya el límite de solubilidad del hidróxido de litio a los valores anteriormente descritos. Cuando el aditivo es de potasio, su concentración en la solución acuosa que contiene hidróxido de litio puede estar comprendida entre 1 mol/l y 10 mol/l, más preferentemente entre 4 mol/l y 9 mol/l, e incluso más preferentemente entre 7 mol/l y 8 mol/l.

El aditivo se puede añadir a la solución acuosa en cualquier forma. En particular, el aditivo se puede añadir en forma de una sal de hidróxido. Si el aditivo es de sodio, es posible añadir a la solución acuosa una sal de hidróxido de

sodio. Si el aditivo es de potasio, es posible añadir a la solución acuosa una sal de hidróxido de potasio.

Los inventores han constatado que la presencia de al menos un aditivo de acuerdo con la invención en la solución acuosa que constituye el electrolito líquido de una batería de litio-aire tiene como efecto la reducción significativa de la tensión de carga de la batería. Además, la presencia del aditivo de acuerdo con la invención no afecta a la energía liberada durante la descarga de la batería. En consecuencia, se mejora el rendimiento energético de la batería de litio-aire.

La presente invención, por tanto, tiene también como objeto el uso de al menos un aditivo que disminuye la solubilidad de los iones de litio para mejorar el rendimiento energético de una batería de litio-aire, estando contenido el aditivo en la solución acuosa que contiene hidróxido de litio y que constituye el electrodo líquido de la batería de litio-aire.

Además, la presencia del al menos un aditivo de acuerdo con la invención en la solución acuosa que constituye el electrolito líquido de una batería de litio-aire no tiene un impacto insalvable sobre la capacidad másica. En efecto, si la concentración del hidróxido de litio alcanza y supera la concentración de saturación, el hidróxido de metal alcalino precipita. La formación de un precipitado no es problemática ya que, en el momento de la recarga de la batería, este se puede solubilizar de nuevo y liberar los iones de litio. El precipitado de hidróxido de litio constituye de este modo un depósito de iones de litio.

Se ha constatado, sin embargo, en el pasado que en el momento de la precipitación del hidróxido de litio en el electrolito acuoso, se puede formar una capa cristalina densa de hidróxido de litio al nivel de la superficie de la membrana del electrolito sólido. La presencia de esta capa densa, que no es conductora de cationes, puede provocar un aumento muy importante de la resistencia catiónica del sistema al nivel de la interfaz entre la membrana del electrolito sólido y el electrolito acuoso.

De modo ventajoso, la batería de acuerdo con la invención dispone de un medio que impide la formación de una capa cristalina densa de hidróxido de litio en la superficie del electrolito sólido.

El medio que impide la formación de una capa cristalina densa de hidróxido de litio en la superficie del electrolito sólido puede ser una capa de un polielectrolito orgánico conductor de cationes. Tales polielectrolitos orgánicos se han descrito, por ejemplo, en la solicitud de patente WO 2011 051597.

De acuerdo con una realización ventajosa, la presente invención tiene por objeto una batería de litio-aire que contiene:

- como electrolito sólido, una membrana cerámica conductora de cationes alcalinos recubierta con un polielectrolito orgánico, insoluble y químicamente estable en agua a pH básico y conductor de cationes, y
- como electrolito líquido, una solución acuosa de hidróxido de litio, en contacto con dicho polímero orgánico, conteniendo la solución acuosa hidróxido de litio y conteniendo adicionalmente al menos un aditivo que disminuye la solubilidad de los iones de litio.

El compartimento de electrodo negativo puede comprender cualquier electrodo que pueda formar iones de litio, por ejemplo, un electrodo de litio metálico, un electrodo de aleación, por ejemplo litio/silicio o litio/estaño, o un electrodo de un material de inserción, por ejemplo litio/grafito. Preferentemente, el compartimento de electrodo negativo comprende un electrodo de litio metálico, debido a la elevada densidad energética de este tipo de electrodo.

Los electrodos positivos de aire son conocidos en el estado de la técnica anterior. Por lo general, un electrodo de aire presenta una estructura sólida porosa, de gran superficie específica, en contacto con electrolito líquido. La interfaz entre el electrodo de aire y electrolito líquido es una interfaz denominada "de triple contacto" en la que están presentes simultáneamente la materia activa del electrodo, el oxidante gaseoso y el electrolito líquido.

El electrodo positivo de aire preferentemente se diseña de modo que permita el triple contacto entre el electrolito, el oxidante gaseoso y la materia activa sólida del electrodo. Se puede seleccionar en principio entre todos los utilizados habitualmente en la técnica y descritos particularmente en el artículo de Neburchilov et al. "A review on air cathodes for zinc-air fuel cells", *Journal of Power Sources*, 195 (2010), 1271-1291.

Se trata preferentemente de un electrodo obtenido mediante la aglomeración de un polvo de carbono constituido por granos de carbono de alta superficie, tal como el producto Vulcan® XC72, comercializado por la empresa Cabot. La superficie específica del carbono se puede aumentar mediante reacción con un gas tal como el CO₂, previamente a su incorporación al electrodo de aire. De modo ventajoso, la superficie específica de los granos de carbono es elevada. En efecto, cuanto mayor es esta, mayor es la densidad de corriente por unidad de superficie geométrica del electrodo. El electrodo poroso se fabrica preferentemente mediante la aglomeración de los granos de carbono con un aglutinante, que es preferentemente un polímero hidrófobo fluorado tal como el Teflon® FEP comercializado por la empresa Dupont. Una descripción detallada de un electrodo de aire para baterías metal-aire, por ejemplo, se puede encontrar en la solicitud WO 2000/036677.

Preferentemente, el electrodo positivo de aire contiene adicionalmente al menos un catalizador de reducción de oxígeno. Este catalizador de reducción de oxígeno se selecciona preferentemente del grupo constituido por el óxido de manganeso y el óxido de cobalto.

5 El electrodo positivo de aire puede comprender adicionalmente una membrana polimérica intercambiadora de aniones que forma una separación entre el material del electrodo y la solución acuosa que constituye el electrolito líquido. Tales membranas, que se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente WO 2010/128242, permiten proteger ventajosamente el electrodo positivo de aire de una degradación debida a la carbonatación progresiva del electrolito.

10 La recarga de una batería de litio-aire usando un electrolito alcalino en contacto con el electrodo de aire se efectúa mediante reducción del ion Li^+ a litio metal en el electrodo negativo ($4 \text{Li}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{Li}$) y mediante oxidación del ion OH^- en el electrodo positivo para producir oxígeno molecular y agua ($4 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{e}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$).

15 La reacción de evolución de oxígeno se puede efectuar en un electrodo de aire directamente, si bien el electrodo de aire está diseñado y optimizado para reducir una reacción electroquímica con un gas (el oxígeno del aire) y un líquido (el electrolito). Por esta razón, este electrodo es preferentemente poroso, con una superficie de reacción lo más grande posible. Esta estructura lo hace más frágil y mal adaptado a una reacción con un líquido solamente para producir un gas. Además, los catalizadores usados en el electrodo de aire para mejorar la reacción de reducción electroquímica del oxígeno en el electrolito alcalino (óxidos de manganeso o compuestos a base de cobalto) no son estables a los potenciales más positivos necesarios para la reacción de evolución de oxígeno.

20 Es preferente, por tanto, la utilización de un segundo electrodo positivo que se utilizará durante las fases de recarga de la batería únicamente.

25 La batería de acuerdo con la invención, por tanto, ventajosamente puede comprender además un segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno, en contacto con la solución acuosa que contiene hidróxido de litio. El segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno puede ser, por ejemplo, un electrodo de acero, preferentemente inoxidable, normalmente un acero de tipo 316L, o un electrodo de níquel. En la batería, este electrodo puede tener normalmente una estructura de tipo rejilla o placa perforada, y puede estar situado entre el electrodo negativo y el electrodo de aire. La estructura perforada de este electrodo sirve para asegurar el paso libre de los constituyentes del electrolito líquido entre el electrodo negativo y el electrodo de aire durante la descarga.

30 De acuerdo con una realización que utiliza una batería provista de un segundo electrodo positivo, el primer electrodo positivo de aire se desconecta durante las fases de recarga de la batería. La carga se efectúa, por tanto, en el segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno. Durante la fase de descarga de la batería, el segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno se desconecta y la descarga se efectúa en el primer electrodo positivo de aire. La batería puede estar equipada con medios de conmutación entre los electrodos y, opcionalmente, con un medio de control que permite controlar la conmutación. Tales medios se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente FR 11 54356.

35 Finalmente, la presente invención tiene por objeto un procedimiento de almacenamiento y liberación de energía eléctrica usando una batería de litio-aire de acuerdo con la invención, que comprende las etapas sucesivas siguientes:

- 40
- (a) una fase de descarga durante la cual el litio metálico contenido en el compartimento de electrodo negativo se oxida y precipita en forma de hidróxido de litio en la solución acuosa del compartimento de electrodo positivo;
 - (b) una fase de recarga durante la cual el hidróxido de litio se solubiliza para liberar iones de litio que se reducen al nivel del electrodo negativo.
- 50

La invención se comprenderá mejor a la luz de los siguientes ejemplos no limitativos y puramente ilustrativos, acompañados de las figuras adjuntas entre las que:

- 55
- la **Figura 1** es un gráfico que representa la concentración de saturación de iones Li^+ en solución en función de la concentración de iones K^+ (concentraciones teóricas y concentraciones medidas realmente por ICP-AES);
 - la **Figura 2** es un gráfico que representa el potencial de evolución del oxígeno (OER), medido a $33 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, en un tejido de acero no activado en función de la concentración teórica de iones K^+ en las mezclas electrolíticas $\text{K}_x\text{Li}_{\text{sat}}$ ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; Superficie = $3,14 \text{ cm}^2$; mediciones efectuadas después de 30 minutos de funcionamiento);
 - la **Figura 3** es un gráfico que representa la sobretensión del OER a $33 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, en función de la concentración real de iones Li^+ en solución ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; Superficie = $3,14 \text{ cm}^2$; los valores se adquirieron después de 30 minutos de funcionamiento).
- 60

65 Preparación de los electrolitos líquidos

Se prepararon soluciones acuosas saturadas con hidróxido de litio y que contenían un aditivo de acuerdo con la invención (en este caso el potasio) con una concentración que variaba de 1 M a 8 M según el protocolo siguiente:

5 Se mezclaron las cantidades exactas de los polvos de LiOH y de KOH contenidos teóricamente en las soluciones. Las mezclas se introdujeron en fioles aforadas y se añadió agua hasta el enrase. Las soluciones se mezclaron a continuación con agitación magnética y ultrasonidos. La solubilización de los compuestos provocó un aumento de la temperatura de las soluciones que, por tanto, se dejaron enfriar naturalmente a la temperatura del laboratorio, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. El nivel de agua se completó por segunda vez y después se homogeneizaron las soluciones de nuevo con agitación magnética. Las mezclas soluciones/polvos obtenidas se filtraron seguidamente y se completó el nivel del
10 electrolito.

Las diferentes soluciones se denominaron $K_x\text{Li}_{\text{sat}}$, en las que x es la concentración teórica de iones potasio de la solución; $K_0\text{Li}_{\text{sat}}$ hace referencia a una solución saturada con LiOH sin aditivo.

15 Efecto del aditivo sobre la disminución de la solubilidad de los iones de litio

Los electrolitos así preparados se analizaron mediante ICP-AES; se diluyeron entre 1000 veces, para la solución $K_0\text{Li}_{\text{sat}}$, y 10000 veces para la mezcla $K_8\text{Li}_{\text{sat}}$. Detalles sobre el método de análisis ICP-AES (Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente o "Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry" según la terminología inglesa) se pueden encontrar en la obra "Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology", de Klaus G. Heumann.

20 La Figura 1 presenta las concentraciones de saturación de iones Li^+ de las soluciones en función de su concentración de iones K^+ . Hasta una concentración aproximada de 6 M de iones potasio en solución, los valores teóricos están de acuerdo con los valores experimentales. Una vez superado este valor de concentración de iones K^+ , la concentración de iones Li^+ disminuye drásticamente con relación al valor definido teóricamente.

30 Se constata que la adición de potasio permite disminuir la concentración de iones de litio en la solución acuosa saturada con hidróxido de litio.

Se midió la influencia de la modificación del electrolito sobre los tejidos de acero 316L a corriente impuesta. En base a los valores presentados más adelante, la caída óhmica fue compensada.

35 Efecto del aditivo sobre el potencial de la reacción de evolución de oxígeno

Se midieron los potenciales de la reacción de evolución de oxígeno después de 30 minutos de funcionamiento a $33\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ sobre tejidos de acero 316L. Se utilizó un nuevo electrodo en cada ensayo a fin de no ser alterado por los cambios debidos al desarrollo de una capa catalítica sobre su superficie.

40 La **Figura 2** representa la evolución del potencial de evolución de reacción del oxígeno (OER), medido a $33\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, en un tejido de acero no activado en función de la concentración teórica de iones K^+_x en las mezclas electrolíticas $K_x\text{Li}_{\text{sat}}$ ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $S_{\text{geo}} = 3,14\text{ cm}^2$; mediciones efectuadas después de 30 minutos de funcionamiento).

45 La **Figura 3** representa la evolución de la sobretensión del OER a $33\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, en función de la concentración real de iones Li^+ en solución. El potencial estándar de la reacción se determinó en solución acuosa saturada con hidróxido de litio a 270 mV vs. [Hg/HgO -1 M KOH] ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; Superficie = $3,14\text{ cm}^2$; los valores se adquirieron después de 30 minutos de funcionamiento).

50 Se constata que la presencia en el electrolito acuoso del aditivo de acuerdo con la invención tiene como efecto la reducción de la sobretensión en los bornes del electrodo durante la reacción de evolución de oxígeno.

Efecto del aditivo sobre las pérdidas energéticas de la reacción de evolución de oxígeno

55 Las mediciones del rendimiento electrocatalítico de un electrodo de acero 316L se registraron en un régimen cuasi-estacionario en un electrodo de disco rotatorio (EDR) con una superficie geométrica de $0,19\text{ cm}^2$ ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $v_b = 0,1\text{ mV s}^{-1}$; $S_{\text{geo}} = 0,19\text{ cm}^2$).

60 Se constató que la utilización de un aditivo en el electrolito permite reducir el potencial del OER, sea cual sea la corriente del electrodo. Las diferencias son sobre todo más marcadas cuando la concentración de aditivo en la mezcla es mayor, pero también cuando la corriente del electrodo es mayor.

Los diferentes parámetros cinéticos del electrodo de acero 316L se recapitulan, según el medio electrolítico utilizado, en la tabla 1.

Tabla 1

	Potencial del electrodo E vs. [Hg/HgO - 1 M KOH] a 33 mA cm ⁻²	Sobretensión del electrodo η_{O_2}	Reducción de las sobretensiones
K ₀ Li _{Sat} = solución acuosa saturada con LiOH	868 mV	598 mV	
K ₁ Li _{Sat}	820 mV	550 mV	8,0 %
K ₂ Li _{Sat}	807 mV	537 mV	10,2 %
K ₃ Li _{Sat}	793 mV	523 mV	12,5 %
K ₄ Li _{Sat}	782 mV	512 mV	14,4 %
K ₅ Li _{Sat}	766 mV	496 mV	17,1 %
K ₆ Li _{Sat}	758 mV	488 mV	18,4 %
K ₇ Li _{Sat}	743 mV	473 mV	20,9 %

- 5 Las sobretensiones η_{O_2} (K_xLi_{Sat}) se determinaron con relación al potencial estándar E^o_{H₂O/O₂ en la solución acuosa saturada con LiOH sin aditivo (η_{O_2} de K₀Li_{Sat}). El potencial estándar E^o_{H₂O/O₂ (en solución acuosa saturada con LiOH sin aditivo) se determinó a 270 mV vs. [Hg/HgO -1 M KOH].}}

La reducción de las sobretensiones se calculó del siguiente modo:

$$\text{Valor } \eta = (\eta_{O_2} \text{ de } K_0Li_{Sat}) - (\eta_{O_2} \text{ de } K_xLi_{Sat}) / \eta_{O_2} \text{ de } K_0Li_{Sat}$$

- 10 En conclusión, el uso de un aditivo en el electrolito acuoso reduce significativamente la sobretensión y, por tanto, las pérdidas energéticas del electrodo de evolución de oxígeno bajo corriente de los sistemas de tipo batería de litio-aire con electrolito acuoso.

REIVINDICACIONES

1. Batería de litio-aire recargable que comprende:

- 5 - un compartimento de electrodo negativo que contiene litio metálico;
 - un compartimento de electrodo positivo que comprende al menos un electrodo positivo de aire, en contacto con una solución acuosa que contiene hidróxido de litio;
 - un electrodo sólido que separa de forma estanca para los gases y los líquidos el compartimento de electrodo negativo del compartimento de electrodo positivo;
 10 **caracterizada por que** la solución acuosa que contiene hidróxido de litio contiene adicionalmente al menos un aditivo que disminuye la solubilidad de los iones de litio.

2. Batería de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** el límite de solubilidad del hidróxido de litio en la solución acuosa que contiene el aditivo es inferior a 4 mol/l, más preferentemente inferior a 3 mol/l, e incluso más preferentemente está comprendida entre 1 mol/l y 2 mol/l.

3. Batería de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada por que** el aditivo que disminuye la solubilidad de los iones de litio es un hidróxido de metal alcalino.

20 4. Batería de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada por que** el aditivo que disminuye la solubilidad de los iones de litio se selecciona del grupo constituido por el hidróxido de potasio y el hidróxido de sodio, siendo el aditivo preferentemente el hidróxido de potasio.

5. Batería de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** dispone de un medio que impide la formación de una capa cristalina densa de hidróxido de litio en la superficie del electrolito sólido.

6. Batería de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizada por que** el medio que impide la formación de una capa cristalina densa de hidróxido de litio en la superficie del electrolito sólido es una capa de un polielectrolito orgánico conductor de cationes.

7. Batería de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** comprende adicionalmente un segundo electrodo positivo de evolución de oxígeno, en contacto con la solución acuosa que contiene hidróxido de litio.

35 8. Batería de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada por que** el electrodo positivo de aire comprende adicionalmente una membrana polimérica intercambiadora de aniones que forma una separación entre el material del electrodo y la solución acuosa que constituye el electrolito líquido.

9. Procedimiento de almacenamiento y liberación de energía eléctrica que utiliza una batería de litio-aire de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende las siguientes etapas sucesivas:

- (a) una fase de descarga durante la cual el litio metálico contenido en el compartimento de electrodo negativo se oxida y precipita en forma de hidróxido de litio en la solución acuosa del compartimento de electrodo positivo;
 (b) una fase de recarga durante la cual el hidróxido de litio se solubiliza para liberar iones de litio que se reducen al nivel del electrodo negativo.

10. Uso de al menos un aditivo que disminuye la solubilidad de los iones de litio para mejorar el rendimiento energético de una batería de litio-aire, estando contenido el aditivo en la solución acuosa que contiene hidróxido de litio que constituye el electrodo líquido de la batería de litio-aire.

50

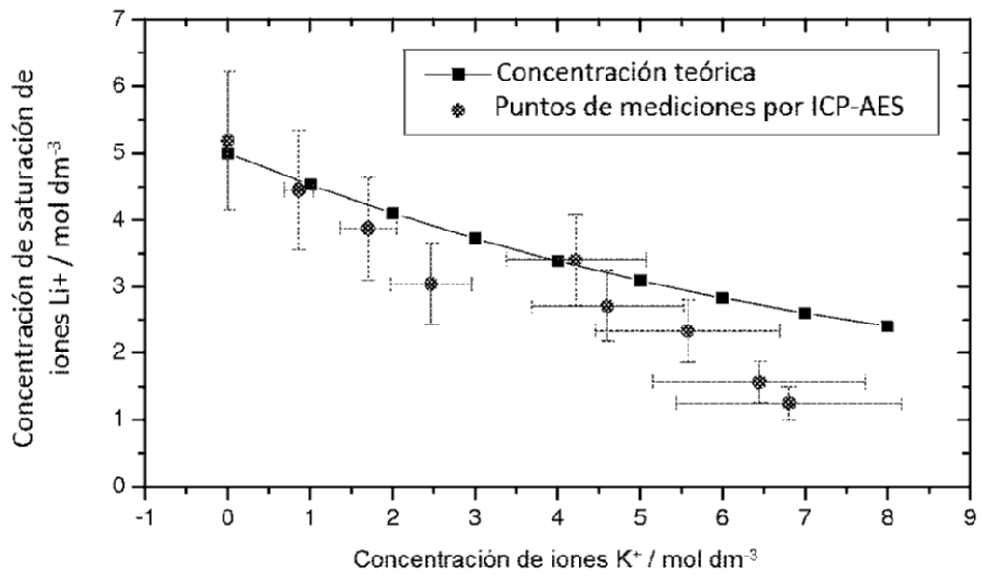


Figura 1

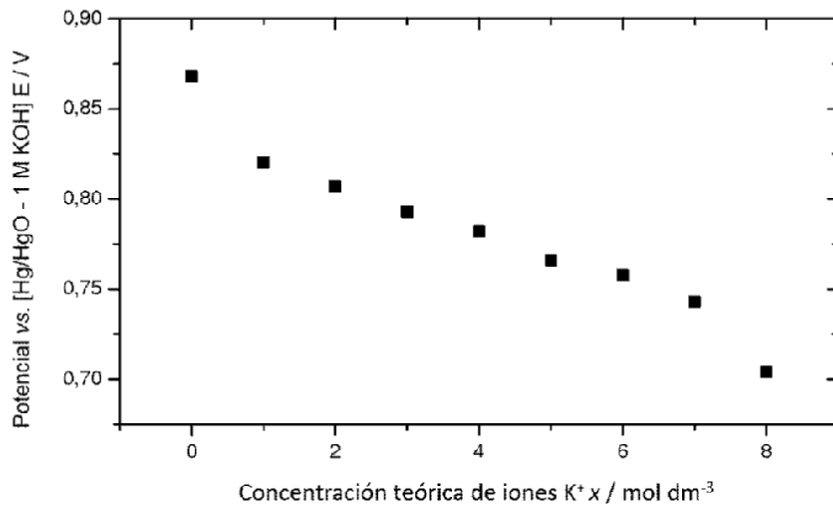


Figura 2

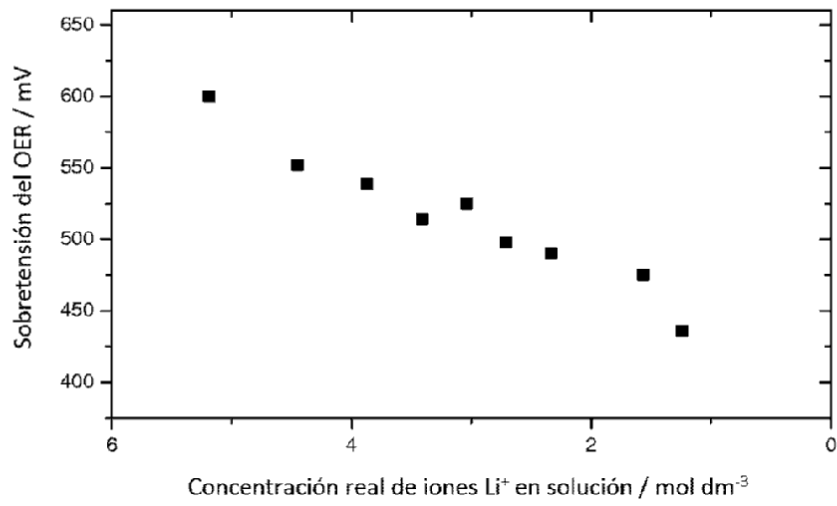


Figura 3