

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 678 698**

51 Int. Cl.:

H01M 2/36 (2006.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 6/50 (2006.01)

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: **27.02.2013 PCT/IL2013/050168**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.09.2013 WO13128445**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2013 E 13755592 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2820698**

54 Título: **Pilas de combustible de metal-aire y métodos para retirar combustible gastado de las mismas**

30 Prioridad:
27.02.2012 US 201261603400 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.08.2018

73 Titular/es:
PHINERGY LTD. (100.0%)
2 Yodfat St. P.O.B 1290
7129106 Lod, IL

72 Inventor/es:
ARBEL, AVRAHAM y
GOLDSTEIN, JONATHAN R.

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 678 698 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

Pilas de combustible de metal-aire y métodos para retirar combustible gastado de las mismas

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a fuentes de alimentación electroquímicas de metal-aire, específicamente a pilas de combustible de zinc-aire, a métodos para cargar combustible nuevo a base de metal, y a métodos para retirar combustible gastado a base de metal de dichas pilas utilizando una pareja de espesante-fluidificante.

Antecedentes de la invención

10 Las fuentes de alimentación electroquímicas de metal-aire, específicamente las baterías y pilas de combustible de zinc-aire con electrolito alcalino, son adecuadas para vehículos eléctricos, vehículos aéreos no tripulados (VANT), suministro de energía de emergencia, reserva, y otras aplicaciones.

15 Las baterías de zinc-aire (no recargables) y las pilas de combustible de zinc-aire (recargables mecánicamente) son baterías electroquímicas alimentadas por la oxidación de zinc con oxígeno del aire. Estas baterías tienen altas densidades de energía y son relativamente económicas de producir. En el funcionamiento, una masa de partículas de zinc forma un ánodo poroso, que se satura con un electrolito alcalino. El oxígeno del aire reacciona en el cátodo y forma iones de hidroxilo que migran al interior de la pasta de zinc (ánodo) y forman zincato $[Zn(OH)_4]^{2-}$, liberando electrones que se desplazan a través del circuito externo hasta el cátodo. El zincato se descompone en óxido de zinc y agua, que vuelve al electrolito. El agua del ánodo se recicla en el cátodo, de modo que no se consume agua.

La reacción general de la pila es:



20 donde E° es el potencial estándar para la reacción. La energía específica teórica de acuerdo con la ecuación de la reacción general es de 1.350 Wh kg^{-1} . La tensión de descarga práctica es de aproximadamente $1,15\text{-}1,05 \text{ V}$ por pila, dependiendo de la intensidad de corriente. Normalmente se toman intensidades de corriente de $25\text{-}50 \text{ mA/cm}^2$.

25 Las baterías de zinc-aire tienen algunas propiedades de las pilas de combustible: el zinc es el combustible, la velocidad de reacción se puede controlar variando el caudal de aire, y la pasta de zinc oxidado/electrolito puede ser sustituida por pasta nueva.

30 Las pilas de zinc-aire recargables presentan un complejo problema de diseño, ya que es necesario controlar estrechamente el depósito de zinc desde el electrolito a base de agua. Los problemas consisten en la formación de dendritas, una disolución no uniforme del zinc y una solubilidad limitada en electrolitos. La inversión eléctrica de la reacción en un cátodo de aire bifuncional para liberar oxígeno de productos de reacción descargados es difícil; los electrodos de aire ensayados hasta la fecha no son robustos y tienen una baja eficiencia general. La tensión de carga es mucho mayor que la tensión de descarga, produciendo una eficiencia energética del ciclo de tan solo un 50%. La disposición de las funciones de carga y descarga mediante cátodos monofuncionales independientes aumenta el tamaño, el peso y la complejidad de la pila. Un sistema con recarga eléctrica satisfactorio ofrece potencialmente un bajo coste de material y una alta energía específica.

35 Los sistemas recargables pueden sustituir mecánicamente el ánodo y el electrolito en cada ciclo, actuando esencialmente como una pila primaria renovable, o pueden utilizar polvo de zinc u otros métodos para reponer los reactivos. Durante décadas se han investigado sistemas de recarga mecánica para utilizarlos en vehículos eléctricos. Algunas propuestas utilizan una batería grande de zinc-aire para mantener la carga en una batería con alta velocidad de descarga utilizada para cargas máximas durante la aceleración. Como reactivo se utilizan gránulos de zinc. Una batería de vehículo cambia el electrolito intercambiado y el zinc agotado por reactivos nuevos en una estación de servicio para la recarga.

45 Para recargar mecánicamente una batería de zinc-aire, el combustible de zinc gastado (por ejemplo pasta o suspensión de electrolito de zinc), formado durante la reacción electroquímica principalmente en forma de óxido de zinc, ha de ser retirado de la pila. Sin embargo, el combustible de zinc gastado forma una "torta" sólida o semisólida en la pila, que consiste principalmente en residuo de óxido de zinc. Es difícil retirar esta "torta" con rapidez, y la "torta" restante puede dañar el resto de la pila. En particular, durante el proceso de retirada pueden resultar dañados el electrodo de aire o el separador de pila. Además, la capacidad de la pila de zinc-aire está limitada por la cantidad de zinc que se puede disponer en una capa de aproximadamente 3 mm de espesor, ya que los espesores de zinc más grandes no se pueden descargar eficientemente. Una retirada eficiente del combustible de zinc gastado de pilas de zinc-aire y una carga eficiente de combustible de zinc nuevo en la pila de zinc-aire permitirán realizar múltiples ciclos de carga/descarga de una pila/batería, donde la capacidad energética de un sistema de este tipo estará determinada por la cantidad de combustible de zinc en el sistema.

50 El documento US 2010/0196768 describe procedimientos para el tratamiento de combustible gastado, en los que un material colector de zincato se pone en contacto con electrolito gastado para prolongar la vida útil del electrolito. El

5 documento US 5,228,958 describe un proceso para regenerar una suspensión de Zn-álcali gastada al menos en parte, en el que la suspensión se separa en la fase disuelta y la fase no disuelta, la fase disuelta se electroliza para formar depósito de Zn y el depósito de Zn se combina con la fase no disuelta separada. El documento US 2002/0142203 describe una estructura de ánodo de combustible recargable que contiene pasta de ánodo. La estructura de ánodo gastada se puede retirar después de la descarga. La estructura de ánodo se puede recargar después eléctricamente para convertir metal oxidado en combustible metálico consumible, o se puede vaciar mecánicamente y rellenar con pasta de combustible metálico nueva.

Compendio de la invención

10 En una realización, esta invención proporciona un método para retirar o reducir la concentración de combustible gastado sólido o semisólido de una pila o batería de combustible de metal-aire, dicho método comprende la adición de un fluidificante a un compartimento de ánodo de dicha pila o batería, retirando o reduciendo de este modo la concentración de dicho combustible gastado.

En una realización, esta invención proporciona un método para cargar y descargar una pila de combustible de metal-aire, comprendiendo dicho método las siguientes etapas consistentes en:

- 15 (i) cargar un compartimento de ánodo con combustible metálico, solución de electrolito y un agente espesante, formando dicho agente espesante un gel de combustible metálico en dicho compartimento;
- (ii) descargar electroquímicamente la pila y formar combustible gastado sólido y semisólido;
- (iii) añadir un fluidificante a dicho compartimento de ánodo, permitiendo dicho fluidificante la descarga de combustible gastado sólido y semisólido; y
- 20 (iv) repetir las etapas (i) a (iii);

añadiéndose dicho fluidificante antes de la etapa de descarga electroquímica, durante la etapa de descarga o después de la etapa de descarga.

En una realización, esta invención proporciona una pila de combustible de metal-aire que comprende:

- (i) un electrodo de aire;
- 25 (ii) un compartimento de ánodo que comprende combustible metálico;
- (iii) un colector de corriente para el ánodo;
- (iv) una entrada de combustible metálico;
- (v) una entrada de fluidificante; y
- (vi) una salida de combustible metálico gastado.

30 Breve descripción de los dibujos

La invención se describe en la presente memoria, únicamente a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos adjuntos. Con referencia específica ahora a los dibujos en detalle, se ha de subrayar que los detalles mostrados solo son a modo de ejemplo y con fines de una exposición ilustrativa de las realizaciones preferentes de la presente invención, y se presentan con el fin de proporcionar lo que se considera que es la descripción más útil y fácilmente comprensible de los principios y los aspectos conceptuales de la invención. A este respecto, no se trata de mostrar detalles estructurales de la invención con mayor detalle que el necesario para una comprensión fundamental de la invención, mostrando claramente la descripción junto con los dibujos a los expertos en la técnica cómo se pueden realizar en la práctica las diversas formas de la invención.

35

La **Figura 1** es una descripción esquemática de una pila electroquímica de zinc-aire de acuerdo con la presente invención, que comprende un electrodo de aire (1), un compartimento de ánodo para la formación de gel a partir de combustible de zinc (2), un colector de corriente para el ánodo (3), una entrada de combustible (4), una salida de combustible (5), una entrada de fluidificante (6), opcionalmente un dispositivo mecánico para descargar combustible gastado fluidificado tal como un pistón de descarga (7), opcionalmente un depósito de combustible nuevo (8), opcionalmente un depósito de fluidificante (9); y opcionalmente un depósito de combustible gastado (10) para el almacenamiento temporal de combustible gastado, fluyendo el combustible nuevo al interior de la pila a través de la entrada de combustible (4), y fluyendo el fluidificante al interior de la pila a través de la entrada de fluidificante (6).

40

45

Descripción detallada de la invención

En una realización, esta invención se refiere a una pila o batería de metal-aire como una fuente de alimentación electroquímica.

Las pilas o baterías de metal-aire son fuentes de alimentación muy atractivas en vista de su alta densidad de energía potencial. En este tipo de pila, el reactivo oxidante (oxígeno) que experimenta reducción durante la descarga es suministrado desde fuera de la pila en forma de aire. Esta reacción de reducción de oxígeno tiene lugar en presencia de agua y produce iones de hidróxido (OH⁻). El oxígeno se reduce sobre la superficie del cátodo durante la

5

En una realización, una "batería" es sinónimo de una "pila". En una realización, una "batería" comprende más de una pila. En una realización, una batería comprende al menos dos "pilas". En una realización, una batería se forma conectando una cantidad determinada de pilas individuales en serie o en paralelo. En una realización, los valores de capacidad y energía asociados con una batería dependen de la cantidad de pilas que forman la batería. En una

10

realización, los valores de capacidad y energía asociados con la batería dependen de la configuración de las pilas en la batería. En una realización, esta invención se refiere a pilas y baterías electroquímicas. Cualquier referencia a una pila de esta invención se puede aplicar a una batería.

En una realización, la pila electroquímica de metal-aire de esta invención y los métodos de uso de la misma incluyen una pila de zinc-aire (es decir, pila de Zn-aire). En otra realización, la pila de metal-aire es una pila de aluminio-aire (es decir, una pila de Al-aire). En otra realización, la pila de metal-aire es una pila de magnesio-aire (es decir, una pila de Mg-aire). En otra realización, la pila de metal-aire es una pila de litio-aire (es decir, una pila de Li-aire). En otra realización, el electrolito en una pila de metal-aire puede ser no alcalino. En otra realización, la pila de metal-aire, en la que el electrolito puede ser no alcalino, es una pila de Mg-aire. En otra realización, la pila de metal-aire, en la que el electrolito puede ser no alcalino, y preferiblemente no acuoso, es una pila de Li-aire.

15

20

En una realización, la pila electroquímica de metal-aire de esta invención y los métodos de uso de la misma incluyen un ánodo y un cátodo de aire. En otra realización, el ánodo se selecciona entre el grupo consistente en hierro, zinc, magnesio, litio, aluminio, aleaciones de estos metales, y mezclas de los mismos. En otra realización, el ánodo consiste en zinc. En otra realización, el ánodo consiste en aluminio.

En una realización, esta invención proporciona una pila de combustible de metal-aire, que comprende:

25

- (i) un electrodo de aire;
- (ii) un compartimento de ánodo que comprende combustible metálico;
- (iii) un colector de corriente para el ánodo;
- (iv) una entrada de combustible metálico;
- (v) una entrada de fluidificante; y
- (vi) una salida de combustible metálico gastado.

30

En una realización, esta invención proporciona una pila de combustible de metal-aire, comprendiendo la pila además un depósito de combustible con combustible metálico nuevo. En otra realización, la pila comprende además un depósito de fluidificante. En otra realización, la pila comprende además un depósito de combustible gastado para almacenar combustible metálico gastado. En otra realización, la pila comprende además un dispositivo mecánico para descargar combustible gastado fluidificado. En otra realización, la pila de combustible comprende además

35

40

opcionalmente un depósito de combustible, un depósito de fluidificante, un depósito de combustible gastado; un dispositivo mecánico para descargar combustible gastado fluidificado, o cualquier combinación de éstos. En una realización, el depósito de combustible, el depósito de fluidificante, el depósito de combustible gastado, el dispositivo mecánico para descargar combustible gastado fluidificado o cualquier combinación de los mismos están unidos a la pila o son unidades separadas de la pila.

En una realización, esta invención se refiere a una pila de metal-aire. En una realización, esta invención se refiere a una pila de zinc-aire. En una realización, el ánodo metálico (o ánodo de zinc) está situado enfrente de un electrodo de aire.

45

En una realización, la pila y los métodos de esta invención comprenden o utilizan un colector de corriente. En una realización, un "colector de corriente" es un material conductor inerte que está en contacto con el cátodo y/o con el ánodo. El colector de corriente, sea para el ánodo o para el cátodo, se utiliza para pasar corriente desde el cátodo hasta el ánodo a través del circuito externo, y/o para pasar electrones desde el ánodo hasta el cátodo a través de una carga en un modo de descarga.

50

En una realización, los métodos de esta invención y la composición de pila de metal-aire comprenden y utilizan una composición de carga. La composición de carga comprende combustible metálico, un agente espesante y una solución de electrolito. En otra realización, la composición de carga está en forma de un gel que puede ser forzado a fluir al interior de la pila. En otra realización, el metal consiste en hierro, zinc, magnesio, litio, aluminio, aleaciones de estos metales o combinaciones de los mismos. En una realización, el compartimento de ánodo comprende la composición de carga.

La expresión "combustible gastado" se refiere a una pasta de electrolito metálico, formada durante la reacción electroquímica, principalmente en forma de óxido metálico. Esta pasta ha de ser retirada de la pila. Sin embargo, el combustible metálico gastado forma una "torta" sólida o semisólida en la pila, que consiste principalmente en residuo de óxido metálico.

5 En otra realización, esta invención se refiere a una pila o batería de metal-aire tal como se describe en la Figura 1. La pila comprende un electrodo de aire (1), un compartimento de ánodo para la formación de gel a partir de la composición de carga (2), un colector de corriente para el ánodo (3), una entrada de combustible (4), una salida de combustible (5), una entrada de fluidificante (6), opcionalmente un dispositivo mecánico para descargar combustible gastado fluidificado tal como un pistón de descarga (7), opcionalmente un depósito de combustible nuevo (8),
10 opcionalmente un depósito de fluidificante (9); y opcionalmente un depósito de combustible gastado (10) para el almacenamiento temporal de combustible gastado, fluyendo el combustible nuevo al interior de la pila a través de la entrada de combustible (4); y fluyendo el fluidificante al interior de la pila a través de la entrada de fluidificante (6).

En una realización, la pila y los métodos de esta invención incluyen o utilizan un combustible metálico. En una realización, el combustible metálico consiste en combustible de zinc. En otra realización, el combustible metálico
15 consiste en zinc en polvo. En otra realización, la composición de carga comprende zinc en polvo, un agente espesante y un electrolito. En otra realización, la composición de carga está en forma de un gel que puede ser forzado a fluir al interior de la pila.

En una realización, la pila y los métodos de esta invención incluyen o utilizan una composición de carga, incluyendo la composición de carga un agente espesante. El agente espesante (o el espesante) utilizado en esta invención
20 aumenta la viscosidad del electrolito. En otra realización, el agente espesante es un agente gelificante. Los agentes gelificantes abarcados por la presente invención incluyen, pero no se limitan a: agentes gelificantes orgánicos y agentes gelificantes inorgánicos. Los agentes gelificantes orgánicos abarcados por la presente invención incluyen, pero no se limitan a: agentes gelificantes a base de ácido poliacrílico (carbopol), almidón, alcohol polivinílico, carboximetil celulosa, un gelador de polímero reticulado y un copolímero de etileno-anhídrido maleico. Los agentes
25 gelificantes inorgánicos abarcados por la presente invención incluyen, pero no se limitan a minerales tales como sepiolita, bentonita, hectorita, perlita, vermiculita y atapulgita.

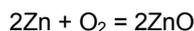
En otra realización, el agente espesante de la pila o batería de combustible de metal-aire de esta invención consiste en carbopol.

En una realización, la pila y los métodos de esta invención incluyen o utilizan un fluidificante. El término "fluidificante"
30 se refiere a un material, tal como un diluyente, que puede desintegrar la estructura sólida del precipitado de combustible metálico gastado, de tal modo que el combustible gastado puede fluir al exterior de la pila aplicando una fuerza mecánica mínima o sin aplicar ninguna fuerza mecánica al mismo, sin dañar la pila ni ninguno de sus componentes. En una realización, el fluidificante consiste en una solución de peróxido. En otra realización, la solución de peróxido consiste en peróxido de hidrógeno. En una realización, el fluidificante es un precursor de
35 peróxido de hidrógeno. Los ejemplos de precursores de peróxido de hidrógeno incluyen, pero no se limitan a: perborato de sodio, perborato de potasio, persulfato de sodio y persulfato de potasio. En una realización, los productos de descomposición resultantes de la fluidificación utilizando precursores de peróxido de hidrógeno se pueden retirar por lavado.

En otra realización, el peróxido es un peróxido inorgánico. En una realización, el peróxido es orgánico. Los peróxidos orgánicos incluyen, pero no se limitan a: peroxiácidos, tal como ácido peracético; e hidroperóxidos orgánicos, tales como hidroperóxido *terc*-butílico, dibenzoilo, hidroperóxido de cumeno, y peróxido di-*terc*-butílico. En otra
40 realización, el peróxido es un peróxido inorgánico. Los peróxidos inorgánicos incluyen, pero no se limitan a: peroxidisulfato de amonio, peróxido de sodio (Na_2O_2), y peróxido de bario (BaO_2). En otra realización, la solución de peróxido de hidrógeno está en una concentración entre aproximadamente el 0,01% y el 50% p/p. En otra realización,
45 la solución de peróxido de hidrógeno está en una concentración entre aproximadamente el 2% y el 30% p/p. En otra realización, la solución de peróxido de hidrógeno se añade a la pila o batería de combustible en una cantidad entre aproximadamente 0,1 microlitros y 1.000 ml por 1 g de dicho combustible gastado sólido o semisólido. En otra realización, la solución de peróxido de hidrógeno se añade a la pila o batería de combustible en una cantidad entre aproximadamente 0,2 microlitros y 10 ml por 1 g de dicho combustible gastado sólido o semisólido. En otra
50 realización, la solución de peróxido de hidrógeno se añade a la pila o batería de combustible en una cantidad entre aproximadamente 0,1 ml y 10 ml por 1 g de dicho combustible gastado sólido o semisólido.

En una realización, la composición de carga de esta invención incluye un electrolito. En otra realización, el electrolito es un electrolito alcalino. En una realización, el electrolito alcalino consiste en hidróxido de sodio. En otra realización, el electrolito alcalino consiste en hidróxido de potasio. En una realización, la concentración del ion de hidróxido en el electrolito está entre aproximadamente el 1% en peso y el 45% en peso. En una realización, la concentración del ion de hidróxido en el electrolito está entre aproximadamente el 20% en peso y el 30% en peso. En una realización, la concentración del ion de hidróxido en el electrolito es de aproximadamente el 25% en peso.

En una realización, la pila o batería de metal-aire es una pila de Zn-aire en la que el proceso general de generación de corriente para la pila o batería de Zn-aire con electrolito alcalino se presenta de la siguiente manera:



5 En una realización, esta invención se refiere a un método para retirar o reducir la concentración de combustible gastado sólido o semisólido de una pila de combustible de metal-aire, que comprende la adición de un fluidificante a un compartimento de ánodo de dicha pila o batería, retirando o reduciendo de este modo la concentración de dicho combustible gastado.

10 En una realización, el metal consiste en zinc. En una realización, el combustible gastado se forma en el compartimento de zinc. En una realización, el fluidificante consiste en solución de peróxido. En una realización, la solución de peróxido es una solución de peróxido de hidrógeno. En una realización, la solución de peróxido de hidrógeno está en una concentración entre aproximadamente el 0,01% y el 50% p/p. En una realización, la solución de peróxido de hidrógeno es una solución alcalina. En una realización, la solución de peróxido de hidrógeno se añade a la pila o batería de combustible en una cantidad entre aproximadamente 0,1 microlitros y 1.000 ml por 1 g de dicho combustible gastado sólido o semisólido. En otra realización, el fluidificante consiste en precursor de peróxido. En una realización, el precursor de peróxido de hidrógeno consiste en perborato de sodio, perborato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de potasio o cualquier combinación de los mismos.

15 En una realización, esta invención se refiere a un método para cargar y descargar una pila de combustible de metal-aire, comprendiendo dicho método las siguientes etapas consistentes en:

- (i) cargar un compartimento de ánodo con combustible metálico, solución de electrolito y un agente espesante, formando dicho agente espesante un gel de combustible metálico en dicho compartimento;
- (ii) descargar electroquímicamente la pila y formar combustible gastado sólido y semisólido;
- 20 (iii) añadir un fluidificante a dicho compartimento de ánodo, permitiendo dicho fluidificante la descarga de combustible gastado sólido y semisólido; y
- (iv) repetir las etapas (i) a (iii);

añadiéndose dicho fluidificante antes de la etapa de descarga electroquímica, durante la etapa de descarga o después de la etapa de descarga.

25 En una realización, esta invención se refiere a un método para cargar y descargar de forma reversible una pila de combustible de metal-aire, comprendiendo dicho método las siguientes etapas consistentes en:

- (i) cargar un compartimento de ánodo con combustible metálico, solución de electrolito y un agente espesante, formando dicho agente espesante un gel de combustible metálico en dicho compartimento;
- (ii) descargar electroquímicamente la pila y formar combustible gastado sólido y semisólido;
- 30 (iii) añadir un fluidificante a dicho compartimento de ánodo, permitiendo dicho fluidificante la descarga de combustible gastado sólido y semisólido; y
- (iv) repetir las etapas (i) a (iii);

añadiéndose dicho fluidificante antes de la etapa de descarga electroquímica, durante la etapa de descarga o después de la etapa de descarga.

35 En una realización, el metal consiste en zinc. En una realización, el combustible metálico en el compartimento de ánodo se genera electroquímicamente de forma reversible. En una realización, el agente espesante consiste en almidón, alcohol polivinílico, poli(ácido acrílico), carboximetil celulosa, un gelador de polímero reticulado, copolímero de etileno-anhídrido maleico o cualquier combinación de los mismos. En una realización, el poli(ácido acrílico) consiste en carbopol. En una realización, el fluidificante consiste en peróxido de hidrógeno. En una realización, el fluidificante es un precursor de peróxido de hidrógeno. En una realización, el precursor de peróxido de hidrógeno consiste en perborato de sodio, perborato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de potasio o cualquier combinación de los mismos.

En una realización, esta invención se refiere a una pila de combustible de metal-aire que comprende:

- i. un electrodo de aire;
- 45 ii. un compartimento de ánodo que comprende combustible metálico;
- iii. un colector de corriente para el ánodo;
- iv. una entrada de combustible metálico;
- v. una entrada de fluidificante; y

vi. una salida de combustible metálico gastado.

- En una realización, la pila comprende además un depósito de combustible, un depósito de fluidificante, un depósito de combustible gastado; un dispositivo mecánico para descargar combustible gastado fluidificado, o cualquier combinación de éstos. En otra realización, el combustible metálico está en forma de un gel. En una realización, el metal consiste en zinc. En otra realización, el compartimento de ánodo comprende un electrolito en gel, que comprende un agente espesante. En otra realización, el agente espesante es un poli(ácido acrílico). En otra realización, la composición de carga comprende un polvo de zinc, un electrolito alcalino y un agente espesante. En otra realización, el combustible metálico en el compartimento de ánodo se genera electroquímicamente de forma reversible.
- 5 En una realización, esta invención se refiere a un método para cargar combustible nuevo a base de metal en una pila o batería de combustible de metal-aire, en el que dicho combustible se carga en la pila o batería como una mezcla de un metal en forma de partículas, un agente espesante y una solución alcalina.
- En una realización, la composición de carga para la pila de esta invención comprende un polvo de zinc, un electrolito alcalino y un agente espesante. En una realización, la composición de carga de un combustible a base de zinc para una pila de zinc-aire consiste en polvo de zinc, electrolito de KOH y un agente espesante de carbopol. En otra realización, la composición de carga de un combustible a base de zinc para una pila de zinc-aire consiste en polvo de zinc (70% en peso), electrolito alcalino que comprende KOH acuoso al 45% en peso (29% en peso) y agente espesante de carbopol (1% en peso).
- 15 En una realización, los métodos de esta invención se refieren a la carga de combustible a base de metal en una pila de metal-aire, a la reducción o retirada de combustible gastado de una pila de metal-aire, y a la carga y descarga repetidas de una pila de combustible de metal-aire. En una realización, la pila de metal-aire es una pila de zinc-aire (es decir, pila de Zn-aire). En otra realización, la pila de metal-aire es una pila de aluminio-aire (es decir, una pila de Al-aire). En otra realización, la pila de metal-aire es una pila de magnesio-aire (es decir, una pila de Mg-aire). En otra realización, la pila de metal-aire es una pila de litio-aire (es decir, una pila de Li-aire).
- 20 En una realización, los métodos de esta invención comprenden una etapa de descarga electroquímica. En una realización, después de la descarga del combustible metálico en la pila, parte del mismo se precipita o se vuelve rígido, y ya no puede fluir. Esta "torta" sólida o semisólida en la pila consiste principalmente en residuo de óxido metálico y un agente espesante. Es difícil retirar esta "torta" con rapidez, y la "torta" restante puede dañar el resto de la pila. En particular, durante el proceso de retirada puede resultar dañado el electrodo de aire. En otra realización, el combustible metálico consiste en combustible de zinc. En otra realización se forma óxido de zinc durante la etapa de descarga electroquímica.
- 25 Por lo tanto, en una realización, esta invención proporciona un método para retirar o reducir la concentración de la "torta" de combustible gastado sólida o semisólida de una pila o batería de combustible de metal-aire, que comprende la adición de un fluidificante a dicha pila o batería. En una realización, el metal consiste en zinc. En otra realización, el fluidificante se añade al compartimento de ánodo de dicha pila o batería. En otra realización, el fluidificante no cambia la estructura química del óxido metálico formado en la pila o batería de metal-aire durante la reacción electroquímica.
- 30 El término "torta" se refiere a productos de descarga electroquímica que están presentes en un precipitado sólido o semisólido o gel en la pila. Esta torta consiste principalmente en material de óxido metálico (es decir, óxido de zinc) y un agente espesante.
- 35 La expresión "ciclo de carga/descarga de una pila/batería" se refiere a la descarga de la "torta" de combustible de zinc gastado de la pila/batería y a la recarga de combustible de zinc nuevo (composición de carga) en la pila/batería desde un tanque de combustible de zinc nuevo.
- 40 La expresión "ciclo de carga/descarga de un sistema" se refiere al rellenado de combustible de zinc nuevo en un depósito (tanque) fuera de la pila y a la retirada del combustible de zinc gastado (residuo).
- 45 En una realización, esta invención se refiere a un método para cargar una composición de carga a base de metal nueva en una pila o batería de combustible de metal-aire, en particular combustible de zinc, y a un método para retirar combustible gastado a base de metal, en particular combustible de zinc gastado, de la cámara de ánodo de una pila de metal-aire, en particular de una pila de zinc-aire, comprendiendo dicho método la adición de un fluidificante, en particular peróxido de hidrógeno, al combustible metálico gastado.
- 50 Otros métodos para utilizar combustible de zinc en pilas de zinc-aire recargables mecánicamente tienen una utilización limitada del combustible de zinc debido a las complicaciones de retirar la "torta" de combustible de zinc gastado. En el sistema descrito, el combustible de zinc se puede utilizar mejor y aun así se puede retirar de la pila utilizando el fluidificante correspondiente.
- 55 De acuerdo con esta invención, la composición de carga se carga en la pila en forma de una mezcla de un metal, un espesante y una solución alcalina. El combustible gastado está en forma de una torta semisólida y consiste en una

mezcla de óxido metálico, solución alcalina, espesante y partículas metálicas que no han experimentado reacción. La adición de un fluidificante correspondiente al combustible gastado permite retirar fácilmente el combustible de zinc gastado.

5 En una realización, la pila y los métodos de carga de combustible a base de metal (composición de carga), reducción de la concentración de combustible gastado o retirada del mismo, y carga y descarga repetidas de una pila de combustible de metal-aire, incluyen y utilizan un fluidificante. En una realización, el fluidificante consiste en peróxido de hidrógeno. En una realización, cuando se utilizan geles a base de carbopol, el peróxido de hidrógeno afecta a la estructura de la torta sólida de uno o más de los siguientes modos:

10 1. Disolviendo un agente espesante atrapado presente en el combustible metálico (es decir, combustible de zinc). Los restos carboxílicos del agente espesante de ácido poliacrílico (carbopol) se transforman en su forma aniónica correspondiente (carboxilato) en la solución alcalina del electrolito. La adición de peróxido provoca la hidrogenación de los grupos carboxilato en especies solubles. La solvatación del agente espesante permite la desintegración de la "torta" de combustible gastado sólida o semisólida.

15 2. Cambiando el pH local que rodea la interfase de las partículas de óxido metálico (es decir, óxido de zinc) de alcalino a ligeramente ácido, posibilitando la disolución local de algo de óxido metálico en la interfase, lo que rompe la integridad de la "torta" de combustible gastado sólida o semisólida y la transforma en un fluido "corriente".

20 3. El peróxido de hidrógeno produce procesos de cavitación sobre la interfase de cada partícula de óxido metálico (es decir, óxido de zinc). Este proceso, ayudado por la liberación *in situ* de gas de oxígeno desde el peróxido en descomposición, rompe la partícula unida físicamente, y por consiguiente rompe la integridad de la "torta" de combustible gastado sólida o semisólida.

En una realización, los métodos de esta invención comprenden un fluidificante. En otra realización, el fluidificante consiste en una solución de peróxido. En otra realización, el fluidificante consiste en una solución de peróxido de hidrógeno. En otra realización, la solución es una solución acuosa. En otra realización, la solución es una solución alcalina. En otra realización, la solución alcalina consiste en una solución acuosa que contiene aniones de hidróxido. En otra realización, la concentración de peróxido de hidrógeno en la solución está entre aproximadamente el 0,01% en peso y el 50% en peso. En otra realización, la concentración de peróxido de hidrógeno en la solución está entre aproximadamente el 0,1% en peso y el 1% en peso. En otra realización, la concentración de peróxido de hidrógeno en la solución está entre aproximadamente el 1% en peso y el 10% en peso. En otra realización, la concentración de peróxido de hidrógeno en la solución está entre aproximadamente el 10% en peso y el 30% en peso. En otra realización, la concentración de peróxido de hidrógeno en la solución está entre aproximadamente el 20% en peso y el 40% en peso. En otra realización, la concentración de peróxido de hidrógeno en la solución está entre aproximadamente el 30% en peso y el 50% en peso. En otra realización, la cantidad de solución de peróxido añadida a la torta sólida o semisólida es de 0,1 microlitros a 1.000 ml por 1 g de dicha torta.

35 En otra realización, el fluidificante consiste en un precursor de peróxido de hidrógeno. Los ejemplos de precursores de peróxido de hidrógeno incluyen, pero no se limitan a: perborato de sodio, perborato de potasio, persulfato de sodio y persulfato de potasio.

40 En una realización, la solución de peróxido de esta invención se añade a la pila o batería de combustible de esta invención en una cantidad entre aproximadamente 0,1 microlitros y 1.000 ml por 1 gramo de "torta" de combustible gastado sólida o semisólida. En otra realización, el peróxido se añade una cantidad entre 0,2 microlitros y 10 ml por 1 g de dicha torta de combustible gastado sólido o semisólido. En otra realización, el peróxido se añade una cantidad entre 0,1 ml y 10 ml por 1 g de dicha torta de combustible gastado sólido o semisólido. En otra realización, el peróxido se añade una cantidad entre 5 ml y 20 ml por 1 g de dicha torta de combustible gastado sólido o semisólido. En otra realización, el peróxido se añade una cantidad entre 5 ml y 10 ml por 1 g de dicha torta de combustible gastado sólido o semisólido. En otra realización, la solución de peróxido de esta invención se añade a la pila o batería de combustible de esta invención en una cantidad entre aproximadamente 0,1 microlitros y 1 ml por 1 gramo de "torta" de combustible gastado sólida o semisólida. En otra realización, la solución de peróxido de esta invención se añade a la pila o batería de combustible de esta invención en una cantidad entre aproximadamente 1 ml y 100 ml por 1 gramo de "torta" de combustible gastado sólida o semisólida. En otra realización, la solución de peróxido de esta invención se añade a la pila o batería de combustible de esta invención en una cantidad entre aproximadamente 100 ml y 1.000 ml por 1 gramo de "torta" de combustible gastado sólida o semisólida. En otra realización, la solución de peróxido de esta invención se añade a la pila o batería de combustible de esta invención en una cantidad entre aproximadamente 200 ml y 500 ml por 1 gramo de "torta" de combustible gastado sólida o semisólida.

45 En otra realización, la solución de peróxido se añade a la pila o batería de combustible de esta invención durante la descarga de la batería. En otra realización, la solución de peróxido se añade a la pila o batería de combustible de esta invención antes de la descarga de la batería.

50 En una realización, el ánodo de la pila o batería de combustible de metal-aire comprende un electrolito en gel. En otra realización, el metal consiste en zinc. En otra realización, el electrolito en gel comprende un agente gelificante.

De acuerdo con un aspecto de esta invención, la expresión "agentes gelificantes" se refiere a "agentes espesantes", y viceversa. "Agentes espesantes", o espesantes, son los términos aplicados a sustancias que aumentan la viscosidad de una solución o mezcla de líquido/sólido sin modificar sustancialmente sus otras propiedades. Los espesantes también pueden mejorar la suspensión de otros ingredientes o emulsiones, lo que aumenta la estabilidad del producto. Algunos agentes espesantes son agentes gelificantes (gelificantes), que forman un gel, que se disuelven en la fase líquida como una mezcla coloidal que forma una estructura interna débilmente cohesiva.

Los agentes gelificantes abarcados por la presente invención incluyen, pero no se limitan a: agentes gelificantes orgánicos y agentes gelificantes inorgánicos. Los agentes gelificantes orgánicos abarcados por la presente invención incluyen, pero no se limitan a: agentes gelificantes a base de ácido poliacrílico (carbopol), almidón, alcohol polivinílico, carboximetil celulosa, un gelador de polímero reticulado y copolímeros de etileno-anhídrido maleico. Los agentes gelificantes inorgánicos abarcados por la presente invención incluyen, pero no se limitan a minerales tales como sepiolita, bentonita, hectorita, perlita, vermiculita y atapulgita. En otra realización, el agente gelificante (espesante) es un agente gelificante a base de ácido poliacrílico. En otra realización, el agente gelificante (espesante) consiste en carbopol. En otra realización, el agente gelificante (espesante) consiste en almidón, alcohol polivinílico, carboximetil celulosa, copolímeros de etileno-anhídrido maleico, un gelador de polímero reticulado, o cualquier combinación de los mismos.

En otra realización, el ánodo de la pila o batería de combustible de metal-aire se puede generar electroquímicamente de forma reversible. En otra realización, el ánodo se puede generar electroquímicamente de forma reversible en el compartimento de ánodo. En otra realización, el ánodo se puede generar electroquímicamente de forma reversible en un emplazamiento externo.

En otra realización, el ánodo de la pila o batería de combustible de metal-aire se puede cargar mecánicamente con un gel que comprende polvo de zinc, un agente espesante y un electrolito alcalino. En otra realización, el ánodo se puede cargar mecánicamente con un gel que comprende un agente gelificante y un polvo de zinc. En otra realización, el ánodo se puede cargar mecánicamente con polvo de zinc.

En una realización, el método de carga y descarga repetidas de una pila de combustible de metal-aire comprende el uso de una pareja de espesante-fluidificante. El agente espesante se utiliza para crear el combustible metálico mezclándolo con partículas metálicas y una solución alcalina. Después de la descarga electroquímica del combustible metálico, éste se vuelve sólido, donde la mayor parte del metal se ha oxidado y algo de metal permanece. El fluidificante produce una transformación del combustible gastado de una fase sólida a una fase semilíquida a modo de gel, lo que permite descargar fácilmente el compartimento de ánodo de la pila. En otra realización, el metal consiste en zinc.

En otra realización, esta invención se refiere a métodos para retirar o reducir la concentración de combustible gastado sólido o semisólido de una pila o batería de combustible de metal-aire, utilizando un fluidificante. En otra realización, el metal consiste en zinc. En otra realización, el combustible metálico está en forma de un gel. En otra realización, el fluidificante consiste en solución de peróxido. En otra realización, el fluidificante consiste en solución de peróxido de hidrógeno. En otra realización, el fluidificante es un precursor de peróxido de hidrógeno. Los ejemplos de precursores de peróxido de hidrógeno incluyen, pero no se limitan a: perborato de sodio, perborato de potasio, persulfato de sodio y persulfato de potasio. En otra realización, el fluidificante se añade al compartimento de ánodo de la pila o batería de metal-aire. En otra realización, el fluidificante no cambia la estructura química del óxido metálico formado durante la reacción electroquímica en la pila o batería de metal-aire.

En otra realización, la "torta" de combustible gastado comprende óxido metálico. En otra realización, la "torta" de combustible gastado comprende un agente espesante. En otra realización, la "torta" de combustible gastado comprende solución alcalina. En otra realización, la "torta" de combustible gastado comprende partículas metálicas que no han experimentado reacción. En otra realización, la "torta" de combustible gastado comprende hidróxido metálico. En otra realización, la "torta" de combustible gastado comprende óxido de zinc. En otra realización, la "torta" de combustible gastado comprende óxido metálico, hidróxido metálico, un agente espesante, solución alcalina, partículas metálicas que no han experimentado reacción, o cualquier combinación de los mismos.

En otra realización, el combustible gastado comprende precipitado de óxido metálico. En otra realización, el combustible gastado comprende gel de óxido metálico.

Por lo tanto, en una realización, esta invención proporciona métodos para retirar o reducir la concentración de precipitado/gel de óxido metálico formado en una pila electroquímica de metal-aire durante una reacción electroquímica, que comprenden la adición de un fluidificante a dicha pila. En otra realización, el precipitado o gel se forma en el compartimento de ánodo de la pila. En una realización, el precipitado o gel se forma en el electrolito alcalino en circulación.

En una realización, el fluidificante afecta a la estructura de la "torta" de combustible gastado sólida o semisólida disolviendo o disolviendo parcialmente un agente espesante atrapado presente en el combustible de zinc, lo que posibilita la desintegración de la torta sólida o semisólida de combustible gastado. En otra realización, el fluidificante afecta a la estructura de la "torta" de combustible gastado sólida o semisólida cambiando el pH local que rodea la

interfase de las partículas de óxido de zinc de alcalino a ligeramente ácido, posibilitando la disolución local de algo de óxido de zinc en la interfase, lo que rompe la integridad de dicha torta sólida o semisólida y la transforma en un fluido "corriente". En otra realización, el fluidificante afecta a la estructura de la "torta" de combustible gastado sólida o semisólida produciendo procesos de cavitación en las interfases de cada partícula de óxido de zinc, ayudados por la liberación *in situ* de gas de oxígeno desde el peróxido en descomposición, lo que rompe la partícula unida físicamente y por consiguiente la integridad de la torta de combustible gastado sólida. En otra realización, el agente espesante consiste en carbopol.

En otra realización, esta invención se refiere a métodos para romper la integridad de la "torta" de combustible gastado sólida o semisólida en una pila o batería de combustible de metal-aire, comprendiendo dicho método la adición de un fluidificante a dicha pila o batería. En otra realización, el metal consiste en zinc. En otra realización, el fluidificante consiste en solución de peróxido. En otra realización, el fluidificante consiste en solución de peróxido de hidrógeno. En otra realización, el fluidificante es un precursor de peróxido de hidrógeno. En otra realización, el fluidificante se añade al compartimento de ánodo de la pila o batería de metal-aire. En otra realización, el fluidificante no cambia la estructura química del óxido metálico formado durante la reacción electroquímica en la pila o batería de metal-aire.

En una realización, la presente invención se refiere a un sistema de operación que comprende una pila o batería de combustible de metal-aire. En una realización, el sistema de operación está situado en una estación de recarga de baterías para vehículos eléctricos. En otra realización, el metal consiste en zinc.

De acuerdo con una realización de esta invención, el sistema funciona en un modo de carga simple.

En un modo de funcionamiento de carga simple, el sistema no incluye ningún depósito de combustible nuevo, ningún depósito de fluidificante ni ningún depósito de combustible gastado. En el estado inicial del sistema, la cámara de ánodo de la pila está vacía. Dicho sistema funciona de la siguiente manera (Figura 1):

- i. el combustible metálico nuevo fluye al interior de la pila a través de la entrada de combustible (4);
- ii. el combustible se descarga en la pila de metal-aire, donde se toma corriente del electrodo de aire (1) y el colector de corriente de ánodo (3);
- iii. el fluidificante fluye al interior de la pila a través de la entrada de fluidificante (6);
- iv. se produce la fluidificación del combustible gastado sólido y semisólido;
- v. la salida de combustible (5) se abre, y el combustible gastado fluidificado fluye saliendo de la pila y saliendo del sistema hasta la estación de recarga; opcionalmente se aplica una fuerza mecánica, tal como un pistón (7) de movimiento descendente, al combustible fluidificado para retirar más rápidamente el combustible gastado;
- v. se repiten las etapas (i) a (v).

De acuerdo con otra realización de esta invención, el sistema funciona en un modo de carga múltiple (Figura 1).

En un modo de funcionamiento de carga múltiple, el sistema incluye un depósito de combustible nuevo (8), un depósito de fluidificante (9) y un depósito de combustible gastado (10). En el estado inicial del sistema, la cámara de ánodo de la pila y los depósitos están vacíos. Dicho sistema funciona de la siguiente manera:

- i. el depósito de combustible nuevo (8) se llena de combustible nuevo, y el depósito de fluidificante (9) se llena de un fluidificante correspondiente; la cantidad de fluidificante corresponde a la cantidad de combustible nuevo rellenado en el depósito de combustible; el depósito de combustible gastado (10) se vacía;
- ii. la pila se llena de combustible nuevo desde el depósito de combustible nuevo (8) a través de la entrada de combustible nuevo (4);
- iii. el combustible se descarga en la pila de metal-aire, donde se toma corriente del electrodo de aire (1) y el colector de corriente de ánodo (3);
- iv. el fluidificante fluye al interior de la pila desde el depósito de fluidificante (9) a través de la entrada de fluidificante (6);
- v. se produce la fluidificación del combustible gastado sólido y semisólido;
- vi. la salida de combustible (5) se abre, y el combustible gastado fluidificado fluye saliendo de la pila y entrando en el depósito de combustible gastado (10); opcionalmente se aplica una fuerza mecánica, tal como un pistón (7) de movimiento descendente u otro medio de bombeo, al combustible fluidificado para retirar más rápidamente el combustible gastado;

vii. se repiten las etapas (ii) a (vi) hasta que no queda nada de combustible nuevo en el depósito de combustible nuevo (8);

viii. se repiten las etapas (i) a (vii).

5 En una realización, el combustible metálico utilizado en el sistema se puede preparar "sobre demanda". Es decir, el metal, el electrolito y el agente espesante se pueden mezclar entre sí justo antes de que haya que cargar combustible nuevo en las pilas. De este modo no se produce corrosión del combustible metálico antes de cargarlo en la pila. En otra realización, el metal consiste en zinc.

10 En una realización, los términos "un" o "uno" o "una" se refieren a al menos uno o una. En una realización, la expresión "dos o más" puede tener cualquier denominación que sea apropiada para un fin particular. En una realización, "alrededor de" o "aproximadamente" o "más o menos" pueden comprender una desviación del término indicado del + 1%, o en algunas realizaciones del -1%, o en algunas realizaciones del $\pm 2,5\%$, o en algunas realizaciones del $\pm 5\%$, o en algunas realizaciones del $\pm 7,5\%$, o en algunas realizaciones del $\pm 10\%$, o en algunas realizaciones del $\pm 15\%$, o en algunas realizaciones del $\pm 20\%$, o en algunas realizaciones del $\pm 25\%$.

15 Los siguientes ejemplos se presentan con el fin de ilustrar más detalladamente las realizaciones preferentes de la invención. No obstante, no han de ser interpretados en modo alguno como limitativos del alcance amplio de la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

20 Una pareja de espesante-fluidificante para retirar combustible gastado sólido o semisólido del compartimento de ánodo en una pila de Zn-aire

25 Un compartimento de ánodo de una pila de zinc-aire se llenó con 8 g de combustible de zinc en gel, que incluía polvo de zinc, solución de electrolito, y carbopol como un agente espesante, y pudo proporcionar 5 Ah de capacidad de descarga. La pila se descargó, el combustible de zinc gastado formó una "torta" semisólida. Una vez completa la descarga de la pila se añadieron unas gotas (1 cc) de peróxido de hidrógeno al 10% en peso al combustible de zinc gastado, que provocaron una transformación de la "torta" de una fase sólida o semisólida a una fase semilíquida a modo de gel, posibilitando una depuración sencilla del compartimento de ánodo de la pila sin aplicación de medios mecánicos extremos, tales como trituración o aplicación de medios poco factibles que requieren mucho tiempo, tal como una disolución.

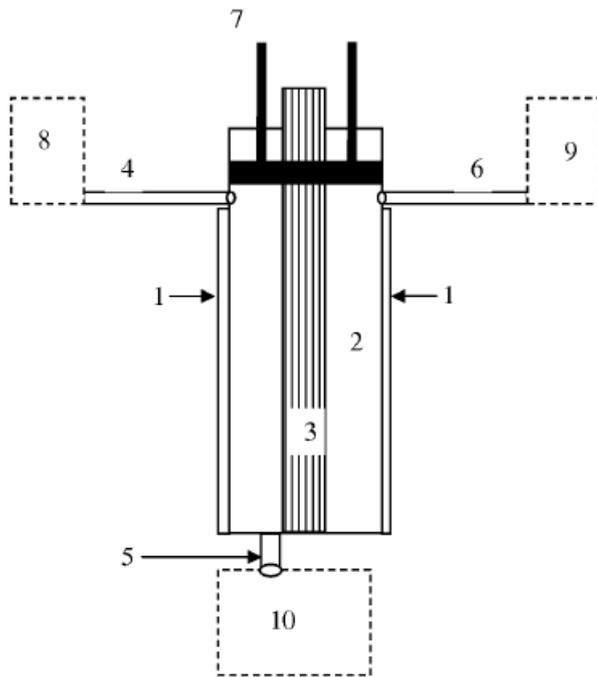
30 La adición de peróxido de hidrógeno al combustible de zinc gastado fluidificó la "torta" de combustible gastado sin cambiar la estructura química del óxido de zinc.

35 El uso de un carbopol-peróxido de hidrógeno (pareja de espesante-fluidificante) era ventajoso porque el proceso de liquidación no cambiaba o modificaba la estructura química del combustible de zinc gastado y, por consiguiente, no cambiaba o modificaba la naturaleza química de la pila. Por lo tanto, una vez que se produjo la liquidación, no quedó ningún resto de ningún material en el sistema, excepto agua generada después de la adición de peróxido de hidrógeno. Esto permite la recuperación simple de combustible metálico de zinc mediante procesamiento electroquímico externo/interno.

REIVINDICACIONES

1. Un método para retirar o reducir la concentración de combustible gastado sólido o semisólido de una pila o batería de combustible de metal-aire, comprendiendo dicho método la adición de un fluidificante a un compartimento de ánodo de dicha pila o batería, retirando o reduciendo de este modo la concentración de dicho combustible gastado.
2. Un método para cargar y descargar una pila de combustible de metal-aire, consistiendo dicho método en:
 - (i) cargar dicho compartimento de ánodo con combustible metálico, solución de electrolito y un agente espesante, formando dicho agente espesante un gel de combustible metálico en dicho compartimento;
 - (ii) descargar electroquímicamente dicha pila formando combustible gastado sólido y semisólido;
 - (iii) añadir un fluidificante a dicho compartimento de ánodo de dicha pila de combustible de metal-aire de acuerdo con el método de la reivindicación 1, retirando o reduciendo de este modo la concentración de dicho combustible gastado, permitiendo dicha adición de dicho fluidificante la descarga de combustible gastado sólido y semisólido; y
 - (iv) repetir las etapas (i) a (iii);
- añadiéndose dicho fluidificante antes de la etapa de descarga, durante la etapa de descarga o después de la etapa de descarga.
3. El método según las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicho metal es zinc.
4. El método de las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicho fluidificante comprende una solución de peróxido.
5. El método según la reivindicación 4, en el que dicha solución de peróxido consiste en una solución de peróxido de hidrógeno y dicha solución de peróxido de hidrógeno está en una concentración entre aproximadamente el 0,01% y el 50% p/p.
6. El método de las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicho fluidificante comprende un precursor de peróxido de hidrógeno.
7. El método de la reivindicación 6, en el que dicho precursor de peróxido de hidrógeno consiste en perborato de sodio, perborato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de potasio o cualquier combinación de los mismos.
8. El método según la reivindicación 2, en el que dicho combustible metálico en dicho compartimento de ánodo se genera electroquímicamente de forma reversible.
9. El método según la reivindicación 2, en el que dicho agente espesante consiste en almidón, alcohol polivinílico, poli(ácido acrílico), carboximetil celulosa, un gelador de polímero reticulado, copolímero de etileno-anhídrido maleico o cualquier combinación de los mismos.
10. El método según la reivindicación 9, en el que dicho poli(ácido acrílico) es carbopol.
11. Una pila de combustible de metal-aire que comprende:
 - (i) un electrodo de aire;
 - (ii) un compartimento de ánodo que comprende combustible metálico;
 - (iii) un colector de corriente para dicho ánodo;
 - (iv) una entrada de combustible metálico;
 - (v) una entrada de fluidificante; y
 - (vi) una salida de combustible metálico gastado;
- comprendiendo dicha pila además un depósito de fluidificante conectado con dicha entrada de fluidificante.
12. La pila según la reivindicación 11, comprendiendo dicha pila además un depósito de combustible conectado con dicha entrada de combustible, un depósito de combustible gastado conectado con dicha salida de combustible metálico gastado, y/o un dispositivo mecánico para descargar combustible gastado fluidificado.
13. La pila según la reivindicación 11, en la que dicho combustible metálico está en forma de un gel.

14. La pila según la reivindicación 11, en la que dicho combustible metálico comprende un polvo de zinc, un electrolito alcalino y un agente espesante.
15. La pila según la reivindicación 11, en la que dicho metal consiste en zinc.
16. La pila según la reivindicación 14, en la que dicho agente espesante consiste en un poli(ácido acrílico).



- | | |
|-----|---------------------------------|
| 1. | Electrodo de aire |
| 2. | Compartimento de ánodo |
| 3. | Colector de corriente de ánodo |
| 4. | Entrada de combustible (nuevo) |
| 5. | Salida de combustible |
| 6. | Entrada de fluidificante |
| 7. | Mecanismo de descarga mecánica |
| 8. | Depósito de combustible nuevo |
| 9. | Depósito de fluidificante |
| 10. | Depósito de combustible gastado |

FIGURA 1