

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 074**

51 Int. Cl.:

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 12/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.01.2015 PCT/JP2015/052649**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2015 WO15115592**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2015 E 15743110 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 3101718**

54 Título: **Batería secundaria de zinc/aire, y electrodo de aire**

30 Prioridad:

31.01.2014 JP 2014017891

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

22.04.2019

73 Titular/es:

**NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION
HOKKAIDO UNIVERSITY (50.0%)
Kita 8-ryo Nishi 5-chome, Kita-ku
Sapporo-shi, Hokkaido 060-0808, JP y
HITACHI ZOSEN CORPORATION (50.0%)**

72 Inventor/es:

**TSUJI ETSUSHI;
MOTOHASHI TERUKI;
HABAZAKI HIROKI;
NODA HIROYUKI y
TAKEGUCHI TATSUYA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 710 074 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

Batería secundaria de zinc/aire, y electrodo de aire

La presente invención se refiere a una batería secundaria de cinc-aire, el uso de un óxido de metal de transición tipo brownmillerita como catalizador para un electrodo de aire de una batería secundaria de cinc-aire, un electrocatalizador para la reacción de evolución de oxígeno para la electrólisis, un electrodo para la electrólisis y un método electrolítico.

En los últimos años, se ha desarrollado activamente la producción de hidrógeno por descomposición del agua utilizando energía solar, y baterías secundarias de metal-aire. En particular, se espera que las baterías secundarias de metal-aire sean baterías de almacenamiento de alta capacidad nuevas que reemplacen a las baterías secundarias de ion de litio actuales, y se está llevando a cabo investigación y desarrollo para promover el uso generalizado de las mismas para aproximadamente el año 2030. Sin embargo, en la actualidad, debido a los intentos de llevarlas a aplicaciones práctica, han surgido varios problemas que se deben resolver, y un ejemplo de éstos es el desarrollo de un catalizador altamente activo para una reacción de evolución de oxígeno (OER).

Se sabe que típicamente se genera una gran sobretensión en la OER y, por lo tanto, no se ha obtenido una eficiencia de carga y descarga suficiente en la actualidad. Por lo tanto, se necesita desarrollar cuanto antes un catalizador de OER altamente activo que afecte en gran medida el voltaje durante la carga. Como catalizadores que son altamente activos frente a la OER, se conocen generalmente los catalizadores de metales preciosos tales como Pt, IrO₂, y RuO₂ (de 2,5 a 3,0 mA/cm²@1,6 V frente a RHE, en una disolución acuosa de NaOH al 0,1 mol/dm⁻³) (Documento no de patente 1). Sin embargo, puesto que los metales preciosos son costosos y las reservas son pequeñas, se requiere el desarrollo de un catalizador de OER que no contenga metales preciosos con el fin de promover su uso generalizado.

Recientemente, como catalizador de OER de metales no preciosos que no contiene metales preciosos, se ha señalado un óxido de metal de transición de tipo perovskita ABO₃. El óxido de tipo perovskita incluye un metal de transición en el sitio B y tiene una estructura octaédrica en la que el metal de transición se une a seis átomos de oxígeno. Recientemente, se ha señalado que el número de electrones e_g, en el metal de transición en el sitio B está asociado con la actividad de OER, y que La_{0,5}Ca_{0,5}CoO_{3-δ} y similares, en los que el número de electrones e_g es cercano a 1, son altamente activos (1,5 mA/cm²@1,6 V frente a RHE, en una disolución acuosa de NaOH al 0,1 mol/dm⁻³) (Documento no de patente 2).

Documento nº de patente 1: Y. Lee, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 2012, 3, 399.

Documento nº de patente 2: Suntivich, et al., *Science* 2011, 334, 1383.

Los documentos no de patente 1 y 2 se incorporan expresamente en su totalidad en la presente memoria como referencia.

El documento JP 2013-120663 A describe una batería secundaria de litio/aire y un método de fabricación de un electrodo de aire de la misma.

Sin embargo, se indica que ninguno de los catalizadores de óxidos de metales de transición como se menciona en el Documento no de Patente 2 muestra una actividad OER mayor que la de los catalizadores de metales preciosos y, por lo tanto, se requiere el desarrollo de un grupo nuevo de óxidos de metales de transición que sean equivalentes a los catalizadores de metales preciosos. En consecuencia, el objetivo de la presente invención es proporcionar una batería secundaria de aire, un electrocatalizador para la reacción de evolución de oxígeno para la electrólisis, un electrodo para la electrólisis y un método electrolítico que use un catalizador de óxido de metal de transición que sea equivalente a los catalizadores de metales preciosos.

Como se ha mencionado anteriormente, aunque se espera que los catalizadores de OER de metales no preciosos sean nuevos materiales energéticos futuros, las actividades de OER de los óxidos de tipo perovskita señalados actualmente son aún insuficientes. En la presente invención, se ha descubierto que el uso de un óxido de metal de transición de tipo brownmillerita A₂B₂O₅, el cual no ha llamado la atención como catalizador de evolución de oxígeno, mostró una actividad frente a la reacción OER que fue igual a la de un catalizador de Pt y que, en particular, el uso de un óxido de metal de transición de tipo brownmillerita que contenía dos tipos de metales de transición presentaron una actividad mayor que la de los catalizadores de metales preciosos lográndose, por lo tanto, el objeto de la presente invención.

Los aspectos de la presente invención y sus realizaciones se definen en las reivindicaciones.

Con la presente invención, es posible proporcionar una batería secundaria de aire, un electrocatalizador para la reacción de evolución de oxígeno para la electrólisis, un electrodo para la electrólisis y un método electrolítico que usa un catalizador para un electrodo de aire que presenta una actividad de OER mayor que, o igual a, la de Pt utilizando un óxido de metal de transición de tipo brownmillerita.

La Figura 1 ilustra un patrón de difracción de rayos X de Ca₂Fe₂O₅ sintetizado en los Ejemplos.

La Figura 2 ilustra un patrón de difracción de rayos X de Ca₂FeCoO₅ sintetizado en los Ejemplos.

La Figura 3 ilustra un patrón de difracción de rayos X de $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$ sintetizado en los Ejemplos.

La Figura 4 es un diagrama explicativo que ilustra la producción de un electrodo para la medición electroquímica.

La Figura 5 ilustra los resultados de la medición electroquímica (disolución electrolítica: disolución acuosa de KOH al $0,1 \text{ mol/dm}^{-3}$).

5 La Figura 6 ilustra los resultados de la medición electroquímica (disolución electrolítica: disolución acuosa de KOH al $4,0 \text{ mol/dm}^{-3}$).

La Figura 7 ilustra un ejemplo de la configuración de una batería secundaria de cinc-aire de acuerdo con la presente invención.

10 La Figura 8 ilustra los patrones de difracción de rayos X de $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ de muestras obtenidas usando un método de reacción en fase sólida (Ejemplo 1) y un método de reacción en fase líquida (Ejemplo 2) y un patrón de difracción de rayos X de $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ determinado por una simulación.

La Figura 9 ilustra micrografías electrónicas de barrido de $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ obtenidas utilizando un método de reacción en fase sólida (Ejemplo 1) y un método de reacción en fase líquida (Ejemplo 2).

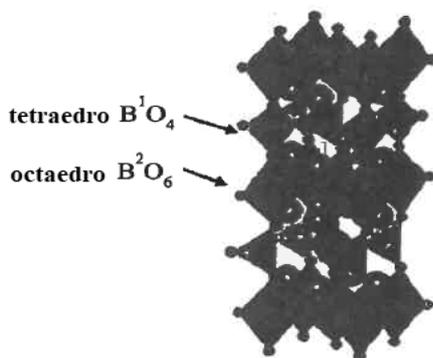
15 La Figura 10 ilustra los resultados de la medición electroquímica utilizando $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ obtenido usando un método de reacción en fase sólida (Ejemplo 1) y un método de reacción en fase líquida (Ejemplo 2).

Catalizador para electrodo de aire

En la presente invención, se usa un catalizador para un electrodo de aire que incluye un óxido de metal de transición tipo brownmillerita.

20 En general, un óxido de metal de transición de tipo brownmillerita $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ incluye un metal de transición en el sitio B y tiene una estructura octaédrica en la que el metal de transición se une a seis átomos de oxígeno y una estructura tetraédrica en la que el metal de transición se une a cuatro átomos de oxígeno como se muestra a continuación.

Fórmula química (1)



El óxido de metal de transición de tipo brownmillerita se representa mediante la Fórmula general (1), a continuación.



En la Fórmula (1), A representa Ca, Sr, Ba, o un elemento de tierras raras (RE). Los elementos de tierras raras (RE) consisten en dos elementos que incluyen Sc e Y, así como quince lantanoides que incluyen La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, y Lu. La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, y similares, que tienen un radio iónico relativamente grande, se pueden usar preferiblemente, por ejemplo, como el elemento de tierras raras (RE).

30 En la Fórmula (1), B¹ representa un átomo de metal que forma una estructura tetraédrica junto con átomos de oxígeno, y es al menos un átomo de metal seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co, Ni, y Zn.

En la Fórmula (1), B² representa un átomo de metal que forma una estructura octaédrica junto con átomos de oxígeno, y es al menos un átomo de metal seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co, Cr, Ni, Ti, y Cu.

35 B¹ y B² pueden representar un átomo del mismo elemento o átomos de diferentes elementos, y con algunas combinaciones de diferentes elementos, el catalizador para un electrodo de aire puede presentar una mejor actividad. Los ejemplos del óxido de metal de transición de tipo brownmillerita representado por la Fórmula general (1) incluyen $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$, y $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$.

El óxido de metal de transición de tipo brownmillerita se puede sintetizar utilizando óxidos de los metales como

materias primas utilizando un método de reacción en fase sólida. El método se describirá con detalle en los ejemplos. Es posible hacer referencia a los documentos no de patente 3 a 6 mencionados en los Ejemplos de los métodos para sintetizar $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$, y $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$, de los cuales $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ se puede utilizar en la presente invención.

5 Es posible hacer referencia a los documentos, a continuación, de los métodos para sintetizar $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$, $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, y $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+x}$ ($x = 0$ a $0,7$), de los cuales $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ se puede utilizar en la presente invención.

$\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$: M. Zoetzi et al., *J. Am. Ceram. Soc.* 89, 3491 (2006).

$\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$: A. Nemudry et al., *Chem. Mater.* 10, 2403 (1998).

$\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$: A. Nemudry et al., *Chem. Mater.* 8, 2232 (1996).

$\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+x}$: P. Jiang et al., *Inorg. Chem.* 52, 1349 (2013).

10 El óxido de metal de transición de tipo brownmillerita se puede sintetizar usando un método de reacción en fase líquida además del método de reacción en fase sólida. En el método de reacción en fase líquida, como materia prima de óxido de cada metal, se usa una sal del metal tal como un nitrato, un acetato, o un citrato. Por ejemplo, cuando se sintetiza $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$, se mezclan una sal de Ca (por ejemplo, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), una sal de Fe (por ejemplo, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), y una sal de Co (por ejemplo, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), a esto se le agrega ácido cítrico como agente gelatinizante, y la mezcla resultante se mezcla con un disolvente tal como agua (agua destilada o agua de intercambio iónico). La relación de cada sal metálica se determina según corresponda, teniendo en cuenta la composición del óxido metálico objetivo. La cantidad de ácido cítrico utilizada como agente de gelatinización se puede establecer para que esté en un intervalo de 10 a 1.000 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de las sales metálicas. No sólo ácido cítrico, sino también EDTA (ácido etilendiaminotetraacético), glicina, o similares, se pueden usar como agentes de gelatinización.

20 La mezcla anteriormente mencionada se gelatiniza calentando la mezcla hasta una temperatura, por ejemplo, de 50 a 90 °C para eliminar el disolvente. Este producto gelatinizado se calcina temporalmente en el aire a una temperatura de 300 a 500 °C (por ejemplo, 450 °C) durante un intervalo de tiempo, por ejemplo, de 10 minutos a 6 horas (por ejemplo, una hora) para sintetizar un precursor. A continuación, este precursor se calcina en el aire, por ejemplo, a una temperatura de 600 a 800 °C durante un intervalo de tiempo de 1 a 24 horas, y por lo tanto se puede sintetizar el $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$, que es el producto de interés y un óxido de tipo brownmillerita. La calcinación también se puede realizar en las condiciones de calcinación en las que el precursor se calcina, por ejemplo, a 600 °C durante un período de tiempo predeterminado (de 1 a 12 horas) y luego se calcina a una temperatura mayor tal como de 800 °C durante un período predeterminado de tiempo (de 6 a 12 horas). El método de reacción en fase líquida permite que el óxido de metal de transición de tipo brownmillerita, que es el producto de interés, se sintetice a una temperatura más baja en comparación con el método de reacción en fase sólida, y el óxido resultante se obtiene como partículas con diámetros de partículas más pequeños debido a una menor temperatura de calcinación. Las partículas que tienen pequeños diámetros de partículas tienen grandes superficies específicas y, por lo tanto, se espera que tengan una alta actividad por unidad de masa cuando se utilizan como catalizador. La superficie específica del catalizador para un electrodo de aire que incluye el óxido de metal de transición de tipo brownmillerita de acuerdo con la presente invención, se puede establecer para que esté en un intervalo, por ejemplo, de 0,1 a 100 m²/g, y preferiblemente en un intervalo de 1 a 100 m²/g. Cabe señalar que no se pretende limitar la superficie específica a este intervalo. El diámetro de partícula del catalizador para un electrodo de aire que incluye el óxido de metal de transición de tipo brownmillerita de acuerdo con la presente invención es, por ejemplo, de 100 µm o menos, el diámetro de partícula del catalizador obtenido usando el método de reacción en fase sólida es, por ejemplo, de 1 a 50 µm, y preferiblemente de 2 a 20 µm, y el diámetro de partícula del catalizador obtenido usando el método de reacción en fase líquida está en un intervalo, por ejemplo, de 10 a 1.000 nm, y preferiblemente en un intervalo de 20 a 500 nm. Cabe señalar que estos diámetros de partículas son meramente ejemplos.

Aunque los detalles se describirán en los ejemplos, se utiliza un óxido de metal de transición de tipo brownmillerita como catalizador, de modo que muestre una actividad de OER mayor que, o igual a, la de Pt. El $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, por ejemplo, muestra una actividad OER igual a la de Pt. Además, cuando se usó el $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ obtenido al reemplazar un Fe en el sitio B con Co, se observó una corriente alta de aproximadamente 6 mA/cm²@1,6V frente a RHE, debido a la evolución del oxígeno en una disolución acuosa de KOH al 0,1 mol/dm⁻³ en las condiciones mostradas en el Ejemplo 1 (véase la Figura 5). Esta es aproximadamente tres veces más alta que 2 mA/cm²@1,6 V vs RHE obtenida al medir Pt/C en las mismas condiciones, y esta actividad es más de dos veces mayor que la de catalizadores de óxido de metales preciosos tales como IrO₂ y RuO₂, que se ha indicado en el pasado. Además, en una disolución acuosa de alta concentración de KOH (4,0 mol/dm⁻³) que se considera que se utiliza en una batería secundaria de metal-aire, se mostró una mejor actividad de OER mayor que la actividad de Pt/C de la misma manera que en una disolución acuosa de KOH al 0,1 mol/dm⁻³ (véase la Figura 6). Además, un ejemplo mostrado en el Ejemplo 2 tenía una superficie específica aumentada y, por lo tanto, presentó una mejor actividad de OER que la de RuO₂ que tenía una superficie específica similar (véase la Figura 10).

El óxido de metal de transición de tipo brownmillerita que se usa en la presente invención es muy útil en un electrodo de aire y es muy adecuado como electrodo de aire usado en la producción de hidrógeno por fotodecomposición del agua y en una batería secundaria de metal-aire que se espera que sea una batería secundaria de alta capacidad de

la siguiente generación. El hecho que se debe tener en cuenta es que el $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ que incluye Fe y Co como un metal situado en el sitio B se usa de manera que la actividad de OER aumente significativamente en comparación con el $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ que incluye sólo Fe como un metal situado en el sitio B. Por lo tanto, es muy probable que $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ presente buenas propiedades catalíticas de OER debido a un efecto sinérgico de dos tipos de metales de transición (Co, Fe), y es preferible que B^1 y B^2 en la Fórmula (1) representen una combinación de diferentes elementos porque se puede obtener una mejor actividad del catalizador para un electrodo de aire.

Electrodo de aire

El electrodo de aire generalmente tiene una estructura porosa e incluye un catalizador de reacción de oxígeno, así como un material conductor. El electrodo de aire también puede incluir un catalizador de reducción de oxígeno (ORR), un aglutinante, y similares, según sea necesario. El electrodo de aire en una batería secundaria debe tener actividad catalítica OER como una función durante la carga y actividad catalítica ORR como una función durante la descarga. El catalizador usado en la presente invención es un catalizador OER y, por lo tanto, el electrodo de aire puede contener este catalizador, así como un catalizador ORR. La siguiente es una fórmula química que representa la carga y descarga en el electrodo de aire.

Fórmula química (2)

Electrodo positivo



El contenido del catalizador (catalizador OER) en el electrodo de aire no está particularmente limitado, pero es preferiblemente, por ejemplo, de 1 a 90 % en masa, más preferiblemente de 10 a 60 % en masa, e incluso más preferiblemente de 30 a 50 % en masa, desde el punto de vista de aumentar el rendimiento de la reacción de oxígeno del electrodo de aire.

Los ejemplos del catalizador ORR incluyen Pt o un material basado en Pt (por ejemplo, PtCo, PtCoCr, Pt-W₂C, o Pt-RuOx), un material basado en Pd (por ejemplo, PdTi, PdCr, PdCo, o PdCoAu), un óxido de metal (por ejemplo, ZrO_{2-x}, TiO_x, TaN_xO_y, o IrMO_x), un complejo (complejo de Co-porfirina), y otros (por ejemplo, PtMoRuSeO_x o RuSe), pero no están particularmente limitados a los mismos. Además, los ejemplos de éstos también incluyen LaNiO₃, que fue referido como muy activo por Suntivich et al. (*Nat. Chem.* 3, 546 (2011)), y CNT dopados con CoO/N, que fue referido por Li et al., (*Nat. Commun.* 4, 1805 (2013)). Cabe señalar que no se pretende limitar los catalizadores a los mencionados. También se puede usar varios catalizadores en combinación, teniendo en cuenta el rendimiento y las características de los catalizadores. Además, también se puede utilizar un co-catalizador (por ejemplo, TiO_x, RuO₂, o SnO₂) en combinación con el catalizador anteriormente mencionado. Cuando el catalizador de ORR se usa en combinación, el contenido del catalizador de ORR se puede determinar según sea apropiado, teniendo en cuenta el tipo y la actividad catalítica del catalizador de ORR, pudiéndose establecer en el intervalo, por ejemplo, de 1 a 90 % en masa. Cabe señalar que no se pretende limitarlo a este intervalo de valores numéricos.

Aunque no existe una limitación particular sobre el material conductor siempre que el material conductor se pueda usar generalmente como un asistente conductor, un ejemplo preferible del mismo es el carbono conductor. Los ejemplos específicos del mismo incluyen carbono mesoporoso, grafito, negro de acetileno, nanotubos de carbono, y fibra de carbono. El carbono conductor que tiene una gran superficie específica se prefiere porque proporciona muchos sitios de reacción en el electrodo de aire. Específicamente, la superficie específica del carbono conductor es preferiblemente de 1 a 3.000 m²/g, y de manera particularmente preferible de 500 a 1.500 m²/g. El catalizador para un electrodo de aire puede ser soportado por el material conductor.

El contenido del material conductor en el electrodo de aire es preferiblemente de 10 a 99 % en masa, particularmente de 20 a 80 % en masa, e incluso más preferiblemente de 20 a 50 % en masa, desde el punto de vista del aumento de la capacidad de descarga, pero no está particularmente limitado a estos intervalos.

Cuando el electrodo de aire contiene un aglutinante, el catalizador y el material conductor se pueden inmovilizar para mejorar las propiedades de ciclo de una batería. No existe una limitación particular sobre el aglutinante, y los ejemplos del mismo incluyen polifluoruro de vinilideno (PVDF) y un copolímero del mismo, politetrafluoroetileno (PTFE) y un copolímero del mismo, y caucho de estireno-butadieno (SBR). El contenido del aglutinante en el electrodo de aire es preferiblemente de 1 a 40 % en masa, particularmente de 5 a 35 % en masa, y aún más preferiblemente de 10 a 35 % en masa, desde el punto de vista de la capacidad de unión entre el carbono (material conductor) y el catalizador, pero no está particularmente limitado a esto intervalos.

Una suspensión preparada al dispersar los materiales constituyentes anteriormente mencionados del electrodo de aire en un disolvente apropiado, se aplica a un material base y se seca, y así se puede formar el electrodo de aire. No hay

ninguna limitación particular sobre el disolvente, y los ejemplos del mismo incluyen acetona, N,N-dimetilformamida, y N-metil-2-pirrolidona (NMP). En general, es preferible mezclar los materiales constituyentes del electrodo de aire con el disolvente durante no menos de 3 horas, y preferiblemente no menos de 4 horas. No hay una limitación particular en el método de mezclado, y se puede usar un método general.

5 No hay ninguna limitación particular sobre el material base al que se aplica la suspensión, y los ejemplos del mismo incluyen una placa de vidrio y una placa de teflón (marca registrada). Después de que la suspensión se haya secado, se pela el material base del electrodo de aire resultante. Alternativamente, se puede usar un colector de electrodos de aire o una capa de electrólito sólido, como el material base anteriormente mencionado. En este caso, el material base no se pela y se usa como está, como un componente de la batería secundaria de cinc-aire.

10 No hay limitaciones particulares sobre el método para aplicar una suspensión y el método para secar una suspensión, y se pueden usar métodos generales. Los ejemplos del método de aplicación incluyen un método de rociado, un método mediante rasqueta y un método de impresión por huecogrado, y los ejemplos del método de secado incluyen secado por calor y secado al vacío.

15 No existe una limitación particular sobre el espesor del electrodo de aire, y es suficiente que el espesor se establezca según se considere apropiado, dependiendo de la aplicación y similares, de la batería secundaria de cinc-aire. En general, el espesor es preferiblemente de 5 a 100 μm , de 10 a 60 μm , y de manera particularmente preferible de 20 a 50 μm .

20 En general, un colector de electrodo de aire que recoge la corriente en el electrodo de aire está conectado al electrodo de aire. No hay limitaciones sobre el material y la forma del colector del electrodo de aire. Los ejemplos del material del colector de electrodo de aire incluyen acero inoxidable, aluminio, hierro, níquel, titanio, y carbono. Los ejemplos de la forma del colector de electrodo de aire incluyen una forma de lámina, una forma de placa, una malla (forma de rejilla) y una forma fibrosa, siendo particularmente preferible una forma porosa tal como una forma de malla. Esto se debe a que el colector poroso suministra oxígeno al electrodo de aire con buena eficiencia.

Batería secundaria de cinc-aire

25 La batería secundaria de cinc-aire de acuerdo con la presente invención incluye un electrodo de aire que contiene un catalizador que incluye el óxido de metal de transición de tipo brownmillerita anteriormente mencionado, un electrodo negativo que contiene un material activo de electrodo negativo, y un electrolito que interviene entre el electrodo de aire y el electrodo negativo. El electrodo de aire de la batería secundaria de cinc-aire de acuerdo con la presente invención contiene el catalizador que incluye el óxido de metal de transición de tipo brownmillerita, y este catalizador presenta buenas propiedades catalíticas OER. Por consiguiente, la batería secundaria de cinc-aire de acuerdo con la presente invención, que incluye el electrodo de aire que usa este catalizador, tiene una buena velocidad de carga y un buen voltaje de carga.

35 Además, como se mencionó anteriormente, un catalizador que tiene actividad catalítica ORR puede coexistir en el electrodo de aire. Alternativamente, se puede proporcionar un electrodo para la reducción de oxígeno (ORR) que incluye un catalizador que tiene actividad catalítica ORR además del electrodo de aire para la evolución del oxígeno (OER), que contiene un catalizador que incluye el óxido de metal de transición de tipo brownmillerita. En este caso, la batería secundaria de cinc-aire incluye el electrodo de aire para la reducción de oxígeno y el electrodo de aire para la evolución de oxígeno (tipo de tres electrodos). El electrodo de aire para la reducción de oxígeno se usa durante la descarga, y el electrodo de aire para la evolución de oxígeno se usa durante la carga. El catalizador que tiene actividad catalítica ORR es como se describió anteriormente, y el electrodo de aire para la evolución de oxígeno se puede obtener usando este catalizador y el material conductor y el aglutinante mencionados en la descripción anterior del electrodo de aire.

45 A continuación, se describirá un ejemplo de la configuración de la batería secundaria de cinc-aire de acuerdo con la presente invención. Cabe señalar que la batería secundaria de cinc-aire de acuerdo con la presente invención, no se limita a la configuración que se describe a continuación. La Figura 7 es una vista en sección transversal que ilustra un ejemplo de la forma de la batería secundaria de cinc-aire de acuerdo con la presente invención. Una batería secundaria de cinc-aire 1 incluye un electrodo de aire 2 que utiliza oxígeno como material activo, un electrodo negativo 3 que contiene un material activo de electrodo negativo, un electrolito 4 que realiza la conducción iónica entre el electrodo de aire 2 y el electrodo negativo 3, un colector de electrodo de aire 5 que recoge la corriente en el electrodo de aire 2, y un colector de electrodo negativo 6 que recoge la corriente en el electrodo negativo 3, y estos se alojan en una caja de batería (no se muestra). El colector de electrodo de aire 5, que recoge la corriente en el electrodo de aire 2, está eléctricamente conectado al electrodo de aire 2 y tiene una estructura porosa que permite el suministro de oxígeno al electrodo de aire 2. El colector de electrodo negativo 6, que recoge la corriente en el electrodo negativo 3, está eléctricamente conectado al electrodo negativo 3, y una de las partes finales del colector de electrodo de aire 5 y una de las partes finales del colector de electrodo negativo 6 sobresalen de la caja de la batería. Estas partes finales del colector de electrodo de aire 5 y el colector de electrodo negativo 6 funcionan como un terminal de electrodo positivo (no mostrado) y un terminal de electrodo negativo (no mostrado), respectivamente.

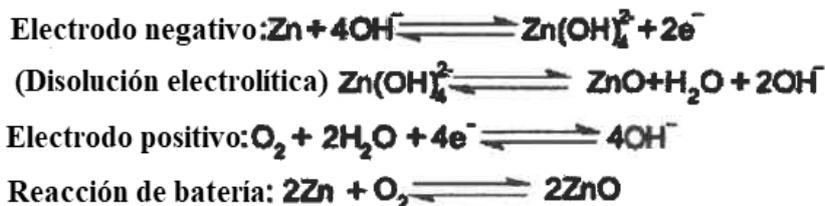
Electrodo negativo

El electrodo negativo contiene cinc como un material activo de electrodo negativo.

5 En particular, una batería secundaria de cinc-aire es superior en términos de seguridad y se espera que sea una batería secundaria de próxima generación. Cabe señalar que una batería secundaria de litio-aire general y una batería secundaria de magnesio-aire general son adecuadas desde el punto de vista de alto voltaje y alto rendimiento.

Un ejemplo de la batería secundaria de cinc-aire se describirá a continuación, y las siguientes son las fórmulas de reacción.

Fórmula química (3)



10 En la batería secundaria de cinc-aire de acuerdo con la presente invención, se usa un material que puede ocluir y liberar iones de cinc en el electrodo negativo. Además de un metal de cinc, se puede usar una aleación de cinc en dicho electrodo negativo. Los ejemplos de la aleación de cinc incluyen aleaciones de cinc que contienen uno o más elementos seleccionados de aluminio, indio, magnesio, estaño, titanio, y cobre.

15 Los ejemplos del material activo de electrodo negativo de la batería secundaria de litio-aire incluyen un metal de litio, una aleación de litio tal como una aleación de litio y aluminio, una aleación de litio y estaño, una aleación de litio y plomo, o una aleación de litio y silicio; un óxido metálico tal como un óxido de estaño, un óxido de silicio, un óxido de litio y titanio, un óxido de niobio, o un óxido de wolframio; un sulfuro metálico tal como un sulfuro de estaño o un sulfuro de titanio; un nitruro metálico tal como un nitruro de litio y cobalto, un nitruro de litio y hierro o un nitruro de litio y manganeso; y un material de carbono tal como grafito, y en particular, es preferible un metal de litio.

20 Asimismo, un material que puede ocluir y liberar iones de magnesio se utiliza como material activo de electrodo negativo para la batería secundaria de magnesio-aire. Además de un metal de magnesio, se puede usar una aleación de magnesio tal como una aleación de magnesio y aluminio, una aleación de magnesio y silicio, o una aleación de magnesio y galio en dicho electrodo negativo.

25 Cuando se utiliza un metal, una aleación, o similar que tiene una forma de lámina o una forma de chapa como el material activo de electrodo negativo, el material activo de electrodo negativo que tiene una forma de lámina o una forma de chapa propiamente dichas se puede usar como electrodo negativo.

30 Aunque es suficiente si el electrodo negativo contiene al menos el material activo del electrodo negativo, un material de unión para inmovilizar el material activo del electrodo negativo puede estar presente en el electrodo negativo de según sea necesario. El tipo de material aglutinante, la cantidad de material aglutinante utilizada, y similares son los mismos que en el electrodo de aire descrito anteriormente y, por lo tanto, se omitirá su descripción.

Generalmente, un colector de electrodo negativo que recoge la corriente en el electrodo negativo se conecta al electrodo negativo. No hay limitación en cuanto al material y la forma del colector del electrodo negativo. Los ejemplos del material del colector de electrodo negativo incluyen acero inoxidable, cobre, y níquel. Los ejemplos de la forma del colector de electrodo negativo incluyen una forma de lámina, una forma de chapa, y una malla (forma de rejilla).

Electrolito

El electrolito está dispuesto entre el electrodo de aire y el electrodo negativo. Los iones metálicos se conducen entre el electrodo negativo y el electrodo de aire a través del electrolito. No hay ninguna limitación particular sobre la forma del electrolito, y los ejemplos del mismo incluyen un electrolito líquido, un electrolito en gel, y un electrolito sólido.

40 Cuando el electrodo negativo está formado por cinc o una aleación de cinc, por ejemplo, se puede usar una disolución acuosa alcalina tal como una disolución acuosa de hidróxido de potasio o una disolución acuosa de hidróxido de sodio que contiene óxido de cinc, o se puede usar una disolución acuosa que contiene cloruro de cinc o perclorato de cinc, o se puede usar un disolvente no acuoso que contiene perclorato de cinc o bis(trifluorometilsulfonil)imida de cinc. Además, cuando el electrodo negativo está formado por magnesio o una aleación de magnesio, por ejemplo, se puede usar un disolvente no acuoso que contiene perclorato de magnesio o bis(trifluorometilsulfonil)imida de magnesio. En este caso, los ejemplos del disolvente no acuoso incluyen disolventes orgánicos utilizados en baterías y condensadores secundarios convencionales, tales como carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), γ -butirolactona (γ -BL), carbonato de dietilo (DEC), y carbonato de dimetilo (DMC). Estos disolventes se pueden usar

solos o en una combinación de dos o más. Alternativamente, se puede usar un líquido iónico tal como N,N-dietil-N-metil-N-(2-metoxietil)amonio bis(trifluorometilsulfonyl)imida (am).

5 Se prefiere que la disolución electrolítica incluya un inhibidor de la formación de dendritas en la batería secundaria de acuerdo con la presente invención. Se cree que el inhibidor de la formación de dendritas es adsorbido sobre la superficie del electrodo negativo durante la carga, para reducir la diferencia de energía entre las caras de los cristales y evitar una orientación preferida, suprimiéndose, por lo tanto, la formación de una dendrita. Aunque no hay una limitación particular sobre el inhibidor de formación de dendritas, se puede usar, por ejemplo, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polialquileniminas, polialilaminas, y dialquil sulfonas asimétricas (véase, por ejemplo, el documento de patente JP 2009-93983A). Además, aunque no hay una limitación particular sobre la cantidad utilizada de inhibidor de formación de dendritas, el inhibidor se puede usar en una cantidad con la cual la disolución electrolítica se sature a la temperatura normal bajo presión atmosférica, o el inhibidor se puede usar como un disolvente.

15 Generalmente, un electrolito líquido que tiene conductividad de ión litio es una disolución electrolítica no acuosa que contiene una sal de litio y un disolvente no acuoso. Los ejemplos de la sal de litio anteriormente mencionada incluyen sales de litio inorgánicas tales como LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , y LiAsF_6 ; y sales de litio orgánicas tales como LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, y $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$.

20 Los ejemplos del disolvente no acuoso anteriormente mencionado incluyen carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de etilmetilo (EMC), carbonato de butileno, carbonato de butileno, γ -butirolactona, sulfolano, acetonitrilo, 1,2-dimetoximetano, 1,3-dimetoxipropano, éter dietílico, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, y una mezcla de los mismos. También se puede utilizar un líquido iónico como el disolvente no acuoso.

25 La concentración de sal de litio en la disolución electrolítica no acuosa, por ejemplo, está preferiblemente en un intervalo de 0,1 mol/L a 3 mol/L, y más preferiblemente 1 mol/L, pero no se limita particularmente a esta concentración. Cabe señalar que, en la presente invención, se puede usar un líquido que tenga una baja volatilidad, tal como un líquido iónico, como la disolución electrolítica no acuosa.

30 El electrolito de gel que tiene conductividad de ión litio se puede obtener, por ejemplo, agregando un polímero a la disolución electrolítica no acuosa anteriormente mencionada para gelatinizar la disolución. Específicamente, la gelatinización se puede realizar agregando un polímero tal como óxido de polietileno (PEO), fluoruro de polivinilideno (PVDF, por ejemplo, Kyner fabricado por Arkema), poliacrilonitrilo (PAN), o polimetacrilato de metilo (PMMA) a la disolución electrolítica no acuosa anteriormente mencionada.

No existe ninguna limitación particular sobre el electrolito sólido con conductividad de ión litio, y es posible usar un electrolito sólido general que se pueda usar en una batería secundaria de metal de litio-aire. Los ejemplos del mismo incluyen electrólitos sólidos de óxido tales como $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$; y electrólitos sólidos de sulfuro, tales como un compuesto de $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, un compuesto de $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$, y un compuesto de $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$.

35 Aunque el espesor del electrolito varía mucho dependiendo de la configuración de la batería, se prefiere establecer el espesor en un intervalo, por ejemplo, de 10 μm a 5.000 μm .

Configuración adicional

40 Se prefiere disponer un separador entre el electrodo de aire y el electrodo negativo en la batería secundaria de cinc-aire de acuerdo con la presente invención, con el fin de realizar de manera fiable el aislamiento eléctrico entre estos electrodos. No hay una limitación particular sobre el separador, siempre que el separador permita garantizar el aislamiento eléctrico entre el electrodo de aire y el electrodo negativo, y tenga una estructura en la que el electrolito pueda intervenir entre el electrodo de aire y el electrodo negativo.

45 Los ejemplos del separador incluyen membranas porosas producidas a partir de polietileno, polipropileno, celulosa, fluoruro de polivinilideno, materiales vitrocerámicos, y similares; y telas no tejidas producidas a partir de resina, fibra de vidrio, y similares. En particular, se prefiere el separador producido a partir de materiales vitrocerámicos.

50 Se puede utilizar una caja de batería típica para una batería secundaria de metal-aire como la caja de la batería para alojar la batería secundaria de cinc-aire. No hay una limitación particular sobre la forma de la caja de la batería siempre que el electrodo de aire, el electrodo negativo, y el electrolito anteriormente mencionado puedan sujetarse adecuadamente, y los ejemplos específicos de la misma incluyen una forma de moneda, una forma de placa plana, una forma cilíndrica, y una forma laminada.

55 En la batería secundaria de cinc-aire de acuerdo con la presente invención, la descarga se puede realizar suministrando oxígeno que sirve como material activo al electrodo de aire. Los ejemplos de la fuente de suministro de oxígeno incluyen aire y oxígeno gaseoso, siendo preferido el oxígeno gaseoso. No hay una limitación particular sobre la presión de suministro de aire o de oxígeno gaseoso, y es suficiente si la presión de suministro se establece según sea apropiado.

El catalizador para un electrodo de aire que incluye el óxido de metal de transición de tipo brownmillerita de acuerdo con la presente invención, es útil en una batería secundaria de metal-aire así como en otros campos en los que se usa un electrocatalizador de OER. El electrocatalizador de OER ha sido estudiado o usado como una reacción de contraelectrodo de diversas reacciones electroquímicas durante mucho tiempo, y se puede desviar hacia una técnica electrolítica tal como el revestimiento electrolítico alcalino o el desengrasado electrolítico y una técnica de protección electrolítica. Recientemente, la aplicación de la combinación del electrodo de OER y una batería solar o un fotocatalizador se anticipa como una técnica de producción de hidrógeno limpia altamente eficiente.

Ejemplos

En lo sucesivo, la presente invención se describirá más específicamente a modo de ejemplos, pero la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Método de síntesis

Los óxidos de metal de transición de tipo brownmillerita: $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$, y $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$, de los cuales $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ y $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$ representan ejemplos de referencia, se sintetizaron de la siguiente manera. Las mezclas se obtuvieron utilizando CaCO_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , y Mn_2O_3 como materias primas. Se sintetizaron $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ y $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ llevando a cabo la calcinación en el aire a 1.100 °C durante 12 horas y a 1.200 °C durante 12 horas, y se sintetizó $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$ llevando a cabo la calcinación en un flujo de argón a 1.100 °C durante 12 horas (método de reacción en fase sólida).

Las muestras fueron evaluadas con el siguiente método.

Identificación de fase:

Difracción de rayos X, Rigaku Ultima IV provisto de un detector semiconductor unidimensional de alta velocidad.

Las muestras obtenidas se sometieron a la identificación de fase y análisis de estructura por difracción de rayos X (Figuras 1 a 3). Se confirmó a partir de los patrones de difracción de rayos X determinados por una simulación y los informes anteriores (Documentos no de patente 3 a 6) que $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$, y $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$ monofásicos se sintetizaron utilizando el método de reacción en fase sólida (una pequeña cantidad de impurezas se incorporaron en $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$).



Pcmn

$$a = 0,5595 \text{ nm}$$

$$b = 1,4827 \text{ nm}$$

$$c = 0,5407 \text{ nm}$$

Documento no de patente 3: P. Berastegui et al., *Mater. Res. Bull.* 1999, 34, 303.



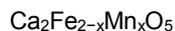
Pbcm

$$a = 0,5365 \text{ nm}$$

$$b = 1,1100 \text{ nm}$$

$$c = 1,4798 \text{ nm}$$

Documento no de patente 4: F. Ramezanipour et al., *Chem. Mater.* 2010, 22, 6008.



Pnma

$$x = 0,96:$$

$$a = 0,53055 \text{ nm}$$

$$b = 1,5322 \text{ nm}$$

$$c = 0,54587 \text{ nm}$$

x = 0,67:

a = 0,53385 nm

b = 1,5154 nm

c = 0,55009 nm

5 Documento no de patente 5: F. Ramezanipour et al., *J. Solid State Chem.* 2009, 182, 153.

Documento no de patente 6: F. Ramezanipour et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 3215.

Producción de electrodo

10 Se mezclaron 50 mg de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$, o $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$ obtenidos, negro de acetileno que se había sumergido en ácido nítrico a 80 °C durante la noche y luego se limpió y secó, y se añadió Nafion (marca registrada) que se había neutralizado utilizando NaOH en una relación en peso de 5:1:1, y a esto se le añadió una cantidad apropiada de etanol para preparar una suspensión de catalizador. Esta suspensión se drenó sobre un electrodo de carbono vítreo (GC) (con un diámetro de 5 mm) cuatro veces, de modo que la velocidad del catalizador de óxido de metal de transición de tipo brownmillerita fue de 1,0 mg/cm², y luego se secó a temperatura ambiente, de modo que se obtuvo un catalizador de OER (véase la Figura 4). Para fines de comparación, se mezclaron Ketjen black (KB) y una disolución de ácido nítrico de platino(II) dinitrodiamina y se hicieron reaccionar en un baño de aceite a 100°C durante 4 horas y luego se limpió y se secó para sintetizar un 30% en peso de catalizador Pt/KB de metales preciosos. Este catalizador se aplicó a un electrodo GC de la misma manera que se mencionó anteriormente.

Medición electroquímica

20 La medición electroquímica se realizó utilizando una celda electroquímica de tres electrodos fabricada en teflón (marca registrada). Se usó una placa de platino como contraelectrodo, y Hg/HgO/0,1 mol/dm⁻³ de KOH ac., se utilizó como electrodo de referencia. Se realizó un barrido a una velocidad de barrido de 1 mV/s en un intervalo de potencial predeterminado, y se utilizó una disolución acuosa de KOH al 0,1 mol/dm⁻³ y una disolución acuosa de KOH al 4,0 mol/dm⁻³, como la disolución electrolítica.

25 La medición electroquímica se realizó en las siguientes condiciones de acuerdo con un procedimiento comúnmente utilizado.

WE: $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ o $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ o $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$ /GC

CE: Pt

RE: Hg/HgO/0,1 mol/dm⁻³ de KOH ac.

Disolución electrolítica: 0,1 o 4,0 mol/dm⁻³ de KOH ac.

30 Intervalo de barrido: -0,8 a 0,66 V frente a Hg/HgO/0,1 mol/dm⁻³ de KOH ac.

Velocidad de barrido: 1 mV/s.

35 Como resultado de la medición electroquímica usando $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$, y $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$ en una disolución acuosa de KOH al 0,1 mol/dm⁻³ como se muestra en la Figura 5, cuando se usaron $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ y $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$, se comenzó a observar una corriente debida a OER a aproximadamente 1,5 V frente a RHE, y cuando se usó $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$, se comenzó a observar una corriente debida a OER a aproximadamente 1,4 V frente a RHE. Con respecto al valor de corriente en 1,6 V frente a RHE, el valor de corriente en el caso de $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ fue sustancialmente el mismo que en el caso de Pt/KB (de aproximadamente 2 mA/cm²), y el valor de corriente en el caso de $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ o $\text{Ca}_2\text{FeMnO}_5$ fue mayor que en el caso de Pt/KB. En particular, cuando se utilizó $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$, se observó una corriente (de aproximadamente 6 mA/cm²) que fue tres veces mayor que en el caso de Pt/KB, y este valor de corriente fue dos veces mayor que en el caso de IrO₂ (de aproximadamente 3 mA/cm²) y RuO₂ (de aproximadamente 2,5 mA/cm²) descritos en el Documento no de patente 1, que son catalizadores de óxido de metales preciosos que tienen una actividad de OER mayor que la de Pt. Se descubrió a partir de los resultados anteriores que el catalizador de $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ de tipo brownmillerita mostró una actividad frente a OER que fue significativamente mayor que la de los catalizadores de metales preciosos, que se mencionaron anteriormente.

45 Cuando estos se aplican como un electrodo de aire de una batería secundaria de metal-aire que se espera que sea una batería secundaria de alta capacidad de próxima generación, se cree que los electrodos deben usarse en una disolución electrolítica alcalina de alta concentración, tal como una disolución acuosa de KOH al 4,0 mol/dm⁻³. Por lo tanto, la medición se realizó de la misma manera (véase la Figura 6). Cuando se usó $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$, se observó una corriente (de aproximadamente 6 mA/cm²) que fue aproximadamente dos veces mayor que en el caso de Pt/KB (de aproximadamente 3 mA/cm²) a 1,6 V frente a RHE, y así se reveló que la actividad catalítica se mostró mejor que la de los catalizadores de OER de metales preciosos, incluso en la disolución electrolítica alcalina de alta concentración.

Dado que estos catalizadores son catalizadores de óxido que no contienen metales preciosos e incluyen sólo metales de transición, se piensa que estos catalizadores son muy útiles para la aplicación práctica de la batería secundaria metal-aire en el futuro, desde el punto de vista del coste y las reservas. Además, los resultados mostrados en la Figura 6 indican la posibilidad de que se pueda usar $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ para proporcionar una batería secundaria de aire que tenga una eficiencia de carga y descarga no menor que el 60% dependiendo de las condiciones.

Ejemplo 2

A continuación, se describirá un método de síntesis en fase líquida para sintetizar $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$, que es un óxido de metal de transición tipo brownmillerita. Se utilizaron $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y ácido cítrico (CA) como materias primas y se mezclaron en una relación de Ca:Fe:Co:CA=2:1:1:4. Se mezclaron 16 g de la mezcla resultante y 100 g de agua para preparar una disolución acuosa. La disolución acuosa resultante se calentó a aproximadamente 70°C para eliminar el disolvente y realizar la gelatinización. Esta mezcla gelatinizada se calcinó temporalmente en el aire a 450°C durante 1 hora para sintetizar un precursor. A continuación, este precursor se calcinó en el aire a 600°C durante 6 horas. También se produjo una muestra obtenida realizando calcinación adicional a 800°C durante 12 horas.

El óxido de metal de transición de tipo brownmillerita $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ obtenido usando el método de reacción en fase líquida o $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ obtenido en el Ejemplo 1 anterior (método de reacción en fase sólida), negro de acetileno que se había sumergido en ácido nítrico a 80 °C durante la noche y luego se limpió y se secó, y se añadió Nafion (marca registrada) que se había neutralizado usando NaOH en una relación en peso de 5:1:1, y a esto se le añadió una cantidad apropiada de etanol para preparar una suspensión de catalizador. Esta suspensión se drenó sobre un electrodo de carbono vítreo (GC) de manera que la velocidad del catalizador de óxido de metal de transición de tipo brownmillerita fuera de 1,0 mg/cm², y luego se secó a temperatura ambiente, de manera que se obtuviera un catalizador de OER. Para fines de comparación, también se evaluaron los electrodos en los que se utilizaron IrO_2 (0,89 m²/g) y RuO_2 (8,38 m²/g) comercialmente disponibles, en lugar de $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$.

La medición electroquímica se realizó utilizando una celda electroquímica de tres electrodos fabricada en teflón (marca registrada). Se usó una placa de platino como contraelectrodo y se usó Hg/ HgO/KOH como electrodo de referencia. Se realizó un barrido a una velocidad de barrido de 1 mV/s en un intervalo potencial predeterminado, y suponiendo la aplicación a un electrodo de aire de una batería secundaria de metal-aire, se utilizó una disolución acuosa de KOH al 4,0 mol/dm⁻³, que era una disolución electrolítica alcalina de alta concentración, como la disolución electrolítica.

La Figura 8 ilustra los patrones de difracción de rayos X de $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ de las muestras obtenidas utilizando el método de reacción en fase sólida y el método de reacción de fase y un patrón de difracción de rayos X de $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ determinado por una simulación. Un pico asignado a $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ también se confirmó en la muestra sintetizada en este ejemplo (método de reacción en fase líquida), y se puede observar que la fase única se sintetizó.

La Figura 9 ilustra micrografías electrónicas de barrido de $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ obtenidas utilizando el método de reacción en fase sólida y el método de reacción en fase líquida. El $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ obtenido usando el método de reacción en fase sólida (Ejemplo 1) tuvo un diámetro de partícula de 10 a 5 µm, mientras que el $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ sintetizado usando el método de reacción en fase líquida (Ejemplo 2) a 800 °C tuvo un diámetro de partícula de aproximadamente 200 a 400 nm, y el $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ sintetizado con el método de reacción en fase líquida a 600°C se micronizó y tuvo un diámetro de partícula de aproximadamente 50 a 20 nm. Como se desprende de las superficies específicas BET, el $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ sintetizado usando el método de reacción en fase sólida tuvo una superficie específica BET de 0,13 m²/g, mientras que el $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ sintetizado usando el método de reacción en fase líquida a 800°C tuvo una superficie específica BET de 3,85 m²/g y el $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ sintetizado utilizando el método de reacción en fase líquida a 600 °C tuvo una superficie específica BET de 18,9 m²/g, que fue más de 100 veces mayor.

La Figura 10 ilustra los resultados de la medición electroquímica utilizando $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ obtenido usando el método de reacción en fase sólida y el método de reacción en fase líquida. La Figura 10 también ilustra los resultados de medición de IrO_2 y RuO_2 , que se dice que actualmente tienen la actividad OER más alta de los catalizadores de óxido de metales preciosos. Cuando se usó el $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ obtenido usando el método de reacción en fase sólida (Ejemplo 1), se comenzó a observar una corriente debida a OER a aproximadamente 1,48 V frente a RHE, y se puede ver que la corriente a 1,6 V frente a RHE fue de aproximadamente 6 mA/cm². En cambio, cuando se usó el $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ obtenido usando el método de reacción en fase líquida (Ejemplo 2), se comenzó a observar una corriente debida a OER a aproximadamente 1,42 V frente a RHE en ambos casos de la muestra sintetizada a 800 °C y muestra sintetizada a 600 °C. La corriente a 1,6 V frente a RHE fue de aproximadamente 100 mA/cm² en el caso de la muestra sintetizada a 800 °C, y la corriente a 1,6 V frente a RHE fue de aproximadamente 140 mA/cm² en el caso de la muestra sintetizada a 600 °C. Por lo tanto, esta corriente observada fue hasta 20 veces mayor que la del $\text{Ca}_2\text{FeCoO}_5$ obtenido usando el método de reacción en fase sólida. Se puede observar que la actividad se incrementó debido al aumento de la superficie específica.

La presente invención es útil en los campos de desarrollo de una batería secundaria de cinc-aire que se espera sea una batería secundaria de alta capacidad de próxima generación, y de producción de hidrógeno por fotodecomposición de agua.

REIVINDICACIONES

1. Una batería secundaria de cinc-aire, que comprende:

un electrodo de aire que incluye un catalizador que contiene un óxido de metal de transición de tipo brownmillerita;

un electrodo negativo que contiene cinc como un material activo de electrodo negativo; y

5 un electrolito que interviene entre dicho electrodo de aire y dicho electrodo negativo,

en donde dicho óxido de metal de transición de tipo brownmillerita está representado por la Fórmula general (1), a continuación:



en la que A representa Ca, Sr, Ba, o un elemento de tierras raras (RE),

10 B¹ es un átomo de metal que forma una estructura tetraédrica junto con átomos de oxígeno, y es al menos un átomo de metal seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co, Ni, y Zn,

B² es un átomo de metal que forma una estructura octaédrica junto con átomos de oxígeno, y es al menos un átomo de metal seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co, Cr, Ni, Ti, y Cu, y

B² contiene Co.

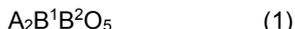
15 2. Una batería secundaria de cinc-aire, que comprende:

un electrodo de aire que incluye un catalizador que contiene un óxido de metal de transición de tipo brownmillerita;

un electrodo negativo que contiene cinc como un material activo de electrodo negativo; y

un electrolito que interviene entre dicho electrodo de aire y dicho electrodo negativo,

20 en donde dicho óxido de metal de transición de tipo brownmillerita está representado por la Fórmula general (1), a continuación:



en la que A representa Ca, Sr, Ba, o un elemento de tierras raras (RE),

B¹ es un átomo de metal que forma una estructura tetraédrica junto con átomos de oxígeno, y es al menos un átomo de metal seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co, Ni, y Zn,

25 B² es un átomo de metal que forma una estructura octaédrica junto con átomos de oxígeno, y es al menos un átomo de metal seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co, Cr, Ni, Ti, y Cu, y

dichos B¹ y B² contiene representan diferentes elementos.

3. La batería secundaria de cinc-aire de acuerdo con la reivindicación 2, en donde B² contiene Co.

30 4. La batería secundaria de cinc-aire de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde una reacción química para cargar y descargar el electrodo de aire está representada por la Fórmula general, a continuación:

Electrodo positivo



5. La batería secundaria de cinc-aire de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicho óxido de metal de transición de tipo brownmillerita es Ca₂FeCoO₅ o Sr₂Co₂O₅.

35 6. La batería secundaria de cinc-aire de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde una superficie específica de dicho catalizador está en un intervalo de 0,1 a 100 m²/g.

7. La batería secundaria de cinc-aire de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde dicho

electrodo de aire contiene dicho óxido de metal de transición de tipo brownmillerita como catalizador para la evolución de oxígeno, comprendiendo además el electrodo de aire un catalizador para la reducción de oxígeno.

8. La batería secundaria de cinc-aire de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, además comprende un electrodo de aire para la reducción de oxígeno que incluye un catalizador para la reducción de oxígeno.

5 **9.** El uso de un óxido de metal de transición de tipo brownmillerita como un catalizador para un electrodo de aire de una batería secundaria de cinc-aire,

en donde dicho óxido de metal de transición de tipo brownmillerita está representado por la Fórmula general (1), a continuación:



10 en la que A representa Ca, Sr, Ba, o un elemento de tierras raras (RE),

B¹ es un átomo de metal que forma una estructura tetraédrica junto con átomos de oxígeno, y es al menos un átomo de metal seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co, Ni, y Zn,

B² es un átomo de metal que forma una estructura octaédrica junto con átomos de oxígeno, y es al menos un átomo de metal seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co, Cr, Ni, Ti, y Cu, y

15 B² contiene Co.

10. El uso de un óxido de metal de transición de tipo brownmillerita como un catalizador para un electrodo de aire de una batería secundaria de cinc-aire,

en donde dicho óxido de metal de transición de tipo brownmillerita está representado por la Fórmula general (1), a continuación:



en la que A representa Ca, Sr, Ba, o un elemento de tierras raras (RE),

B¹ es un átomo de metal que forma una estructura tetraédrica junto con átomos de oxígeno, y es al menos un átomo de metal seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co, Ni, y Zn,

25 B² es un átomo de metal que forma una estructura octaédrica junto con átomos de oxígeno, y es al menos un átomo de metal seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co, Cr, Ni, Ti, y Cu, y

dichos B¹ y B² contiene representan diferentes elementos.

11. Un electrocatalizador para la reacción de evolución de oxígeno para la electrólisis que contiene un óxido de metal de transición de tipo brownmillerita,

en donde una disolución electrolítica en dicha electrólisis es un electrolito líquido, y

30 dicho óxido de metal de transición de tipo brownmillerita está representado por la Fórmula general (1), a continuación:



en la que A representa Ca, Sr, Ba, o un elemento de tierras raras (RE),

B¹ es un átomo de metal que forma una estructura tetraédrica junto con átomos de oxígeno, y es al menos un átomo de metal seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co, Ni, y Zn,

35 B² es un átomo de metal que forma una estructura octaédrica junto con átomos de oxígeno, y es al menos un átomo de metal seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co, Cr, Ni, Ti, y Cu, y

dichos B¹ y B² representan diferentes elementos.

12. Un electrodo para electrólisis, que comprende un electrocatalizador para la reacción de evolución de oxígeno de acuerdo con la reivindicación 11.

40 **13.** Un electrodo para electrólisis, que comprende un electrocatalizador para la reacción de evolución de oxígeno para electrólisis que contiene un óxido de metal de transición de tipo brownmillerita,

en donde una disolución electrolítica en dicha electrólisis es un electrolito líquido, y

dicho óxido de metal de transición de tipo brownmillerita está representado por la Fórmula general (1), a continuación:



en la que A representa Ca, Sr, Ba, o un elemento de tierras raras (RE),

B¹ es un átomo de metal que forma una estructura tetraédrica junto con átomos de oxígeno, y es al menos un átomo de metal seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co, Ni, y Zn,

5 B² es un átomo de metal que forma una estructura octaédrica junto con átomos de oxígeno, y es al menos un átomo de metal seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co, Cr, Ni, Ti, y Cu, y

B² contiene Co.

14. El electrodo para electrólisis de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en donde dicho óxido de metal de transición de tipo brownmillerita es Ca₂FeCoO₅ o Sr₂Co₂O₅.

10 **15.** Un método electrolítico en donde se usa el electrodo para electrólisis de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14.

FIG. 1

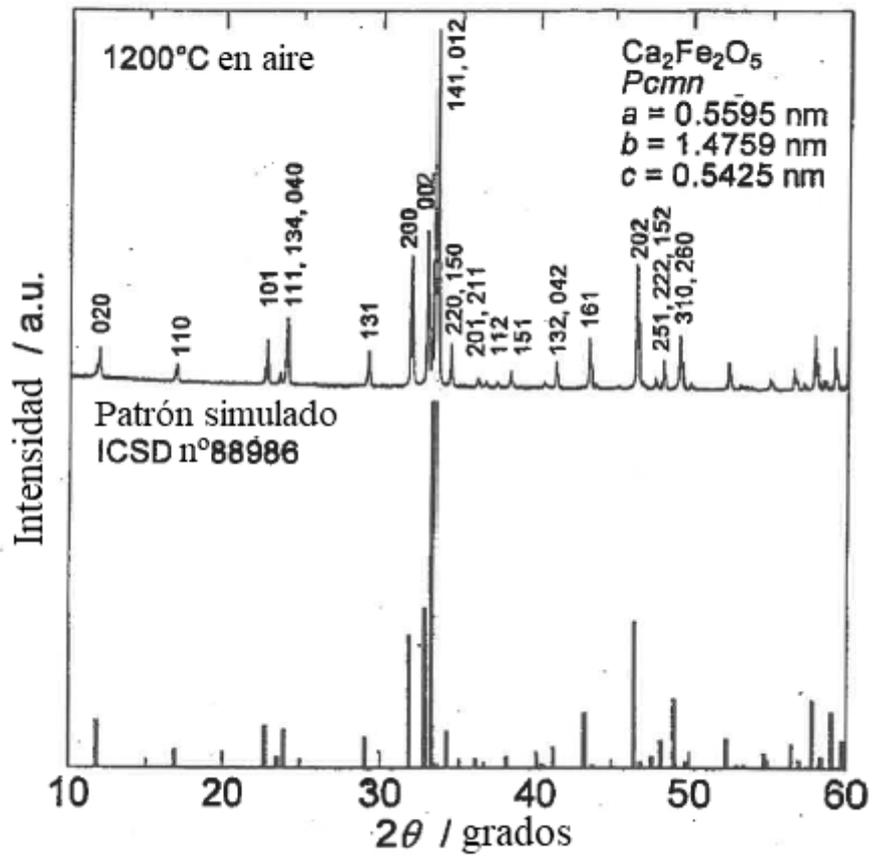


FIG. 2

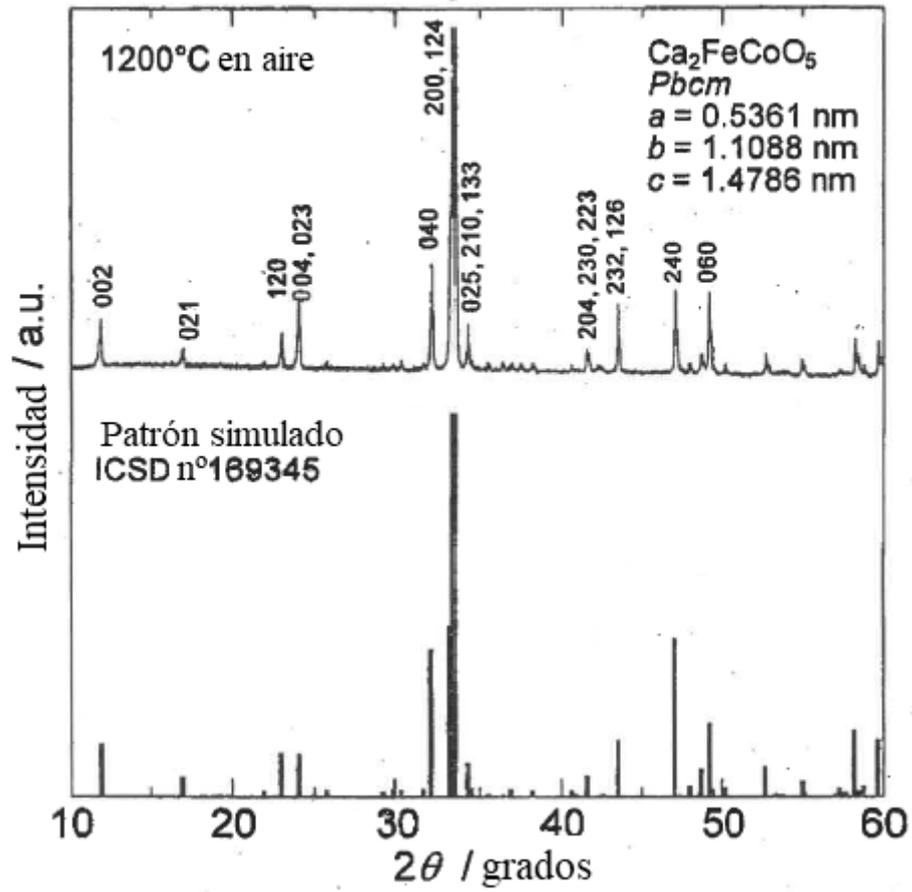


FIG. 3

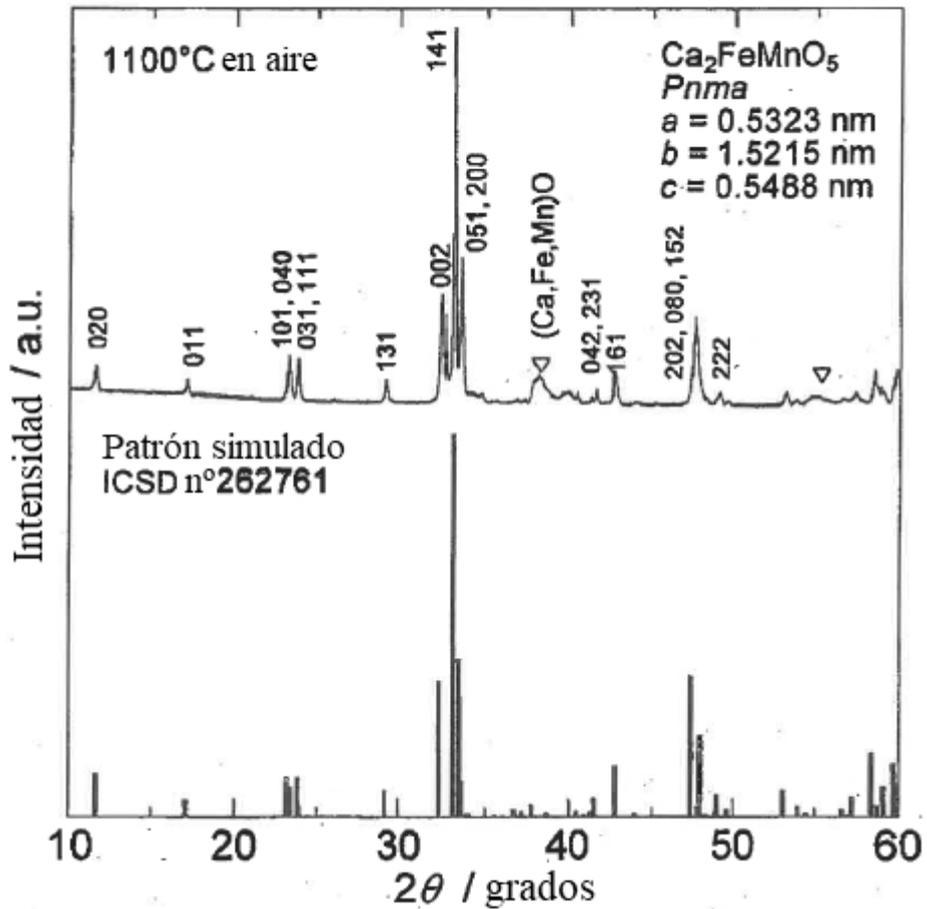


FIG. 4

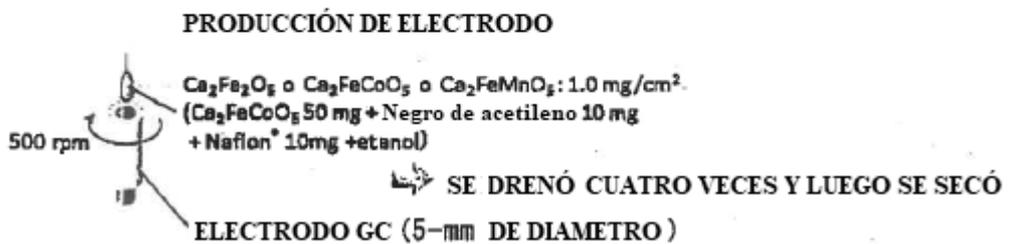
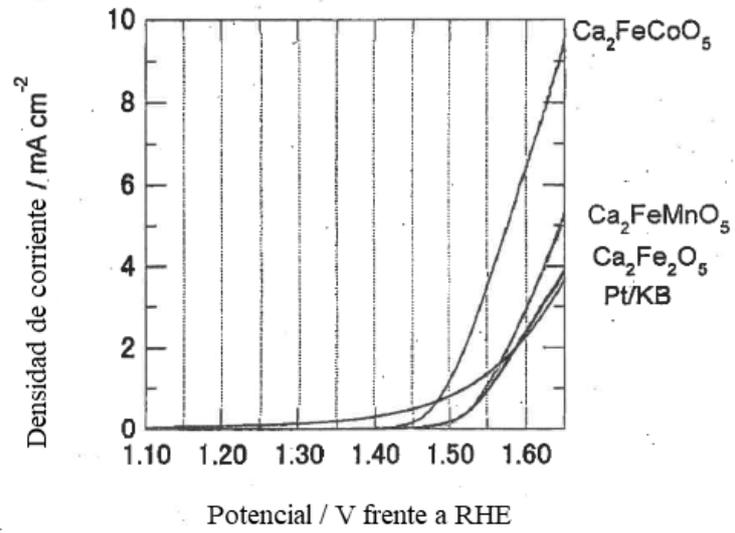
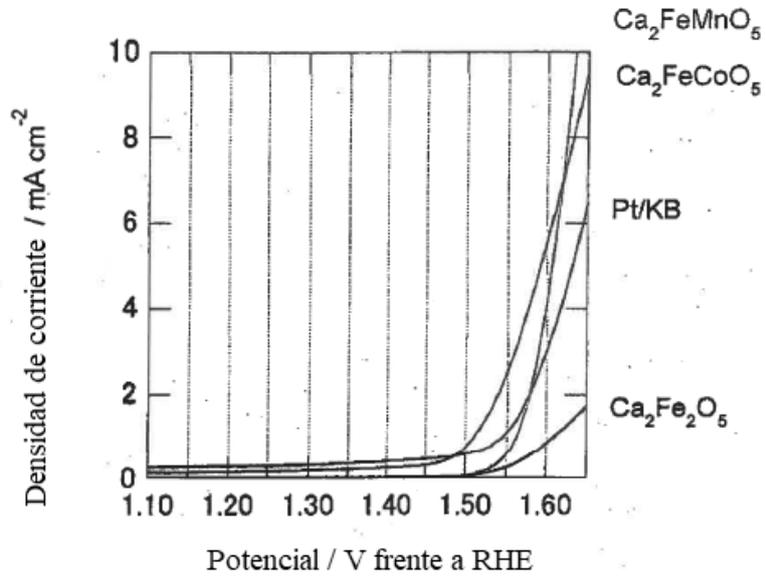


FIG. 5



DISOLUCIÓN ELECTROLÍTICA : 0,1 mol/dm⁻³ de KOH ac.

FIG. 6



DISOLUCIÓN ELECTROLÍTICA : 4,0 mol/dm⁻³ de KOH ac.

FIG. 7

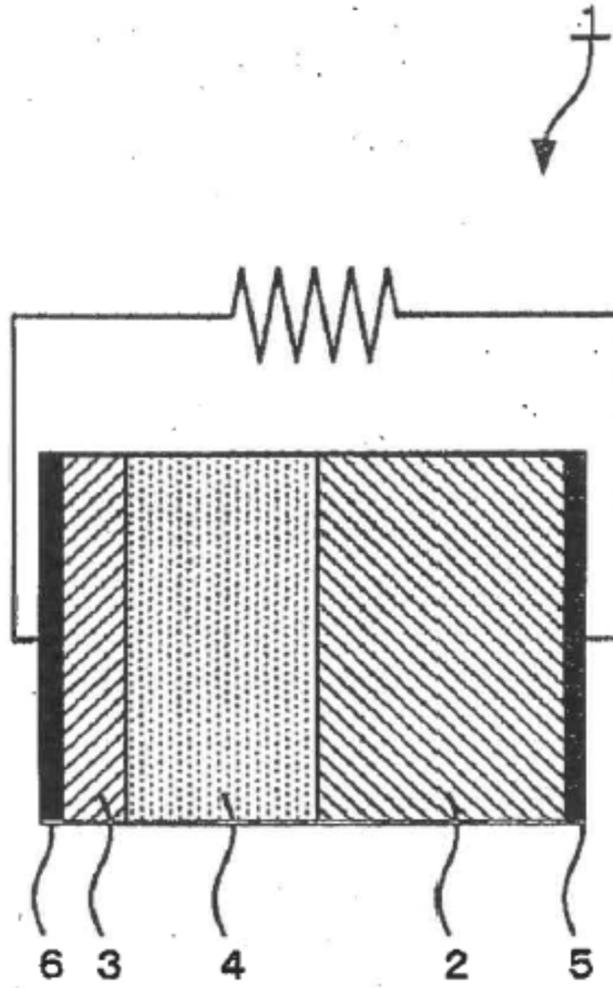


FIG. 8

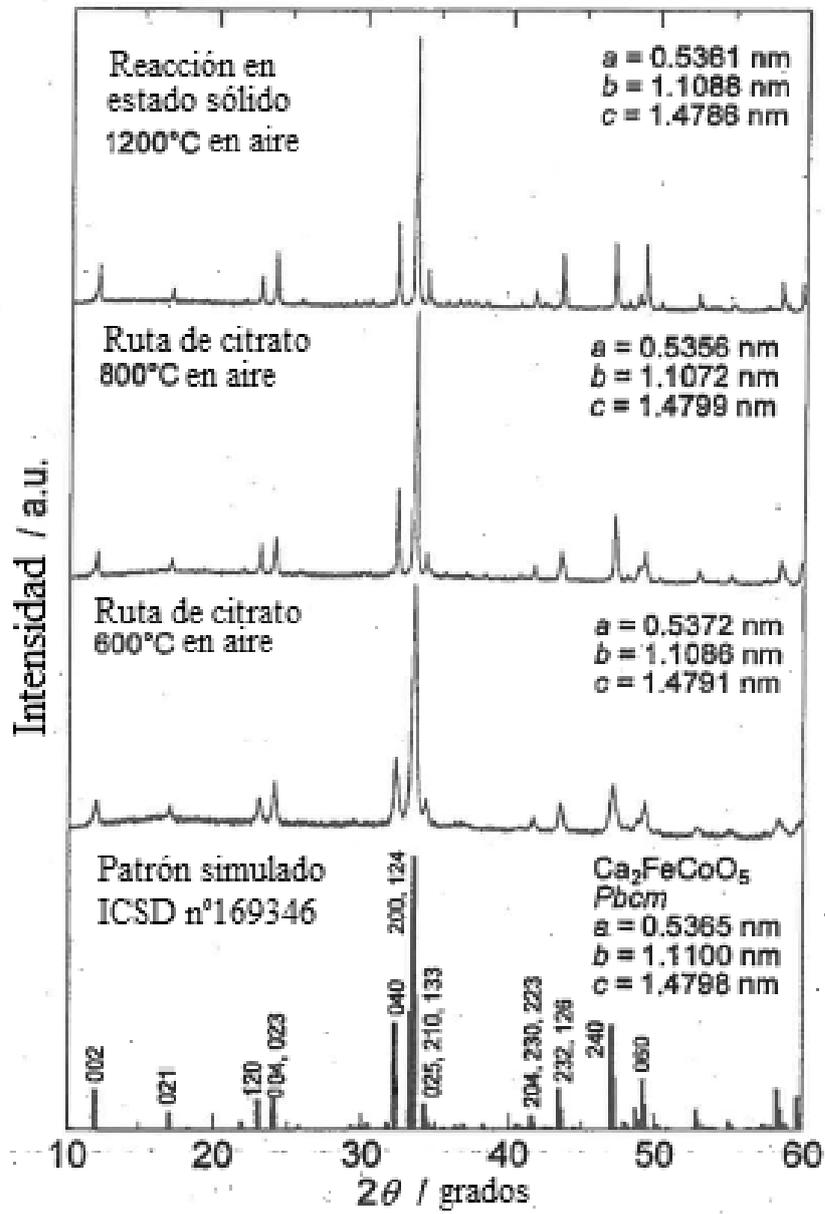


FIG. 9

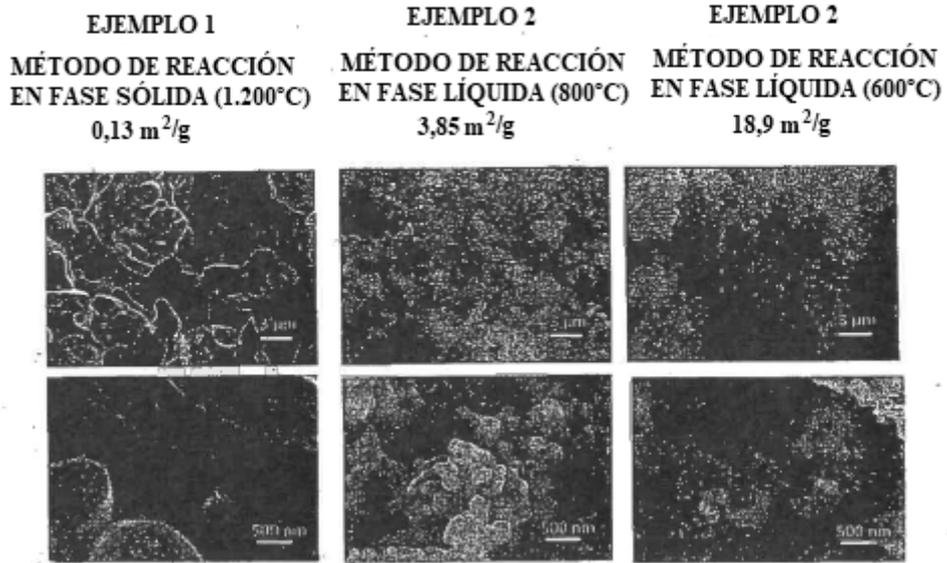


FIG. 10

