

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 031**

51 Int. Cl.:

H01M 4/42 (2006.01)

H01M 12/06 (2006.01)

H01M 10/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.11.2013 PCT/US2013/071155**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2014 WO14085172**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2013 E 13857994 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 2926395**

54 Título: **Electrodos de zinc para baterías**

30 Prioridad:

28.11.2012 US 201261730946 P

15.03.2013 US 201313832576

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.10.2018

73 Titular/es:

**THE GOVERNMENT OF THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE NAVY (100.0%)
Naval Research Laboratory 4555 Overlook Avenue, S.W. Code 1008.2
Washington, DC 20375, US**

72 Inventor/es:

**PARKER, JOSEPH, F.;
LONG, JEFFREY, W. y
ROLISON, DEBRA, R.**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 687 031 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

Electrodos de zinc para baterías

5 **Campo técnico**

La presente divulgación se refiere general a electrodos porosos de zinc para su uso en baterías y otros usos.

10 **Descripción de la técnica relacionada**

10 El esfuerzo en curso para satisfacer las exigencias de los mercados de la energía siempre crecientes, incluyendo los
vehículos eléctricos y dispositivos electrónicos portátiles, ha conducido a la investigación de tecnologías de baterías
que prometen superar algunos de los inconvenientes de las baterías de ion-litio. Aunque las baterías de ion-litio
15 tienen los beneficios de una baja autodescarga, no efecto memoria, y por encima de todo, su recargabilidad, la
aplicación más amplia del almacenamiento de energía basado en ion-litio está limitada por razones de seguridad,
costes de fabricación, y densidades de energía específicas más bajas ($<200 \text{ W h kg}^{-1}$) con relación a otras
prometedoras tecnologías de batería (Lee et al., "Metal-air batteries with high energy density: Li-air versus Zn-air"
Adv. Energy Mater. **2011**, *1*, 34-50). Las baterías de zinc-aire, por ejemplo, tienen densidades de energía específicas
20 altamente prácticas (400 W h kg^{-1}) y la ventaja de un material activo barato y medioambientalmente amigable (zinc)
acoplado a cátodos de respiración de aire que consumen oxígeno molecular, que no necesita ser almacenado
dentro de la batería (Neburchilov et al., "A review on air cathodes for zinc-air fuel cells" *J. Power Sources* **2010**, *195*,
1271-1291). Aunque exitosa como una batería primaria en ciertas aplicaciones comerciales (por ejemplo, el mercado
de ayudas auditivas), la utilidad tradicional del zinc-aire está perjudicada por su limitada recargabilidad, carencia de
25 potencia de impulso, y utilización moderada de la capacidad de descarga teórica ($< 60 \%$). Estas limitaciones son
inherentes al comportamiento electroquímico del zinc (Zn) en los factores de forma de ánodo tradicionales que se
usan en las baterías zinc-aire comerciales.

30 Cuando se descarga una batería de zinc-aire que contiene polvo de zinc mezclado con un agente gelificante,
electrolito, y aglutinantes como el electrodo negativo, el zinc metálico se oxida y reacciona con los iones hidróxido
del electrolito para formar iones de zincatos solubles. Los iones de zincato disueltos se difunden desde su punto de
electrogenación hasta que alcanzan condiciones de supersaturación, y rápidamente se precipitan y deshidratan
para formar óxido de zinc semiconductor (ZnO) (Cai et al., "Spectroelectrochemical studies on dissolution and
35 passivation of zinc electrodes in alkaline solutions" *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 2125-2131). Tras la recarga
electroquímica, el óxido de zinc resultante se reduce de vuelta a zinc metálico, aunque con una forma que difiere de
la descarga inicial. Cuando se incrementa el número de ciclos descarga-carga, este cambio de forma se hace más
pronunciado, provocando eventualmente el crecimiento de dendritas desde el electrodo negativo hasta que perforan
el separador y provocan cortocircuitos eléctricos que finalizan el funcionamiento de la batería.

40 El documento US 5780186 divulga un ánodo de zinc para su uso en una batería recargable de alta densidad. El
documento WO 00/55931 divulga esponjas porosas de zinc que pueden usarse en baterías secundarias. El
documento US 2640864 se refiere a métodos de realización de un electrodo negativo poroso de zinc ligero para
baterías primarias. El documento US 2005/003271 divulga una estructura en 3D porosa de zinc usada como un
electrodo.

45 **Breve resumen**

Se divulga en el presente documento un artículo que comprende una red continua que comprende zinc y una red
continua de espacios vacíos que interpenetran en la red de zinc. La red de zinc es una estructura fundida,
50 monolítica.

También se divulga en el presente documento un método que comprende: proporcionar una emulsión que
comprende un polvo de zinc y una fase líquida; secar la emulsión para formar una esponja; sinterizar la esponja en
una atmósfera inerte para formar una esponja sinterizada; calentar la esponja sinterizada para formar una esponja
oxidada que comprende óxido de zinc sobre la superficie de la esponja oxidada; y reducir electroquímicamente el
55 óxido de zinc para formar una esponja de zinc metálico.

De acuerdo con la invención se proporciona aquí un artículo de acuerdo con la reivindicación 1. De acuerdo con un
segundo aspecto de la invención se proporciona una celda electroquímica de acuerdo con la reivindicación 7. De
60 acuerdo con un aspecto adicional de la invención se proporciona un método de acuerdo con la reivindicación 8.

60 **Breve descripción de los dibujos**

Se obtendrá más fácilmente una apreciación más completa de la invención con referencia a la siguiente descripción
de las realizaciones de ejemplo y los dibujos adjuntos.

65 La Fig. 1 muestra una fotografía (parte superior) y micrográficos de escaneado electrónico (parte media e

inferior) de una esponja de zinc en 3D después de calentamiento en argón y aire, mostrando la red fundida, porosa conectada a través del monolito y la estructura superficial de las partículas individuales dentro de la esponja.

5 La Fig. 2 muestra la comparación de esponjas de zinc en el estado de pos-calentamiento (izquierda: A, C, E) y después de la etapa de reducción electroquímica (derecha: B, D, F) tal como se mide por (A, B) espectroscopia por impedancia electroquímica; (C, D) difracción por rayos X; y (E, F) microscopía por escaneado de electrones.

10 La Fig. 3 muestra (parte superior) potenciales de descarga en una configuración de semicelda con corrientes aplicadas crecientes, 5 mA-200 mA en incrementos de 10 minutos y la dependencia lineal (parte inferior) de la tensión de descarga en estado estable cuando se incrementan las corrientes aplicadas.

15 La Fig. 4 muestra (parte superior) demostraciones de batería de zinc-aire de celda completa, preparadas usando los ánodos de esponja de zinc descritos y un cátodo de aire de carbón/criptomelano/Teflón® y (parte inferior) perfiles de descarga de tres celdas de zinc-aire con densidades de corriente de descarga de -5 mA cm^{-2} , -10 mA cm^{-2} , y -24 mA cm^{-2} .

20 La Fig. 5 muestra (parte superior) un diagrama de celda simétrica de esponja Zn/ZnO y (parte inferior) datos de ciclos de descarga para hasta 45 barridos en una alternancia de carga impuesta entre $+24 \text{ mA cm}^{-2}$ y -24 mA cm^{-2} .

25 La Fig. 6 muestra (parte superior) el SEM de una partícula simple de una esponja de zinc completamente reducida, totalmente metálica y (parte inferior) el SEM que demuestra la formación de un recubrimiento de ZnO compacto sobre la superficie de la esponja de Zn después de ciclos de carga/descarga para 45 barridos a $\pm 24 \text{ mA cm}^{-2}$; nótese que a esa macroescala ($> 10 \text{ }\mu\text{m}$) no se observan dendritas.

Descripción detallada de realizaciones de ejemplo

30 En la descripción que sigue, por finalidades de explicación y no de limitación, se exponen detalles específicos para proporcionar una comprensión global de la presente divulgación. Sin embargo, será evidente para un experto en la materia que la presente materia objeto puede ponerse en práctica en otras realizaciones que se separan de estos detalles específicos. En otros casos, se omiten descripciones detalladas de métodos y dispositivos bien conocidos de modo que no se complique la presente divulgación con detalles innecesarios.

35 Los requisitos fundamentales para baterías secundarias conteniendo zinc son dobles. En el caso del zinc-aire, la estructura del cátodo de respiración de aire debe contener catalizadores tanto para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) para la descarga de la batería como la reacción de evolución de oxígeno (REO) para la reacción inversa con la recarga. El compuesto de ánodo de zinc requiere o bien aditivos de inhibición de dendritas o bien su arquitectura debe diseñarse de modo que la densidad de corriente se distribuya uniformemente a todo lo largo de la estructura del zinc, disminuyendo de ese modo la probabilidad de formación de dendritas y el cortocircuito eventual de la batería. Esta divulgación se enfoca en este rediseño de las arquitecturas del zinc para estudiar la aplicación para estas esponjas de zinc a ser usadas en sistemas de batería secundarios que contienen zinc.

45 Se divulga en el presente documento un planteamiento para sustituir los ánodos de zinc en lecho de polvo con esponjas de zinc altamente porosas, monolíticas, y en 3D conectadas a todo lo largo como electrodos negativos para su uso en las baterías que contienen zinc de alto rendimiento actuales y a ser desarrolladas. En general, las esponjas de zinc se fabrican mediante la formación de un lodo de polvo de zinc en una mezcla en dos fases en presencia de estabilizadores de emulsión para proporcionar mezclas altamente viscosas, aunque pueden verterse, que se secan en moldes y se tratan posteriormente térmicamente para conducir a electrodos monolíticos robustos.

50 Las esponjas de zinc pueden presentar elevadas áreas superficiales debido a la red de poros interconectada (dimensionadas a $10\text{-}75 \text{ }\mu\text{m}$), que puede conducir a un incremento en la densidad de potencia que puede conseguirse con relación a las baterías comerciales que contienen zinc. Después de una etapa de reducción electroquímica, el electrodo listo para el dispositivo está interconectado en 3D, es altamente conductor, altamente poroso, infiltrado con electrolito, estructuralmente sólido y proporciona una plataforma ideal para su uso en baterías recargables que usen ánodos de zinc o para baterías primarias en las que se desee una utilización del zinc más alta.

55 La red de la esponja totalmente metálica proporciona un entorno electrónico mejorado de distribución de corriente, inhibiendo de ese modo la formación de dendritas que conducen a cortocircuitos eléctricos. Se muestra la caracterización preliminar del ánodo de esponja de zinc en configuraciones de semicelda inundada, así como evaluaciones en prototipos de batería zinc-aire de celda completa, y demostración de recargabilidad sin formación perjudicial de dendritas.

60

Las trayectorias en 3D totalmente metálicas, altamente conductoras que permiten una distribución de corriente mejorada a todo lo largo de la estructura del electrodo descartan ciclos de carga y descarga que tengan una ubicación de reacción irregular y altas densidades de corriente locales que estimulan la formación de dendritas (Zhang, "Electrochemical thermodynamics and kinetics," *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. 1996, 1ª Ed.; Arora et al., "Battery separators" *Chem. Rev.* 2004, 104, 4419-4462). Además, una red de zinc altamente porosa permite

elementos de volumen confinado con alto volumen de superficie a electrolito con una saturación simultánea más rápida del zincato tras la descarga y una deshidratación más rápida a ZnO, minimizando así el cambio de forma.

5 El electrodo contiene dos redes bicontinuas interpenetrantes. Una es sólida y comprende zinc y la otra son espacios vacíos. De ese modo el electrodo es una estructura de zinc porosa que puede estar en la forma comúnmente denominada como esponja. La red de zinc puede contener zinc en ambas superficies y en el interior de la red. Esto es, no es zinc recubierto sobre un sustrato poroso no de zinc, y puede ser zinc puro o casi puro en toda ella. La red de zinc puede comprender también óxido de zinc y/o oxihidróxidos de zinc que se forman sobre la superficie cuando se descarga el electrodo en una celda. La red de zinc es una estructura fundida, monolítica en tres dimensiones. La estructura no se fabricaría meramente mediante el prensado conjunto de partículas de zinc. Dicho material prensado no tendría las partículas de zinc fundidas juntas dado que las partículas prensadas se separarían entre sí. La red de zinc puede tener menos del 5 % en peso de óxido de zinc incluso menos del 1 % en peso. Un porcentaje menor de óxido de zinc puede dar como resultado un mejor rendimiento del electrodo, sin embargo dado que el zinc puede oxidarse espontáneamente en el aire, puede no ser posible que el electrodo esté completamente libre de óxido de zinc.

15 Tal como se usa en el presente documento, los espacios vacíos se refieren al volumen dentro de la estructura que no es la red de zinc ni otro material fijado al mismo. El espacio vacío puede llenarse con un gas o líquido, tal como un electrolito, y hacerse referencia a él aún como un espacio vacío.

20 Un método de ejemplo para fabricar el electrodo comienza proporcionando una emulsión de un polvo de zinc en una fase líquida. Puede usarse cualquier tamaño de partícula del polvo de zinc, incluyendo pero sin limitarse a, 100 µm o menos. Tamaños de partícula más pequeños pueden dar como resultado un mejor rendimiento del electrodo. La fase líquida de la emulsión puede ser cualquier líquido o mezcla de los mismos que pueda evaporarse y en la que pueda emulsificarse el polvo de zinc. Una mezcla de agua y decano es una fase líquida adecuada. La emulsificación puede mejorarse por la adición de un emulsificador y/o un estabilizador de la emulsión. Un emulsificador adecuado es dodecilsulfato sódico y un estabilizador de la emulsión adecuado es carboximetilcelulosa. Son conocidos en la técnica otros emulsificadores y estabilizadores de emulsión adecuados. El zinc metálico puede alearse con indio y bismuto u otros dopantes o aditivos de emulsión que suprimen la evolución de gas y corrosión de la esponja, lo que puede mejorar el rendimiento del electrodo.

30 La emulsión se introduce en un contenedor que define el tamaño y forma deseados del monolito de Zn/ZnO deseado, y a continuación se seca para eliminar el componente líquido. La emulsión seca conduce a un objeto sólido poroso que comprende partículas de Zn/ZnO y huecos, designado en el presente documento como una "esponja"; este objeto poroso puede ser frágil debido a que las partículas de polvo de zinc no están fundidas entre sí.

35 A continuación la esponja se sinteriza bajo una baja presión parcial de oxígeno para formar una esponja sinterizada. Dichas condiciones pueden hallarse tanto en una atmósfera inerte (flujo de argón o nitrógeno) como bajo vacío, todos los cuales contienen trazas de una cantidad de oxígeno. El sinterizado se realiza a una temperatura por debajo del punto de fusión del zinc. El sinterizado funde las partículas de zinc en una estructura monolítica sin provocar una fusión suficiente para cambiar significativamente la morfología global. La estructura continúa siendo una esponja. Pueden usarse cualesquiera condiciones de sinterizado que fundan entre sí las partículas de zinc. Las condiciones de ejemplo incluyen, pero sin limitarse a, sinterizado en argón a una temperatura de pico de 200 a 410 °C. La estructura fundida contiene zinc metálico con puentes de interconexión que funden entre sí las partículas.

45 A continuación, la esponja sinterizada se calienta en una atmósfera oxidante para producir óxido de zinc sobre la superficie de una esponja parcialmente oxidada. El calentamiento se realiza a una temperatura por encima del punto de fusión del zinc. Esta segunda etapa de calentamiento puede mejorar la resistencia de la esponja para un manejo adicional, tal como la incorporación en una batería u otro dispositivo. Dado que el óxido de zinc no se funde y se descompone a una temperatura mucho más alta que el punto de fusión del zinc, se preserva la estructura de esponja incluso a altas temperaturas. Se forma una pantalla de óxido de zinc que cubre la red de zinc fundida, preservando en general los puentes de zinc metálicos y núcleos de partículas de polvo dentro de la pantalla. Algunos o todos los puentes pueden convertirse parcial o totalmente en óxido de zinc, pero los puentes físicos no se destruyen. Dentro de la pantalla de óxido de zinc, el zinc metálico puede fundirse sin alterar la morfología de la esponja, mientras potencialmente se incrementa adicionalmente la resistencia de la estructura y los puentes de fusión. Pueden usarse cualesquiera condiciones de calentamiento que formen el óxido de zinc. Las condiciones de ejemplo incluyen, pero sin limitarse a, calentamiento en aire a 420 a 650 o 700 °C.

60 El óxido de zinc se reduce entonces electroquímicamente de vuelta a zinc para formar una esponja de zinc metálico. Esta esponja contiene redes de zinc interpenetrante y huecos. La reducción puede tener lugar después de que se coloque el electrodo en el dispositivo, tal como en una batería, a la que está dirigido. Pueden usarse cualesquiera condiciones electroquímicas que reduzcan el óxido de zinc. Puede realizarse, por ejemplo, mediante la aplicación de una tensión negativa a la esponja oxidada hasta que el potencial de circuito abierto respecto al zinc sea menor de 5 mV. Como anteriormente, se preservan en general los puentes de fusión y se convierten de vuelta a zinc metálico. Puede estar presente alguna cantidad de óxido de zinc sobre las superficies de la red de zinc, dado que parte del zinc se oxidará incluso a temperatura ambiente.

65

Esta estructura difiere de la fabricada mediante una única etapa de calentamiento para el calentamiento de una emulsión seca bajo vacío a alta temperatura por encima del punto de fusión del zinc. Dicho calentamiento formaría rápidamente una pantalla de óxido de zinc sobre cada partícula de zinc individual antes de que se pudieran formar los puentes de zinc metálico para fundir entre sí las partículas. Con la carencia de estos puentes, dicha estructura es altamente frágil y puede tener menos interconexiones eléctricas que la estructura presentemente divulgada.

El electrodo final puede usarse en una celda electroquímica. Dicha celda puede comprender un colector de corriente de ánodo, comprendiendo el ánodo el electrodo de esponja de zinc en contacto eléctrico con un colector de corriente de ánodo, rellenando un electrolito el espacio vacío, un cátodo, un colector de corriente de cátodo, y un separador entre el ánodo y el cátodo. La celda electroquímica puede ser una batería de zinc-aire. La construcción de dichas baterías es conocida en la técnica. Cuando el ánodo de la celda está total o parcialmente descargado, puede formarse óxido de zinc y/o, oxihidróxidos de zinc sobre la superficie de la red de zinc.

Otras posibles aplicaciones incluyen el uso de esponjas de zinc en una variedad de sistemas de batería que contienen zinc como el electrodo negativo. Las baterías de celda completa (por ejemplo, plata-zinc, níquel-zinc, zinc-carbono, zinc-aire, etc.) pueden prepararse sin modificación del procedimiento de fabricación de las esponjas de zinc descrito en el presente documento, con o sin aditivos de electrolito. Las baterías de celda completa descritas en el presente documento pueden utilizar una tapa roscada de nylon como el contenedor de la celda. Las alternativas a esto incluyen cualquier contenedor de celda que contenga zinc como un componente de electrodo. Otras alternativas incluyen procedimientos de fabricación diseñados para producir estructuras de zinc en 3D, conectadas a su través, en un esfuerzo para producir monolitos porosos de zinc con distribución de corriente uniforme como un medio para suprimir la formación de dendritas, mejorar la capacidad de ciclos, y/o incrementar la utilización del zinc en baterías primarias o secundarias que contengan zinc.

El desarrollo de baterías que contengan zinc capaces de un funcionamiento con alta potencia y la mejora de la recargabilidad requiere un rediseño de la arquitectura del electrodo de zinc para proporcionar interfaces electroquímicas de elevada área superficial y para soportar una distribución de corriente mejorada para suprimir de ese modo el excesivo crecimiento del Zn electrodepositado y la perjudicial formación de dendritas. Los compuestos de zinc en lecho de polvo tradicionales usados predominantemente como electrodos negativos en baterías comerciales que contienen zinc (por ejemplo, zinc-aire) padecen de una baja utilización (< 60 %) de la capacidad específica teórica del Zn, alto contenido de aditivos de electrolito, distribución de corriente no uniforme, y limitada recargabilidad. El electrodo divulgado en el presente documento describe la preparación de nuevos ánodos de zinc que mejoran notablemente sobre estos inconvenientes.

La formación de emulsiones de polvo de zinc con el sinterizado posterior en dos etapas y las etapas de reacción electroquímica conducen a esponjas de zinc robustas, escalables, monolíticas que están listas para el dispositivo para una variedad de baterías que contienen zinc. La esponja de zinc resultante comprende dos redes de zinc metálico interpenetradas, contiguas y huecos, lo que mejora la distribución de corriente a todo lo largo de la estructura del electrodo. Esta característica, inherente a la arquitectura 3D del ánodo, perjudica la formación de gradientes de concentración que conducirían en caso contrario a centros de reacción desproporcionados que favorecen el crecimiento de dendritas que inevitablemente provocan el cortocircuito de la batería. La batería primaria de zinc-aire usadas en el ejemplo a continuación utiliza > 20 % más de zinc que los compuestos de ánodo de zinc en lecho de polvo comerciales proporcionando de ese modo una energía específica más alta, otra característica esperada a partir de una red metálica de distribución de corriente mejorada. Además, una red altamente porosa continua con la red de zinc metálico permite elementos de volumen confinado con elevadas relaciones de superficie a volumen de electrolito que promueven una más rápida saturación del zincato tras la descarga y una deshidratación más rápida a ZnO, minimizando de ese modo el cambio de forma. Esta noción, acoplada con la supresión de dendrita resultante de la distribución mejorada de la corriente permite una recargabilidad no vista con los ánodos de Zn en baterías zinc-aire comerciales.

Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar aplicaciones específicas. Estos ejemplos específicos no se pretende que limiten el alcance de la divulgación en esta solicitud.

Ejemplo 1

Fabricación de esponjas de zinc monolítico – Una preparación típica de electrodos de esponja de zinc comienza con la formación de una emulsión de polvo de zinc en agua y decano. En un pequeño matraz o vasito de centelleo, se añadieron 6,0 g de polvo de zinc que contenían también 300 ppm de indio y 285 ppm de bismuto, tal como se adquirió en Grillo-Werke AG. Los aditivos de indio y bismuto son necesarios para disminuir el sobrepotencial de evolución de hidrógeno en electrolitos alcalinos, mientras se elimina la necesidad de aditivos tóxicos tales como plomo y mercurio (Glaeser, patente de Estados Unidos número 5.240.793). Se añadió agua (1,027 ml) y decano (2,282 ml) junto con un emulsificador, dodecilsulfato sódico (6,3 mg) y estabilizador de emulsión, carboximetilcelulosa (0,253 g). El uso de estos ingredientes en la formación de emulsiones de zinc que se usan posteriormente para fabricar electrodos de zinc se ha descrito previamente (Drillet et al., "Development of a Novel Zinc/Air Fuel Cell with a Zn Foam Anode, a PVA/KOH Membrane, and a MnO₂/SiOC-based Air Cathode" *ECS Trans.* **2010**, *28*, 13-24). La mezcla se agitó rápidamente a una velocidad de 1200 rpm durante >15 min para asegurar una

completa absorción del zinc en la emulsión. La emulsión libremente fluida, aunque viscosa se vertió en un molde cilíndrico de polietileno, y se permitió un secado al aire durante la noche. Los moldes usados en este ejemplo tenían 1,15 cm de diámetro y podrían producir esponjas de zinc de 1-4 mm de grueso; sin embargo, este procedimiento es escalable a otros tamaños y formas. Después de 16-24 horas de secado, el molde se invirtió para liberar los monolitos de zinc, que eran frágiles en esta etapa. Para robustecer las esponjas de zinc, se transfirieron muestras a un horno de tubo y se calentaron bajo argón fluyente con una rampa positiva de $2\text{ }^{\circ}\text{C m}^{-1}$ hasta una temperatura de sinterizado de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se mantuvieron durante 2 h. El flujo de argón se eliminó entonces y el tubo se abrió al aire ambiente y se calentó durante una segunda etapa a $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se mantuvo durante 2 h. Esta etapa final encapsula la superficie de las partículas de zinc sinterizado con una cubierta de agujas de ZnO que es necesaria para impartir un carácter resistente adicional a las esponjas de zinc. Después de 2 h se permitió que el tubo se enfriara sin ningún control del ritmo. El monolito resultante se caracterizó por microscopía por escaneado de electrones (SEM) tal como se ve en la Fig. 1.

Ejemplo 2

Esponjas de zinc como un electrodo negativo en baterías zinc-aire – La introducción intencional de óxido en las esponjas de zinc mejora la integridad mecánica, permitiéndolas ser manejadas de modo rutinario con un riesgo reducido de fracturas; sin embargo, una capa de óxido sobre el zinc disminuye la capacidad inicial tras la descarga e introduce resistencia de contacto cuanto se monta la celda que contiene zinc (véanse los gráficos de Nyquist de la espectroscopia por impedancia electroquímica (EIS) en la Fig. 2A). Para reducir electroquímicamente el recubrimiento de ZnO, se usó la esponja como parte del electrodo de trabajo en una configuración de semicelda, con tres electrodos con un contra-electrodo de Pt y electrodo de zinc casi de referencia en KOH 6 M. Se colocó una esponja de zinc en una envolvente de una malla de cobre recubierto con estaño para formar el electrodo de trabajo. (Se usaron contactos de estaño debido a que el estaño es galvánicamente compatible con el zinc y se suprime la corrosión del electrodo que en caso contrario sería creciente con otros colectores de corriente (por ejemplo, níquel, cobre, etc.)) En una secuencia experimental típica, se midió el potencial en circuito abierto (OCP) de la celda respecto a un electrodo casi de referencia de zinc metálico, y a continuación se realizó una medición de EIS inicial. El OCP inicial excedió 40 mV respecto al Zn y la impedancia real (R_{CT}) fue mucho más alta que la esperada para contacto metálico, consistente con la presencia de un recubrimiento de óxido de zinc pobremente conductor sobre la esponja de zinc. La reducción electroquímica de la esponja recubierta con óxido a su contraparte con zinc metálico se consigue mediante la aplicación de un potencial constante de -50 mV durante 30 min, seguido por mediciones de EIS y OCP adicionales. Esta secuencia se repitió hasta que el potencial en circuito abierto era estable en o cerca de 0 mV. Indicando una reducción completa a zinc metálico. La resistencia de transferencia de carga disminuyó a menos de $0,2\text{ }\Omega\text{ cm}^{-2}$ para la esponja de zinc electrorreducida, en comparación con la esponja de zinc poscalentada, en la que la resistencia superó los $60\text{ }\Omega\text{ cm}^{-2}$ (Figuras 2A, B). La conversión de ZnO a Zn metálico se confirmó usando difracción por rayos X (Rikagu, Figuras 2C, 2D), que mostraron una pérdida de reflexiones del ZnO, dejando solamente zinc metálico después de la electrorreducción. Además, tras la reducción no hubo pérdida obvia en la porosidad o resistencia mecánica de los monolitos de zinc; sin embargo, se registró una pérdida de masa medible, debido a la masa de oxígeno perdida cuando se reduce el ZnO a Zn así como alguna corrosión de zinc para formar productos solubles que se pierden en el electrolito alcalino. Basándose en doce experimentos de control, la pérdida de masa promedio asociada con esta etapa de reducción electroquímica es de $23,9 \pm 3,4\%$. Las Figuras 2E, 2F destacan la morfología cambiante después de la etapa de reducción, eliminando de modo efectivo la cubierta de óxido de zinc asociada con las esponjas tal como se prepararon.

La etapa de reducción descrita anteriormente disminuye con éxito la cantidad de óxido de zinc presente en la esponja, que podría limitar en caso contrario la capacidad e incrementar la resistencia cuando se incorpora en una batería que contiene zinc. La configuración del ensayo de semicelda proporciona una comprobación de calidad sobre las características de impedancia del ánodo previamente a su uso en baterías de celda completa, pero puede ser también una herramienta útil para estudiar las capacidades de potencia de las esponjas de zinc como ánodos. Por ejemplo, se fijó una esponja de zinc monolítica (1,15 cm de diámetro; 3,5 mm de grosor) a un colector de corriente de estaño con epoxi LOCTITE® Hydol® 1C™ rodeando completamente todos los componentes excepto la cara de la esponja de zinc. Se aplicó una tensión reducida de -50 mV respecto al zinc durante 50 min seguido por la descarga (es decir, oxidación) de la esponja de zinc a corriente constante (5 mA) durante 10 min para medir la tensión de descarga en estado estable. Este protocolo se repitió con corrientes aplicadas crecientemente como se muestra en la Fig. 3. Los experimentos galvanostáticos revelaron una dependencia lineal de la tensión de descarga en estado estable sobre la corriente aplicada. Incluso con una corriente impuesta de 200 mA (193 mA cm^{-2}), el sobrepotencial requerido para mantener esta densidad de corriente fue solamente 230 mV. La capacidad para mantener bajos sobrepotenciales incluso a alta carga (densidad de corriente) es una característica que habilita a la arquitectura de esponja de zinc. Las baterías que contiene zinc convencionales, incluyendo zinc-aire, funcionan típicamente con hasta 500 mV de caída con respecto a la tensión en circuito abierto (Linden, "Zinc-air cells" *Handbook of Batteries*, 1984, 2ª Ed.).

Una vez se ha reducido completamente la esponja de zinc a Zn^0 , estaba lista para usarse como un electrodo negativo en una batería de celda completa. La celda de zinc-aire de prototipo usada para ensayos preliminares se basó en una tapa roscada de nylon de 1,8 cm (Hillman Group), que se rosca junto con un orificio de 6 mm sobre la cara superior, que sirve como el lado de respiración de aire de la celda. Se fijó un hilo de platino a un colector de

corriente de estaño y se usó como el terminal negativo durante el ensayo de la batería. A continuación de la etapa de reducción electroquímica separada, la esponja de zinc, aún infiltrada con KOH 6 M, se sumergió en un gel electrolítico sintetizado a partir de 6 g de ácido poliacrílico disuelto en 100 ml de KOH 6 M. Para preparar la celda Zn-aire completa, el exceso de gel se retiró de la esponja de zinc goteada con gel, dejando solamente un recubrimiento delgado. El electrolito de gel viscoso asegura que la esponja de zinc permanece completamente infiltrada con electrolítico líquido mientras se disminuye la evaporación de disolvente. La esponja de zinc se colocó sobre el colector de corriente de estaño, y a continuación se tapó con un separador acuoso compatible con dimensiones ligeramente mayores que el diámetro de la esponja de zinc (1,15 cm). El terminal electrodo positivo comprendía un cátodo de aire compuesto de negro de carbón Ketjen, criptomelano, y Teflón® fijado a una pieza de malla de níquel, fijada a un conductor de hilo de platino. Los resultados de las celdas completas zinc-aire típicas que utilizan estos ánodos de esponja de zinc se muestran en la Fig. 4. En estos ejemplos, todos los OCP iniciales se midieron por encima de 1,4 V previamente a la descarga de las celdas completas a -5,0, -10, y -24 mA cm⁻². La tensión de descarga promedio para estas celdas fue de 1,25, 1,19, y 1,13 V, respectivamente, cada una con una tensión de corte de 0,9 V. La capacidad específica correspondiente obtenida en las descargas a -5, -10 y -24 mA cm⁻² fueron 728, 682, y 709 mAh g_{Zn}⁻¹ con densidades de energía específica respectivas de 907, 834, y 816 Wh kg_{Zn}⁻¹ y utilización del zinc correspondiente para estas celdas del 89 %, 83 %, y 86 %. Estas métricas son una mejora sobre los ánodos de compuesto de polvo de zinc comerciales, que generalmente utilizan solamente el 50-60 % de la capacidad específica teórica del zinc (Zhang, "Fibrous zinc anodes for high power batteries." *J. Power Sources*. **2006**, 163, 591).

Ejemplo 3

Reversibilidad de los ánodos de esponja de zinc – Para estudiar la reversibilidad de la esponja de zinc en 3D en una configuración de batería, sin el requisito de tener un cátodo optimizado (por ejemplo, bifuncionalmente catalítico para la RRO o REO), se usó una celda electroquímica asimétrica que contenía una esponja de Zn totalmente metálico respecto a una esponja de Zn/ZnO separada por un separador compatible acuoso. La esponja de Zn/ZnO se preparó mediante la electrorreducción de parte del ZnO presente de la esponja precalentada mediante la aplicación de -50 mV respecto al zinc en incrementos de 10 min. Se midieron la EIS y el OCP después de cada ciclo. La reducción de esta esponja se determinó cuando la R_{CT} en la EIS cayó por debajo de 0,5 Ω cm⁻², pero el OCP continuó siendo mayor de 30 mV respecto al Zn, indicando una elevada conductividad a todo lo largo de la red de la esponja, aunque permaneció el ZnO. Una segunda esponja pos-calentada se redujo a -50 mV respecto al Zn en incrementos durante 30 min como se describe en [0032] hasta que se redujo totalmente a una esponja de Zn totalmente metálico con un OCP muy próximo a 0 mV respecto al Zn. Para la construcción de la celda simétrica, el electrodo negativo fue una esponja de Zn totalmente metálico en contacto eléctrico con un colector de corriente de lámina de estaño y el electrodo positivo fue el electrodo de esponja de Zn/ZnO, también en contacto con un colector de corriente de lámina de estaño. Ambos electrodos de esponja se pre-infiltraron con KOH 6 M y se separaron por un separador compatible acuoso (véase la Fig. 5). Para la primera etapa en la evaluación de la celda simétrica, se aplicaron -24 mA cm⁻² durante 1 h para reducir parte del ZnO en la esponja de Zn/ZnO, que se acopló a la oxidación de Zn en la esponja opuesta. A continuación se aplicaron +24 mA cm⁻² en la segunda etapa para iniciar las reacciones inversas. La celda simétrica completa se sometió a ciclos a ±24 mA cm⁻² hasta que una de las etapas cruzó el umbral de ±100 mV. No se observaron cortocircuitos eléctricos. Para este ejemplo, se sometió a ciclos la celda simétrica durante 45 ciclos de carga-descarga con una profundidad de descarga de ~23 %. Para un análisis pos-ciclos, se retiraron los electrodos de la celda, se enjuagaron completamente y se secaron *in vacuo* durante la noche. Los micrográficos de escaneado electrónico muestran que las esponjas mantuvieron su porosidad pos-ciclo (Fig. 6). Además, no se observaron signos obvios de cambio de forma, formación de dendritas, o deposición no uniforme. Los ciclos de las esponjas de zinc dieron como resultado una capa compacta de zinc o de óxido de zinc sobre la superficie de las partículas del monolito en lugar de florecimiento de dendritas, demostrando un incremento en la capacidad de ciclos que es un resultado de esta arquitectura de esponja de zinc bien cableada, bien equilibrada.

Obviamente, son posibles muchas modificaciones y variaciones a la luz de las anteriores enseñanzas. Ha de entenderse por lo tanto que la materia objeto reivindicada puede ponerse en práctica en otra forma distinta a la específicamente descrita. Cualquier referencia a elementos de la reivindicación en singular, por ejemplo, usando los artículos "un", "una", "el", "la" o "dicho/a" no debe interpretarse como limitativo del elemento al singular.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo que comprende:
 - 5 una red continua que comprende zinc; y
una red continua de espacios huecos que interpenetran la red de zinc;
en el que la red de zinc es una estructura fundida, monolítica, y
en el que el artículo comprende puentes de zinc metálicos que conectan núcleos de partículas de zinc metálico.
- 10 2. El artículo según la reivindicación 1, en el que tanto la superficie de la red de zinc como el interior de la red de zinc comprenden zinc.
3. El artículo según la reivindicación 1, en el que la superficie de la red de zinc comprende uno o más de entre óxido de zinc y oxihidróxido de zinc.
- 15 4. El artículo según la reivindicación 1, en el que el artículo se fábrica mediante:
 - proporcionar una emulsión que comprende un polvo de zinc y una fase líquida;
secar la emulsión para formar una esponja;
20 sinterizar la esponja para formar una esponja sinterizada;
calentar la esponja sinterizada en una atmósfera oxidante para formar una esponja oxidada que comprende óxido de zinc sobre la superficie de la esponja oxidada; y
reducir electroquímicamente el óxido de zinc para formar una esponja de zinc metálico.
- 25 5. El artículo según la reivindicación 4, en el que el polvo de zinc o fase líquida comprende un aditivo que suprime la evolución del gas y corrosión de la esponja.
6. El artículo según la reivindicación 5, en el que el aditivo comprende bismuto e indio.
- 30 7. Una celda electroquímica que comprende:
 - un colector de corriente de ánodo;
un ánodo que comprende el artículo de la reivindicación 1 en contacto eléctrico con el colector de corriente de ánodo;
35 un electrolito que rellena el espacio hueco;
un colector de corriente de cátodo;
un cátodo en contacto eléctrico con el colector de corriente de cátodo; y
un separador entre el ánodo y el cátodo.

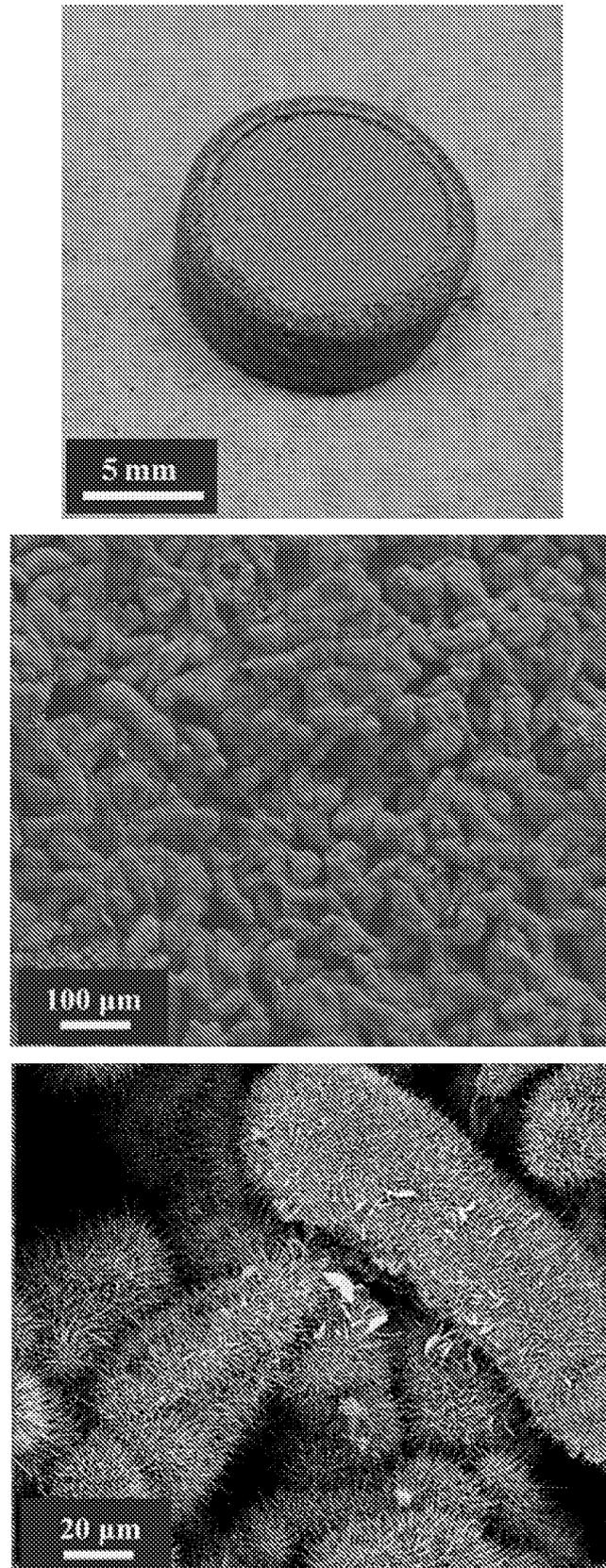


Fig. 1

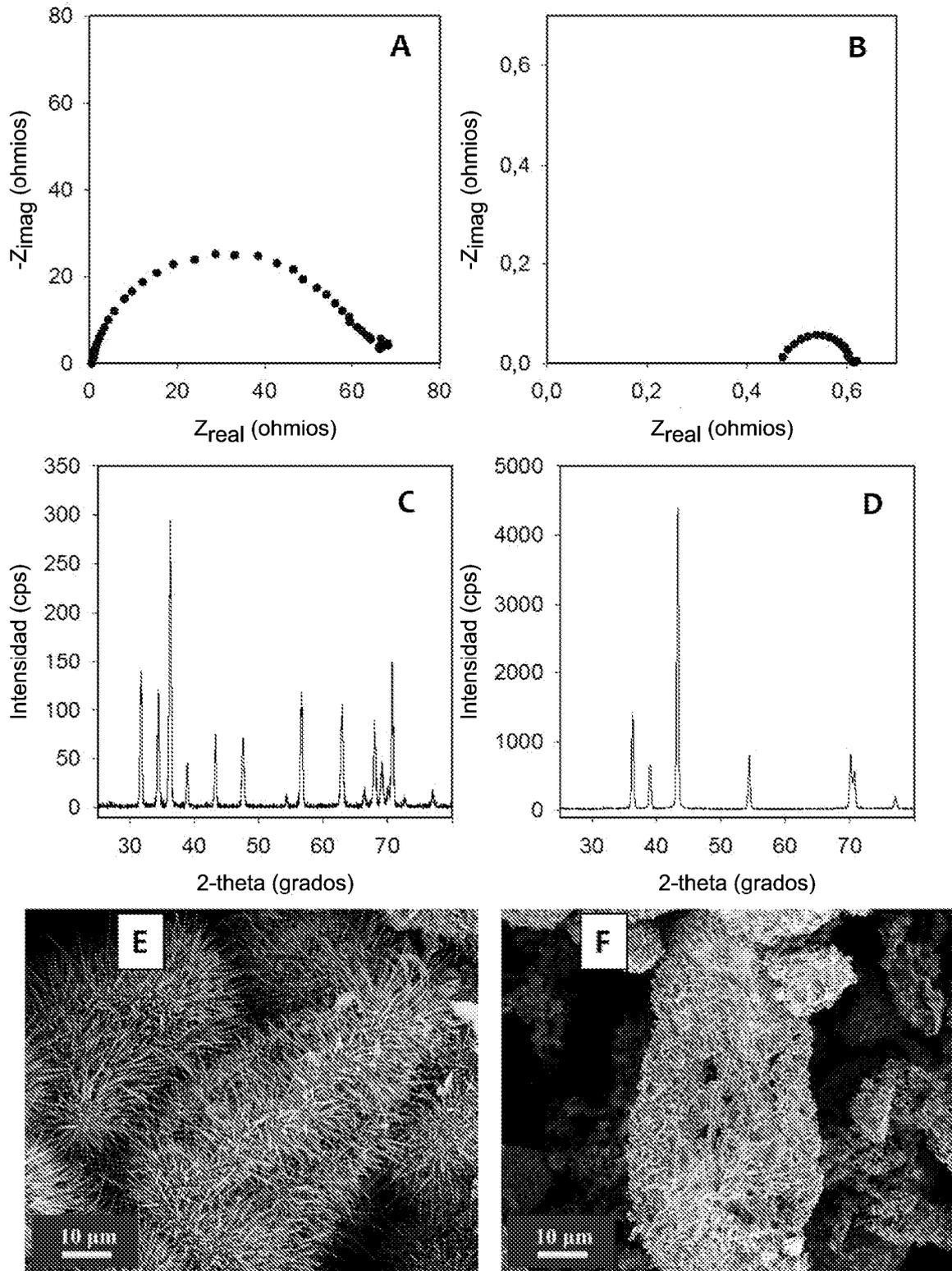


Fig. 2

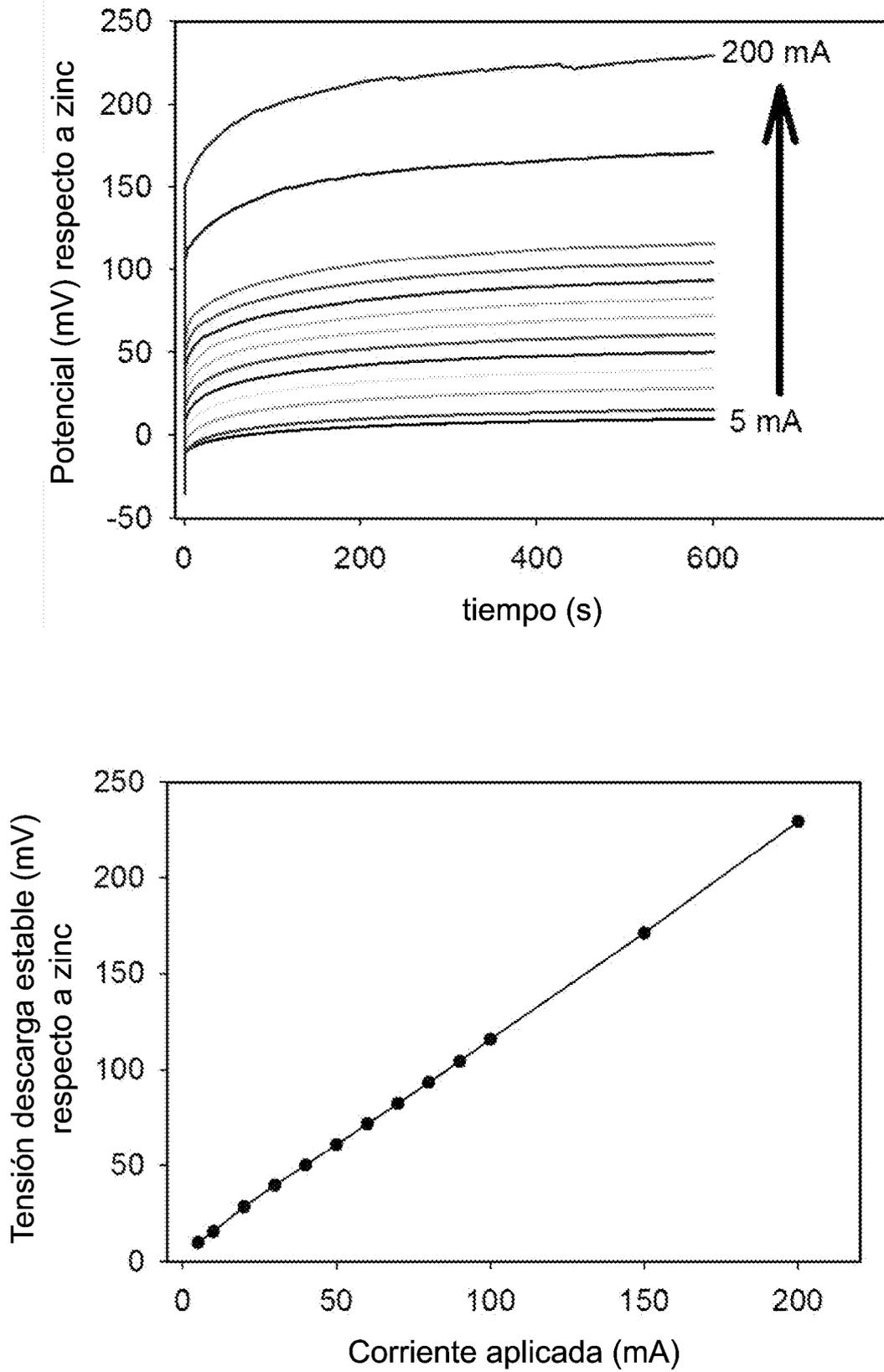


Fig. 3

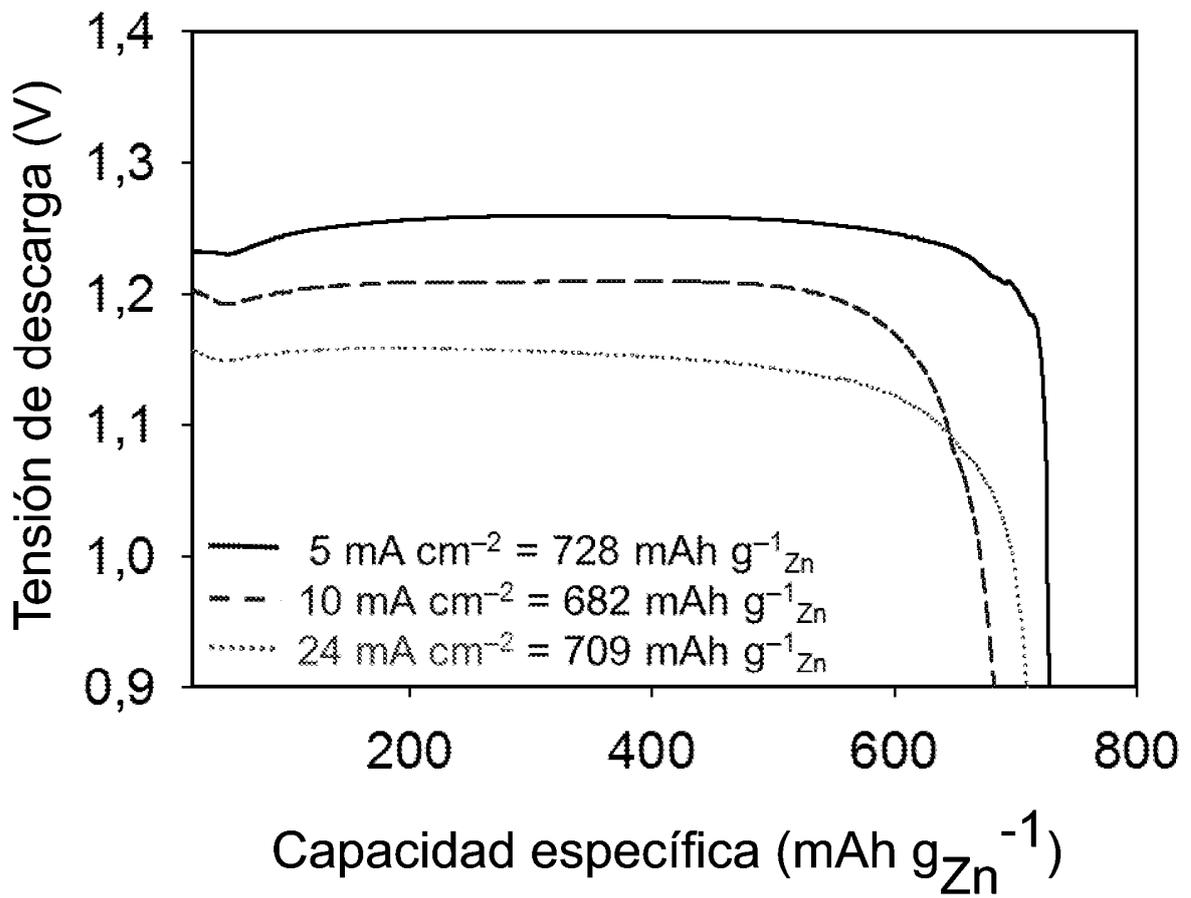
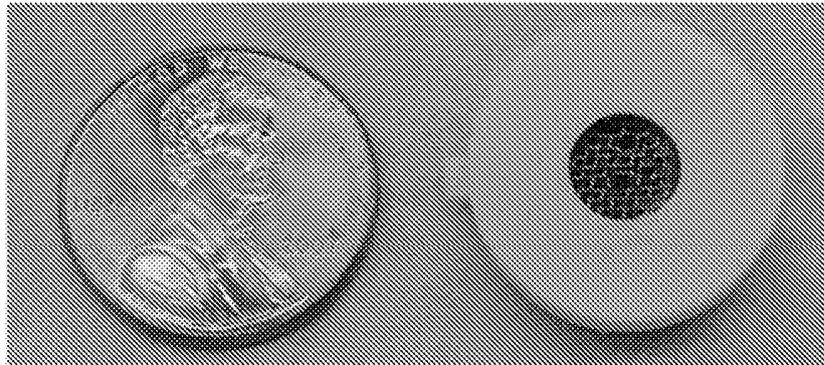


Fig. 4

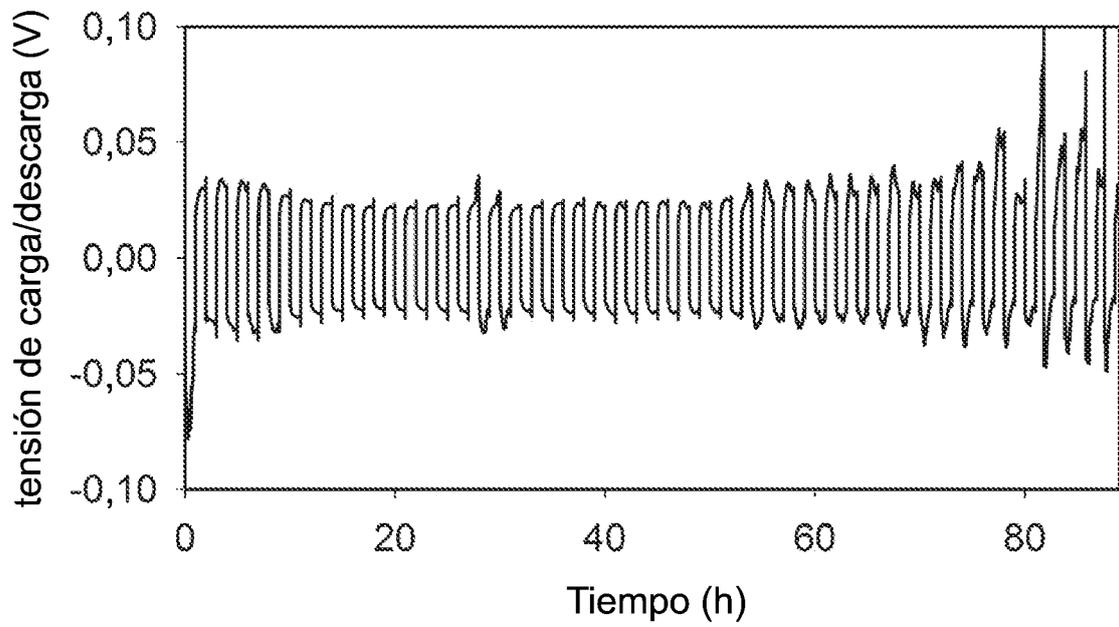
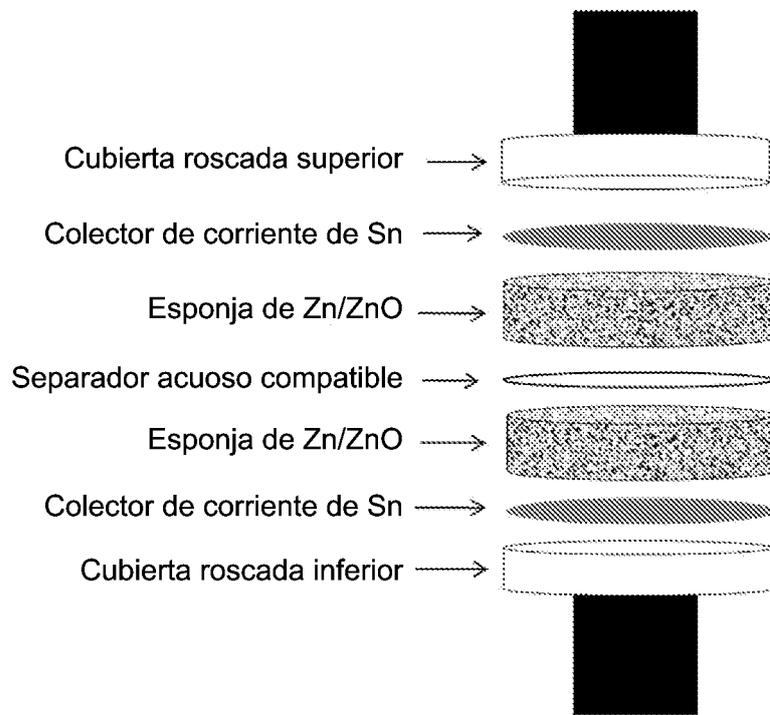


Fig. 5

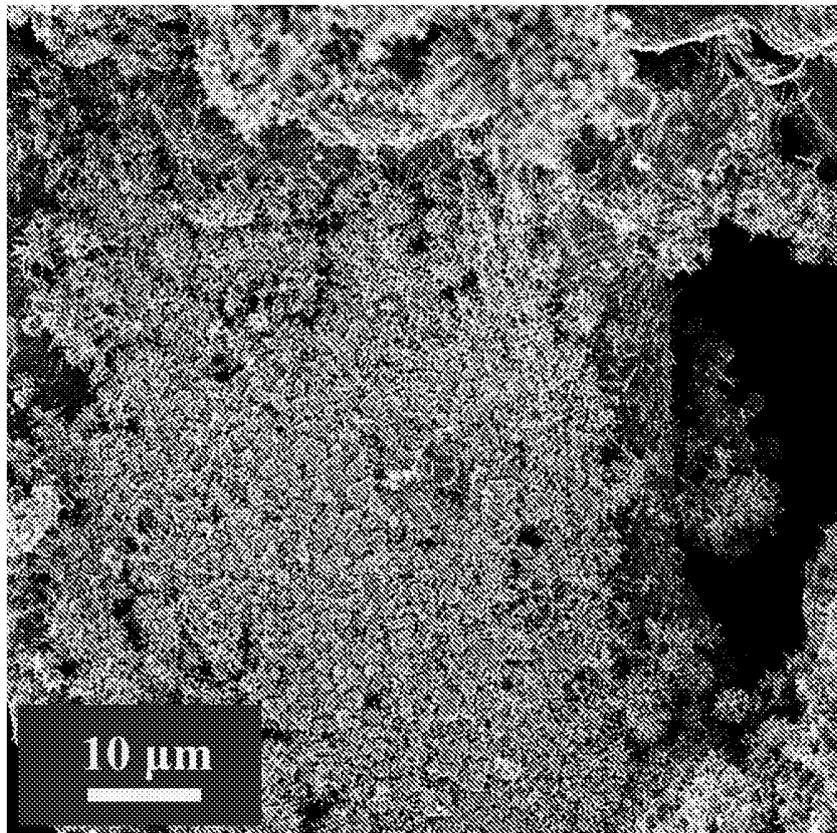
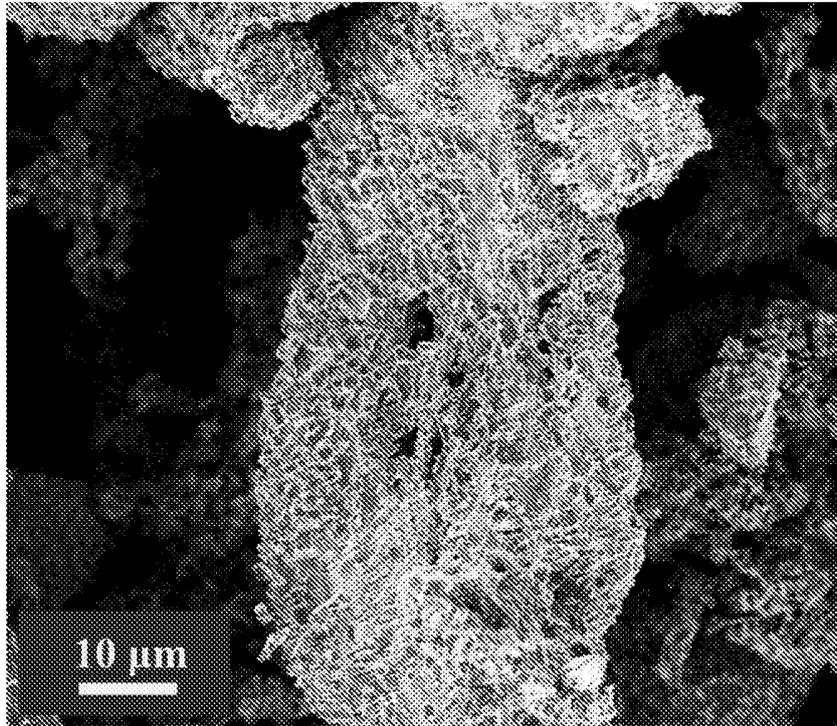


Fig. 6