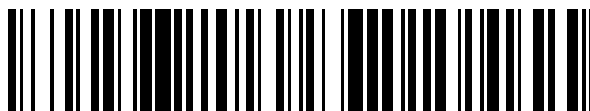


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 699**

51 Int. Cl.:

H01M 12/08	(2006.01)
H01M 4/32	(2006.01)
H01M 10/44	(2006.01)
H01M 16/00	(2006.01)
H01M 4/24	(2006.01)
H01M 4/86	(2006.01)
H01M 10/42	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.04.2011 PCT/US2011/031973**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2011 WO11130178**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2011 E 11716118 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2559097**

54 Título: **Celda electroquímica de metal-aire con modo de alta eficiencia energética**

30 Prioridad:

13.04.2010 US 323384 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FRIESEN, CODY A.;
KRISHNAN, RUMKUMAR;
TRIMBLE, TODD y
HAYES, JOEL**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 673 699 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 electroquímica de metal-aire con modo de alta eficiencia energética

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una celda electroquímica de metal-aire con un modo de alta eficiencia energética.

10 Antecedentes de la invención

10

Las celdas electroquímicas recargables se diseñan para cargarse para almacenar corriente eléctrica de entrada como energía y descargarse para emitir o liberar la energía almacenada como corriente eléctrica de salida. En ciertas aplicaciones, tales celdas pueden experimentar períodos de carga y descarga de longitud variable. Estos intervalos pueden variar entre períodos relativamente largos y períodos de tiempo muy cortos (es decir, ráfagas de carga/descarga). Un ejemplo es una celda que almacena energía de un campo de celda solar: la carga puede ocurrir esencialmente ininterrumpida durante días claros y soleados, con períodos prolongados de descarga por la noche, o los ciclos de carga y descarga pueden ser extremadamente cortos debido a interrupciones en la cobertura nubosa. Similarmente, una turbina eólica puede generar energía ininterrumpida por la carga durante vientos constantes y continuos, pero la energía puede fluctuar si se interrumpe la presencia de viento. Sin embargo, tales celdas electroquímicas se optimizan para un escenario de carga/descarga, típicamente el ciclo de carga/descarga más largo donde la disponibilidad de reactivos es más un factor limitante que la eficiencia energética.

15

20

25

30

35

40

45

La patente núm. US-A-2004/146764 describe una celda electroquímica de metal-aire para almacenar energía eléctrica a partir de una fuente de energía y suministrar energía eléctrica a una carga, que comprende: una pluralidad de electrodos que comprenden un electrodo de combustible que comprende un combustible metálico y un electrodo de aire para la exposición a una fuente de oxígeno, en donde un electrodo de la pluralidad diferente del electrodo de combustible comprende un metal reversible capaz de la oxidación reversible a una especie reducible de este y la reducción a una especie oxidable de este, y en donde un electrodo de la pluralidad diferente del electrodo de combustible tiene una funcionalidad de producción de oxígeno; un medio iónicamente conductor para conducir iones entre la pluralidad de electrodos; un controlador configurado para operar la celda en los siguientes estados: (i) un estado de recarga estándar en donde la fuente de alimentación se acopla al electrodo de combustible y al electrodo productor de oxígeno para aplicar una diferencia de potencial entre ellos para causar la reducción de una especie reducible del combustible metálico en el electrodo de combustible y desprendimiento de oxígeno desde el medio iónicamente conductor en el electrodo productor de oxígeno; (ii) un estado de descarga estándar en donde el electrodo de combustible y el electrodo de aire se acoplan a la carga de manera que la oxidación del combustible metálico en el electrodo de combustible y la reducción de oxígeno de la fuente de oxígeno en el electrodo de aire genere una diferencia de potencial; (iii) un estado de recarga de alta eficiencia energética donde la fuente de alimentación se acopla al electrodo de combustible y el electrodo que comprende el metal reversible para aplicar una diferencia de potencial entre estos para provocar la reducción de una especie reducible del combustible metálico en el electrodo de combustible y oxidar la especie oxidable del metal reversible, si está presente, a la especie reducible de este con el potencial del electrodo que comprende el metal reversible que es catódico del potencial para el desprendimiento de oxígeno; y (iv) un estado de descarga de alta eficiencia energética donde el electrodo de combustible y el electrodo que comprende el metal reversible se acoplan a la carga de manera que la oxidación del combustible metálico en el electrodo de combustible y la reducción de la especie reducible del metal reversible, a la especie oxidable de este genera una diferencia de potencial para emitir corriente con el potencial del electrodo reversible que es anódico del potencial de reducción de oxígeno en el electrodo de aire; en donde la eficiencia energética de los estados de descarga y recarga de alta eficiencia energética es mayor que la eficiencia energética de los estados estándar de descarga y recarga, cada eficiencia energética que es la relación de $q_{\text{salida}}V_{\text{salida}}/q_{\text{entrada}}V_{\text{entrada}}$.

50

55

60

65

La patente núm. US-A-2004/146764 también describe un método para operar una celda electroquímica para almacenar energía de una fuente de energía y suministrar energía a una carga, la celda que comprende una pluralidad de electrodos que comprenden un electrodo de combustible que comprende un combustible metálico y un electrodo de aire, en donde un electrodo de la pluralidad diferente del electrodo de combustible comprende un metal reversible capaz de la oxidación reversible a una especie reducible de este y la reducción a una especie oxidable de este, y en donde un electrodo de la pluralidad diferente del electrodo de combustible tiene una funcionalidad de producción de oxígeno; el método que comprende: operar la celda en los siguientes estados: (i) un estado de recarga estándar en donde la fuente de alimentación se acopla al electrodo de combustible y al electrodo productor de oxígeno para aplicar una diferencia de potencial entre ellos para causar la reducción de una especie reducible del combustible metálico en el electrodo de combustible y el desprendimiento de oxígeno desde el medio iónicamente conductor en el electrodo productor de oxígeno; (ii) un estado de descarga estándar en donde el electrodo de combustible y el electrodo de aire se acoplan a la carga de manera que la oxidación del combustible metálico en el electrodo de combustible y la reducción de oxígeno de la fuente de oxígeno en el electrodo de aire genere una diferencia de potencial para emitir corriente; (iii) un estado de recarga de alta eficiencia energética en donde la fuente de alimentación se acopla al electrodo de combustible y el electrodo que comprende el metal reversible para aplicar una diferencia de potencial entre estos para provocar la reducción de una especie reducible del combustible metálico en el electrodo de combustible y oxidar la especie oxidable del metal reversible, si está presente, a la especie reducible de este con el potencial del electrodo que comprende el

metal reversible que es catódico del potencial para el desprendimiento de oxígeno; y (iv) un estado de descarga de alta eficiencia energética en donde el electrodo de combustible y el electrodo que comprende el metal reversible se acoplan a la carga de manera que la oxidación del combustible metálico en el electrodo de combustible y la reducción de la especie reducible del metal reversible, a la especie oxidable de este genera una diferencia de potencial para emitir corriente con el potencial del electrodo reversible que es anódico del potencial de reducción de oxígeno en el electrodo de aire; en donde la eficiencia energética de los estados de descarga y recarga de alta eficiencia energética es mayor que la eficiencia energética de los estados estándar de descarga y recarga, cada eficiencia energética que es la relación de $Q_{\text{salida}}V_{\text{salida}}/Q_{\text{entrada}}V_{\text{entrada}}$.

10 Resumen de la invención

La presente solicitud proporciona una construcción ventajosa de celda que se adapta para manejar ciclos largos y cortos de carga/descarga cada uno de una manera eficaz y eficiente.

15 Un aspecto de la invención proporciona una celda electroquímica de metal-aire como se describe en la patente núm. US-A-2004/146764, caracterizada porque el electrodo que comprende el metal reversible y el electrodo productor de oxígeno son electrodos separados y cada uno se separa tanto del electrodo de combustible como del electrodo de aire; y, el controlador es conmutable entre: (i) el estado de recarga estándar; (ii) el estado de descarga estándar; (iii) el estado de recarga de alta eficiencia; y (iv) el estado de descarga de alta eficiencia.

20 **[0007]** Un segundo aspecto de la presente invención proporciona un método para operar una celda electroquímica como se describe en la patente núm. US-A-2004/146764, caracterizado porque el electrodo que comprende el metal reversible y el electrodo productor de oxígeno son electrodos separados y cada uno se separa tanto del electrodo de combustible como del electrodo de aire.

25 En un ejemplo no de acuerdo con la invención, el electrodo que comprende el metal reversible y el electrodo productor de oxígeno es el mismo electrodo el cual es un electrodo trifuncional separado tanto del electrodo de combustible como del electrodo de aire. También, el controlador es conmutable entre:

30 (i) un estado de recarga que acopla la fuente de alimentación al electrodo de combustible y al electrodo trifuncional de manera que el estado de recarga incluye (a) inicialmente el estado de recarga de alta energía en el que la oxidación en el electrodo trifuncional es predominante por la oxidación de la especie oxidable del metal reversible, si está presente, a la especie reducible de este con el potencial del electrodo trifuncional que es catódico del potencial para el desprendimiento de oxígeno, y (b) luego el estado de recarga estándar en el cual la oxidación en el electrodo trifuncional está predominada por el desprendimiento de oxígeno del medio iónicamente conductor;

35 (ii) el estado de descarga estándar; y
(iii) el estado de descarga de alta eficiencia.

40 En otro ejemplo no de acuerdo con la invención, el electrodo de aire, el electrodo que comprende el metal reversible y el electrodo productor de oxígeno, son el mismo electrodo el cual es un electrodo de cuatro funciones. La carga se acopla al electrodo de combustible y al electrodo de cuatro funciones tanto en el estado de descarga de alta eficiencia como el estándar, y la fuente de alimentación se acopla al electrodo de combustible y al electrodo de cuatro funciones en los estados de recarga estándar y de alta eficiencia. Además, el controlador incluye un regulador acoplado al menos al electrodo de cuatro funciones para controlar el potencial en el electrodo de cuatro funciones para establecer su potencial anódico del potencial para la reducción de oxígeno durante el estado de descarga de alta eficiencia y catódico del potencial para el desprendimiento de oxígeno durante el estado de recarga de alta eficiencia.

45 Por lo tanto, puede verse que la referencia a los electrodos y su funcionalidad dentro del alcance de la invención se toma como electrodos individuales en un sentido estructural, o, en ejemplos no de acuerdo con la invención, el papel que juega un electrodo en un sentido funcional donde dado electrodo puede jugar más de una función en dependencia de la modalidad o el contexto. Por ejemplo, un electrodo que desempeña múltiples funciones, tales como el desprendimiento de oxígeno durante la recarga estándar y la oxidación/reducción del metal reversible durante la recarga/descarga de alta eficiencia, puede referenciarse como el electrodo productor de oxígeno en referencia a su función durante la recarga estándar y como el electrodo que comprende el metal reversible en referencia a su función durante la recarga/descarga de alta eficiencia.

50 Otros objetivos, características y ventajas de la presente invención se evidenciarán a partir de la siguiente descripción detallada, los dibujos acompañantes y las reivindicaciones adjuntas.

55 Breve descripción de los dibujos

60 La Figura 1 ilustra esquemáticamente una primera modalidad no de acuerdo con la invención, solo como referencia.
La Figura 2 ilustra esquemáticamente una segunda modalidad no de acuerdo con la invención, solo como referencia.
La Figura 3 ilustra esquemáticamente una tercera modalidad como una modalidad de la presente invención;
La Figura 4 muestra un gráfico para ilustrar la eficiencia energética.

65

Descripción detallada

5 La presente solicitud describe una celda electroquímica de metal-aire 10 con un modo de alta eficiencia. La celda 10 puede tener cualquier construcción o configuración, y los ejemplos descritos en la presente descripción no pretenden ser limitantes. Por ejemplo, la celda puede construirse de acuerdo con cualquiera de las siguientes solicitudes de patente de Estados Unidos.: 12/385,217, 12/385,489, 12/631,484, 12/549,617, 12/776,962, 12/885,268, 12/901,410, 61/177,072, 61/243,970, 61/249,917, 61/301,377, 61/304,928, 61/329,278, 61/334,047, 61/365,645, 61/378,021, 61/394,954, 61/358,339 y 61/267,240.

10 La celda 10 puede incorporarse en un conjunto de celdas en serie o en paralelo, que puede comprender un sistema de celdas. Un conjunto de celdas 10 no de acuerdo con la invención se muestra esquemáticamente en la Figura 1, y las otras Figuras también muestran las celdas esquemáticamente. Debe entenderse que una o más de tales celdas 10 pueden usarse en cualquier tipo de sistema de celdas, tal como un sistema de celdas apiladas en serie o en paralelo. Las solicitudes de patente mencionadas anteriormente proporcionan detalles de tales sistemas y la construcción de la(s) 15 celda(s) individual(es) y las enseñanzas no necesitan repetirse en la presente descripción.

20 Cada celda 10 incluye un electrodo de combustible 12 que comprende un combustible metálico. El combustible puede ser cualquier tipo de combustible, y preferentemente es un combustible que puede electrodeponerse en un cuerpo conductor del electrodo 12. Un combustible metálico puede ser cualquier tipo de metal, y el término metal se refiere a metales en cualquier forma, que incluyen metales elementales, aleaciones, hidruros metálicos y metales combinados en cualquier forma molecular o compleja (por ejemplo, óxidos). Preferentemente, el combustible es zinc, pero también puede ser aluminio, manganeso, magnesio, hierro o cualquier otro metal seleccionado entre metales alcalinotérreos, metales de transición o metales posteriores a la transición. En algunas modalidades, también pueden usarse metales alcalinos.

25 Como se menciona en las solicitudes de patente mencionadas anteriormente, el electrodo de combustible 12 puede comprender un único cuerpo sobre el que se reduce/electrodeposita el combustible, o puede comprender una serie de cuerpos separados en los que el combustible se reduce/electrodeposita progresivamente o en paralelo simultáneamente, como se describió en algunas de las solicitudes de patente mencionadas anteriormente. Ninguno de 30 los dos enfoques pretende ser limitante.

Mediante el uso del ejemplo de zinc, la reacción de oxidación de semicelda en el electrodo de combustible 12 durante la descarga en un electrolito alcalino puede expresarse como:



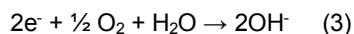
En solución, el ion cincato puede reaccionar aún más para formar óxido de zinc de la siguiente manera:



Como puede apreciarse, la oxidación de zinc a óxido de zinc (o zinc a cincato si permanece disuelta en la solución) es reversible, y por lo tanto estas reacciones pueden ocurrir a la inversa durante la recarga para electrodeponer el zinc en el electrodo de combustible 12, como se describirá más adelante, y como también se describe en las solicitudes de patente mencionadas anteriormente en detalle. Cuando el combustible metálico es un hidruro metálico, la 45 reducción/oxidación puede ser del componente de hidrógeno del combustible metálico unido al componente metálico.

50 Cada celda 10 también incluye un electrodo de aire 14, también denominado cátodo de aire, expuesto a una fuente de oxígeno. La fuente de oxígeno es preferentemente aire ambiente, y así el electrodo de aire tiene una superficie de la cara expuesta al aire ambiente para absorber el oxígeno molecular gaseoso (O_2) de este. Esto permite que el electrodo de aire 14 reduzca el oxígeno absorbido para soportar las reacciones electroquímicas durante el modo o estado de descarga estándar de la celda 10, que se describirá a continuación. El electrodo de aire 14 es preferentemente permeable al aire, pero impermeable a los líquidos, y particularmente a la solución de electrolito contenida dentro de la celda 10. Esto permite que el aire penetre el cuerpo del electrodo de aire 14, sin pérdida del electrolito a través de este. Preferentemente, el electrodo de aire 14 se hace de un polímero, un catalizador, un soporte de catalizador y un material 55 conductor de corriente. Ejemplos de los materiales son: politetrafluoroetileno, polipropileno o polietileno para el polímero; níquel, óxido de manganeso, porfirinas de cobalto u óxidos de tierras raras para el catalizador; y carbono, níquel y/o cobre para el material de soporte de conducción de corriente y/o catalizador. Otros detalles relativos al electrodo de aire 14 pueden apreciarse a partir de las solicitudes de patente mencionadas anteriormente.

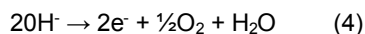
60 Durante la descarga, la reacción de reducción de semicelda en el electrodo de aire 14 puede expresarse como:



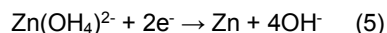
65 La celda 10 también incluye un electrodo productor de oxígeno 16 (también denominado electrodo de carga). El electrodo productor de oxígeno 16 permite el desprendimiento de oxígeno durante la recarga de la celda 10. Es decir, el electrodo productor de oxígeno 16 puede mantenerse en un potencial en el cual los iones de hidróxido en el electrolito

se oxidan para formar oxígeno, que puede liberarse de los gases de la celda 10 o recogerse y circularse para su consumo por el electrodo de aire 14. Esto se conoce como oxidación de agua, ya que los iones de hidróxido están disponibles en agua.

- 5 La reacción de oxidación de semicelda que se produce en el electrodo productor de oxígeno durante el desprendimiento de oxígeno durante la recarga puede expresarse como:



- 10 Y la correspondiente reacción de reducción de semicelda que se produce en el electrodo de combustible 12 puede expresarse como:



- 15 Se incluye una solución alcalina de electrolito en la celda 10 para conducir iones entre los electrodos 12, 14, 16, tal como el hidróxido de potasio (KOH) disuelto en agua. El electrolito alcalino puede ser un líquido o gel. Los agentes gelificantes pueden incluir, por ejemplo, almidón, carboximetil celulosa o alcohol de polivinilo reticulado con formaldehído. Pueden usarse otros electrolitos, tales como electrolitos líquidos iónicos ácidos, no acuosos o a temperatura ambiente o baja. Como se conoce bien la celda 10 se encierra en un alojamiento (no se muestra). El electrolito puede circular a través de la celda 10, a través de una pluralidad de celdas 10 conectadas en serie fluidamente, o puede ser estático y no fluir. Más detalles para la gestión del flujo para el electrolito, si se usa, pueden encontrarse en las solicitudes de patente mencionadas anteriormente.

- 25 La descripción anterior de una celda de metal-aire 10 es convencional, se conocen como la descarga descrita anteriormente (es decir, la oxidación de combustible metálico en el electrodo de combustible 12 y la reducción de oxígeno en el electrodo de aire 14) y la recarga (es decir, la reducción de combustible metálico en el electrodo de combustible 12 y el desprendimiento de oxígeno en el electrodo productor de oxígeno 16). Estos pueden denominarse estados de descarga y recarga estándar o modos de operación, respectivamente. Una ventaja principal de este diseño de celda convencional y las reacciones de soporte es que la disponibilidad de oxígeno generalmente no es un factor limitante, particularmente cuando el oxígeno se deriva del aire ambiente. Durante la recarga, el oxígeno producido puede liberarse de los gases de la celda 10 con relativa facilidad, de manera que su acumulación no retarda la reacción de recarga de semicelda en el electrodo productor de oxígeno 16. El oxígeno opcionalmente puede liberarse de los gases a través del electrodo de aire permeable al aire 14. La estructura del electrodo de aire 14 y el electrodo productor de oxígeno 16 puede construirse con diámetros de poro variables e hidrofobicidad variable de manera que las burbujas de aire de liberación de gases se dirigen a través de la cara expuesta al aire del electrodo de aire 14, lejos del electrodo de combustible 12. Igualmente, debido a que el oxígeno está fácilmente disponible, particularmente en el aire ambiente, su disponibilidad para soportar la reacción de semicelda en el electrodo de aire 14 durante la descarga no se considera un factor limitante.

- 40 Una compensación significativa del uso de oxígeno en las reacciones de semicelda en el electrodo de aire 14 durante la descarga y el electrodo productor de oxígeno 16 durante la recarga está en la eficiencia energética. La eficiencia energética es la relación de $q_{\text{salida}}V_{\text{salida}}/q_{\text{entrada}}V_{\text{entrada}}$, donde q es la medida de carga almacenada (entrada) o retirada (salida) y V es la diferencia de potencial entre los electrodos relevantes en los que se almacena o retira la carga. Sin embargo, cuando los períodos de carga y descarga duran relativamente largos períodos de tiempo, la eficiencia energética es un problema menor que la disponibilidad de reactivos (densidad de energía). Es durante las duraciones cortas de carga y descarga (es decir, "ráfagas") que la eficiencia energética es un problema mayor, ya que los reactivos se consumen/reconstituyen a una velocidad más frecuente, y por lo tanto la disponibilidad es un problema menor.

- 50 Para poner estos factores competitivos en contexto, considere el ejemplo de un campo de celdas solares, donde un sistema de celdas 10 se usa para almacenar la energía descargada de las celdas solares durante la generación de energía cuando las celdas solares se exponen al sol, y se utilizan para descargar la energía almacenada a una red eléctrica cuando las celdas solares no se exponen al sol, y por lo tanto no generan energía. Para un día sin nubes, el campo de las celdas solares puede ser capaz de generar energía de manera continua durante 10 a 14 horas bajo exposición continua a la radiación solar. Algo de esa energía puede entregarse a la red de eléctrica, y el exceso de energía puede almacenarse por las celdas 10. Como tal, las celdas 10 pueden diseñarse de manera que haya suficiente combustible disponible dentro de las celdas 10 para almacenar ese exceso de energía y el suministro de oxígeno en el aire ambiente ya que el oxidante es efectivamente ilimitado. Por la noche, las celdas 10 pueden operarse para descargar ese exceso de energía almacenada a una red eléctrica, lo que proporciona así electricidad derivada del campo de la celda solar incluso cuando las celdas solares no generan energía.

- 60 Pero en un día nublado con numerosas nubes que pasan e interrumpen con frecuencia la luz solar, la situación es muy diferente. Estas nubes intermitentes pueden interrumpir la capacidad de las celdas solares de suministrar electricidad, pero la demanda de electricidad en la red no fluctúa necesariamente en estas frecuencias o en sincronización con el clima. Por lo tanto, la electricidad se extrae de las celdas 10 en su lugar. Estas interrupciones pueden venir en ráfagas cortas, como del orden de 2-10 minutos por ejemplo, ya que parches de nubes bloquean repetidamente el sol y luego avanzan y permiten que el sol brille en las celdas solares. En tal situación, la disponibilidad de reactivos es un problema

mucho menor, ya que la recarga y descarga de las celdas 10 se produce a una frecuencia relativamente alta. En esta situación, la eficiencia energética es un problema más significativo, ya que es deseable que las celdas 10 almacenen y descarguen tanta energía como sea posible durante tales períodos cortos de tiempo.

5 Como puede apreciarse, esta situación de actividad de ráfaga corta donde la alta eficiencia energética es un problema mayor que la disponibilidad de reactivos puede surgir en otros contextos. Por ejemplo, los parques eólicos pueden experimentar un comportamiento similar. Igualmente, los vehículos eléctricos/híbridos recargables pueden tener largos períodos de recarga (por ejemplo, durante la noche), pero también pueden tener períodos de ráfagas cortas de recarga, tales como entre usos durante el día. Por lo tanto, el campo de celda solar se proporciona como un ejemplo para comprender el contexto de la presente invención, pero no pretende ser limitante.

10 En una modalidad no de acuerdo con la invención, para acomodar estas situaciones de ráfagas cortas, el electrodo productor de oxígeno 16 puede comprender (es decir, puede incluir al menos uno) un metal capaz de la oxidación reversible energéticamente eficiente a una especie reducible y la reducción a una especie oxidable dentro de la celda 10 para soportar un modo o estado de alta eficiencia energética de operación. Esto puede denominarse metal de alta eficiencia energética o metal reversible por conveniencia. Los términos especie oxidable y especie reducible se usan para denotar la especie o estados de metal de alta eficiencia energética relativos entre sí y sus respectivas reacciones de semicelda durante la recarga y descarga, como se describirá a continuación. La misma definición de metal usada anteriormente, es decir, que incluye óxidos metálicos, aleaciones, metales puros/elementales, hidruros, etc. se aplica igualmente aquí al metal reversible.

15 Preferentemente, el metal de alta eficiencia energética es un óxido metálico, tal como una especie de níquel como ejemplo no limitante, que puede oxidarse de forma reversible y reducirse entre los estados de este. Por ejemplo, la especie de níquel puede oxidarse/reducirse reversiblemente entre hidróxido de níquel (II) y oxihidróxido de níquel (III), y esta funcionalidad se usa para soportar los modos de alta eficiencia energética, como se describirá a continuación. Debido a que el metal de alta eficiencia energética es compatible con ráfagas de actividad cortas y de alta frecuencia, la reversibilidad es altamente ventajosa y permite que el metal almacene y descargue energía repetidamente. Además, el metal de alta eficiencia energética, por ejemplo, su contenido de níquel, puede servir como una superficie para soportar la oxidación de iones de hidróxido durante la carga estándar de la celda, lo que libera gas del oxígeno ya que el electrodo funciona como un electrodo productor de oxígeno. El electrodo productor de oxígeno puede ser un material poroso hecho de un polímero y un metal de alta eficiencia. Los ejemplos de los materiales son politetrafluoroetileno, polipropileno o polietileno para el polímero; una especie de níquel para el metal de alta eficiencia energética; y posiblemente carbono como material de soporte.

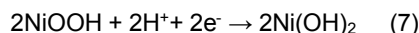
25 El níquel no es limitante, y puede usarse otro metal o combinación de metales para proporcionar la funcionalidad de reversibilidad/alta eficiencia energética. También pueden agregarse uno o más metales, como un metal catalizador, para mejorar la funcionalidad de producción de oxígeno, y el contenido relativo/relación de metales usados puede adaptarse a aplicaciones específicas según se desee. Por ejemplo, en ciertas aplicaciones puede ser deseable tener más metales reversibles presentes para almacenar más energía durante la recarga de alta eficiencia como se analiza a continuación, y en otras situaciones, puede ser necesario menos y puede ser más conveniente dedicar más del componente de metal activo a la funcionalidad de producción de oxígeno.

30 Así, durante la recarga de alta eficiencia energética, la reacción de semicelda (5) tiene lugar en el electrodo de combustible 12, y la especie de níquel de alta eficiencia energética puede oxidarse a partir del hidróxido de níquel (II) (su especie oxidable) al oxihidróxido e níquel (III) (su especie reducible), que puede expresarse como:



35 Los cationes de hidrógeno pueden reaccionar con un ion OH^- en el electrolito para formar agua (H_2O).

40 Similarmente, durante la descarga de alta eficiencia energética, en lugar de usar el cátodo de aire 14 como contraelectrodo para el electrodo de combustible 12, el electrodo productor de oxígeno 16 puede usarse con el oxihidróxido de níquel (III) (su especie reducible) que se reduce a hidróxido de níquel (II) (su especie oxidable). La reacción de semicelda en el electrodo de combustible está arriba en la ecuación (1), y la reacción de semicelda en el electrodo productor de oxígeno 16 puede expresarse de la siguiente manera:



45 La ventaja de este diseño de celda, particularmente con respecto al diseño del electrodo productor de oxígeno 16, es que la reducción-oxidación de la especie de níquel de alta eficiencia energética tiene una alta eficiencia energética cuando se acopla al electrodo de combustible 12, en comparación con la oxidación de iones de agua/hidróxido para producir oxígeno en el electrodo productor de oxígeno 16 y la reducción de oxígeno en el cátodo de aire 14. Por lo tanto, el electrodo 16 puede describirse como trifuncional, ya que puede realizar las funciones de (a) oxidación de iones de hidróxido en el electrolito para producir oxígeno durante la recarga estándar, (b) oxidación de su propio metal reversible durante la recarga de modo de alta eficiencia energética, y (c) reducción de su metal reversible durante la descarga de modo de alta eficiencia energética.

Como puede apreciarse en el gráfico incluido en la Figura 4, ya que la densidad de corriente (que se correlaciona directamente con la salida de carga y la salida carga) es relativamente similar tanto para la oxidación como para la reducción de la especie de níquel, y los potenciales en los que se producen (y particularmente los picos donde se maximiza la densidad de corriente) son relativamente cercanos, la eficiencia energética es relativamente alta, en el intervalo de 75% a 95%. Con mayor preferencia, la eficiencia energética está en el intervalo de 80% a 90%, o con mayor preferencia es de aproximadamente el 87%. Sin embargo, ya que solo hay una cantidad limitada de níquel disponible, su disponibilidad como reactivo es limitada, lo que presenta así las restricciones sobre su uso para reacciones a largo plazo como se describió anteriormente. Al moverse a la derecha de la Figura, el comportamiento asintótico de la línea denota el dominio en el que se produce el desprendimiento de oxígeno durante la recarga estándar. Por lo tanto, la reducción de combustible y el desprendimiento de oxígeno se producen a una mayor diferencia de potencial que la reducción de combustible y la oxidación de la especie de níquel, ya que el potencial en el electrodo productor de oxígeno 16 para la oxidación de la especie de níquel es catódico del potencial de desprendimiento de oxígeno. Además, la diferencia de potencial entre la oxidación del combustible y la reducción de oxígeno (en el cátodo de aire 14) durante la descarga es significativamente menor que la diferencia de potencial entre la oxidación de combustible y la reducción de especie de níquel (en el electrodo productor de oxígeno 16), ya que la reducción de especie de níquel en el electrodo productor de oxígeno 16 se produce en un potencial anódico de la reducción de oxígeno en el cátodo de aire 12. Esto significa que la eficiencia energética es significativamente menor para la misma cantidad de carga almacenada (entrada) frente a la extracción (salida).

En el estado de descarga estándar, el electrodo de combustible 12 y el electrodo de aire 14 se acoplan a una carga (por ejemplo, la red eléctrica), de manera que la oxidación del combustible y la reducción del oxígeno generan una diferencia de potencial aplicada a la carga. Durante la recarga, una fuente de energía (por ejemplo, celdas solares, turbinas eólicas, etc.) se acoplan al electrodo de combustible 12 y al electrodo productor de oxígeno 16. Esto provoca que se produzcan dos fases o estados de recarga, con reducción de combustible en el electrodo de combustible que ocurre en ambas fases. Inicialmente, si el metal de alta eficiencia energética (por ejemplo, la especie de níquel discutida anteriormente) no se oxida y por lo tanto su especie oxidable está presente, esa especie de metal oxidable se oxidará a la especie reducible de la misma (por ejemplo, el hidróxido de níquel (II) se oxida a oxihidróxido de níquel (III)). Esto puede denominarse fase o estado de recarga de alta energía. Luego, la reacción de oxidación pasará a la oxidación de iones hidróxido para producir oxígeno, que se conoce como una fase o estado de recarga estándar. Esto ocurre porque la oxidación del metal de alta eficiencia energética suele ser más fácil y ocurre con preferencia al desprendimiento de oxígeno. Pero como la especie oxidable del metal de alta eficiencia energética se oxida completamente a su especie reducible, el desprendimiento de oxígeno tomará el control (y ocurre con preferencia a la oxidación adicional del metal de alta eficiencia energética a su estado de óxido subsecuente). Colectivamente, debido a estas dos fases o estados de transición, pueden considerarse juntos como un estado de recarga con un estado o fase inicial de recarga de alta eficiencia energética y luego un estado o fase de recarga estándar. La transición entre las fases de alta energía y estándar del estado de recarga no es necesariamente binaria, ya que el desprendimiento de oxígeno puede ocurrir mientras que la especie reducible se oxida, particularmente si la oxidación se completa en ciertas regiones del electrodo antes que en otras regiones (como puede ocurrir en una estructura altamente porosa, por ejemplo). Por lo tanto, las fases pueden caracterizarse por la reacción de oxidación que es predominante (ya sea que la oxidación del metal ocurre más significativamente que el desprendimiento de oxígeno o viceversa). En el estado de descarga de alta eficiencia energética, la potencia de carga se acopla al electrodo de combustible 12 y el electrodo productor de oxígeno 16, de manera que la oxidación del combustible y la reducción de la especie reducible del metal de alta eficiencia energética del electrodo productor de oxígeno a su especie oxidable (por ejemplo, oxihidróxido de níquel (III) se reduce a hidróxido de níquel (II)) genera una diferencia de potencial aplicada a la carga.

Como un ejemplo para ilustrar el beneficio de la eficiencia energética al usar zinc como combustible, una especie de níquel como el material de alta eficiencia energética en el electrodo productor de oxígeno, oxígeno como el oxidante y una solución de electrolito acuosa alcalina de hidróxido de potasio, la eficiencia energética ($q_{\text{salida}} V_{\text{salida}} / q_{\text{entrada}} V_{\text{entrada}}$) para el estado de descarga estándar y la fase de recarga estándar del estado de recarga puede estar en el intervalo de 35% a 65%, y preferentemente es de aproximadamente 50%. En contraste, la eficiencia energética del estado de descarga de alta eficiencia energética y la fase de alta eficiencia energética del estado de recarga puede estar en el intervalo de 75% a 95%, y preferentemente es al menos aproximadamente 87%. Como puede verse, la eficiencia energética para las operaciones de alta eficiencia energética es significativamente más alta que la eficiencia energética para las operaciones estándar, preferentemente por un factor de 1,7, y con mayor preferencia por un factor de al menos 2. Esta ventaja se basa principalmente en virtud de que hay una menor diferencia entre las diferencias de potencial para la oxidación de combustible/reducción de oxihidróxido de níquel (III) (V_{salida}) y la reducción de combustible/oxidación de hidróxido de níquel (II) (V_{entrada}) que para la oxidación de combustible/reducción de oxígeno (V_{salida}) y la reducción de combustible/desprendimiento de oxígeno (V_{entrada}).

En esta modalidad no de acuerdo con la invención, no se requiere conmutación entre los acoplamientos de electrodo durante la recarga, ya que los mismos electrodos se involucran independientemente de si la oxidación del metal de alta eficiencia energética o el desprendimiento de oxígeno se produce en el electrodo productor de oxígeno 16. Para los diferentes estados de descarga, la conmutación tiene lugar entre el acoplamiento de la carga al electrodo productor de oxígeno 16 y el cátodo de aire 14 (el electrodo de combustible 12 se acopla siempre a la carga durante la descarga). Esta conmutación puede ocurrir bajo el controlador de un controlador, que puede incluir uno o más interruptores 20 para

5 acoplar selectivamente el electrodo productor de oxígeno 16 o el cátodo de aire 14 a la carga durante la descarga para conmutar entre los estados de descarga estándar y de alta eficiencia, y también puede acoplar selectivamente el electrodo productor de oxígeno 16 a la fuente de alimentación para la recarga de alta eficiencia y estándar. Los interruptores 20 pueden ser de cualquier tipo, que incluyen los mecánicos, semiconductor o cualquier otro tipo de interruptor. Un condensador/batería auxiliar también puede usarse para proporcionar energía/potencia entre la conmutación de un modo de alta eficiencia energética al modo estándar durante la descarga.

10 La Figura 1, que está no de acuerdo con la invención, muestra que los interruptores 20 son simplemente interruptores de dos estados, tales como interruptores de doble polo y simple tiro. El sistema tiene terminales de salida opuestos T1 y T2, que pueden acoplarse selectivamente a una carga (durante la descarga) o una fuente de alimentación (durante la recarga). Cada interruptor tiene su elemento de tiro o contacto estáticamente acoplado al elemento subsiguiente en el sistema. Por lo tanto, el elemento de contacto de cada una de las celdas 1^a a la N-1 (para N celdas) se acoplaría estáticamente a las celdas subsiguientes, y el elemento de contacto de la enésima celda se acopla estáticamente al terminal T2. Los elementos de contacto o tiros se muestran en la posición normal para el estado de descarga estándar, acoplados al contacto que se conecta al electrodo de aire 12. Para la recarga (con los terminales acoplados a una fuente de alimentación) o la descarga de alta eficiencia (con los terminales acoplados a una carga), los elementos de contacto o tiros se moverían a las posiciones indicadas mediante líneas discontinuas, por lo tanto acoplados al contacto que se conecta con el electrodo productor de oxígeno 16. Esto permite que tengan lugar las reacciones entre los electrodos de combustible 12 y los electrodos productores de oxígeno 16 como se describió anteriormente. Puede usarse cualquier estructura, y la ilustrada se muestra esquemáticamente y no pretende ser limitante.

20 El controlador determina si se conmuta entre carga y recarga en general en cualquier materia adecuada, y se conocen diversos controles, lógicas, esquemas y/o algoritmos que determinan el flujo de entrada o salida de potencia prevista o real, y no es necesario detallarlos en la presente descripción. Con respecto a hacer una determinación entre la descarga estándar (electrodo de combustible - cátodo de aire) y la descarga de alta eficiencia energética, puede usarse cualquier control, lógica, esquema y/o algoritmo.

30 En una modalidad, no de acuerdo con la invención, el controlador puede diseñarse simplemente para acoplar la carga al electrodo de combustible 12 y al electrodo productor de oxígeno 16 (el modo de descarga de alta eficiencia) inicialmente por un período de tiempo durante la descarga, y luego conmuta para acoplar la carga al electrodo de combustible 12 y al cátodo de aire 14 (el modo de descarga estándar) en todos los casos. La razón sería que cualquier recarga posterior inicialmente volverá a oxidar el metal de alta eficiencia energética durante la recarga, independientemente de si la salida de energía a la carga fue por un corto o largo período de tiempo, y por lo tanto no hay necesidad de determinar específicamente si la demanda de carga es más adecuada para la descarga de alta energía o estándar. El período de tiempo para conmutar el acoplamiento durante la descarga puede preestablecerse o puede determinarse mediante el monitoreo de una tensión, corriente o caída de potencia indicativo de metal de menor eficiencia energética que está disponible para la reducción.

40 En otra modalidad no de acuerdo con la invención, uno o más parámetros diferentes pueden regular si acoplar la carga al cátodo de aire 14 o al electrodo productor de oxígeno 16 durante la descarga. Por ejemplo, en un contexto de celda solar, un reloj o temporizador puede proporcionar una señal que indica la hora del día, y durante el día puede esperarse que las interrupciones en la luz del sol sean intermitentes, mientras que por la noche se sabe que la falta de luz solar será continua. Por lo tanto, el controlador durante la descarga puede optar por acoplar inicialmente la carga al electrodo productor de oxígeno 16 por un período de tiempo durante las horas diurnas antes de conmutar al cátodo de aire, pero omitir acoplar la carga al electrodo productor de oxígeno 16 durante las horas nocturnas (lo que se considera horario diurno y nocturno pueden variar geográficamente y estacionalmente). Similarmente, con las turbinas de viento, los vientos continuos pueden prevalecer durante ciertos momentos del día, las ráfagas de manera intermitente pueden prevalecer durante otros, y las condiciones de calma pueden prevalecer en otros; por lo tanto, pueden hacerse determinaciones similares sobre si usar o no el modo de descarga de alta eficiencia energética. Pueden hacerse consideraciones similares con respecto a la carga de la batería del vehículo, ya que la carga nocturna tiende a ser por períodos más largos, y la carga diurna tiende a ser más corta, en gran parte porque los autos se conducen más durante el día.

55 Estos ejemplos de la lógica del controlador relativa a la selección entre la descarga estándar y la descarga de alta eficiencia energética no pretenden ser limitantes.

60 El controlador puede incluir un microprocesador, o puede componerse de elementos de circuito más básicos, y ningún tipo particular de controlador se considera limitante. El término controlador es un término estructural genérico, y no pretende ser limitante. El controlador no necesita limitarse a un solo componente, y las operaciones del controlador pueden distribuirse entre varios componentes, tal como procesadores múltiples, reguladores o circuitos, que operan por separado el uno del otro o juntos.

65 La celda puede estar en una serie de celdas acopladas eléctricamente juntas en serie. En tal disposición, las disposiciones de conmutación descritas en la solicitud provisional de los Estados Unidos núm. 61/243,970 y 12/885,268(mencionadas anteriormente) pueden usarse para gestionar las conexiones en serie y conmutar entre el

acoplamiento al cátodo de aire 14 y el electrodo productor de oxígeno 16, así como también cualquier derivación de las celdas que funcionan mal.

5 El sistema de cualquier celda en la modalidad de la Figura 1, que está no de acuerdo con la invención, también puede
incluir un regulador de corriente, potencia o tensión como parte del controlador. El regulador puede usarse para
mantener inicialmente el potencial del electrodo productor de oxígeno 16 durante la recarga a un nivel de oxidación de la
especie de níquel y catódico del potencial para el desprendimiento de oxígeno para asegurar que se produzca la
recarga de alta eficiencia del contenido de níquel. Generalmente, la oxidación de la especie de níquel preferirá el
10 desprendimiento de oxígeno porque ocurre a una menor diferencia de potencial. Sin embargo, una cantidad excesiva de
energía puede aumentar la diferencia de potencial, lo que provoca el desprendimiento de oxígeno en su lugar. Por lo
tanto, en sistemas donde tales niveles de exceso de energía pueden ocurrir, puede usarse un regulador durante un
período inicial predeterminado en el inicio de la recarga para mantener el potencial del electrodo productor de oxígeno a
tal nivel. Un regulador de corriente, tensión o potencia único puede acoplarse a uno de los terminales para controlar el
15 flujo de corriente a través de la celda y/o la tensión de la celda, o reguladores individuales, tales como reguladores de
tensión individuales, pueden asociarse con cada celda individual 10.

En otra modalidad no de acuerdo con la invención, donde la celda se denota 10' en la Figura 2, el electrodo productor
de oxígeno separado puede eliminarse de la celda 10', y el electrodo de aire 14 puede tener un papel de cuatro
funciones. Específicamente, el electrodo de aire 14 de cuatro funciones puede diseñarse para soportar las funciones de
20 (a) reducción de oxígeno durante la descarga estándar, (b) desprendimiento de oxígeno durante la recarga estándar, y
(c) oxidación durante la descarga de alta eficiencia energética, y (d) reducción durante la recarga de alta eficiencia
energética.

En esta modalidad de cuatro funciones, el electrodo 14 puede formarse de un polímero para unir los materiales y
opcionalmente servir como un componente hidrofóbico, un componente conductor de corriente, un catalizador para
soportar la reducción de oxígeno y el metal reversible o de alta eficiencia, tal como un níquel de alta área superficial
para formar oxihidróxido de níquel (III) e hidróxido de níquel (II). El electrodo puede incluir varias capas porosas: (a) una
capa lateral de aire hidrófoba para permitir la penetración de aire y evitar la pérdida de electrolito; (b) una capa activa
catalizada semihidrofóbica para la reducción de oxígeno; (c) una capa hidrófila que contiene níquel para el
30 desprendimiento de oxígeno y para la formación de oxihidróxido de níquel (III) e hidróxido de níquel (II); (d) una capa
conductora de corriente; y (e) una capa hidrófila porosa con tamaños de poros diseñados para evitar la penetración de
burbujas de oxígeno en el espacio del electrolito durante el desprendimiento de oxígeno.

Con el electrodo 14 de cuatro funciones, durante la recarga, la especie de níquel oxidable, si está presente, puede
oxidarse inicialmente a su especie reducible con preferencia al oxígeno como un estado de recarga de alta eficiencia.
Un ejemplo de tal oxidación es la oxidación reversible de hidróxido de níquel (II) a oxihidróxido de níquel (III), como se
describió anteriormente. Después de que la especie de níquel se oxida, la oxidación del hidróxido (es decir, el
desprendimiento de oxígeno) comenzará a tener un potencial más anódico mientras un potencial de recarga continuado
se aplica entre el electrodo de combustible 12 y el electrodo de aire 14 como un estado de recarga estándar.
40 Igualmente, durante la descarga, la especie de níquel reducible, si está presente, se reduce inicialmente a su especie
oxidable con preferencia al oxígeno como un estado de descarga de alta eficiencia energética, cuya reducción puede
ser la reducción reversible de oxihidróxido de níquel de nuevo a hidróxido de níquel (II), como se describió
anteriormente. Después de que se reduce la especie de níquel, la reducción de oxígeno tendrá lugar en un potencial
más catódico para continuar con la generación de una diferencia de potencial entre el electrodo de combustible 12 y el
45 electrodo de aire 14 como un estado de descarga estándar. Ya que la reducción de níquel y las reacciones de
oxidación de semicelda típicamente ocurren con preferencia a la oxidación de oxígeno y las reacciones de reducción de
semicelda, esto permite que la especie de níquel sea el reactivo opuesto al combustible durante la actividad de ráfaga
corta, lo que le permite tener una mayor eficiencia energética. Para ciclos de recarga y descarga más largos, después
de que se agota la disponibilidad de la especie de níquel para sus reacciones de oxidación/reducción de semicelda,
50 predominan las reacciones de oxidación de oxígeno y reducción de semicelda menos eficientes energéticamente,
aunque la disponibilidad de reactivos es menos importante. Debe entenderse que, ya que estas reacciones ocurren en
el mismo electrodo de aire, puede haber transición entre los estados de eficiencia y estándar y, por lo tanto, pueden
caracterizarse por el predominio de reacción de semicelda en el electrodo 14.

55 Por lo tanto, las mismas o similares ventajas de eficiencia descritas anteriormente con respecto a la modalidad de la
Figura 1 pueden lograrse con esta modalidad, ambas modalidades no de acuerdo con la invención, y no necesitan
repetirse.

Un regulador 22, tal como un regulador de tensión, se puede acoplarse al electrodo de aire 14 de cada celda 10. El
60 regulador de tensión puede usarse para controlar el potencial en el que ocurre la reacción relevante en el electrodo de
aire 14. Específicamente, el regulador de tensión 22 puede usarse para controlar el potencial en el electrodo de aire 14
durante la descarga, lo que controla así de forma selectiva si se produce una descarga de alta eficiencia (reducción de
especie de níquel) o estándar (reducción de oxígeno). Esto es deseable para asegurar que, durante los períodos en que
se prefiere la descarga estándar, la especie de níquel no se reduce completamente, lo que agota así su disponibilidad
65 en caso de que se desee un período de ciclos de recarga/descarga de alta eficiencia, y también para asegurar que la
reducción de la especie de níquel de alta eficiencia ocurra con preferencia a la reducción de oxígeno durante los

períodos cuando se desea una descarga eficiente. Los reguladores de tensión pueden tener cualquier construcción y se conocen bien, y el controlador puede diseñarse para gestionar los reguladores de tensión mediante el uso de los mismos tipos de lógica, parámetros, algoritmos, etc. descritos anteriormente para controlar los interruptores en la modalidad de la Figura 3. El regulador de tensión también puede controlar el potencial del electrodo 14 en el que se produce la recarga en caso de exceso de potencia, como se describió anteriormente con respecto a la modalidad de la Figura 1.

En una modalidad de acuerdo a la invención, en lugar de usar el electrodo separado para el desprendimiento de oxígeno y la oxidación/reducción de alta eficiencia energética de su metal de alta eficiencia energética, estas dos funcionalidades podrían dividirse entre dos electrodos diferentes. Por lo tanto, la celda 10", mostrada en la Figura 3, tendría (i) el electrodo de combustible metálico 12, (ii) el electrodo de aire 14 para reducir el oxígeno durante la descarga estándar, (iii) un electrodo productor de oxígeno 18 para oxidar los iones hidróxido y producir oxígeno durante la recarga estándar, y (iv) un electrodo de "alta eficiencia energética" 19 con un metal de alta eficiencia energética reducible/oxidable reversiblemente, tal como níquel, capaz de la oxidación y reducción reversiblemente energéticamente eficiente dentro de la celda 10 para soportar la descarga y recarga de alta eficiencia energética. Por lo tanto, la funcionalidad del electrodo trifuncional 16 de la primera modalidad puede distribuirse en dos electrodos separados, es decir, los dos últimos 18, 19 mencionados.

En tal modalidad, durante la descarga estándar, la operación tiene lugar como se describió anteriormente con respecto a la primera modalidad. Es decir, el combustible se oxida en el electrodo de combustible 12, y se reduce el oxígeno en el cátodo de aire 14 durante un estado de descarga estándar, lo que genera así una diferencia de potencial entre ellos para emitir una corriente a una carga. Durante un estado de recarga estándar, se aplica un potencial de una fuente de potencia entre el electrodo de combustible 12 y el electrodo productor de oxígeno 18, lo que reduce así la especie de combustible reducible del electrolito y la electrodeposita en el electrodo de combustible, y oxida los iones de hidróxido del electrolito para producir oxígeno que puede liberarse de los gases. Durante un estado de descarga de alta eficiencia energética, el combustible aún se oxida en el electrodo de combustible 12, pero la reacción de reducción correspondiente tiene lugar a través de la reducción de la especie reducible del metal de alta eficiencia energética (por ejemplo, níquel) que comprende el electrodo de modo de alta eficiencia energética 19 a su especie oxidable; así la diferencia de potencial se genera entre el electrodo de combustible 12 y el electrodo de modo de alta eficiencia energética 19 para emitir una corriente a una carga. Cuando se usa una especie de níquel, esta reacción puede ser la misma como se describió anteriormente, concretamente la reducción oxihidróxido de níquel (III) a hidróxido de níquel (II). Similarmente, durante un estado de recarga de alta eficiencia energética, se aplica un potencial de una fuente de energía entre el electrodo de combustible 12 y el electrodo de modo de alta eficiencia energética 19. Así, se reduce el combustible del electrolito y se electrodeposita en el electrodo de combustible 12, y la especie oxidable del metal de alta eficiencia energética del electrodo de modo de alta eficiencia energética 19 se oxida a su especie reducible. Cuando se usa una especie de níquel como el metal, esta reacción puede ser la misma como se describió anteriormente, concretamente, la oxidación del hidróxido de níquel (II) a oxihidróxido de níquel (III). El controlador puede conmutarse entre los diferentes estados que gestionan estas conexiones y modos/estados.

De manera similar a la modalidad de la Figura 1, la modalidad de la Figura 3 incluye interruptores 30 para gestionar las conexiones al electrodo de aire 14, el electrodo productor de oxígeno 18 y el electrodo de alta eficiencia 19. La posición de estos interruptores 30 se gestiona por el controlador como se describió anteriormente, y las decisiones sobre los estados de estos interruptores pueden realizarse de una manera similar a la descrita anteriormente con respecto a la modalidad de la Figura 1. Los interruptores pueden tener cualquier construcción o configuración, y los mostrados son ejemplos y no pretenden ser limitantes. Los interruptores ilustrados 30 son cada uno interruptores de tres polos/un solo tiro. Cada interruptor 30 tiene un contacto estático acoplado al elemento de contacto/tiro y el elemento subsiguiente en el circuito; es decir, los contactos estáticos para interruptores para las celdas 1 a N-1 se acoplan a los electrodos de combustible 12 de las celdas subsiguientes 10", y el contacto estático para la celda enésima se acopla al terminal T2, similarmente a los interruptores en la Figura 1. Los interruptores 30 también incluyen tres contactos selectivos, uno acoplado al electrodo de aire 14, uno acoplado al electrodo productor de oxígeno 18 y uno acoplado al electrodo de alta eficiencia 19. Para la descarga estándar, el elemento de contacto/tiro se conecta al contacto para el electrodo de aire 14. Para la recarga estándar, el elemento de contacto/tiro se conecta al contacto del electrodo productor de oxígeno 16. Tanto en la descarga como en la recarga de alta eficiencia, el elemento de contacto/tiro se conecta al contacto del electrodo de alta eficiencia 19 (la diferencia radica en si los terminales T1 y T2 se acoplan a una carga o a una fuente de alimentación, respectivamente).

La modalidad de la Figura 3 también puede incluir las características de conmutación de derivación mencionadas anteriormente con respecto a la Figura 1, como se muestra en la solicitud de patente de Estados Unidos núm. 61/243,970 y 12/885,268 (mencionada anteriormente). La modalidad de la Figura 3 también puede incluir uno o más reguladores opcionales como se describió anteriormente con respecto a la modalidad de la Figura 1 para asegurar que el exceso de potencia suministrado durante la recarga de alta eficiencia no impulse el potencial del electrodo de alta eficiencia 19 fuera del dominio de la oxidación de la especie de níquel.

Por lo tanto, las mismas o similares ventajas de eficiencia descritas anteriormente con respecto a la modalidad de la Figura 1 pueden lograrse con esta modalidad y no necesitan repetirse.

Como se usa en la presente descripción, el término "alta", como en "alta eficiencia energética", es un término relativo que significa que la eficiencia energética es mayor que en el modo, fase o estado estándar correspondiente. Por lo tanto, el término "alta" no debe tomarse como un término cualitativo general.

- 5 Las modalidades anteriores ilustradas se proporcionan únicamente con el propósito de ilustrar los principios estructurales y funcionales de la presente invención, y no se destinan a ser limitativas. Por el contrario, todas las modificaciones, alteraciones, sustituciones y adiciones pueden hacerse dentro del alcance las siguientes reivindicaciones.

Reivindicaciones

1. Una celda electroquímica de metal-aire (10) para almacenar energía eléctrica a partir de una fuente de energía y suministrar energía eléctrica a una carga, que comprende:
- 5 una pluralidad de electrodos que comprende un electrodo de combustible (12) que comprende un combustible metálico y un electrodo de aire (14) para la exposición a una fuente de oxígeno, en donde un electrodo (19) de la pluralidad diferente del electrodo de combustible comprende un metal reversible capaz de la oxidación a una especie reducible de este y la reducción a una especie oxidable de este, reversibles, y en donde un electrodo (18) de la pluralidad diferente del electrodo de combustible tiene una funcionalidad de producción de oxígeno;
- 10 un medio iónicamente conductor para conducir iones entre la pluralidad de electrodos;
- un controlador configurado para operar la celda en los siguientes estados:
- (i) un estado de recarga estándar en donde la fuente de alimentación se acopla al electrodo de combustible y al electrodo productor de oxígeno para aplicar una diferencia de potencial entre estos para provocar la reducción de una especie reducible del combustible metálico en el electrodo de combustible y el desprendimiento de oxígeno del medio iónicamente conductor en el electrodo productor de oxígeno;
- 15 (ii) un estado de descarga estándar en donde el electrodo de combustible y el electrodo de aire se acoplan a la carga de manera que la oxidación del combustible metálico en el electrodo de combustible y la reducción de oxígeno de la fuente de oxígeno en el electrodo de aire genere una diferencia de potencial para emitir corriente;
- (iii) un estado de recarga de alta eficiencia energética en donde la fuente de alimentación se acopla al electrodo de combustible y el electrodo que comprende el metal reversible para aplicar una diferencia de potencial entre ellos para causar la reducción de una especie reducible del combustible metálico en el electrodo de combustible y oxidar la especie oxidable del metal reversible, si está presente, a la especie reducible de este con el potencial del electrodo que comprende el metal reversible que es catódico del potencial para el desprendimiento de oxígeno; y
- 20 (iv) un estado de descarga de alto rendimiento energético en donde el electrodo de combustible y el electrodo que comprende el metal reversible se acoplan a la carga de manera que la oxidación del combustible metálico en el electrodo de combustible y la reducción de la especie reducible del metal reversible, si está presente a la especie oxidable de este genera una diferencia de potencial para emitir corriente con el potencial del electrodo de metal reversible que es anódico del potencial de reducción de oxígeno en el electrodo de aire;
- 30 en donde la eficiencia energética de los estados de descarga y recarga de alta eficiencia energética es mayor que la eficiencia energética de los estados de descarga y recarga estándar, cada eficiencia energética que es la relación de $q_{\text{salida}}V_{\text{salida}}/q_{\text{entrada}}V_{\text{entrada}}$; en donde el controlador es conmutable entre:
- (i) el estado de recarga estándar;
- (ii) el estado de descarga estándar;
- 35 (iii) el estado de recarga de alta eficiencia;
- (iv) el estado de descarga de alta eficiencia; caracterizado porque:
- el electrodo que comprende el metal reversible y el electrodo productor de oxígeno son electrodos separados y se separan tanto del electrodo de combustible como del electrodo de aire.
- 40 2. Una celda electroquímica de metal-aire (10) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el metal reversible es una especie de níquel.
3. Una celda electroquímica de metal-aire (10) de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la especie oxidable del níquel es Ni(OH)_2 y la especie reducible del níquel es NiOOH .
- 45 4. Una celda electroquímica de metal-aire (10) de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho controlador se configura para conmutar entre los estados de este con base en los criterios predeterminados.
5. Una celda electroquímica de metal-aire (10) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el combustible se selecciona del grupo que consiste en un metal alcalinotérreo, un metal de transición y un metal posterior a la transición.
- 50 6. Una celda electroquímica de metal-aire (10) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el combustible se selecciona del grupo que consiste en zinc, aluminio, magnesio, manganeso y hierro.
- 55 7. Una celda electroquímica de metal-aire (10) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, 5 y 6, en donde el medio iónicamente conductor es una solución acuosa alcalina de electrolito.
8. Un método para operar una celda electroquímica (10) para almacenar energía de una fuente de energía y suministrar energía a una carga, la celda que comprende una pluralidad de electrodos que comprende un electrodo de combustible (12) que comprende un combustible metálico y un electrodo de aire (14), en donde un electrodo (19) de la pluralidad diferente del electrodo de combustible comprende un metal reversible capaz de oxidación reversible a una especie reducible de este y de reducción a una especie oxidable de este, y en donde un electrodo (18) de la pluralidad diferente del electrodo de combustible tiene una funcionalidad de producción de oxígeno; el método que comprende:
- 60 operar la celda en los siguientes estados:
- 65

(i) un estado de recarga estándar en donde la fuente de alimentación se acopla al electrodo de combustible y al electrodo productor de oxígeno para aplicar una diferencia de potencial entre ellos para provocar la reducción de una especie reducible del combustible metálico en el electrodo de combustible y el desprendimiento de oxígeno del medio iónico conductor en el electrodo productor de oxígeno;

(ii) un estado de descarga estándar en donde el electrodo de combustible y el electrodo de aire se acoplan a la carga de manera que la oxidación del combustible metálico en el electrodo de combustible y la reducción de oxígeno de la fuente de oxígeno en el electrodo de aire genera una diferencia de potencial;

(iii) un estado de recarga de alta eficiencia energética en donde la fuente de alimentación se acopla al electrodo de combustible y el electrodo que comprende el metal reversible para aplicar una diferencia de potencial entre estos para provocar la reducción de una especie reducible del combustible metálico en el electrodo de combustible y oxidar la especie oxidable del metal reversible, si está presente, a la especie reducible de este con el potencial del electrodo que comprende el metal reversible que es catódico del potencial para el desprendimiento de oxígeno; y

(iv) un estado de descarga de alto rendimiento energético en donde el electrodo de combustible y el electrodo que comprende el metal reversible se acoplan a la carga de manera que la oxidación del combustible metálico en el electrodo de combustible y la reducción de la especie reducible del metal reversible, si está presente, a la especie oxidable de este genera una diferencia de potencial para emitir corriente con el potencial del electrodo reversible que es anódico del potencial de reducción de oxígeno en el electrodo de aire;

en donde la eficiencia energética de los estados de descarga y recarga de alta eficiencia energética es mayor que la eficiencia energética de los estados de descarga y recarga estándar, cada eficiencia energética que es la relación de $q_{\text{salida}}V_{\text{salida}}/q_{\text{entrada}}V_{\text{entrada}}$; caracterizado porque:

el electrodo que comprende el metal reversible y el electrodo productor de oxígeno son electrodos separados y se separan tanto del electrodo de combustible como del electrodo de aire.

9. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el metal reversible es una especie de níquel.
10. Un método de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la especie oxidable del níquel es Ni(OH)_2 y la especie reducible del níquel es NiOOH .
11. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el combustible se selecciona del grupo que consiste en un metal alcalinotérreo, un metal de transición y un metal posterior a la transición.
12. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el combustible se selecciona del grupo que consiste en zinc, aluminio, magnesio, manganeso y hierro.
13. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el medio iónicamente conductor es una solución de electrolito acuosa alcalina.

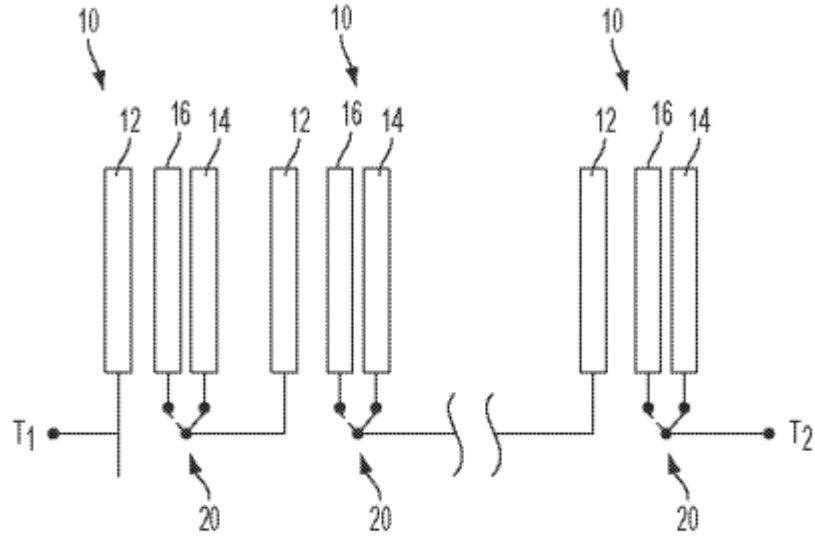


FIG. 1

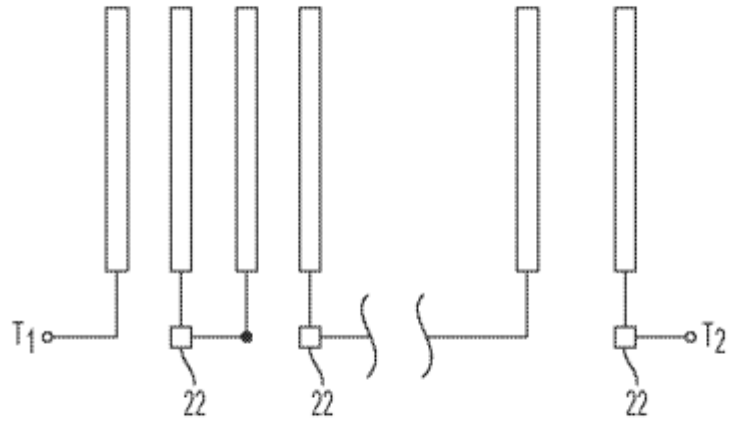


FIG. 2

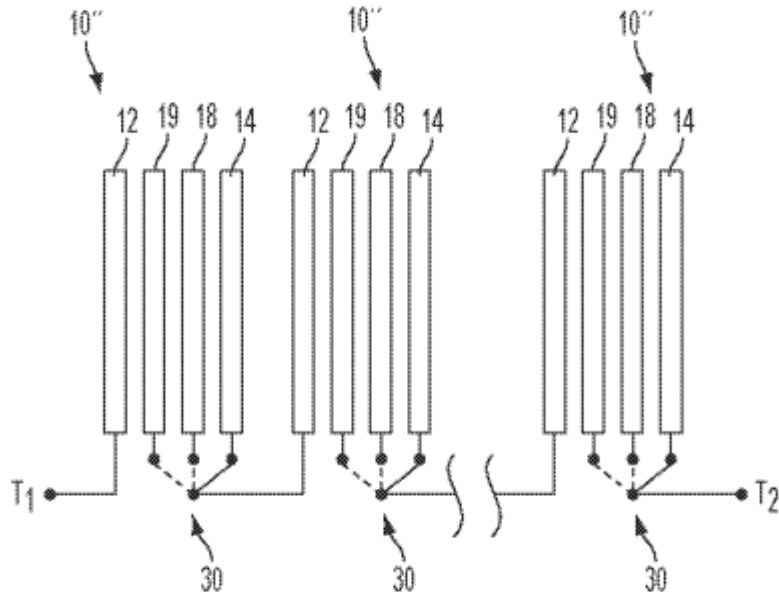


FIG. 3

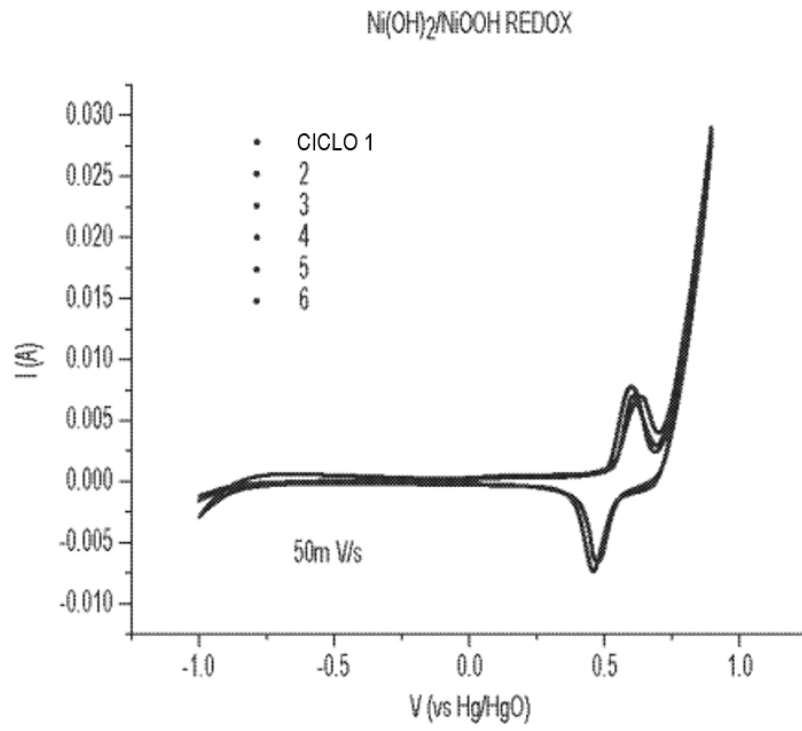


FIG. 4