

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 853**

51 Int. Cl.:

H01M 12/06 (2006.01)

H01M 12/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2012 PCT/US2012/043000**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.12.2012 WO12174558**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2012 E 12731247 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 2721687**

54 Título: **Celda de metal-aire con un material de intercambio iónico**

30 Prioridad:

17.06.2011 US 201161498308 P
09.12.2011 US 201161568875 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.05.2018

73 Titular/es:

FLUIDIC, INC. (100.0%)
8455 North 90th Street Suite 4
Scottsdale, AZ 85258, US

72 Inventor/es:

FRIESEN, CODY, A.;
WOLFE, DEREK y
JOHNSON, PAUL, BRYAN

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 666 853 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

Celda de metal-aire con un material de intercambio iónico

5 Apoyo mediante financiación gubernamental

Esta invención se realizó con el apoyo del gobierno de los Estados Unidos en virtud del Contrato No. DB-AR-0000038 otorgado por el Departamento de Energía. El gobierno tiene ciertos derechos en la invención.

10 Campo de la invención

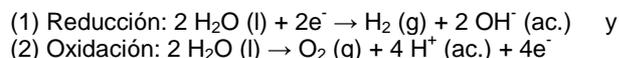
Las realizaciones de la invención están relacionadas con celdas electroquímicas de metal-aire que usan un material de intercambio iónico para facilitar la transferencia iónica entre los electrodos, o para ayudar al medio conductor de iones en la transferencia de iones.

15 Antecedentes de la invención

Un gran perjuicio para la densidad de energía de la mayoría de las baterías lo plantea el cátodo de la batería. Esto es cierto para los compuestos químicos de baterías que usan, por ejemplo, litio o níquel. Típicamente, el oxidante se almacena en el cátodo a una capacidad de carga molar que es de dos a cinco veces menor que la del ánodo. Muchas celdas de combustible, por otro lado, usan oxígeno del aire como fuente de oxidante. La existencia de una fuente de oxidante continua y prácticamente ilimitada permite, en principio, una alta densidad de energía. Sin embargo, el uso de hidrógeno y combustibles orgánicos impide altas eficiencias energéticas debido a problemas con la presión de vapor y la complejidad del equilibrio de los sistemas, tal como problemas de humidificación y de membrana. Las celdas electroquímicas de metal-aire son capaces de combinar la capacidad ultra alta del ánodo de las baterías con el cátodo de las celdas de combustible que respira aire para lograr densidades de energía sustanciales que son relevantes para las demandas de energía modernas.

Las baterías de metal-aire típicamente incluyen un electrodo de combustible en el que se oxida combustible metálico, un electrodo de aire en el que se reduce el oxígeno, y un electrolito para proporcionar conductividad iónica. Un factor limitante con las baterías de metal-aire convencionales es la evaporación de la solución de electrolito (es decir, el medio iónicamente conductor), particularmente la evaporación del disolvente, tal como agua en una solución acuosa de electrolito. Debido a que se requiere que el electrodo de aire sea permeable al aire para absorber oxígeno, también puede permitir que el vapor del disolvente, tal como el vapor de agua, escape de la celda. Con el tiempo, la celda se vuelve incapaz de operar de manera efectiva debido al agotamiento del disolvente. De hecho, en muchos diseños de celdas, este problema de evaporación hace que la celda sea inoperable antes de que se consuma el combustible. El problema de la evaporación se agrava en las celdas secundarias (es decir, recargables), ya que el combustible puede volver a cargarse repetidamente a lo largo de la vida de la celda, mientras que la solución de electrolito no puede (sin reposición de una fuente externa).

Hay otros problemas asociados con las baterías de electrolitos acuosas convencionales, tales como la electrólisis del agua durante la recarga, y la autodescarga. Durante la recarga, se pasa una corriente a través de la batería para reducir el combustible oxidado en el electrodo de combustible. Sin embargo, parte de la corriente electróliza el agua y da como resultado la evolución del hidrógeno (reducción) en el electrodo de combustible y la evolución del oxígeno (oxidación) en el electrodo de oxígeno, tal como se representa en las siguientes ecuaciones:



50 De esta manera, se pierde más electrolito acuoso de la batería. Además, los electrones que se consumen en la reducción de hidrógeno no están disponibles para reducir el óxido combustible. Por lo tanto, la electrólisis parasitaria del electrolito acuoso reduce la eficacia de ida y vuelta de la batería secundaria.

La autodescarga puede ser el resultado de las impurezas en los electrodos o la reacción con el electrolito. Típicamente, la autodescarga de las impurezas en los electrodos es pequeña (2-3% de pérdida por mes). La reacción de un metal activo con agua y/o O_2 disuelto en el agua, sin embargo, puede ser bastante alta (20-30% por mes).

Para compensar estos problemas, las baterías de metal-aire con soluciones acuosas de electrolito se diseñan típicamente para que contengan un volumen relativamente alto de solución electrolítica. Algunos diseños de celdas incluso incorporan medios para reponer el electrolito de un depósito adyacente para mantener el nivel de electrolito. Sin embargo, ambos enfoques aumentan el tamaño total de la celda, así como el peso de la celda, sin mejorar el rendimiento de la celda (excepto para garantizar que haya un volumen significativo de solución de electrolito para compensar la evaporación del agua u otro disolvente a través del tiempo). Específicamente, el rendimiento de la celda generalmente está determinado por las características del combustible, las características del electrodo, las características del electrolito y la cantidad de área de superficie del electrodo disponible para que tengan lugar las

reacciones. Pero el volumen de solución electrolítica en la celda generalmente no tiene un efecto beneficioso significativo sobre el rendimiento de la celda, y por lo tanto solo disminuye el rendimiento de la celda en términos de relaciones volumétricas y de peso (potencia a volumen o peso, y energía a volumen o peso). Además, un volumen excesivo de electrolito puede crear una mayor cantidad de espacio entre los electrodos, lo que puede aumentar la resistencia óhmica y disminuir el desempeño.

Se ha sugerido el uso de sistemas no acuosos para celdas electroquímicas (véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos No. 5.827.602). En sistemas no acuosos, el electrolito acuoso puede reemplazarse por un líquido iónico. Sin embargo, se sabe que los líquidos iónicos que contienen un ácido de Lewis fuerte, tal como el AlCl_3 , liberan gases tóxicos cuando se exponen a la humedad.

El uso de un líquido iónico a temperatura baja o a temperatura ambiente en lugar de un electrolito acuoso en una celda electroquímica de metal-aire, se describe en las solicitudes provisionales de patente de Estados Unidos con seriales Nos. 61/383.510, presentada el 16 de septiembre de 2010; 61/355.081, presentada el 15 de junio de 2010; 61/334.047, presentada el 12 de mayo de 2010; 61/329.278, presentada el 29 de abril de 2010; 61/177.072, presentada el 11 de mayo de 2009, y 61/267.240, presentada el 7 de diciembre de 2009, y descrita en las solicitudes de patente de los Estados Unidos Nos.: 13/105.794, presentada el 11 de mayo de 2011; 13/096.851, presentada el 28 de abril de 2011; 13/085714, presentada el 13 de abril de 2011; y 12/776.962, presentada el 10 de mayo de 2010. El uso de un líquido iónico a temperatura ambiente o bajo en la celda elimina esencialmente los problemas asociados con la evaporación del disolvente de una solución electrolítica.

Los líquidos iónicos a temperatura ambiente tienen presiones de vapor extremadamente bajas (algunos tienen presiones de vapor que son esencialmente inconmensurables en condiciones estándar) y, por lo tanto, experimentan poca o ninguna evaporación. Por lo tanto, las celdas que usan líquidos iónicos a temperatura ambiente o baja como sus medios iónicamente conductores no necesitan incorporar volúmenes excesivos de solución para compensar la evaporación a lo largo del tiempo. Cantidades relativamente pequeñas de líquido iónico son suficientes para soportar las reacciones electroquímicas necesarias para el funcionamiento de la celda, reduciendo así el peso y el volumen de la celda y aumentando las relaciones de potencia con respecto al volumen/peso. Además, se pueden evitar otros problemas asociados con los disolventes, tales como la evolución del hidrógeno en una solución acuosa.

Existen otros problemas en las baterías recargables de metal-aire. Por ejemplo, algunas veces se pueden formar dendritas en el electrodo de aire debido a la difusión de zinc e hidróxidos de zinc (por ejemplo, zincato ($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$)) dentro de la batería. Las dendritas se forman a partir del crecimiento de zinc (u otros metales) en estructuras en forma de agujas o ramas en el electrolito entre el ánodo y el cátodo. Este tipo de crecimiento durante la carga puede hacer que el zinc penetre a través de los poros en un separador poroso, lo que puede provocar un cortocircuito y una falla de la batería cuando el zinc entra en contacto con el electrodo de aire.

Los catalizadores o impurezas del electrodo de aire pueden filtrarse en el electrolito, lo que puede provocar la formación de gas en el electrodo de metal y degradar el rendimiento de la batería. Esta lixiviación, si persiste en el tiempo, puede eventualmente causar que el electrodo de aire se descomponga. Sería deseable mantener la estabilidad de los catalizadores y cualquier impureza para que permanezcan en el electrodo de aire de modo que el electrodo de aire permanezca intacto durante la vida útil de la batería, y en la medida en que los catalizadores o impurezas se separen del electrodo de aire, para evitar que sean transportados al electrodo de metal para reducir la tendencia de formar gases en el electrodo de metal.

Los separadores poliméricos porosos convencionales, así como muchos electrólitos de polímero sólido, a menudo permiten que el zinc y el zincato se difundan entre el electrodo de metal y el electrodo de aire. Los iones de zincato son muy solubles en electrolitos alcalinos tales como KOH, y se difundirán a través de un separador poroso. En algunos casos con altas concentraciones de zincato en el lado del electrodo de aire del separador, pueden ocurrir depósitos de óxido de zinc una vez que se alcanza la concentración de solubilidad del zincato y el ZnO comienza a precipitar. La solubilidad del zincato está estrechamente relacionada con la concentración de OH^- y una explicación posible para la deposición puede ser que la concentración de OH^- varía durante la carga y la descarga en el electrodo de aire. La deposición de zincato en el electrodo de aire puede causar el fallo de la batería.

Se conoce el uso de membranas de intercambio de aniones (o en general de iones) en aplicaciones de generación de energía electroquímica. Las membranas de intercambio de aniones conocidas usadas en aplicaciones de generación de energía electroquímica se describen, por ejemplo, en Gu, et al., "A Soluble and Highly Conductive Ionomer for High Performance Hydroxide Exchange Membrane Fuel Cells," ACIE, páginas 1-4 (2009); Hwang, et al., "Preparation of anion-exchange membrane based on block copolymers...", J. Membrane Sci., 140, páginas 195-203 (1998); y Agel, et al., "Characterization and Use of Anionic Membranes for Alkaline Fuel Cells," J. Power Sources, 101, páginas 267-274 (2001). Estos documentos describen membranas convencionales, tales como polímeros de clorometil polisulfona, que forman derivados con ciertos grupos funcionales (por ejemplo, triarilfosfina o trietilamina).

Rodear el cátodo o el ánodo con una película polimérica de intercambio iónico también se conoce y describe, por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos Nos. 4.333.993 y 4.975.172. Se ha propuesto incorporar materiales de intercambio iónico en celdas de metal/oxígeno para una variedad de propósitos. Como un ejemplo, la patente de

los Estados Unidos No. 4.137.371 utiliza una membrana de intercambio iónico como una membrana de restricción de zincato para evitar el envenenamiento del material electroquímicamente activo en una celda de zinc/oxígeno. La membrana de intercambio de iones se une directamente al electrodo de oxígeno y se coloca entre la capa porosa de este electrodo y el electrodo de zinc. La patente de Estados Unidos No. 3.514.336 describe una celda electroquímica que utiliza una matriz de resina de intercambio iónico que tiene canales macroporosos que contienen un electrolito libre en los canales que están dispuestos entre el ánodo y el cátodo. Cuando se usa en una celda de combustible, se dice que dicha matriz actúa como portadora de corriente mixta de manera que las resinas no se pueden deshidratar como resultado del transporte endosmótico, proporcionando así un electrolito que permanece homogéneo. Un uso adicional de materiales de intercambio iónico se describe en la patente de Estados Unidos No. 3.097.115 en la que se utilizan zeolitas naturales y sintéticas para formar electrodos para celdas de combustible. Los electrodos se forman, por lo general, dando forma al electrodo según se desee, intercambiando iones de los iones naturales de la zeolita con las propiedades de intercambio metálico de activación deseadas. La patente de Estados Unidos No. 3.097.116 divulga la formación de una estructura de electrodo uniendo la zeolita de intercambio iónico termoestabilizada a una membrana de difusión de gas, donde dicha membrana puede ser hidrofílica o hidrófoba.

La patente de los Estados Unidos No. 5.798.180 divulga un separador de batería (o recubrimiento sobre un electrodo) que comprende un éter poliaromático, tal como poli(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno) sulfonado. Otros separadores de batería conocidos incluyen Nafion^{MR}, disponible comercialmente a través de DuPont, Wilmington, DE, (un politetrafluoroetileno sulfonado), Teflon® fluorosulfonado, separadores de polietileno disponibles a través de Daramic, Charlotte, NC, y separadores de polipropileno y polietileno disponibles a través de Celgard, Charlotte, NC. Las baterías de metal-aire, dispositivos electroquímicos, y/o celdas de combustible que contienen membranas de intercambio iónico como parte de un electrodo, o como un separador de batería también se divulgan en las publicaciones de las solicitudes de patente de los Estados Unidos Nos. 2004/0157101, 2008/0008937, 2010/0137460 y 2011/0027666. Existe la necesidad de proporcionar materiales de intercambio iónico mejorados para su uso en baterías recargables de metal-aire. Wang et al, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 2011, páginas 10022-10026, divulgan un material de intercambio iónico que comprende un polímero que tiene un grupo sulfona que forma derivado con 1,4-diazabicyclo- [2.2.2]octano y una celda de combustible que utiliza dicho material de intercambio iónico en un MEA. Yan et al., Journal of Membrane Science, 375, 2011, páginas 204-211 también divulga materiales de intercambio iónico. El documento US20110027666 divulga una celda electroquímica de metal-aire que comprende un electrodo de combustible para oxidar un combustible durante una operación de descarga; un electrodo de aire configurado para absorber y reducir el oxígeno gaseoso durante la operación de descarga; y un electrolito que comprende un material de intercambio iónico que comprende un ionómero sólido para conducir iones entre el combustible y el electrodo de aire durante la operación de descarga. El documento US20100323249 divulga características similares.

Sumario de la invención

Una realización de la invención se refiere a una celda de metal-aire de acuerdo con la reivindicación 2. Otra realización de la invención se refiere a un medio iónicamente conductor, de acuerdo con la reivindicación 7.

Otra realización de la invención se refiere a un material de intercambio iónico, de acuerdo con la reivindicación 1.

Otros objetos, aspectos y ventajas de la presente invención se pondrán de manifiesto a partir de la siguiente descripción detallada, los dibujos adjuntos y las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

La invención se puede comprender mejor haciendo referencia a la siguiente descripción y a los dibujos adjuntos que se usan para ilustrar las realizaciones de la invención.

La Figura 1 es un diagrama esquemático de un electrodo de aire, un electrodo de combustible y un material de intercambio iónico (membrana) de acuerdo con una realización de la invención.

La Figura 2 es un diagrama esquemático de una celda electroquímica de acuerdo con una realización de la invención.

Descripción detallada

De acuerdo con una realización, un material de intercambio iónico que comprende un polímero que forma derivado con un catión es un componente electrolítico sólido de cualquier celda electroquímica. De acuerdo con otra realización, un material de intercambio iónico que comprende un polímero que contiene grupos sulfona que forma derivados con 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) es un componente electrolítico sólido de cualquier celda electroquímica, que incluye, pero no se limita a una celda de combustible, una batería de metal-aire, un separador de O₂, una celda cloralcalina o un electrolizador.

De acuerdo con otra realización, una batería de metal-aire incluye un material de intercambio iónico que está destinado a ayudar a abordar las dificultades relacionadas con el transporte indeseable de material dentro de la

batería. De acuerdo con una realización, el material de intercambio iónico puede proporcionarse en forma de un separador o membrana, o puede estar incluido dentro de un separador convencional. De acuerdo con otras realizaciones, el material de intercambio iónico puede proporcionarse como una película o membrana que se aplica a (por ejemplo, laminada sobre) la superficie de un electrodo de aire. De acuerdo con otras realizaciones, el material de intercambio iónico puede mezclarse con los materiales usados para formar una o más capas del electrodo de aire (por ejemplo, una o más capas de la capa activa o capa de difusión de gas del electrodo de aire) para que los materiales de intercambio iónico se incorporen directamente dentro del electrodo de aire. De acuerdo con otras realizaciones, el material de intercambio iónico puede colocarse dentro de un electrolito líquido para servir como un separador, en el que el electrolito líquido puede comprender una solución alcalina o un líquido iónico. Debe entenderse que cualquier combinación de los anteriores también se puede usar de acuerdo con varios otros ejemplos de realizaciones.

Por ejemplo, una batería de metal-aire puede incluir tanto un material de intercambio iónico provisto en la superficie de un electrodo de aire además de tener una o más capas del electrodo de aire en sí mismo incluyendo un material de intercambio iónico incorporado en el mismo. Además, una batería de metal-aire puede incluir un material de intercambio iónico en la superficie de un electrodo de aire, así como un material de intercambio iónico que sirve como un separador, con o sin un electrolito líquido. En ausencia de electrolito líquido, el ionómero puede funcionar como el único electrolito, y la batería de metal-aire en esta realización funcionará en estado sólido. En otras realizaciones, el medio iónicamente conductor puede comprender una mezcla líquido/sólido, en donde el electrolito líquido y el ionómero sólido están presentes en concentraciones variables. Otras posibilidades y combinaciones serán evidentes para los expertos en la técnica, tras revisar la presente divulgación, y todas estas posibilidades están destinadas a ser incluidas dentro del alcance de la presente divulgación.

Hay una serie de ventajas asociadas con el uso de un ionómero sólido como electrolito en una batería de metal-aire. Por ejemplo, posibles ventajas no limitantes son la prevención de la evolución del gas desde el interior del cátodo y la precipitación de ZnO en el cátodo; la aplicación de la membrana al ánodo evita que cantidades significativas de cationes de Zn migren a un electrolito en masa, lo que ayuda a ralentizar el cambio de forma del ánodo, la densificación y el cortocircuito dendrítico; utilizando el ionómero sólido esencialmente solo ya que el electrolito evita la necesidad de electrolito líquido, que puede evaporarse y reducir la vida útil de la celda; y permitiendo que la celda sea más compacta.

El dispositivo electroquímico puede tener cualquier configuración deseada, que incluye, pero no se limita a, celdas de botón o moneda, celdas prismáticas, celdas cilíndricas (por ejemplo, celdas AA, AAA, C o D, además de otras configuraciones cilíndricas), celdas de flujo, celdas de combustible, etc. Además, la batería de metal-aire puede ser una batería primaria (desechable, de un solo uso) o secundaria (recargable). Las baterías recargables de metal-aire están disponibles debido al desarrollo de electrodos de aire bifuncionales y la utilización de materiales de ánodos recargables.

Se pueden obtener diversas ventajas incorporando la membrana de intercambio iónico descrita en este documento en una batería de metal-aire. Por ejemplo, la presencia de una membrana de intercambio iónico puede reducir o evitar ventajosamente la migración de $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ hacia el electrodo de aire, reduciendo así la tendencia a formar dendritas que pueden provocar cortocircuitos dentro de la celda entre el electrodo metálico y el electrodo de aire. Limitar la difusión de zincato puede proporcionar deposiciones más uniformes a través de la mayor parte del electrodo de Zn, menos reacciones superficiales y, por lo tanto, menos tendencias a las dendritas y cambios de forma. La membrana de intercambio iónico también puede mitigar o evitar la lixiviación de catalizadores o impurezas desde el electrodo de aire al electrodo de metal, reduciendo así la tendencia del electrodo de metal a experimentar gasificación indeseable que puede degradar el rendimiento de la batería con el tiempo. De acuerdo con ciertas realizaciones, la membrana de intercambio iónico también puede ayudar a prevenir el rompimiento del electrodo de aire y ayudar al mantenimiento de un límite trifásico estable en el electrodo de aire.

Para los fines de esta solicitud, un líquido iónico a baja temperatura se define como un líquido iónico que tiene un punto de fusión igual o inferior a 150°C a 1 atm. Estos líquidos iónicos a baja temperatura también pueden incluir las especies conocidas como líquidos iónicos a temperatura ambiente, que se definen como líquidos iónicos que tienen un punto de fusión igual o inferior a 100°C a 1 atm. Los líquidos iónicos también se conocen como sales líquidas. Por definición, un líquido iónico está compuesto principalmente de aniones y cationes de la sal. Mientras que un líquido iónico en sí mismo puede ser un disolvente con respecto a uno o más de otros productos solubles presentes en el líquido iónico, tal como un aditivo o subproducto reactivo creado por la operación de la celda, un líquido iónico no requiere el uso de un disolvente para disolver la sal, ya que el líquido mismo es "autodisolvente", es decir, es un líquido de los aniones y cationes de la sal electrolítica por su propia naturaleza, y no se necesita el uso de un disolvente separado para disolver la sal.

Sin embargo, aunque los líquidos iónicos a baja temperatura o temperatura ambiente se definen por sus respectivos puntos de fusión a 1 atm, en algunas realizaciones, la celda puede operarse en un entorno con una presión diferente, y así el punto de fusión puede variar con la presión de operación. Por lo tanto, referencia a un punto de fusión a 1 atm se utiliza como punto de referencia para definir estos líquidos, y no implica ni restringe sus condiciones de uso reales en funcionamiento.

En algunas realizaciones no limitantes, una sustancia que puede considerarse en algunos contextos como un disolvente puede añadirse en cantidades relativamente pequeñas al líquido iónico, ya sea para mejorar la solubilidad de solutos en el líquido iónico, tal como un aditivo, añadido a un subproducto creado en el líquido iónico por la operación de la celda, o para proporcionar una funcionalidad no disolvente, tal como la promoción de ciertas reacciones electroquímicas o el transporte de iones. Por lo tanto, el uso de un líquido iónico no excluye por completo la presencia de una sustancia que pueda considerarse disolvente en otros contextos, o que actúe como un disolvente con respecto a los solutos en el líquido iónico, sino porque no se necesita un disolvente para disolver un líquido iónico, se puede usar en una cantidad sustancialmente menor en comparación con las sales electrolíticas convencionales que requieren un disolvente a granel para la disolución de la sal misma, tales como soluciones acuosas de electrolitos. De hecho, en algunas realizaciones no limitantes es posible que no se use disolvente aditivo.

En algunas realizaciones no limitantes, el medio iónicamente conductor entre los electrodos de combustible y aire puede ser un líquido iónico puro de baja temperatura, es decir, que consiste en el líquido iónico. En otras realizaciones no limitantes, puede consistir esencialmente en el líquido iónico, lo que significa para los fines de esta solicitud que puede incluir el líquido iónico y una o más de otras sustancias que no afectan materialmente su característica de ser un líquido iónico. Por supuesto, se permitiría cualquier presencia de subproductos o iones de reacción en el líquido iónico en las realizaciones que consisten en el líquido iónico o las realizaciones que consisten esencialmente en el líquido iónico, ya que la propia naturaleza del líquido iónico es promover el transporte y/o formación de tales iones y/o subproductos. Los términos "libre de disolvente" o "carente de disolvente" se pueden usar para caracterizar el líquido iónico, y esta terminología debe entenderse como (a) que excluye solo un disolvente a granel proporcionado para propósitos de disolución del líquido iónico, y que no excluye el líquido iónico en sí mismo, que puede actuar como un disolvente con respecto a otra sustancia (por ejemplo, un aditivo o los subproductos de la reacción de la celda); y (b) que no excluye la presencia de uno o más aditivos para mejorar la funcionalidad de transporte iónico del líquido iónico, apoyar las reacciones electroquímicas de la celda y/o mejorar la solubilidad de los solutos en el líquido iónico, incluso si tal aditivo teóricamente podría considerarse como un disolvente en otros contextos o con respecto a solutos en el líquido iónico, pero que no funciona con fines de disolución del líquido iónico (por ejemplo, en algunas realizaciones, se puede usar agua en el intervalo de 10-100 ppm para promover las reacciones electroquímicas aumentando la disponibilidad de protones para soportar la reacción de reducción del oxígeno, pero el agua no funciona como un disolvente con respecto al líquido iónico, aunque puede funcionar como un disolvente en otros tipos de electrolitos, a saber, electrolitos acuosos).

Los líquidos iónicos generalmente se refieren a sales que forman líquidos estables que comprenden iones. Es decir, los líquidos iónicos están completamente disociados y consisten esencialmente en iones negativos y positivos. Por lo tanto, los líquidos iónicos conducen electricidad inherentemente. Además, los líquidos iónicos tienen una presión de vapor despreciable, baja viscosidad, amplios intervalos líquido (hasta 400°C), alta estabilidad térmica y una gran ventana electroquímica (> 5 V). Debido a estas propiedades, los líquidos iónicos típicamente no se evaporarán ni se consumirán durante el ciclo de carga/descarga de una celda electroquímica.

Los líquidos iónicos generalmente existen en dos formas: próticos y apróticos. Los líquidos iónicos próticos tienen protones disponibles que pueden oxidarse o reducirse o pueden coordinarse con iones negativos, tales como oxígenos reducidos. Algunos ejemplos de LI próticos se sintetizan a partir de combinaciones de aniones de tetracloroaluminato, bis(trifluorometilsulfonyl)imida, metilsulfonato, nitrato y acetato, y cationes trietilamonio, dietilmetilamonio, dimetiletilamonio, triflato de dimetiletilamonio, etilamonio, α -picolinio, piridinio y 1,8-bis(dimetilamino)naftaleno, 2,6-di-terc-butilpiridina y derivados de las guanidinas. Sin embargo, los líquidos iónicos apróticos generalmente no tienen actividad de protones. Algunos ejemplos de líquidos iónicos apróticos a temperatura ambiente se sintetizan a partir de combinaciones de aniones seleccionados de cloruro (Cl⁻), hexafluorofosfato (PF₆⁻), yoduro, tetrafluoroborato, bis(trifluorometilsulfonyl)imida (C₂F₆NO₄S₂⁻) (TF-SI), trifluorometanosulfonato (CF₃O₃S⁻) y cationes seleccionados de imidazolio, sulfonio, pirrolidinio, amonio cuaternizado o fosfonio y sus derivados. A pesar de la falta de actividad de los protones, un líquido iónico aprótico puede comprender un protón. Por ejemplo, un líquido iónico aprótico puede comprender al menos un catión que tiene al menos un protón fuertemente unido al mismo. Existen muchas otras opciones de líquidos iónicos, y estas listas de ejemplos no pretenden ser limitantes de ninguna manera.

Se puede usar cualquiera de los líquidos iónicos divulgados en la técnica en las realizaciones. Los líquidos iónicos adecuados se divulgan, por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos Nos. 4.892.944, 5.826.602, 5.865.513, 7.605.297, 7.863.458 y 7.960.061. Además, cualquiera de los líquidos iónicos divulgados en las solicitudes provisionales en trámite junto con la presente, con números de serie 61/383.510, presentada el 16 de septiembre de 2010; 61/355.081, presentada el 15 de junio de 2010; 61/334.047, presentada el 12 de mayo de 2010; 61/329.278, presentada el 29 de abril de 2010; 61/177.072, presentada el 11 de mayo de 2009, y 61/267.240, presentada el 7 de diciembre de 2009, y descrita en las solicitudes de patente de los Estados Unidos Nos.: 13/105.794, presentada el 11 de mayo de 2011; 13/096.851, presentada el 28 de abril de 2011; 13/085.714, presentada el 13 de abril de 2011; y 12/776.962, presentada el 10 de mayo de 2010. Usando las directrices proporcionadas en la presente memoria, los expertos en la técnica podrán preparar una celda electroquímica que contenga un líquido iónico junto con la

membrana de intercambio iónico descrita en este documento.

El material de intercambio iónico comprende una cadena principal polimérica que forma derivados con cationes para proporcionar un material de intercambio iónico, más específicamente, un material de intercambio aniónico capaz de funcionar como un electrolito para transportar aniones a través de su superficie. La polisulfona se usa como la cadena principal.

Los cationes adecuados para formar derivados con los materiales poliméricos anteriormente mencionados incluyen cualquier catión conocido útil como centro de transferencia de carga en celdas electroquímicas, o mezclas y combinaciones de los mismos. Los cationes adecuados incluyen, por ejemplo, uno o más cationes seleccionados de tetraalquilamonios, tetraalquilfosfonios, trialquilsulfonios, imidazolios, piridinos, pirrolidinos, morfolinos, fosfinios, fosforinios, fosfolinios, piperidinos, piperazinos, quinuclidinos, amónicos bicíclicos, amidinios, guanidinos, alcanolaminios, monoalquilamonios, dialquilamonios, trialquilamonio, imidazolios, pirazolios, triazolios, tiazolios, oxazolios, piridinos, imidazopiridinos, imidazopirimidinas, monoalquilfosfinios, dialquilfosfonios, trialquilfosfonios, monoalquilfosfonios, dialquilfosfonios, trialquilfosfonios, monoamonios fosforados, diamonios fosforados, triamonios fosforados, tiofenios, dihidrotiofenios, tetrahidrotiofenios, dialquilsulfoxonios, compuestos diazabicyclo, y combinaciones de los mismos. Los polímeros mencionados anteriormente pueden formar derivados con uno o más de los cationes mencionados anteriormente usando las técnicas descritas en este documento. Los expertos en la técnica, después de leer la presente memoria descriptiva, serán capaces de preparar un material de intercambio iónico que comprende un polímero que forma derivado con un catión. De acuerdo con la invención, el material de intercambio iónico comprende un polímero que comprende grupos sulfona que forma derivados con 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO).

Los presentes inventores han descubierto que una variedad de polímeros, y específicamente, polímeros con grupos cetona y sulfona pueden ser fácilmente clorados o clorometilados en sitios en la cadena del polímero que están separados de los sitios que contienen grupos cetona y sulfona (u otros grupos que contienen un doble enlace de oxígeno u otro doble enlace tal como en polifenileno o poliestireno). La capacidad de bloques de construcción de intercambio iónico polimérico para clorar o metilclorar más densamente proporciona más sitios para reemplazar el cloro por un catión, tal como 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 3-dimetilamino-2,2-dimetilo-1-propanol (alquinolamina) y 1,1,2,3,3-pentametil guanidina (PMG), puede por lo tanto formar derivados con los bloques de construcción poliméricos con un material que permita que los aniones (por ejemplo, iones hidroxilo) se muevan a través de la membrana, mientras que excluyen los cationes (por ejemplo, zinc y zincato) de moverse en la otra dirección. Un ejemplo de realización de una celda electroquímica que utiliza dicha membrana, que forma derivados con DABCO, se muestra en la Figura 1.

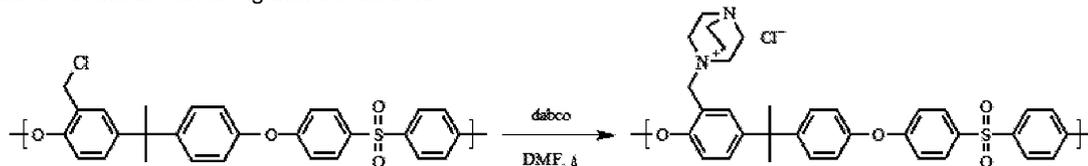
Como se muestra en la Figura 1, la membrana de intercambio iónico, SAX, está situada entre el electrodo de aire, o cátodo, y el electrodo de metal, o ánodo. Los iones hidroxilo (OH⁻) generados como resultado de una reducción de oxígeno en el aire ambiente en el cátodo, son capaces de moverse a través de la membrana de intercambio iónico debido a la presencia del catión DABCO que forma derivado en la estructura polimérica, pero el zinc o los iones zincato no se mueven desde el ánodo hasta el lado del cátodo. Por lo tanto, la membrana de intercambio iónico evita la formación de dendritas y otra formación indeseable de iones en el lado del cátodo de la celda y, en consecuencia, preserva su función y utilidad. Como se indicó anteriormente, la membrana de intercambio iónico puede usarse junto con un electrolito, que puede colocarse dentro de los poros de la membrana o colocarse a ambos lados de la membrana (en cuyo caso la membrana funciona como un separador), y opcionalmente junto con un separador.

El electrolito, que se muestra con el número 18 en la Figura 2, puede ser hidróxido de potasio u otros materiales conductores de iones hidroxilo, así como también un líquido iónico. Como se muestra en general en la Figura 2, el electrolito 18 se coloca sustancialmente entre el electrodo 12 de metal y el electrodo 14 de aire de acuerdo con un ejemplo de realización. Se prefiere que el electrolito 18 esté incluido dentro de los poros del material de intercambio polimérico, y que ambos se mencionan aquí como "electrolito 18". El electrolito 18 (por ejemplo, hidróxido de potasio ("KOH") u otro medio conductor de iones hidroxilo) no es consumido por la reacción electroquímica dentro de la batería 10, sino que está configurado para proporcionar el transporte de iones hidroxilo ("OH⁻") desde el electrodo de aire 14 al electrodo de metal 12 durante la descarga, y, cuando la batería 10 es un sistema secundario, para proporcionar el transporte de iones hidroxilo desde el electrodo de metal 12 al electrodo de aire 14 durante la carga. El electrolito 18 puede colocarse dentro de algunos de los poros del electrodo de metal 12 y algunos de los poros del electrodo de aire 14. De acuerdo con otros ejemplos de realizaciones, la distribución y ubicación del electrolito puede variar (por ejemplo, el electrolito puede estar dispuesto en los poros del electrodo de metal y no en los poros del electrodo de aire, etc.). De acuerdo con un ejemplo de realización, el electrolito 18 es un electrolito alcalino usado para mantener una alta conductividad iónica entre el electrodo de metal y el electrodo de aire. De acuerdo con otras realizaciones a modo de ejemplo, el electrolito puede ser cualquier electrolito que tenga alta conductividad iónica y/o altas tasas de reacción para la reducción/evolución de oxígeno y la oxidación/reducción del metal (por ejemplo, NaOH, LiOH, etc.). De acuerdo con otras realizaciones más, el electrolito puede incluir agua salada u otras soluciones a base de sal que proporcionen conductividad suficiente para las aplicaciones específicas (por ejemplo, para aplicaciones marinas/militares, etc.). Más preferiblemente, el electrolito, si se usa, es un líquido iónico.

El material de intercambio iónico preferiblemente está compuesto por una película polimérica que tiene una variedad

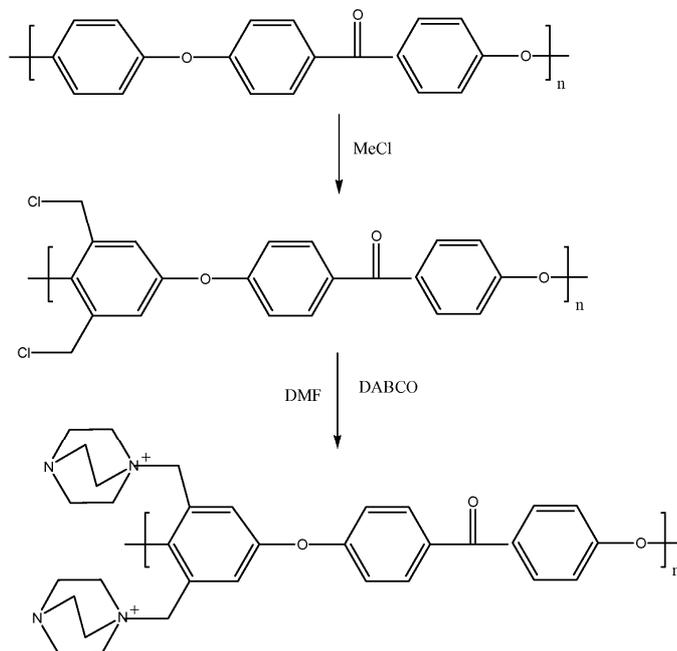
de espesores que puede usarse como un separador, junto con un separador, junto con electrolito o que tiene material electrolítico posicionado dentro de sus poros, o puede colocarse alrededor el electrodo 12 de aire o el electrodo 14 metálico. La membrana de intercambio iónico útil en una realización está compuesta por una estructura polimérica que contiene grupos sulfona o cetona, que forma derivados con DABCO, en la que DABCO está unido a un grupo fenilo alejado de la fracción sulfona o cetona.

Una membrana de intercambio iónico que no está de acuerdo con la invención es policlorometilsulfona que forma un derivado con DABCO. La formación de un derivado de policlorometilsulfona con DABCO preferiblemente se desarrolla de acuerdo con la siguiente reacción:



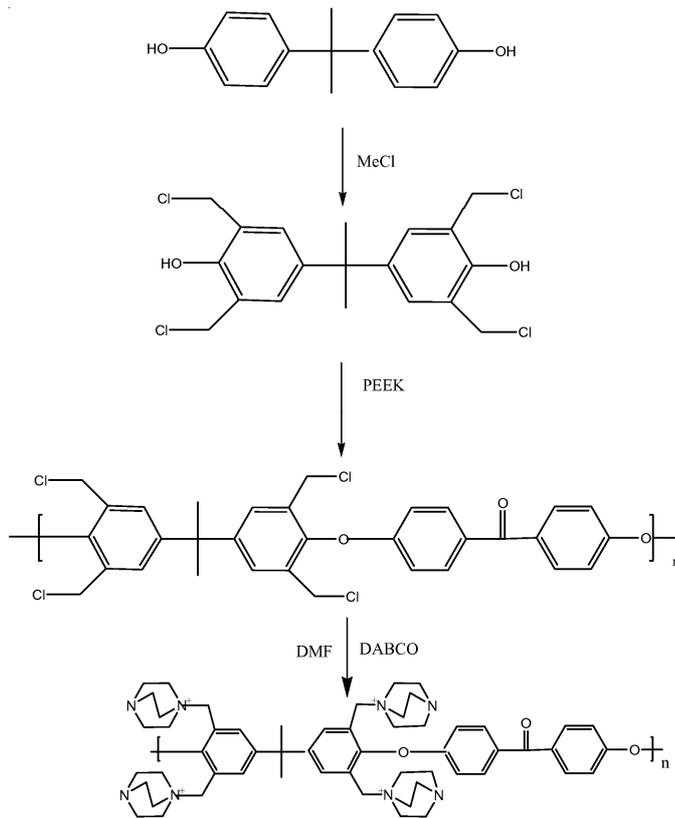
15 Las polisulfonas que contienen grupos clorometilo son intercambiadores catiónicos conocidos, como se describe, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos No. 5.128.378, cuya divulgación se incorpora aquí por referencia en su totalidad. A partir de esta membrana de intercambio iónico conocida, la membrana puede formar derivados con DABCO poniendo en contacto la clorometil polisulfona con DABCO, en presencia de dimetilformamida en condiciones de reacción adecuadas. Por ejemplo, se puede preparar una polisulfona derivada de DABCO sumergiendo la membrana en una solución de DMF que contiene un exceso de DABCO (por ejemplo, 1% en peso hasta aproximadamente 25% en peso), a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 25°C hasta aproximadamente 125°C, o de aproximadamente 45°C hasta aproximadamente 95°C, o de aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 80°C, durante aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 48 horas, o de aproximadamente 5 horas hasta aproximadamente 35 horas, o de aproximadamente 12 horas hasta aproximadamente 20 horas. DABCO sin reaccionar se puede eliminar.

25 Una reacción similar puede realizarse con poliéter-éter-cetona (PEEK), en la que PEEK se clorometila inicialmente, y luego forma derivado con DABCO, como se muestra a continuación:

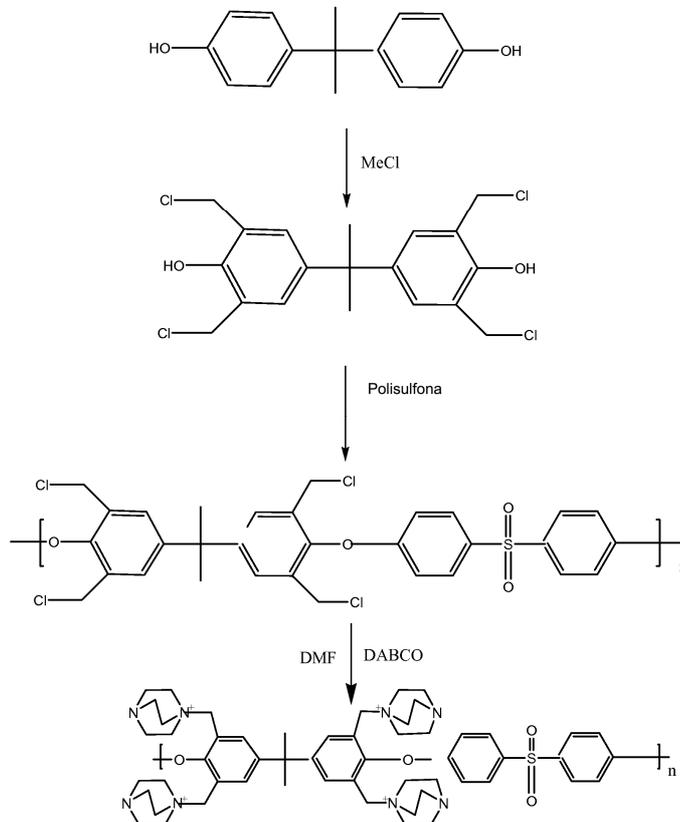


30 Como alternativa para formar derivados de una estructura polimérica que contiene cetona y/o sulfona, el bisfenol A puede clorometilarse en condiciones adecuadas similares a las descritas anteriormente para producir una polisulfona o poliéter éter cetona densamente clorometilada, y luego formar derivado con DABCO como se muestra en las siguientes secuencias de reacción:

35 Bisfenol A para formar derivado con PEEK



Bisfenol A para formar derivado con polisulfona



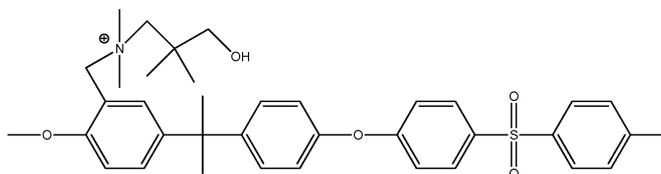
5

En las ecuaciones anteriores, n es un número entero que puede variar ampliamente de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100.000, o de aproximadamente 10 hasta aproximadamente 50.000, o de aproximadamente 25

hasta aproximadamente 10.000. El uso de bisfenol A para formar derivados de polímeros que contienen cetona o sulfona proporciona un polímero de intercambio con mayor densidad de derivados y, en consecuencia, proporciona un mayor transporte iónico a través de la cadena principal del polímero mediante las fracciones DABCO cuaternizadas colgantes. Tal membrana con denso contenido de derivados mejora la eficiencia y el rendimiento de la batería, así como otras características deseables atribuibles al uso de un material electrolítico sólido.

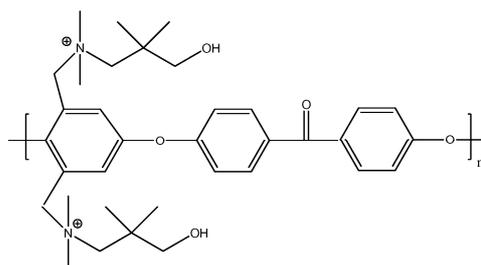
Otros cationes pueden unirse adecuadamente a otras cadenas principales poliméricas usando el mismo procedimiento que el descrito anteriormente para la formación de derivados de polímeros que contienen grupos cetona o sulfona con DABCO. Por ejemplo, una polifenilsulfona, polifenileno o poliestireno puede formar derivados con un catión seleccionado de tetraalquilamonios, tetraalquilfosfonios, trialquilsulfonios, imidazolios, piridinius, pirrolidinius, morfolinius, fosfinios, fosforinius, fosfolinius, piperidinius, piperazinius, quinuclidinius, amonios bicíclicos, amidinius, guanidinius, alcanolaminios, monoalquilamonios, dialquilamonios, trialquilamónio, imidazolios, pirazolios, triazolios, tiazolios, oxazolios, piridinius, imidazopiridinius, imidazopirimidinas, monoalquilfosfinios, dialquilfosfonios, trialquilfosfonios, monoalquilfosfonios, dialquilfosfonios, trialquilfosfonios, monoamonios de fósforo, diamonios de fósforo, triamonios de fósforo, tiofenios, dihidrotiofenios, tetrahidrotiofenios, dialquilsulfoxonios y combinaciones de los mismos. La formación de derivados puede tener lugar clorando la cadena principal del polímero por reacción con un cloruro de alquilo, preferiblemente cloruro de metilo para formar un polímero que forma derivado con clorometilo, y luego poniendo en contacto el polímero de clorometilo con el catión, en presencia de dimetilformamida en condiciones de reacción adecuadas. Por ejemplo, se puede preparar un polímero derivado de pentametil guanidinio sumergiendo la membrana de polímero en una solución de DMF que contiene un exceso de 1,1,2,3,3-pentametilguanidina (PMG) (por ejemplo, 1% en peso hasta aproximadamente 25% en peso), a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 25°C hasta aproximadamente 125°C, o de aproximadamente 45°C hasta aproximadamente 95°C, o de aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 80°C, durante aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 48 horas, o de aproximadamente 5 horas hasta aproximadamente 35 horas, o de aproximadamente 12 horas hasta aproximadamente 20 horas. Se puede eliminar la PMG que no ha reaccionado.

En otra realización, la policlorometilsulfona forma derivado con 3-dimetilamino-2,2-dimetil-1-propanol (alquinolamina) para proporcionar un material de intercambio polimérico que tiene la siguiente fórmula:



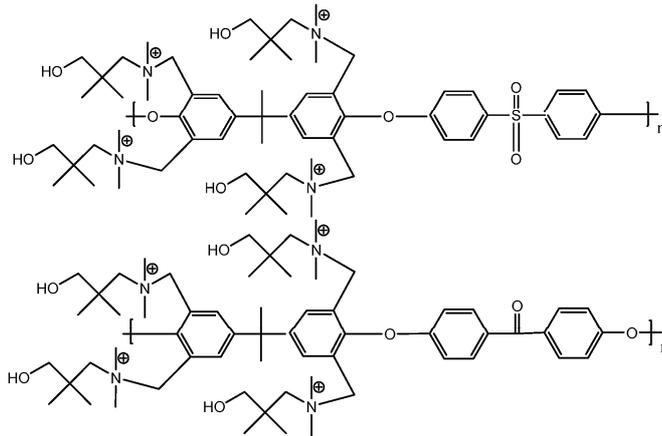
en la que n es un número entero de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100.000.

Una reacción similar puede continuar con poliéter-éter-cetona (PEEK), en la que PEEK se clorometila inicialmente, y luego forma derivado con PMG como se describió anteriormente con respecto a DABCO, para producir el siguiente material de intercambio polimérico:



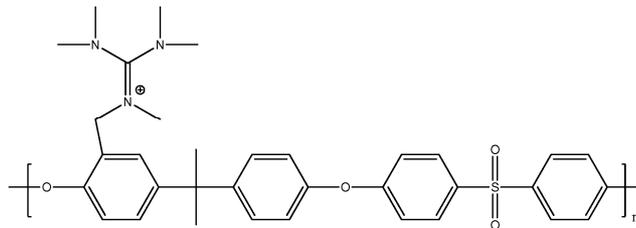
en el que n es un número entero de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100.000.

El mismo procedimiento descrito anteriormente para bisfenol A para formar derivado con polisulfona y PEEK se puede usar para preparar los siguientes materiales de intercambio poliméricos que forma derivados con alquinolamina.



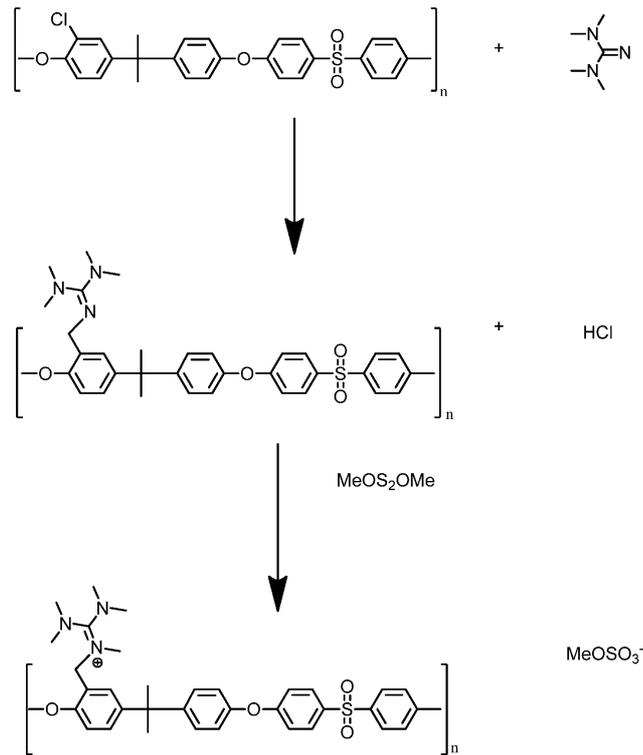
5 en los que n es un número entero de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100.000 en ambos materiales de intercambio polimérico.

En otra realización, la policlorometilsulfona forma derivado con pentametil guanidina para proporcionar un material de intercambio polimérico que tiene la siguiente fórmula:



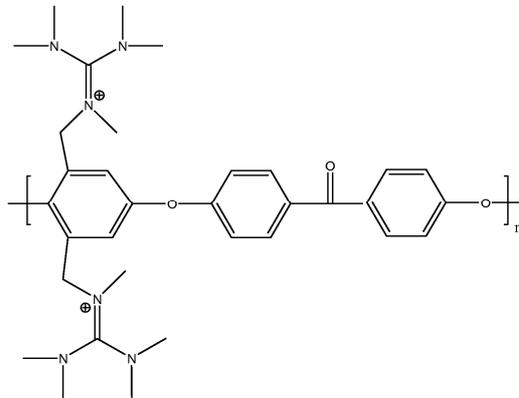
10

15 en la que n es un número entero de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100.000. Los inventores han encontrado que PMG puede anexarse a una cadena principal de polímero haciendo reaccionar primero tetrametil guanidina (TMG) con un polímero clorado, tal como clorometilpolisulfona (CMPSU), para formar una TMG unida a un polímero neutro. A continuación, esta TMG unida a polímero neutro puede hacerse reaccionar con un sulfato de dialquilo para formar una PMG unida a polímero debido a la adición del grupo metilo y a la formación de una carga positiva sobre el nitrógeno. La secuencia de reacción procede de la siguiente manera:



Una reacción similar puede ocurrir con poliéter-éter-cetona (PEEK), en la que la PEEK se clorometila inicialmente, y luego forma derivado con TMG como se describió anteriormente, luego se hace reaccionar con un sulfato de dialquilo para producir el siguiente material de intercambio polimérico:

5

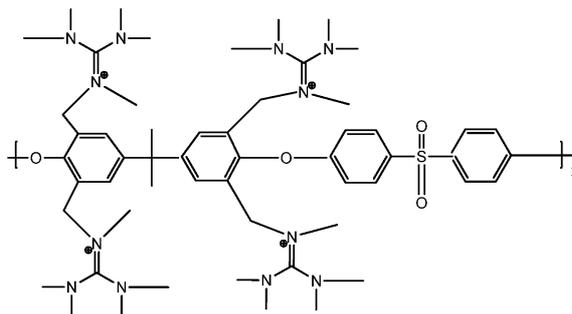


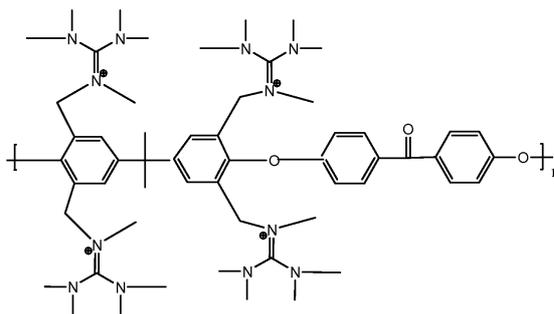
en el que n es un número entero de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100.000.

10

El mismo procedimiento descrito anteriormente para bisfenol A para formar derivado con polisulfona y PEEK, junto con el procedimiento para producir PMG unida a polímero (polímero de cloración, que reacciona con TMG, y luego reacciona con sulfato de dialquilo) se puede usar para elaborar los siguientes materiales de intercambio poliméricos que forma derivados con PMG.

15





5 en los que n es un número entero de aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100.000 en ambos materiales de intercambio poliméricos.

De manera similar, se puede injertar cualquier número de aniones en las estructuras poliméricas descritas en este documento y se pueden usar como ionómero de intercambio catiónico. Por ejemplo, una variedad de polímeros puede modificarse para contener una especie reemplazable cargada positivamente en sitios en la cadena del polímero que están separados de los sitios que contienen grupos cetona y sulfona (u otros grupos que contienen un oxígeno unido a través de doble enlace u otro doble enlace tal como en polifenileno o poliestireno). La capacidad para cargar en forma más densa proporciona más sitios para reemplazar las especies cargadas positivamente por aniones, tales como fosfatos, halofosfatos, especialmente hexafluorofosfato, alquilfosfatos, arilfosfatos, nitrato, sulfato, bisulfato, alquilsulfatos, arilsulfatos, alquil y arilsulfatos perfluorados, sulfonato, alquilsulfonatos, arilsulfonatos, alquil y arilsulfonatos perfluorados, especialmente trifluorometil sulfonato, tosilato, perclorato, tetracloroaluminato, heptaclorodialuminato, tetrafluoroborato, alquilboratos, arilboratos, amidas, especialmente amidas perfluoradas, dicianamida, sacarinato, tiocianato, carboxilatos, acetatos, preferiblemente trifluoroacetato, y aniones de bis(perfluoroalquilsulfonyl)amida, cloruro (Cl⁻), hidróxido (OH⁻), hexafluorofosfato (PF₆⁻), yoduro, otros haluros, tetrafluoroborato, bis(trifluorometilsulfonyl)imida (C₂F₆NO₄S₂⁻), trifluorometanosulfonato (CF₃O₃S⁻CF₃SO₃⁻; TfO⁻), dicianamida (N(CN)₂⁻; dca), benzoato, acesulfamo, sacarinato, metanosulfonato, isetonato ([ise]), taurinato ([tau]), 3-morfolinopropanosulfonato (MOPS), 4-(2-hidroxietil)-1-piperazinopropanosulfonato (HEPPS, EPPS), 1,4-piperazindietanosulfonato (PIPES), N-(2-acetamido)-2-aminoetanosulfonato (ACES), N-ciclohexil-3-aminopropanosulfonato (CAPS), 4-(2-hidroxietil)-1-piperazinaetanosulfonato (HEPES), 2-[(2-hidroxi-1,1-bis(hidroximetil)etil)amino]etanosulfonato (TES), N-[tris(hidroximetil)metil]-3-aminopropanosulfonato (TAPS), 3-(N-tris(hidroximetil)metilamino)-2-hidroxipropanosulfonato (TAPSO), y mezclas de los mismos. Esta sustitución del anión y de las especies cargadas positivamente forma derivados de los bloques de construcción poliméricos con un material que permite que los cationes se muevan a través de la membrana, a la vez que impide que los aniones se muevan hacia el otro lado.

Los materiales de intercambio poliméricos descritos en este documento se pueden usar como el único electrolito en una batería, preferiblemente una batería de metal-aire, o se pueden usar junto con un electrolito líquido. Cualquier electrolito líquido puede usarse junto con la membrana de intercambio, pero se prefieren líquidos iónicos.

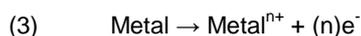
En una batería de zinc-aire que utiliza electrolitos líquidos iónicos, el contenido de agua se controla típicamente para minimizar la evolución del hidrógeno, controlar la morfología del metalizado y mantener una actividad de agua constante dentro de la celda. El contenido de agua puede controlarse aún más cuando se usan los materiales de intercambio poliméricos descritos en este documento, especialmente cuando se usan solos sin un electrolito adicional. En la descarga, el metal Zn se oxida en el electrodo de combustible y se solvata o forma un complejo en solución, liberando electrones en el circuito. Simultáneamente, el oxígeno molecular se reduce en el electrodo de aire que consume esos electrones liberados en el ánodo. Tras alcanzar la solubilidad de los iones de zinc, se precipita ZnO dentro de la celda. En carga, los iones de Zn²⁺ se reducen en el electrodo negativo (combustible). Simultáneamente en el electrodo de aire, ocurre una reacción de oxidación que resulta en la evolución de oxígeno molecular. La Figura 1 ilustra cómo funciona la membrana de intercambio polimérico para evitar que los iones de Zn²⁺ migren al electrodo de cátodo (aire).

Durante la carga de baterías acuosas alcalinas de metal-aire, el hidróxido se oxida en el electrodo de aire formando agua y liberando gas O₂ mientras que las especies de zinc oxidadas se reducen hasta zinc metálico en el electrodo de metal. La eficiencia faradaica o coulombica es la eficiencia con la que los electrones (carga) se transfieren en un sistema electroquímico. Las pérdidas de eficiencia generalmente son causadas por electrones que participan en reacciones improductivas y cortocircuitos. En el electrodo de metal durante la carga, la evolución del hidrógeno a partir de la reducción de agua es un ejemplo de una reacción tan improductiva. Esta reacción parásita degrada la eficiencia coulombica. Sin embargo, debido a que el zinc tiene un gran sobrepotencial para la reacción de evolución del hidrógeno en electrolitos acuosos, se observan eficiencias coulombicas del orden del 95%.

Ciertos líquidos iónicos útiles en las realizaciones preferidas permiten en cualquier lugar desde 0,1-50% (o incluso más) agua en una batería de líquido iónico de zinc-aire que soporta la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en el electrodo de aire durante la descarga. Además, pequeñas cantidades de agua dentro de los líquidos iónicos

desestabilizan la especie superóxido bien conocida ($O_2^{\bullet -}$) que se genera en medios apróticos, ácidos conjugados con alto pKa y medios básicos a través de reacciones de desproporción. El uso de las membranas de intercambio iónico poliméricas por sí mismas, sin el uso de un electrolito tal como un líquido iónico estabiliza y/o previene la generación de especies de superóxido, así como restringe la evolución del hidrógeno del agua sobre el zinc discutida anteriormente.

En una batería de metal-aire, el metal es el combustible. Es decir, durante la descarga, el metal se oxida en el ánodo, proporcionando electrones que pueden usarse para trabajo eléctrico. La reacción de oxidación puede representarse mediante la siguiente ecuación:



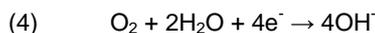
El combustible metálico puede ser de cualquier tipo, y puede electrodeponerse, absorberse, depositarse físicamente o bien proporcionarse sobre o constituir el electrodo de combustible. El combustible puede ser de cualquier metal, por ejemplo, incluyendo aleaciones o hidruros de los mismos. Por ejemplo, el combustible puede comprender metales de transición, metales alcalinos, metales alcalinotérreos y otros metales "pobres". Los metales de transición incluyen, pero no están limitados a, zinc, hierro, manganeso y vanadio. El metal alcalino más común es el litio, pero se pueden usar otros metales alcalinos. Los otros metales incluyen, pero no están limitados a, magnesio, aluminio y galio. Como se usa en este documento, el término combustible metálico se refiere ampliamente a cualquier combustible que comprenda un metal, incluyendo metal elemental, metal unido en una molécula o complejo, incluyendo óxidos, aleaciones metálicas, hidruros metálicos, etc. El electrodo de combustible puede formarse a partir del combustible metálico como el propio cuerpo del electrodo en algunas realizaciones.

El electrodo de combustible puede tener cualquier construcción o configuración. Por ejemplo, el electrodo de combustible puede ser una estructura porosa con una red tridimensional de poros, una rejilla de malla, una pluralidad de rejillas de malla aisladas entre sí, o cualquier otro electrodo adecuado. El electrodo de combustible incluye un colector de corriente, que puede ser un elemento separado, o el cuerpo en el que se recibe el combustible puede ser electroconductor y, por lo tanto, también ser el colector de corriente. En una realización, el electrodo de combustible está laminado, enlazado o unido a un respaldo que proporciona la superficie externa del electrodo de combustible. Este respaldo puede ser impermeable a los líquidos o esencialmente impermeable al líquido iónico para evitar que el líquido iónico permee hacia afuera a través del electrodo de combustible a través de su superficie externa. Más preferiblemente, el respaldo también es impermeable al aire, y particularmente al oxígeno u otro oxidante, para evitar cualquier reacción parásita indeseable, tal como la reducción del oxidante en presencia de la oxidación del combustible que se produce en el electrodo durante la descarga.

Se pueden encontrar detalles adicionales con respecto a combustibles metálicos y electrodos de combustible en las solicitudes de patente de los Estados Unidos Nos. 12/385.217, 12/385.489, 12/885.268, 12/901.410, 12/631.484, 12/549.617, 13/019.923, 13/028.496, 61/193.540, 61/301.377, 61/323.384, 61/329.278, 61/365.645, 61/394.954, 61/358.339, 61/383.510 y 61/243.970.

Durante la descarga, el oxígeno en el electrodo de aire se reduce, consumiendo electrones. Hay varios mecanismos posibles para la reducción de oxígeno. La reacción de reducción de oxígeno puede ocurrir, por ejemplo, a través de uno de los tres mecanismos discutidos a continuación. Sin embargo, otros mecanismos pueden ocurrir dependiendo del sistema químico (líquido iónico, materiales del electrodo) elegido.

Un primer mecanismo posible y no limitante es una reacción de reducción de oxígeno de cuatro electrones (ORR) en la que el producto es un dianión de oxígeno completamente reducido. La reacción de reducción de oxígeno de cuatro electrones se puede representar mediante la siguiente ecuación:



Dependiendo de la química específica del sistema, esta reacción puede formar un producto soluble o resultar localmente en la formación de un óxido de metal insoluble.

En esta reacción, los aniones liberados pueden servir para mediar en la reacción continua del ánodo. En relación con los otros mecanismos de reducción de oxígeno, la reacción de reducción de oxígeno de cuatro electrones tiene la ventaja de aumentar la densidad de energía y extraer la cantidad máxima de electrones por molécula de oxígeno.

Un segundo mecanismo posible y no limitante es una ruta de peróxido de dos electrones. Un ejemplo de este mecanismo puede ser representado por la siguiente ecuación:



Este mecanismo tiene la ventaja de sobrepotenciales relativamente bajos para la reacción de peróxido. También tiende a tener una mejor capacidad de recarga en relación con el primer mecanismo. Sin embargo, el mecanismo de peróxido de dos electrones resulta en una menor densidad de energía en la batería de electrodo de oxígeno en

relación con un proceso de cuatro electrones.

Un tercer mecanismo posible y no limitante es un ORR mixto de dos electrones/cuatro electrones que aprovecha el poder reductor de ciertos cationes aliovalentes. Un ejemplo de este mecanismo puede ser representado por la siguiente ecuación:



El matiz en este mecanismo es que el producto involucra especies de O^{2-} totalmente reducidas generadas por el poder reductor del metal aliovalente. En este ejemplo, Mn^{2+} termina en el estado Mn^{4+} a la derecha. Este mecanismo tiene la ventaja de sobrepotenciales menores debido a la reducción del poder del catión aliovalente. Además, se pueden usar metales aliovalentes para hacer celdas más eficientes. El mecanismo mixto de dos electrones/cuatro electrones, sin embargo, da como resultado una batería de menor densidad de energía en comparación con un proceso de cuatro electrones.

Los electrodos de aire son típicamente estructuras porosas hechas de materiales de politetrafluoroetileno (PTFE) tales como Teflon®. Preferiblemente, el material del electrodo de aire tiene un alto grado de solvencia con el electrolito. La solvofobicidad dentro del electrodo de aire cumple la doble función de "protección contra la humedad" (es decir, evitar que el electrolito líquido salga de la celda) y mejorar el acceso del oxígeno en el aire al catalizador de reacción de reducción de oxígeno dentro de la estructura porosa. El acceso al catalizador se ve reforzado por la solvofobicidad debida a un aumento en la longitud de la línea de triple unión del electrolito-catalizador-aire. El aumento en la longitud de la línea de triple unión reduce las limitaciones de transporte. Mientras que un fuerte carácter solvofóbico es ventajoso, sin embargo, incluir constituyentes solvofílicos en el electrodo mejora la tortuosidad de la unión triple, mejorando la densidad del sitio de reacción superficial.

La Figura 2 ilustra una celda electroquímica ("celda electroquímica"), generalmente indicada en 10, de acuerdo con las realizaciones de la presente invención. Como se ilustra y describe a continuación, la celda 10 electroquímica incluye una pluralidad de electrodos que incluyen un primer electrodo 12 y un segundo electrodo 14. En otras realizaciones, el primer electrodo o el segundo electrodo de la celda 10 electroquímica pueden proporcionarse mediante configuraciones distintas de un sólo electrodo. Por ejemplo, la celda electroquímica puede tener cualquier configuración deseada, que incluye, pero no se limita a, celdas de botón o moneda, celdas prismáticas, celdas cilíndricas (por ejemplo, celdas AA, AAA, C o D, además de otras configuraciones cilíndricas), celdas de flujo, celdas de combustible, etc. Además, la celda electroquímica puede ser una batería primaria (desechable, de un solo uso) o secundaria (recargable). Las celdas recargables están disponibles debido al desarrollo de electrodos de aire bifuncionales y la utilización de materiales de ánodos recargables.

En la realización no limitante ilustrada en la Figura 2, el primer electrodo 12 es un cátodo, y más específicamente un cátodo de aire, y se denominará en lo sucesivo como un electrodo 12 de aire. El segundo electrodo 14 es un ánodo, y se denominará en lo sucesivo como un electrodo metálico 14. En una realización, y como se describe a continuación, la celda 10 electroquímica puede generar electricidad en virtud de una semirreacción de oxidación de un combustible en el electrodo metálico 14 en paralelo, es decir, sustancialmente al mismo tiempo, con una semirreacción de reducción de un oxidante 20 en el electrodo 12 de aire. La realización ilustrada no pretende ser de ninguna manera limitativa.

El electrodo 12 de aire y el electrodo 14 metálico están preferiblemente separados para formar un espacio 16 entre ellos. Puede existir un material de intercambio polimérico (o membrana de intercambio aniónico), solo o en combinación con un líquido iónico a temperatura ambiente (RTIL), generalmente indicado en 18, a lo largo del espacio 16 para que el electrolito o material de intercambio polimérico 18 pueda hacer contacto tanto con el electrodo 12 de aire como con el electrodo 14 metálico al mismo tiempo. Para los fines de esta discusión, el número de referencia 18 puede denominarse simplemente como electrolito 18, entendiéndose que el electrolito 18 puede estar compuesto únicamente por el material de intercambio polimérico o un electrolito líquido (líquido iónico o electrolitos acuosos como se describe en este documento) en combinación con el material de intercambio polimérico. En una realización, debe entenderse que la celda 10 electroquímica puede estar orientada de cualquier manera, y si se usó un electrolito líquido que fluye, el electrolito puede fluir en direcciones distintas a las ilustradas por las flechas en la Figura 2. Por lo tanto, cualquier referencia direccional se hace con respecto a la orientación como se muestra en la Figura 2, y no se pretende que limite una realización de trabajo a ninguna orientación particular. En otras realizaciones, el electrolito 18 puede ser estático sin flujo en absoluto, tal como cuando el electrolito 18 consiste únicamente en el material de intercambio polimérico. El electrolito 18 puede hacer contacto con el electrodo 12 de aire en una interfaz 24 de electrodo de aire/electrolito. El electrolito 18 puede hacer contacto con el electrodo 14 metálico en una interfaz 26 de electrodo de metal/electrolito. En una realización preferida, solo el material de intercambio polimérico se usa como un electrolito sólido y, en consecuencia, el electrolito no fluye. Es decir, no se incluye ningún mecanismo para el flujo forzado en la celda.

Si el electrolito 18 incluye un RTIL, se prefiere en ciertas realizaciones que el RTIL contenga agua para facilitar las reacciones electroquímicas (descarga y carga durante varios ciclos) que tienen lugar dentro de la celda 10 electroquímica. Preferiblemente, el líquido iónico incluye agua en cantidades de aproximadamente 15% hasta

aproximadamente 50%, más preferiblemente de aproximadamente 20% hasta aproximadamente 40%, y lo más preferiblemente de aproximadamente 25% hasta aproximadamente 30%. En las celdas electroquímicas 10 que no comprenden un cátodo y/o ánodo que requiera agua para facilitar las reacciones electroquímicas, se prefiere que el RTIL comprenda menos de aproximadamente 25% de agua, más preferiblemente menos de aproximadamente 20%, incluso más preferiblemente menos de aproximadamente 15% de agua. Los expertos en la técnica serán capaces de determinar la cantidad apropiada de agua para incluir en el RTIL preparado de acuerdo con las realizaciones, usando las directrices proporcionadas en el presente documento.

Como se ha mencionado anteriormente, puede tener lugar una semirreacción de reducción en el electrodo 12 de aire. En una realización, un oxidante 20 puede reducirse a través de la semirreacción de reducción en el electrodo 12 de aire. Para propósitos de ilustración no limitante, los electrones del electrodo metálico 14 pueden fluir a un circuito externo 22 (es decir, una carga) y regresar al electrodo 12 de aire para facilitar la reducción del oxidante 20. El oxidante 20 preferiblemente se reduce en el electrodo 12 de aire en el sitio oxidante de reacción de reducción 21. En una realización, se usa un catalizador para facilitar la semirreacción de reducción del oxidante en los sitios 21 de reacción de reducción del oxidante. El electrodo 12 de aire puede incluir material catalizador, tal como óxido de manganeso, níquel, cobalto pirolizado, carbón activado, plata, platino o cualquier otro material catalítico o mezcla de materiales con alta actividad de reducción de oxígeno para catalizar la reducción del oxidante, que se analizará a continuación. En una realización, el electrodo 12 de aire puede ser poroso y el cuerpo poroso con una gran área superficial puede comprender el material de catalizador.

En una realización, el electrodo 12 de aire puede ser un electrodo 12 de aire pasivo o de "respiración" que está expuesto pasivamente, tal como a través de ventanas o aberturas a una fuente de oxidante (típicamente oxígeno presente en el aire ambiente) y absorbe el oxidante 20 para el consumo en las reacciones de la celda 10 electroquímica. Es decir, el oxidante 20 permeará desde la fuente de oxidante al electrodo 12 de aire. Por lo tanto, el oxidante 20 no necesita ser bombeado activamente o bien dirigido al electrodo 12 de aire, tal como a través de una entrada. Cualquier parte del electrodo 12 de aire mediante la cual el oxidante 20 se absorbe o bien permea o entra en contacto con el electrodo 12 de aire se puede denominar genéricamente como una "entrada". El término entrada puede abarcar en forma amplia todas las formas de suministrar oxidante al electrodo 12 de aire para la media reacción de reducción del oxidante en los sitios 21 de reacción de reducción del oxidante en el electrodo 12 de aire.

Por medio de una ilustración no limitativa, el electrodo 12 de aire puede ser un electrodo permeable a los gases que tiene una superficie externa expuesta al aire ambiente de manera que el oxidante 20 comprende oxígeno que permea el electrodo 12 de aire. De manera similar, el electrodo 12 de aire puede comprender una membrana de barrera en la superficie exterior del electrodo 12 de aire que es permeable a los gases e impermeable a los líquidos para permitir la permeación del oxidante 20 a través de la superficie exterior del electrodo 12 de aire y evitar que el RTIL, si se utiliza, fluya a través de la superficie exterior del electrodo 12 de aire. En una realización, el electrodo 12 de aire puede ser un cuerpo poroso cubierto en el lado interno por una capa permeable a los líquidos a través de la cual puede pasar el RTIL, de ser utilizado, de modo que el RTIL pueda entrar en contacto con el cuerpo poroso.

La relación entre el electrolito 18 y el electrodo 12 de aire puede impactar la densidad total de energía de la celda 10 electroquímica. Por esa razón, las características de presión de vapor y tensión superficial del electrolito 18 en vista del electrodo 12 de aire deben ser cuidadosamente seleccionadas. Por ejemplo, en una realización, el electrodo 12 de aire puede repeler el RTIL, si se usa, de modo que puede evitar que el electrolito 18 salga por efecto capilar, es decir, fluya de manera similar a un capilar a través del electrodo 12 de aire. En otra realización, el electrodo 12 de aire puede diseñarse con porosidad para absorber el RTIL de modo que exponga el RTIL a más área superficial del electrodo 12 de aire con el fin de permitir las reacciones electroquímicas deseadas en el electrodo 12 de aire. El electrodo 12 de aire puede soportar la decoración del catalizador en el sitio 21 de reacción de reducción del oxidante para mejorar la eficacia de la reacción. En una realización, el catalizador puede estar decorado con iones metálicos que pueden potenciar la actividad del catalizador para catalizar la reacción de reducción del oxidante en los sitios 21 de reacción de reducción del oxidante en el electrodo 12 de aire. El electrodo 12 de aire puede tener una alta conductividad iónica para proporcionar reactivos y eliminar productos de la reacción de reducción del oxidante del electrodo 12 de aire. En una realización, el electrodo 12 de aire puede tener un elevado carácter de conductividad eléctrica para transportar electrones desde la carga 22 externa a los sitios 21 de reacción de reducción del oxidante. El electrodo 12 de aire y las características del electrolito 18 pueden definirse adicionalmente.

En una realización, los subproductos 28 de óxido metálico pueden formarse en el electrodo 14 metálico. Mientras que los iones oxidantes reducidos en un electrolito acuoso se coordinan, es decir, donan electrones a moléculas de agua para formar agua, peróxidos y/o hidróxidos, y de ese modo aumenta los problemas con la presión de vapor y la corrosión, en esta realización no limitante, el electrolito 18 puede promover tanto la reacción de reducción del oxidante en el electrodo 12 de aire como la conducción de los iones oxidantes reducidos al electrodo 14 metálico. En apoyo de este resultado, el electrolito 18 puede contener especies solubles que interactúan con los iones oxidantes reducidos, especialmente cuando se usan junto con un RTIL que típicamente es prótico. El electrolito 18 también puede soportar los iones oxidantes reducidos a medida que migran al electrodo 14 metálico. Por medio de una ilustración no limitativa, la migración de los iones oxidantes reducidos puede referirse al transporte de los iones oxidantes reducidos a través del transporte por convección o transporte por conducción o transporte por difusión. El electrolito 18 también puede soportar los iones metálicos de combustible oxidados que permanecen en el electrodo

14 metálico. Al hacerlo, el electrolito 18 promueve la reacción entre los iones oxidantes reducidos y los iones de combustible metálico oxidados para producir los subproductos de óxido 28 metálico. En una realización, los subproductos 28 de óxido metálico pueden almacenarse en el electrodo 14 metálico. En una realización en la que el subproducto de óxido 28 metálico se almacena en el electrodo 14 metálico, esta realización se utiliza mejor como una batería primaria (es decir, no recargable), ya que el oxígeno se almacena en el electrodo 14 metálico y no está localmente disponible para un electrodo que desprende oxígeno para la oxidación de la especie de oxígeno reducida.

El almacenamiento del óxido metálico localmente en el electrodo de aire se ve facilitado por el electrodo 12 de aire que tiene un tamaño de poro en al menos las regiones que entran en contacto con el líquido iónico suficiente para contener el óxido dentro del cuerpo del electrodo 12 de aire. Es decir, el tamaño de poro puede depender del tamaño del óxido. Una red de tales poros puede aumentar la capacidad de almacenamiento del electrodo 12 de aire.

En una realización, la fuente de oxidante es aire ambiente, y el oxidante 20 es oxígeno. En una realización, el oxígeno como el oxidante 20 puede reducirse en el electrodo 12 de aire para formar iones de oxígeno reducidos. En una realización, el oxígeno se puede suministrar a partir de un sistema de recuperación de oxígeno desprendido usado en una celda electroquímica regenerativa. Se muestran en este documento otros ejemplos de celdas electroquímicas que pueden ser realizaciones útiles de la invención, por ejemplo, en la solicitud de patente de Estados Unidos 12/549.617, presentada el 28 de agosto de 2009, que se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

Los electrolitos de la presente invención pueden usarse en otras configuraciones de celdas. Una configuración de celda alternativa, por ejemplo, comprende una celda bobinada compacta ilustrada en las solicitudes de patente de Estados Unidos Nos. 61/267.240 y 12/776.962, incorporadas aquí como referencia en su totalidad.

Debido a la evaporación, la electrólisis del agua durante la recarga, y la autodescarga, los electrolitos acuosos pueden ser problemáticos para las baterías de aire metálicas. Estos problemas no solo dan como resultado una pérdida de electrolito sino también una reducción en la eficiencia de carga y descarga de una batería recargable. El uso de material de intercambio polimérico como electrolito, solo o en combinación con un líquido iónico, reduce o puede eliminar algunos de estos problemas. Sin embargo, incluso con un electrolito líquido iónico, la presencia de agua puede provocar la liberación de gases tóxicos y/o provocar la autodescarga. Por otro lado, un líquido iónico puede incluir pequeñas cantidades de agua. Por ejemplo, se ha encontrado que los contenidos de agua de 10-100 ppm mejoran la reducción de oxígeno en los sistemas apróticos sin causar autodescarga o liberación de gases tóxicos inaceptables. Por consiguiente, algunas realizaciones preferidas incluyen líquidos iónicos que contienen de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 100.000 ppm de agua, más preferiblemente de aproximadamente 7 hasta aproximadamente 1.000 ppm de agua, y lo más preferiblemente de aproximadamente 10 hasta aproximadamente 100 ppm de agua.

En algunas realizaciones, el material de intercambio iónico, que incluye el ionómero sólido, puede contener una o más sales, tales como una sal añadida como un aditivo al ionómero sólido, y opcionalmente aditivos adicionales. La sal puede incluir una sal inorgánica u orgánica, que se puede agregar como un aditivo dopante. Los ejemplos no limitantes de sales se incluyen a continuación, y también se pueden usar otros.

Catión	Anión	Concentración máxima en % en peso
C1dabconio	hidróxido	80
	fluoruro	80
	cloruro	5
	bromuro	80
	tetrafluoroborato	80
	hexafluorofosfato	80
	carbonato	80
	isetionato	20
	sulfato	20
	sulfamato	20
taurinato	20	
Tetrametilamonio	hidróxido	60
	fluoruro	60
	carbonato	60
Alquilolaminio	OH	70
	fluoruro	70
	carbonato	70

Pentametilguanidinio	OH	70
	fluoruro	70
	carbonato	70
Tetrametilguanidinio	OH	70
	fluoruro	70
	carbonato	70
Potasio	hidróxido	49
	fluoruro	49
	carbonato	49

5 Se cree que el uso de una sal en el ionómero sólido es beneficioso por diversas razones, que incluyen proporcionar una o más de las siguientes funciones: aumentar la conductividad iónica, evitar la pasivación aumentando la solubilidad del Zn por medio de la formación de complejos de iones Zn, y, especialmente en el caso de F⁻, que actúa como un humectante para aumentar la cantidad de agua disponible para electroquímica. Las cantidades utilizadas pueden ser más bajas, y de hecho mucho más bajas, que los máximos indicados en la tabla y se puede usar un intervalo entre cantidades traza y el máximo establecido. Los aditivos adecuados incluyen cualquier aditivo conocido útil en las técnicas electroquímicas, tales como moléculas orgánicas que tienen una carga electrostática neutra. Los ejemplos no limitantes incluyen ftalatos, adipatos, sebacatos, maleatos, benzoatos, sulfonamidas, organofosfatos y polibuteno.

15 En otras realizaciones, el material de intercambio iónico puede contener cationes libres que no están unidos a la cadena principal del polímero, que se cree que funcionan de manera similar a las sales descritas anteriormente. Aditivos adicionales también pueden ser agregados. El catión libre puede ser el mismo catión unido al polímero, o diferente, o puede contener combinaciones del catión unido al polímero y uno o más de los cationes enumerados en la tabla anterior.

20 El material de intercambio iónico que contiene cationes libres puede prepararse preparando primero un material de intercambio iónico sólido que comprende un polímero que forma un derivado con un catión usando cualquiera de las técnicas descritas anteriormente. El material de intercambio iónico sólido se puede disolver entonces en un disolvente adecuado, opcionalmente facilitado moliendo el sólido y disolviéndolo en el disolvente. Los disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, alcoholes, amidas disustituidas, sulfóxidos y sulfonas.

25 Un líquido iónico que contiene cualquiera de los cationes descritos en la presente memoria, que incluye el catión unido a la cadena principal del polímero, y mezclas de los mismos, que pueden añadirse a la mezcla de disolventes de manera que exista un catión libre o "no unido" en la mezcla. Se puede usar cualquier método de adición del catión, que incluye la adición de un líquido iónico o la adición de un sólido iónico que contiene el catión. También se pueden agregar aditivos a la mezcla. Entonces, la mezcla se puede usar para formar una película sólida o recubrimiento usando técnicas conocidas en el arte para proporcionar un material sólido de intercambio iónico que contiene el polímero, cationes libres y opcionalmente aditivos. Esta película o recubrimiento sólido se puede usar como un electrolito sólido, o como un recubrimiento o una o más capas en un electrodo.

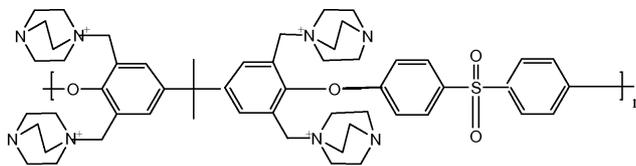
35 Todas las publicaciones, patentes y solicitudes de patente citadas en este documento se incorporan aquí por referencia en su totalidad.

40 Los artículos "un" y "uno, una" se usan en este documento para referirse a uno o más de uno (es decir, a al menos uno) del objeto gramatical del artículo. A modo de ejemplo, "una resina de polímero" significa una resina polimérica o más de una resina polimérica. Cualquier intervalo citado en este documento es inclusivo. Los términos "sustancialmente" y "aproximadamente" utilizados a lo largo de esta memoria descriptiva se usan para describir y explicar pequeñas fluctuaciones. Por ejemplo, pueden referirse a menos de o igual a $\pm 5\%$, tal como menor o igual a $\pm 2\%$, tal como menor o igual a $\pm 1\%$, tal como menor o igual a $\pm 0,5\%$, tal como menor o igual a $\pm 0,2\%$, tal como menor o igual a $\pm 0,1\%$, tal como menor o igual a $\pm 0,05\%$.

45 Las realizaciones anteriores se han proporcionado únicamente para ilustrar un ejemplo de la presente invención y no deben considerarse limitantes. Por el contrario, la presente invención abarca todas las modificaciones, sustituciones, alteraciones y equivalentes dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un material de intercambio iónico que comprende un polímero representado por la siguiente fórmula:



en el que n en la fórmula anterior es un número entero de 1 a 100.000.

2. Una celda electroquímica de metal-aire que comprende:

un electrodo de combustible para oxidar un combustible durante una operación de descarga;

un electrodo de aire configurado para absorber y reducir el oxígeno gaseoso durante la operación de descarga; y

un electrolito que comprende el material de intercambio iónico de la reivindicación 1.

3. La celda electroquímica de metal-aire de la reivindicación 2, en la que el electrodo de aire contiene fluoropolímeros.

4. La celda electroquímica de metal-aire de la reivindicación 2, en la que el electrodo de combustible comprende un combustible metálico.

5. La celda electroquímica de metal-aire de la reivindicación 2, en la que el electrodo de aire y/o el electrodo de combustible es poroso.

6. La celda electroquímica de metal-aire de la reivindicación 2, en la que la celda es una celda secundaria en la que, durante una operación de carga, el electrodo de combustible está configurado para reducir iones metálicos para electrodepositar el combustible metálico sobre el mismo, un electrodo de carga está configurado para desprender oxígeno, y el material de intercambio iónico permite la conducción de iones entre los electrodos para soportar las reacciones, seleccionándose el electrodo de carga del grupo que consiste en el electrodo de aire y un electrodo separado del electrodo de aire.

7. Un medio iónicamente conductor para uso en una celda electroquímica que comprende un electrodo de combustible y un electrodo de aire para absorber y reducir oxígeno gaseoso, comprendiendo el medio iónicamente conductor:

el material de intercambio iónico de la reivindicación 1 y opcionalmente una sal.

8. El medio iónicamente conductor de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la sal es la sal de un catión unido al material de intercambio iónico.

9. El medio iónicamente conductor de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la sal se forma a partir de un catión seleccionado del grupo que consiste en potasio, tetrametilamonio, alquilaminio, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 3-dimetilamino-2,2-dimetil-1-propanol (alquilaminina), 1,1,2,3,3-pentametilguanidina (PMG), y mezclas de los mismos, y un anión seleccionado del grupo que consiste en hidróxido, fluoruro, carbonato, cloruro, bromuro, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, isetionato, sulfato, sulfamato, taurinato y mezclas de los mismos.

10. El medio iónicamente conductor de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la sal es una sal de potasio.

11. El medio iónicamente conductor de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la sal es una sal de un catión de amonio cuaternario.

12. El medio iónicamente conductor de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la sal es una sal de un catión de alquil amonio.

13. El medio iónicamente conductor de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el material de intercambio iónico comprende además un aditivo seleccionado de una o más moléculas orgánicas que tienen una carga electrostática neutra.

14. Un dispositivo de generación de potencia electroquímica que comprende:

un ánodo;

un cátodo; y

- 5 un electrolito sólido que comprende el medio iónicamente conductor de la reivindicación 7.

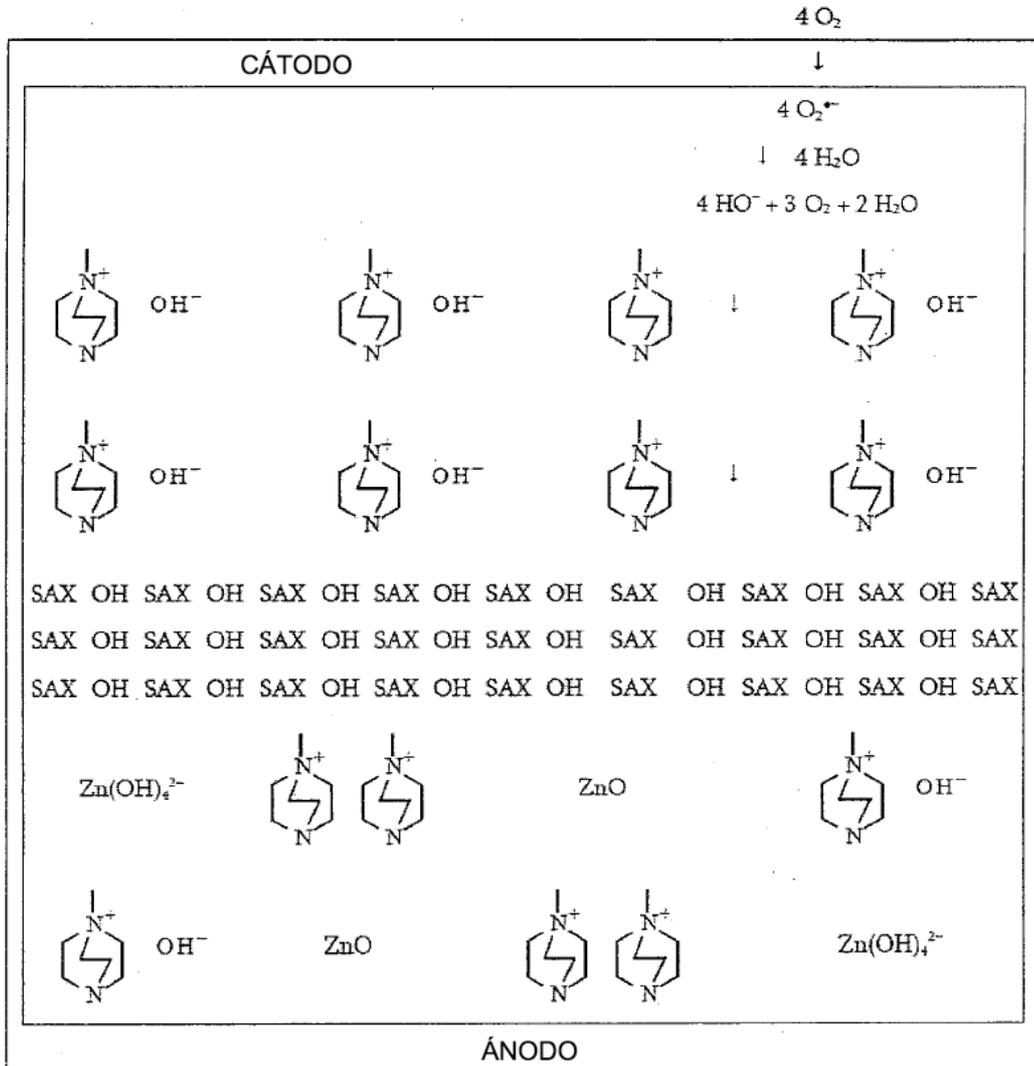


Figura 1

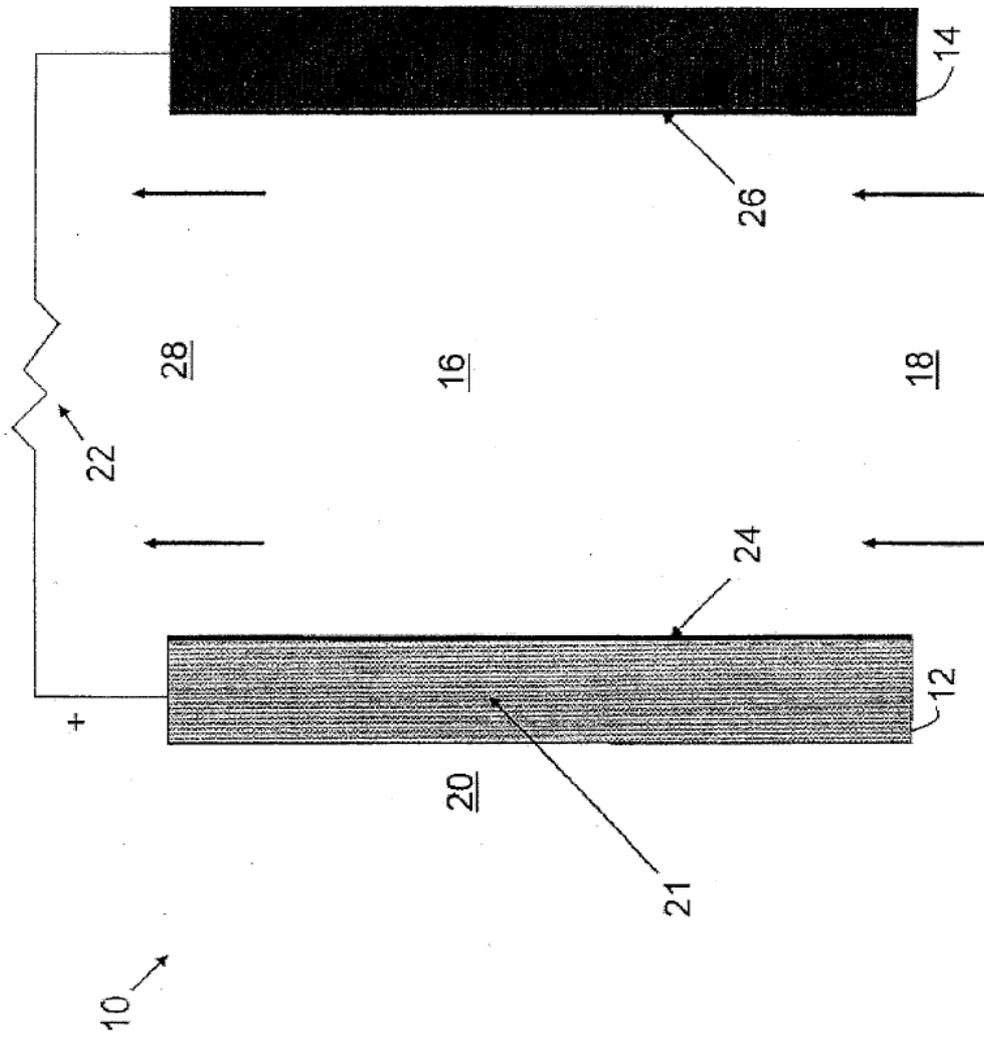


Figura 2