

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 282**

51 Int. Cl.:

H01M 12/08 (2006.01)

H01M 10/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2013 PCT/FR2013/052846**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2014 WO14083268**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2013 E 13808110 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 2926404**

54 Título: **Procedimiento de carga de una batería de zinc-aire con potencial limitado**

30 Prioridad:

29.11.2012 FR 1261398

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

15.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TOUSSAINT, GWENAËLLE y
STEVENS, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 704 282 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

Procedimiento de carga de una batería de zinc-aire con potencial limitado

5 Sector de la técnica

La presente invención se refiere a un procedimiento electroquímico de carga de una batería de tipo zinc-aire con electrolito acuoso, así como a un procedimiento de almacenamiento y restitución de energía eléctrica que comprende la etapa de carga de acuerdo con la invención.

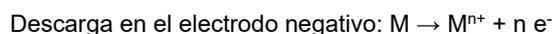
10

Estado de la técnica

Las baterías metal-aire utilizan un electrodo negativo a base de un metal tal como zinc, hierro o litio, acoplado a un electrodo de aire. El electrolito más utilizado es un electrolito acuoso alcalino.

15

Durante la descarga de dicha batería, el oxígeno se reduce en el electrodo positivo y el metal se oxida en el electrodo negativo:

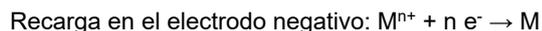


20



Cuando una batería de metal-aire debe ser recargada eléctricamente, el sentido de la corriente se invierte. El oxígeno se produce en el electrodo positivo y el metal se vuelve a depositar por reducción en el electrodo negativo:

25



La ventaja de los sistemas metal-aire radica en el uso de un electrodo positivo de capacidad infinita. Los generadores electroquímicos de tipo metal-aire son conocidos por ende por sus energías másicas elevadas, que pueden alcanzar hasta varios cientos de Wh/kg. El oxígeno consumido en el electrodo positivo no necesita ser almacenado en el electrodo, pero puede ser extraído del aire ambiente. Los electrodos de aire también se utilizan en pilas de combustible alcalinas que son particularmente ventajosas en comparación con otros sistemas debido a las cinéticas de reacción elevadas en los electrodos y debido a la ausencia de metales nobles tales como platino.

35

Se han realizado numerosos trabajos durante varias décadas para el desarrollo y la optimización de los electrodos de aire.

40 Objeto de la invención

Un electrodo de aire es una estructura sólida porosa en contacto con el electrolito líquido. La interfaz entre el electrodo de aire y el electrolito líquido es una interfaz denominada "de triple contacto" en la que están presentes de manera simultánea el material sólido activo del electrodo, el oxidante gaseoso, es decir, el aire, y el electrolito líquido. Una descripción de los diferentes tipos de electrodos de aire para baterías de zinc-aire se expone, por ejemplo, en el artículo bibliográfico de V. Neburchilov *et al.*, titulado "A review on air cathodes for zinc-air fuel cells", Journal of Power Sources 195 (2010) págs. 1271-1291.

45

Las baterías de tipo metal-aire funcionan muy bien en la descarga, pero aún deben resolverse varios problemas durante la recarga.

50

Por una parte, el electrodo de aire no está diseñado para ser utilizado en el sentido de recarga. El electrodo de aire tiene una estructura porosa y funciona como un electrodo volumétrico en el que la reacción electroquímica tiene lugar en el volumen del electrodo, en la interfaz entre un gas (oxígeno de aire), un líquido (el electrolito) y un sólido (el electrodo y el catalizador). Por lo tanto, la interfaz entre el electrodo de aire y el electrolito líquido es una interfaz denominada "de triple contacto" en la que están presentes de manera simultánea el material sólido activo del electrodo, el oxidante gaseoso, es decir, el aire, y el electrolito líquido. El electrodo de aire está habitualmente compuesto de granos de carbono de alta superficie, tal como Vulcan® XC72 comercializado por Cabot. La superficie del carbono puede aumentarse por reacción con un gas, tal como CO, antes de su integración en el electrodo de aire. Acto seguido, se fabrica un electrodo poroso por aglomeración de los granos de carbono utilizando un polímero hidrófobo fluorado tal como FEP (etileno propileno fluorado) comercializado por la sociedad Dupont. La patente WO 2000/036677 describe dicho electrodo para una batería de metal-aire.

55

60

Es preferible tener una superficie de reacción en el electrodo de aire lo más elevada posible para tener una densidad de corriente relativa a la superficie geométrica del electrodo lo más alta posible. Una gran superficie de reacción también es útil puesto que la densidad del oxígeno gaseoso es baja en relación con un líquido. La gran superficie del

65

electrodo permite multiplicar los sitios de reacción. En cambio, esta gran superficie de reacción ya no es necesaria para la reacción inversa de oxidación durante la recarga, ya que la concentración de material activo es mucho más elevada.

5 El uso de un electrodo de aire en el sentido de recarga para efectuar una reacción de oxidación y desprendimiento de oxígeno presenta numerosos inconvenientes. La estructura porosa del electrodo de aire es frágil. Los inventores han observado que esta estructura fue destruida mecánicamente por el desprendimiento del gas cuando se utilizó para producir oxígeno por oxidación de un electrolito líquido. La presión hidráulica generada dentro del electrodo por la producción de gas es suficiente para causar una ruptura en los enlaces entre los granos de carbono que
10 constituyen el electrodo de aire.

Los inventores también han observado que el catalizador añadido al electrodo de aire para mejorar el rendimiento energético de la reacción de reducción de oxígeno, tal como el óxido de manganeso o el óxido de cobalto, no es estable con el potencial necesario para la reacción de oxidación inversa. La corrosión del carbono en presencia de
15 oxígeno por oxidación del carbono también se acelera a potenciales más elevados.

Algunos inventores proponen utilizar un catalizador de reducción de oxígeno más resistente acoplado a un catalizador con desprendimiento de oxígeno en un electrodo bifuncional compuesto de dos capas acopladas eléctricamente, como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 5.306.579. Pero esta configuración produce
20 electrodos que, sin embargo, tienen una vida útil baja y un número limitado de ciclos.

La degradación del electrodo de aire, cuando se utiliza para recargar la batería de metal-aire, reduce considerablemente la vida útil de la batería. Se trata de una de las principales causas del bajo desarrollo comercial de los acumuladores de metal-aire recargables eléctricamente.
25

Un medio de proteger el electrodo de aire contra la degradación consiste en utilizar un segundo electrodo positivo que se utiliza para la reacción con desprendimiento de oxígeno. El electrodo de aire se desacopla así pues del electrodo con desprendimiento de oxígeno y solo este último se utiliza durante la fase de carga. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 3.532.548 de Z. Starchurski describe una batería de zinc-aire con un segundo
30 electrodo auxiliar utilizado para la fase de carga.

Por otra parte, también pueden ocurrir algunos problemas en el lado del electrodo negativo durante la recarga eléctrica de una batería de metal-aire, y especialmente una batería de zinc-aire.

35 Durante la recarga, los iones metálicos Zn^{2+} se reducen en el electrodo negativo y se depositan en su forma metálica Zn tan pronto como el potencial de este electrodo es suficientemente negativo. Se desea un depósito uniforme y homogéneo del metal sobre el electrodo para asegurar una buena resistencia durante los ciclos de cargas y descargas de este electrodo.

40 No obstante, se ha comprobado que, bajo ciertas condiciones, el metal se deposita en forma de espuma poco adherente a la superficie del electrodo, espuma que luego puede separarse del electrodo provocando una pérdida de material activo y, en consecuencia, una pérdida de la capacidad másica de la batería. En otros casos, se ha comprobado que el metal también puede depositarse en forma dendrítica. Estas dendritas pueden crecer hasta alcanzar el electrodo positivo durante la carga, provocando un cortocircuito interno que impide la recarga.
45

Para tratar de resolver estos problemas y producir un depósito de zinc homogéneo durante la recarga, ya se han propuesto algunas soluciones:

- 50 - la adición de aditivos en el electrolito (véase, por ejemplo, C.W. Lee *et al.*, "*Effect of additives on the electrochemical behaviour of zinc anodes for zinc/air fuel cells*", Journal of Power Sources 160 (2006) 161-164, y C.W. Lee *et al.*, "*Novel electrochemical behavior of zinc anodes in zinc/air batteries in the presence of additives*", Journal of Power Sources 159 (2006) 1474-1477),
- la creación de un separador en el electrodo (véase, por ejemplo, H.L. Lewis *et al.*, "*Alternative separation evaluations in model rechargeable silver-zinc cells*", Journal of Power Sources 80 (1999) 61-65, y E.L. Dewi *et al.*, "*Cationic polysulfonium membrane as separator in zinc-air cell*", Journal of Power Sources 115 (2003) 149-152),
- 55 - el uso de un hidrogel de polielectrolito como electrolito sólido (véase, por ejemplo, C. Iwakura *et al.*, "*Charge-discharge characteristics of nickel/zinc battery with polymer hydrogel electrolyte*" Journal of Power Sources 152 (2005) 291-294, G.M. Wu *et al.*, "*Study of high-anionic conducting sulfonated microporous membranes for zinc-air electrochemical cells*", Materials Chemistry and Physics 112 (2008) 798-804, y H. Ye *et al.*, "*Zinc ion conducting polymer electrolytes based on oligomeric polyether/PVDF-HFP blends*" Journal of Power Sources 165
60 (2007) 500-508.).

Además, el Laboratorio Lawrence Berkeley (LBL) y MATSI Inc. han buscado aumentar la porosidad en el electrodo para disminuir las densidades de corriente de superficie responsables de la formación de dendritas cuando estas
65 son elevadas.

A pesar de estas diferentes propuestas, los problemas encontrados durante la recarga de una batería de zinc-aire no se han resuelto. Uno de los objetivos de la presente invención es proponer un procedimiento de carga de una batería de zinc-aire que no provoque la formación de un depósito de zinc que sea perjudicial para el buen funcionamiento de la batería, en particular los depósitos en forma de espuma o en forma de dendritas, sobre el electrodo negativo.

Dicho procedimiento de carga mejorado debe permitir aumentar el número de ciclos de cargas y descargas eléctricas de la batería de zinc-aire y, por lo tanto, conferir ventajosamente a la batería una vida útil más larga.

Los inventores han observado que un control del potencial del electrodo negativo durante la carga para evitar que sea demasiado elevado permite limitar la formación de depósitos de zinc en forma de espuma o dendritas.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de carga de una batería de zinc-aire que comprende al menos un electrodo negativo, un primer electrodo positivo de aire y un segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno, caracterizado por que el potencial del electrodo negativo durante la carga se mantiene en un valor absoluto inferior o igual al valor de un potencial crítico de carga, estando comprendido dicho potencial crítico de carga entre 1,45 V y 1,70 V y midiéndose el potencial del electrodo negativo con respecto a un electrodo de referencia, siendo dicho electrodo de referencia el electrodo de aire de la batería que no se utiliza durante la carga.

Además, la presente invención tiene por objeto un procedimiento de almacenamiento y restitución de energía eléctrica que utiliza una batería de zinc-aire que comprende al menos un electrodo negativo y un electrodo positivo de aire, que comprende las siguientes etapas sucesivas:

- (a) una fase de carga, como se ha definido previamente, y
- (b) una fase de descarga.

Finalmente, es también un objeto de la presente invención una batería de zinc-aire que comprende:

- un polo negativo,
- un polo positivo,
- un electrodo negativo, conectado al polo negativo,
- un primer electrodo positivo de aire,
- un segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno,
- un medio de conmutación que permite conectar al polo positivo bien el primer electrodo positivo de aire o bien el segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno,
- un medio de carga de la batería, que puede conectarse al electrodo negativo y al segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno, y
- un medio de control de la carga de la batería adaptado para medir el voltaje entre el electrodo negativo y el primer electrodo positivo de aire, y para actuar sobre el medio de carga de manera que el valor absoluto de este voltaje sea inferior o igual a un valor de potencial crítico.

Descripción de las figuras

La **Figura 1** adjunta a la presente solicitud es una representación esquemática de un modo de realización de una batería objeto de la presente invención, en una configuración de recarga.

La **Figura 2** representa un ejemplo de voltaje entre el electrodo negativo y el electrodo de aire y la corriente de carga, en función del tiempo, de una batería de zinc-aire durante una fase de carga.

Descripción detallada de la invención

En la presente solicitud, los términos "carga" y "recarga" se emplean como sinónimos y son intercambiables.

El procedimiento de carga de acuerdo con la presente invención se implementa en una batería de tipo zinc-aire. Esta batería de zinc-aire comprende, de manera convencional, al menos un electrodo negativo, un primer electrodo positivo de aire y un segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno. El electrodo negativo es un electrodo de zinc (Zn/Zn^{2+}).

El primer electrodo positivo de la batería de acuerdo con la invención es un electrodo de aire. Este tipo de electrodo se ha descrito en general anteriormente. Se puede utilizar cualquier tipo de electrodo de aire en la batería de acuerdo con la presente invención. En particular, el primer electrodo positivo de aire de la batería puede ser un electrodo obtenido por aglomeración de un polvo de carbono constituido por granos de carbono con una alta superficie específica, como se describe en la solicitud de patente WO 2000/036677. El electrodo de aire, a base de partículas de carbono, puede contener además al menos un catalizador de reducción de oxígeno. Este catalizador de reducción de oxígeno se selecciona preferentemente entre el grupo constituido por óxido de manganeso y óxido de cobalto.

5 El segundo electrodo positivo de la batería de acuerdo con la invención es un electrodo con desprendimiento de oxígeno. Cualquier tipo de electrodo que cumpla con esta función conocida por los expertos en la materia puede utilizarse en la batería de acuerdo con la presente invención. El segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno puede ser, por ejemplo, un electrodo metálico estable en el electrolito de la batería, tal como un electrodo de plata, níquel o acero inoxidable.

Esta batería puede estar sometida a una o más fases de carga y a una o más fases de descarga.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención se refiere en particular a la fase de carga. Los inventores han descubierto que para resolver los problemas asociados con la formación de un depósito de zinc que es perjudicial para el buen funcionamiento de la batería, en particular los depósitos en forma de espuma o en forma de dendritas, en el electrodo negativo, el potencial del electrodo negativo durante la carga debería mantenerse con un valor absoluto inferior o igual al valor de un potencial crítico de carga, estando comprendido dicho potencial crítico de carga entre 1,45 V y 1,70 V y midiéndose el potencial del electrodo negativo con respecto a un electrodo de referencia, siendo dicho electrodo de referencia el electrodo de aire de la batería que no se utiliza durante la carga.

15 El valor del potencial crítico de carga de la batería puede variar en función de la naturaleza de la batería considerada, por ejemplo, en función de la naturaleza de los electrodos. El potencial crítico de carga puede haberse establecido previamente para una batería dada y, por lo tanto, puede tratarse de un dato proporcionado con la batería, por ejemplo, por un fabricante. Este potencial también puede determinarse experimentalmente antes de recargarlo.

20 En particular, el potencial crítico de carga de una batería de zinc-aire de acuerdo con la invención se puede determinar de acuerdo con el siguiente método:

- 25
- iniciar la carga de dicha batería de zinc-aire, pasando una corriente constante entre el electrodo de zinc y el segundo electrodo positivo con desprendimiento del oxígeno,
 - medir el potencial del electrodo de zinc con respecto al primer electrodo de aire después de un minuto de carga,
 - 30 - y
 - determinar el potencial crítico de carga agregando 20 mV al valor absoluto de dicho potencial medido.

El potencial crítico de carga está comprendido entre 1,45 V y 1,70 V, preferentemente entre 1,47 V y 1,58 V.

35 El control del potencial de electrodo negativo puede comprender la medición de este potencial, su comparación con el valor del potencial crítico de carga y una retroalimentación sobre el procedimiento de carga para mantener el valor absoluto del potencial en el valor deseado.

40 El potencial del electrodo negativo de la batería de zinc-aire se puede medir de acuerdo con los métodos conocidos por los expertos en la materia. Sin embargo, en el caso de las baterías de metal-aire, se sabe que, durante la carga, el potencial del electrodo positivo aumenta mucho más rápido que el potencial del electrodo negativo. Como resultado, es posible que la diferencia de potencial medida entre el polo positivo y el polo negativo de la batería no refleje de manera instantánea con precisión el potencial del polo negativo, y que el control sobre el voltaje en los polos de la batería no sea lo suficientemente preciso para garantizar el control del potencial del electrodo negativo.

45 Esta es la razón por la cual el potencial del electrodo negativo se puede medir ventajosamente con respecto a un electrodo de referencia. Un electrodo de referencia es un electrodo cuyo potencial se fija durante la medición. Un electrodo de trabajo, es decir, un electrodo activo durante la reacción electroquímica, no puede ser un electrodo de referencia puesto que su potencial varía debido al paso de la corriente.

50 Dicho electrodo de referencia es el electrodo de aire de la batería que no se utiliza durante la carga. Por ende, el potencial del electrodo negativo se puede medir con respecto al primer electrodo positivo de aire. De hecho, durante la fase de carga de la batería, el primer electrodo de aire no es el electrodo de trabajo y ninguna corriente circula por el mismo.

55 El uso del electrodo positivo de aire como electrodo de referencia para la medición del potencial del electrodo negativo durante la fase de carga de la batería es particularmente ventajoso puesto que no es necesario agregar un electrodo al dispositivo que solo estaría dedicado a esta función. Este modo de realización presenta la ventaja de ser simple y económico ya que no requiere modificaciones estructurales críticas en las baterías ya existentes para ser implementado. Estas no comprenden ventajosamente un electrodo adicional, su peso y su volumen no se ven afectados.

60 El procedimiento de carga de acuerdo con la invención puede comprender dos etapas:

- 65 - una primera etapa durante la cual se impone la corriente de carga y el potencial del electrodo negativo varía libremente hasta que alcanza un valor absoluto igual o inferior al valor crítico de carga, y luego
- una segunda etapa durante la cual el potencial del electrodo negativo es fijo, preferentemente en el valor crítico

de carga, y la corriente de carga varía libremente.

Preferentemente, la carga se detiene cuando el valor absoluto de la corriente de carga alcanza un valor mínimo predefinido. Dicho valor mínimo predefinido puede estar comprendido entre 5 % y 30 % de la corriente al inicio de la carga, preferentemente entre 8 % y 20 % de la corriente al inicio de la carga y, más preferentemente, entre 10 % y 15 % de la corriente al inicio de la carga. Esta parada de la fase de carga evita de manera ventajosa la formación de zinc dendrítico y espumoso que puede ocurrir al final de la carga cuando la reacción de reducción de agua en hidrógeno se vuelve predominante.

La fase de carga descrita anteriormente puede ser parte de un procedimiento de almacenamiento y restitución de energía eléctrica. La presente invención también tiene por objeto un procedimiento de almacenamiento y restitución de energía eléctrica utilizando una batería de zinc-aire que comprende al menos un electrodo negativo y un electrodo positivo de aire, que comprende las siguientes etapas sucesivas:

- (a) una fase de carga, como se ha definido anteriormente, y
- (b) una fase de descarga.

Durante la fase (a) de carga, el segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno se puede utilizar como electrodo de trabajo de la batería, es decir, como electrodo positivo activo en el que tiene lugar la reacción electroquímica que interviene durante la recarga de la batería.

Durante la fase (b) de descarga, el segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno se desconecta y el primer electrodo positivo de aire se puede utilizar como electrodo de trabajo, es decir, como electrodo positivo activo en el que tiene lugar la reacción electroquímica que interviene durante la descarga de la batería.

Además, la presente invención tiene por objeto una batería de zinc-aire que permite implementar el procedimiento de carga de acuerdo con la invención, así como el procedimiento de almacenamiento y restitución de la energía eléctrica que también es objeto de la presente invención. Dicha batería de zinc-aire comprende:

- un polo negativo,
- un polo positivo,
- un electrodo negativo, conectado al polo negativo,
- un primer electrodo positivo de aire,
- un segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno,
- un medio de conmutación que permite conectar al polo positivo bien el primer electrodo positivo de aire o bien el segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno,
- un medio de carga de la batería, que puede conectarse al electrodo negativo y al segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno, y
- un medio de control de la carga de la batería adaptado para medir el voltaje entre el electrodo negativo y el primer electrodo positivo de aire, y para actuar sobre el medio de carga de manera que el valor absoluto de este voltaje sea inferior o igual a un valor de potencial crítico.

Además de los tres electrodos descritos anteriormente, esta batería de zinc-aire comprende un polo negativo y un polo positivo. Estos dos polos permiten conectar la batería para formar un circuito de potencia: un circuito de carga en el que la batería está conectada a un medio de carga que suministra energía a la batería, o un circuito de descarga en el que la batería está conectada a cualquier dispositivo al que suministre energía. El electrodo negativo está conectado permanentemente, es decir, durante la carga y durante la descarga, al polo negativo de la batería. Durante la fase (a) de carga, el segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno se puede conectar al polo positivo de la batería y el primer electrodo positivo de aire se desconecta del polo positivo de la batería. Durante la fase (b) de descarga, el primer electrodo positivo de aire se puede conectar al polo positivo de la batería y el segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno se desconecta del polo positivo de la batería.

La batería también comprende un medio de conmutación que permite conectar al polo positivo, bien el primer electrodo positivo de aire o bien el segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno. De acuerdo con un modo de realización, la conmutación de la conexión del polo positivo entre el primer y el segundo electrodo positivo se puede accionar manualmente. Sin embargo, ventajosamente, el medio de conmutación puede conectarse a un medio de control de conmutación. Este medio puede ser electrónico y, ventajosamente, puede ser un elemento de un sistema electrónico de control o BMS. El medio de control de conmutación puede accionar el medio de conmutación de modo que sea el primer electrodo positivo de aire el que está conectado al polo positivo de la batería cuando este último está en descarga y el segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno el que está conectado al polo positivo de la batería cuando se está recargando.

El medio de control de conmutación puede adaptarse para medir el voltaje entre los polos positivos y negativos de la batería. Esto equivale a medir la diferencia de potencial entre los dos electrodos de trabajo, a saber, entre el electrodo negativo y el primer electrodo positivo de aire durante la descarga, y entre el electrodo negativo y el segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno durante la recarga.

La batería también comprende un medio de carga de la batería, que se puede conectar al electrodo negativo y al segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno, y un medio de control de carga de la batería adaptado para medir el voltaje entre el electrodo negativo y el primer electrodo positivo de aire, y para actuar sobre el medio de carga de modo que el valor absoluto de este voltaje sea inferior o igual a un valor de potencial crítico.

5 Este medio de control de carga puede ser un elemento de un sistema electrónico de control o BMS. El medio de control de carga puede adaptarse para comparar continuamente, durante la carga, el valor del potencial del electrodo negativo medido de acuerdo con la invención con un valor de consigna, aquí el valor del potencial crítico, y para enviar una señal de regulación a los medios de carga de la batería para que el valor absoluto del potencial medido permanezca más bajo que el valor de consigna.

10 Además, este medio de control de carga también puede adaptarse para comparar, continuamente, durante la carga, el valor de la corriente de carga con un valor de consigna, en este caso una corriente límite predefinida, y para enviar una señal de regulación a los medios de cargas de la batería de modo que la carga se detenga cuando la corriente medida cae por debajo de este valor de consigna.

15 La invención se describirá ahora con más detalle en referencia a la **figura 1** adjunta que representa esquemáticamente un modo de realización de una batería de zinc-aire objeto de la presente invención, en una configuración de carga.

20 La batería **1** comprende un polo negativo **2**, un polo positivo **3**, un electrodo negativo **4**, conectado al polo positivo **2**, un primer electrodo positivo de aire **5** y un segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno **6**. En la configuración representada en la **figura 1**, que es una configuración que la batería puede tomar durante una fase de carga, es el segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno **6** el que está conectado al polo positivo **3** de la pila. Sin embargo, la batería **1** también comprende un medio de conmutación **7** que permite desconectar el segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno **6** del polo positivo **3** para conectar el primer electrodo positivo de aire **5** durante las fases de descarga. Un medio de carga **11** está conectado a los polos negativos **2** y positivos **3** de la batería.

25 La batería **1** comprende además un medio de medición del potencial del electrodo negativo **8**. La medición de este potencial se efectúa midiendo el voltaje **V** entre el electrodo negativo **4** y el primer electrodo positivo de aire **5**. Durante la fase de carga de la batería representada, el primer electrodo positivo de aire **5** desempeña el papel como un electrodo de referencia puesto que no está conectado al polo positivo **3** de la batería.

30 La batería **1** comprende además un medio de control de carga **9**. Este medio de control de carga **9** compara continuamente, durante la recarga, el valor **V** medido por el medio de medición **8** con un valor de consigna **V_c**, y el medio de control de carga **9** envía una señal de regulación **10** a los medios de carga **11** de la batería de modo que el valor absoluto del potencial medido permanezca más bajo que el valor de un potencial crítico de carga definido previamente.

40 Ejemplo

Se utilizó una batería de zinc-aire que comprende un electrodo negativo de zinc de 30 cm², un primer electrodo positivo de aire compuesto por dos electrodos 30 cm² de tipo E4 comercializado por la sociedad "Electric Fuel" del grupo Aero Tech conectados en paralelo y dispuestos simétricamente en cada lado del electrodo de zinc y un segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno compuesto por dos rejillas de níquel metal de 30 cm² conectadas en paralelo y dispuestas simétricamente en cada lado del electrodo de zinc.

45 Para esta batería, el valor crítico del potencial del electrodo negativo se determinó de la siguiente manera: La corriente de carga se fijó en un valor constante de -700 mA. Después de 1 minuto de carga en esta corriente fija, el potencial del electrodo negativo se midió con respecto al electrodo de aire y fue de -1,50 V. Por lo tanto, el potencial del electrodo negativo se determinó agregando 20 mV al valor absoluto de este potencial medido, es decir, -1,52 mV.

50 Esta batería se recargó de acuerdo con el procedimiento objeto de la presente solicitud. Las curvas de carga se representan en la **figura 2**: el voltaje entre el electrodo negativo y el electrodo de aire en función del tiempo es la curva **12**; la corriente de carga en función del tiempo es la curva **13**.

60 Al principio, la corriente de carga se fijó a -700 mA. Se permitió que el voltaje entre el electrodo negativo y el electrodo de aire variara durante esta fase, mientras se controlaba que no excediera el valor límite de -1,52 mV.

65 Cuando se alcanzó este valor de -1,52 mV por primera vez, el potencial del electrodo negativo también se fijó a este valor de -1,52 mV. La carga de la batería continuó luego una segunda vez con un voltaje fijo y dejó que variara la corriente de carga.

La carga se detuvo cuando el valor absoluto de la corriente de carga alcanzó un valor mínimo fijado previamente en

-120 mA.

5 Los inventores han comprobado que cuando respetaban este procedimiento de carga, la batería de zinc-aire no presentaba ningún signo de degradación que se debiera a la formación en el electrodo negativo de un depósito de zinc en forma de espuma o en forma de dendritas. La batería de zinc-aire pudo someterse a una serie de 500 ciclos de carga como se ha descrito anteriormente y de descarga sin mostrar signos de degradación.

10 En otro ejemplo, utilizando el mismo dispositivo, en la misma configuración, la corriente de carga se fijó en -700 mA, pero el voltaje entre el electrodo negativo y el electrodo de aire se dejó libre sin ningún control o limitación durante cualquier la carga. El potencial del electrodo negativo con respecto al electrodo de aire se elevó hasta 1,68 V. Se observó un cortocircuito entre el electrodo negativo y el electrodo positivo utilizado en carga después de 12 ciclos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de carga de una batería de zinc-aire que comprende al menos un electrodo negativo, un primer electrodo positivo de aire y un segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno, **caracterizado por que**
 5 se mantiene el potencial del electrodo negativo durante la carga a un valor absoluto inferior o igual al valor de un potencial crítico de carga, estando comprendido dicho potencial crítico de carga entre 1,45 V y 1,70 V y midiéndose el potencial del electrodo negativo con respecto a un electrodo de referencia, siendo dicho electrodo de referencia el electrodo de aire de la batería que no se utiliza durante la carga.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** dicha carga de la batería se realiza en dos etapas:
- una primera etapa durante la cual se impone la corriente de carga y el potencial del electrodo negativo varía libremente hasta que alcanza un valor absoluto igual o inferior a un valor crítico de carga, y posteriormente
 - 15 - una segunda etapa durante la cual el potencial del electrodo negativo es fijo, preferentemente en el valor crítico de carga, y la corriente de carga varía libremente.
3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por el hecho de que**
 20 la carga se detiene cuando el valor absoluto de la corriente de carga alcanza un valor mínimo predefinido.
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por el hecho de que**
 el potencial crítico de carga se ha determinado de acuerdo con el siguiente método:
- iniciar la carga de dicha batería de zinc-aire, pasando una corriente constante entre el electrodo de zinc y el segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno,
 - 25 - medir el potencial del electrodo de zinc con respecto al primer electrodo de aire después de un minuto de carga, y
 - determinar el potencial crítico de carga agregando 20 mV al valor absoluto de dicho potencial medido.
- 30 5. Procedimiento de almacenamiento y restitución de energía eléctrica que utiliza una batería de zinc-aire que comprende al menos un electrodo negativo y un electrodo positivo de aire, que comprende las siguientes etapas sucesivas:
- (a) una fase de carga, como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, y
 - 35 (b) una fase de descarga.
6. Batería de zinc-aire que comprende:
- un polo negativo,
 - 40 - un polo positivo,
 - un electrodo negativo, conectado al polo negativo,
 - un primer electrodo positivo de aire,
 - un segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno,
 - un medio de conmutación que permite conectar al polo positivo bien el primer electrodo positivo de aire o bien
 - 45 el segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno,
 - un medio de carga de la batería, que puede conectarse al electrodo negativo y al segundo electrodo positivo con desprendimiento de oxígeno, y
 - un medio de control de la carga de la batería adaptado para medir el voltaje entre el electrodo negativo y el primer electrodo positivo de aire, y para actuar sobre el medio de carga de manera que el valor absoluto de este
 - 50 voltaje sea inferior o igual a un valor de potencial crítico.

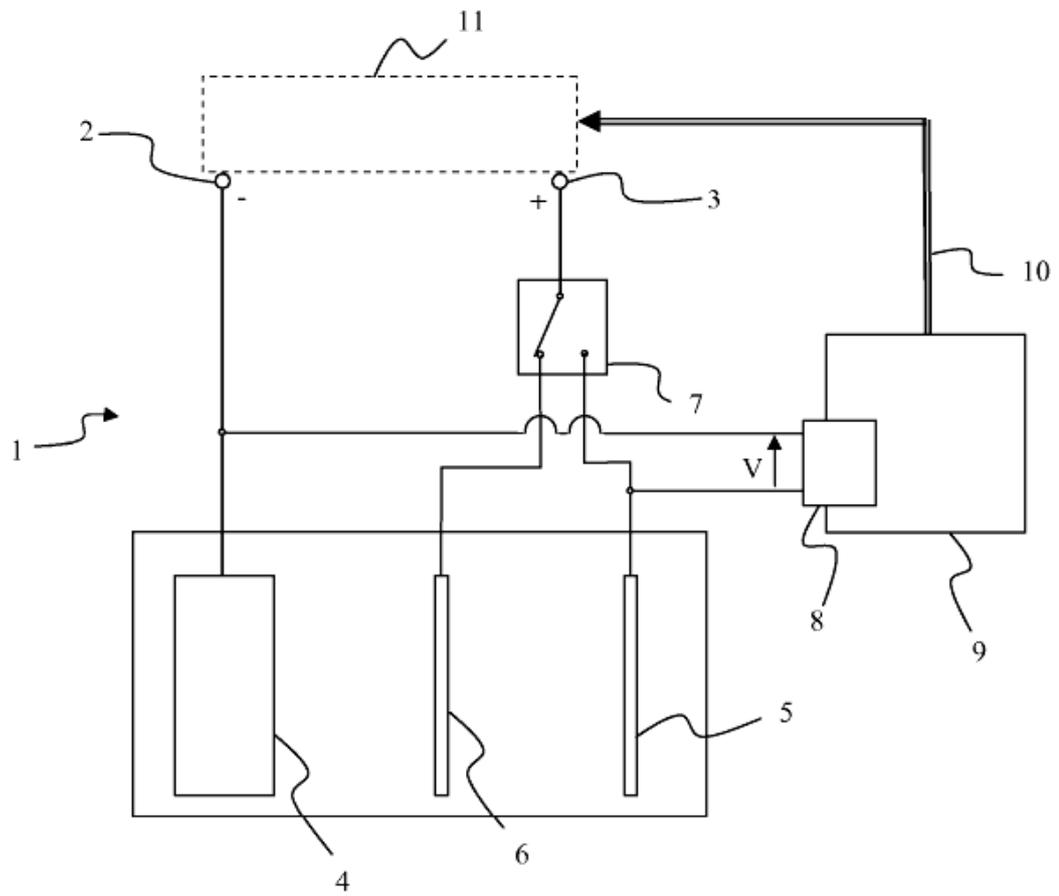


Figura 1

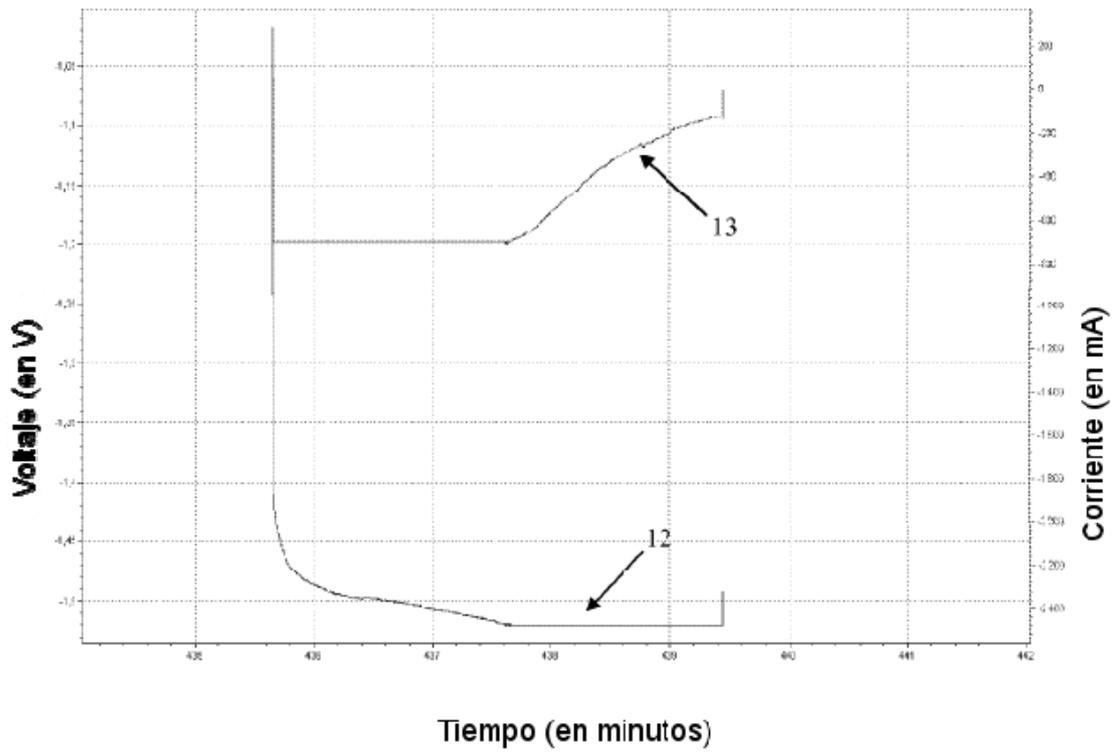


Figura 2