

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 192**

51 Int. Cl.:

**H01M 12/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2013 PCT/IL2013/050242**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2013 WO13150520**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2013 E 13772972 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 2834872**

54 Título: **Un método de apagado para baterías de metal-aire**

30 Prioridad:

**04.04.2012 US 201261620241 P**

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

**09.05.2019**

73 Titular/es:

**PHINERGY LTD. (100.0%)  
2 Yodfat St. P.O.B 1290  
7129106 Lod, IL**

72 Inventor/es:

**YAKUPOV, ILYA y  
TZIDON, DEKEL**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 712 192 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

Un método de apagado para baterías de metal-aire

**Campo de la invención**

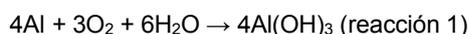
5 Esta invención proporciona un sistema de apagado y métodos para el apagado de baterías, seguido de un modo de espera, que usa una disolución de lavado controlada por pH, de tal modo que el electrodo se mantiene estable.

**Antecedentes de la invención**

10 La batería de aluminio-aire es una batería de metal-aire, en la que el ánodo comprende aluminio. El aluminio es un metal ligero, que produce tres electrones por átomo en la oxidación. La capacidad electroquímica del aluminio es de 2,98 Ah/g, que es comparable a la del litio (3,86 Ah/g). Además, los ánodos planos de aluminio no son fácilmente inflamables en atmósfera de aire, y son relativamente baratos.

El uso de aluminio como ánodo, en combinación con un cátodo de aire, y un electrolito circulante alcalino acuoso de alta conductividad, proporciona unas prestaciones de batería muy atractivas, con relación a la energía, densidad de potencia y seguridad.

15 En condiciones normales de funcionamiento de una batería de aluminio-aire, la disolución del aluminio en un electrolito alcalino es electroquímica, conforme a la reacción siguiente:



Sin embargo, en paralelo a esta reacción beneficiosa, partes del aluminio en contacto con el electrolito alcalino experimentan la indeseable disolución química directa:



20 La relación entre la velocidad de la reacción electroquímica beneficiosa 1 y la velocidad total de la disolución de aluminio (reacción 1 y 2 conjuntamente) produce el coeficiente de eficiencia de utilización de aluminio real [ $\epsilon$ ], que es uno de los principales parámetros que caracterizan las prestaciones de una batería de Al-aire:

$$\epsilon = \frac{R_1}{R_1 + R_2}$$

25 Manteniendo el equilibrio de los parámetros de funcionamiento, tales como la densidad de corriente y la temperatura de trabajo, y mediante la aplicación de ciertos aditivos, la eficiencia de la conversión de aluminio ( $\epsilon$ ) en electricidad puede mantenerse bien por encima de 90% (a veces cercana a 100%).

30 Un obstáculo práctico sustancial para la implantación generalizada de las baterías de Al-aire en aplicaciones prácticas tales como vehículos eléctricos, resulta del requisito para tal batería de apagarse en cualquier momento, para ser segura en el modo de espera durante cualquier periodo de tiempo, y para estar preparada para un reinicio rápido hasta la máxima energía en cualquier momento. El principal problema es la sensibilidad del aluminio a una muy alta corrosión en electrolito alcalino a tensión a circuito abierto (OCV). Este proceso da como resultado el consumo del material del ánodo de aluminio sin generación de energía eléctrica externa. También da como resultado una gran producción de hidrógeno (reacción 2), y en la degradación del electrolito. La producción de hidrógeno a partir de la corrosión del aluminio (oxidación del aluminio) en disoluciones alcalinas añade un problema de seguridad adicional al problema de la parada de la batería.

35 El modo más directo para evitar la reacción electrolito-aluminio (reacción 2) cuando no se aplica una carga eléctrica (en una parada temporal o en un apagado durante un tiempo prolongado) es impedir el contacto físico entre los electrodos de aluminio y electrolito.

40 Por lo tanto, la condición obligatoria cuando se para la batería, es extraer el electrolito de la celda. En el caso de una batería de Al-aire con electrolito que se recicla, esta operación puede llevarse a cabo fácilmente redireccionando (por ejemplo, bombeando) el electrolito de vuelta a un tanque de almacenamiento de electrolito para un vaciado completo de la batería.

45 Sin embargo, incluso el vaciado más exhaustivo de electrolito de una batería (sea por gravedad o forzado mediante una bomba) deja una cantidad sustancial de electrolito en la batería. El electrolito residual en la batería puede encontrarse como una película en la superficie del aluminio. También puede encontrarse sobre las paredes de la celda, o como líquido empapado en el cuerpo poroso de aire del electrodo, y atrapado en las esquinas mal drenadas.

El residuo de electrolito que está situado en contacto directo con el ánodo continuará reaccionando con aluminio (conforme a la reacción 2), provocando la descomposición del electrolito, y la formación de una capa de hidróxido de aluminio y/u otros productos sobre la superficie del ánodo. Además, después de consumirse la película residual de

electrolito sobre el ánodo, la reacción de corrosión no se detiene. La reacción de la formación de la película superficial, desde la experiencia, continúa a un grado bastante alto, debido a dos factores:

5 La reacción continúa porque la capa de hidróxido de aluminio, que se forma sobre la superficie del ánodo, no es densa, y no impide el progreso de la reacción (la continuación de la corrosión más profunda dentro del cuerpo metálico de aluminio);

Incluso después de que el electrolito en contacto directo con la superficie del ánodo se consume - la reacción continúa porque nuevas partes del electrolito residual en la batería son atraídas hacia el aluminio, debido a las fuerzas de capilaridad, y las buenas propiedades de humectación del álcali concentrado.

10 La reacción inevitable de los ánodos de aluminio con el residuo de electrolito atrapado en la batería es extremadamente dañina, en primer lugar como resultado de la formación de una película superficial inerte (de hidróxido de aluminio) sobre la superficie de los ánodos. Esta capa de pasivación da como resultado un reinicio problemático de la batería después de un ciclo de apagado/espera. En segundo lugar, el electrolito y los productos de reacción pueden secarse, bloqueando (obstruyendo) el sistema hidráulico. En este caso, un reinicio de la batería será muy difícil, si es que resulta posible.

15 De este modo, la extracción por bombeo del electrolito puede no ser suficiente para proporcionar una parada eficaz y conservación de la batería durante una espera de larga duración en seco (sin electrolito). Realmente, se necesita un enjuagado con agua muy minucioso de los electrodos y del sistema, para no dejar un residuo perceptible de electrolito y/o producto de reacción en el sistema.

20 Para alcanzar este objetivo (para retirar todo el residuo de electrolito y productos de reacción), debe incluirse mucha agua de reserva en el sistema de baterías, aumentando el peso y volumen del sistema. Esto afecta a la densidad de energía gravimétrica y volumétrica del sistema.

Por ejemplo, el documento de patente US 4.521.497, describe un generador electroquímico que utiliza la fuerza centrífuga producida por rotación de los electrodos del generador, y preferiblemente el electrolito, para llevar a cabo una variedad de funciones dentro del generador, tales como descargar y vaciar electrolito durante periodos de parada.

25 Hubo pocos intentos de solucionar el problema del apagado y reinicio de la batería de aluminio-aire. Uno de ellos se describe en el documento de patente WO 01/33659A1 para una batería de Al-aire con una única celda estática pequeña con un cartucho reemplazable, que contiene ánodo y electrolito. En este sistema, los modos de apagado-operación se llevaron a cabo vaciando y luego reemplazando la bolsa de electrolito. Sin embargo, el documento de patente WO 01/33659A1 no describe la limpieza de la celda de productos y electrolito residuales.

### 30 **Compendio de la invención**

En una realización, esta invención proporciona un método para lavar un electrodo de una batería de metal-aire en un modo de apagado o espera.

35 Un método conforme a la invención comprende transferir una disolución de electrolito alcalino de una batería a un tanque de electrolito, vaciando de este modo la disolución de electrolito de la batería; hacer circular una disolución de lavado a través de dicha batería, añadir un agente ácido a dicha disolución de lavado usando un elemento dosificador del agente ácido; y transferir dicha disolución de lavado a un depósito de disolución de lavado, vaciando de este modo la disolución de lavado de la batería. Los métodos de esta invención pueden impedir, reducir o eliminar la degradación del electrodo durante el modo de apagado/espera. En una realización, los sistemas y métodos de esta invención asisten en la estabilización del electrodo. En una realización, los sistemas y métodos de lavado de la invención mejoran el tiempo de vida y las prestaciones del electrodo.

40 También se describe en la presente memoria un sistema de apagado para lavar un electrodo de una batería de metal-aire, dicho sistema comprende: elementos de circulación de una disolución de lavado, una unidad para almacenar un agente ácido, y un elemento dosificador del agente ácido, dicho elemento dosificador está en contacto con dicha disolución de lavado y con dicha unidad para almacenar un agente ácido.

45 El sistema puede comprender además un elemento de seguimiento de pH, en el que dicho elemento de seguimiento de pH está en contacto con dicha disolución de lavado.

El elemento de seguimiento de pH puede ser un pehachímetro o un voltímetro.

50 El sistema puede comprender una unidad para almacenar un agente ácido. En una realización, el agente ácido incluye un ácido inorgánico. En otra realización, el agente ácido incluye un ácido orgánico. En otra realización, el agente ácido incluye una sal de ácido fuerte con base débil.

El sistema puede comprender elementos de circulación de disolución de lavado. Los elementos de circulación de disolución de lavado pueden comprender un depósito, un tanque, un recipiente, una manguera, un tubo, una tubería, un conducto, un conector, una bomba, un pistón, un motor, una jeringa, o una de sus combinaciones. En otra

realización, los elementos de circulación de disolución de lavado incluyen un depósito de disolución de lavado, y conductos para la circulación de la disolución de lavado entre la batería, y el depósito de de la disolución de lavado.

5 También se describe en la presente memoria un vehículo eléctrico que comprende un sistema para lavar un electrodo de una batería de metal-aire de esta invención, en el que la energía de dicha batería de metal-aire se usa para impulsar el vehículo, y en el que dicho sistema de apagado para lavado se activa para preparar dicha batería para un modo de espera.

10 En una realización, la disolución de electrolito se transfiere de dicha batería a un depósito de electrolito. En una realización, el valor de pH determinado varía entre 4 y 9. En una realización, el seguimiento de pH se lleva a cabo usando un monitor de pH, un voltímetro o una de sus combinaciones. En una realización, la circulación de dicha disolución de lavado se lleva a cabo entre la batería y entre un depósito de disolución de lavado que está conectado a dicha batería.

### Breve descripción de los dibujos

15 La materia objeto que se considera como la invención se muestra particularmente, y se reivindica claramente en la parte final de la memoria descriptiva. La invención, sin embargo, tanto como organización y método de funcionamiento, junto con los objetos, características y ventajas de la misma, puede comprenderse mejor mediante referencia a la siguiente descripción detallada, cuando se lea con los dibujos que acompañan, en los que:

La figura 1 es un esquema de un sistema de batería de Al-aire con electrolito que se recicla y sistema de apagado.

20 La figura 2a es una gráfica que muestra el cambio de pH de la disolución de lavado recirculante como función de la cantidad de agente neutralizante añadido en (ml). Se muestran dos tipos diferentes de agentes neutralizantes: disolución de ácido fórmico al 99% (línea A) y de ácido nítrico al 70% (línea B). La disolución de lavado recirculante se añadió a una batería de Al-aire de 10 celdas en el apagado después del ciclo de funcionamiento.

25 La figura 2b es una gráfica que muestra el cambio de pH de una disolución de lavado recirculante como función de la cantidad de agente neutralizante añadido en unidades molares. Se muestran dos tipos diferentes de agentes neutralizantes: disolución de ácido fórmico al 99% (línea A) y de ácido nítrico al 70% (línea B). La disolución de lavado recirculante se añadió a una batería de Al-aire de 10 celdas en el apagado después del ciclo de funcionamiento.

La figura 3 es una gráfica que muestra el reinicio de la batería de Al-aire después de apagado y 24 horas de espera: se muestra la tensión media por celda individual con el mismo perfil de corriente. La comparación entre el apagado mediante el bombeo del electrolito solamente (línea inferior, línea A) y apagado conforme a una realización de esta invención (línea superior- línea B). El agente neutralizante usado fue ácido fórmico.

30 La figura 4 es una gráfica que muestra el lavado en el apagado de una batería de Al-aire de 10 celdas. El procedimiento de lavado está controlado mediante mediciones de tensión en descarga a corriente constante de  $1 \text{ mA/cm}^2$ . Se muestra la tensión como una función de la adición de agente neutralizante en el sistema.

35 Se apreciará que por simplicidad y claridad de ilustración, los elementos mostrados en las figuras no se han dibujado necesariamente a escala. Por ejemplo, las dimensiones de alguno de los elementos pueden exagerarse con relación a otros elementos por claridad. Además, cuando se considere apropiado, pueden repetirse los números de referencia entre las figuras para indicar elementos correspondientes o análogos.

### Descripción detallada de la presente invención

40 En la siguiente descripción detallada, se describen numerosos detalles específicos para proporcionar una comprensión total de la invención. Sin embargo, se entenderá por los expertos en la técnica que la presente invención puede ponerse en práctica sin estos ejemplos específicos. En otros casos, no se han descrito métodos, procedimientos y componentes bien conocidos en detalle para no ocultar la presente invención.

45 En una realización, se describe un sistema para conservar un electrodo de batería de metal alcalino-aire en un modo de espera o apagado. En otra realización, el electrodo es un electrodo de cinc. En otra realización, el electrodo es un electrodo de aluminio. En otra realización, el sistema proporciona una solución para el problema de la degradación química del electrodo mediante el electrolito, en un modo de espera o apagado (por ejemplo, cuando la batería no funciona). En una realización, el sistema proporciona un bucle cerrado de disolución de lavado con una adición controlada de agente ácido.

La ausencia de una disolución robusta para el apagado de una batería de aluminio fue una de las razones que impidieron la aplicación práctica de esta fuente de potencia de alta densidad energética.

50 En una realización, esta invención proporciona una alternativa práctica para la necesidad de lavado de la batería con mucha agua, y la necesidad de desechar una gran cantidad de residuos alcalinos, en cada ciclo de apagado.

En una realización, la invención proporciona una solución práctica para un electrodo de batería de metal alcalino-aire que se usa para impulsar un vehículo eléctrico, en la que la batería se apaga o está en modo de espera.

Se describe un sistema de apagado para lavar el electrodo, con un bucle cerrado de disolución de lavado reusable, a la que se añade una pequeña cantidad de agente ácido en cada acción de lavado en el apagado, mediante un mecanismo de control especificado.

5 El sistema de apagado de batería de aluminio-aire propuesto incluye un depósito de disolución de lavado, válvulas y bombas que permiten la retirada de electrolito desde la batería hasta un tanque de electrolito. El sistema proporciona además medios de intercambio para intercambiar la circulación desde la batería y el tanque de electrolito a una circulación de líquido entre la batería y la disolución de lavado (que se almacena en el tanque independiente). Un pequeño recipiente que incluye un agente ácido concentrado (= agente neutralizante), que se añade a la disolución de lavado circulada mediante un dispositivo de dosificación. La cantidad de agente neutralizante añadida se fija automáticamente conforme a la respuesta de un electrodo de medida de pH, o como resultado de una medida de tensión de batería, como se describe más adelante.

En una realización, se describe un sistema de apagado para lavar un electrodo de una batería de metal-aire, dicho sistema comprende:

elementos de circulación de disolución de lavado;

15 una unidad para almacenar un agente ácido; y

un agente de dosificación de agente ácido, dicho elemento de dosificación está en contacto con dicha disolución de lavado y con dicha unidad para almacenar un agente ácido.

En otra realización, el sistema comprende además un elemento de seguimiento de pH, en la que dicho elemento está en contacto con dicha disolución de lavado.

20 En una realización, el elemento de seguimiento de pH es un pehachímetro. En una realización, el elemento de seguimiento de pH es un voltímetro. En otra realización, un experto en la técnica conocerá cómo transformar una tensión en el pH de una disolución. En otra realización, una disminución de tensión está en correlación con una disminución en pH.

En una realización, se describe un sistema con referencia a la figura 1.

25 La figura 1 muestra esquemáticamente un sistema de apagado para una batería de metal-aire con electrolito que se recicla. En la figura, se describe una batería de metal-aire (1-10). La batería de metal-aire se conecta mediante líneas de circulación de líquido (líneas gruesas) a un tanque de electrolito que se recicla (1-20) y a un tanque de disolución de lavado (1-30). El sistema comprende además un recipiente de disolución de reserva de agente ácido (1-40). Un ordenador de control del procedimiento (1-110) controla los diversos elementos del sistema. El ordenador está conectado mediante líneas de señal de control (líneas intermitentes en la figura) a los elementos del sistema. El sistema comprende además válvulas de tres vías (1-60), un electrodo de pH (1-70), y un dispositivo de dosificación de agente ácido (1-80). El dispositivo de dosificación está controlado automáticamente y tiene al menos dos posiciones: una posición abierta en la que el agente ácido se transfiere al tanque de disolución de lavado y una posición cerrada en la que no se transfiere agente ácido al tanque de disolución de lavado.

35 En la figura 1, las líneas de circulación de líquido se indican mediante una línea gruesa; las conexiones de energía eléctrica se indican mediante una línea estrecha; y las líneas de señal de control se indican mediante una línea discontinua.

40 En una realización, se describe un vehículo que comprende el sistema de apagado. En una realización, se describe un vehículo eléctrico que comprende el sistema de apagado para lavar un electrodo de una batería de metal-aire, en el que la energía de dicha batería de metal-aire se usa para impulsar el vehículo, y en la que dicho sistema de apagado para lavado se activa para preparar dicha batería para un modo de espera.

En una realización, el sistema y vehículo eléctrico descritos, así como los métodos de esta invención, incluyen un electrodo. En otra realización, el electrodo es un electrodo de batería de metal alcalino-aire. En otra realización, el electrodo es un electrodo de cinc o aluminio.

45 En una realización, el sistema y vehículo eléctrico descritos, así como los métodos de esta invención, comprenden una disolución de lavado. En una realización, la expresión "disolución de lavado" en esta invención hace referencia a agua desionizada que se usa para lavar el electrodo, y se añade un agente ácido gradualmente durante la circulación a través de la batería hasta el agua desionizada, para obtener un pH determinado. En una realización, "una disolución de lavado" en esta invención hace referencia a una disolución acuosa que se transfiere al depósito de la disolución de lavado durante el procedimiento de apagado, y puede reusarse para otro procedimiento de apagado.

50 En una realización, se añade agente ácido a la disolución de lavado para mantener/obtener/alcanzar un pH predeterminado. En una realización, el agente ácido comprende un ácido inorgánico. En una realización, el ácido inorgánico comprende: ácido nítrico, fosfórico, sulfúrico, bórico, hexafluorofosfórico o una de sus combinaciones. En una realización, el agente ácido comprende un ácido orgánico. En una realización, el ácido orgánico comprende ácido

- 5 f6rmico, ac6tico, c6trico, ox6lico, gluc6nico, asc6rbico, tart6rico o una de sus combinaciones. En una realizaci6n, el agente 6cido comprende una sal de 6cido fuerte con base d6bil. En una realizaci6n, la sal comprende una sal de calcio o bario de 6cidos n6trico o sulf6rico. En una realizaci6n, el agente 6cido hace referencia a un agente neutralizante. En una realizaci6n, el agente 6cido se usa para bajar el pH de la disoluci6n de lavado. En una realizaci6n, el 6cido comprende un 6cido org6nico e inorg6nico.
- En una realizaci6n, el pH predeterminado se define como el pH que mantiene el electrodo estable. En otra realizaci6n, el pH est6 entre 4-9. En otra realizaci6n, el pH est6 entre 4-10. En otra realizaci6n, el pH est6 entre 5-8. En otra realizaci6n, el pH est6 entre 6-8. En otra realizaci6n, el pH est6 entre 5-9. En otra realizaci6n, el pH est6 entre 6-10.
- 10 En una realizaci6n, el sistema y veh6culo el6ctrico descritos, as6 como los m6todos de esta invenci6n, comprenden un dep6sito, un tanque, un recipiente, una manguera, un tubo, una tuber6a, un conector, una bomba, un pist6n, un motor, una jeringa, o una de sus combinaciones.
- En una realizaci6n, esta invenci6n proporciona un m6todo para el apagado de bater6as, seguido de un modo de espera, dicho m6todo comprende:
- transferir una disoluci6n de electrolito de una bater6a a un dep6sito de electrolito;
- 15 hacer circular una disoluci6n de lavado a trav6s de dicha bater6a; y
- transferir dicha disoluci6n de lavado a un dep6sito de disoluci6n de lavado en el que dicha disoluci6n de lavado alcanz6 un valor de pH predeterminado;
- de este modo la bater6a se apaga y est6 en un modo de espera.
- 20 En otra realizaci6n, durante la etapa de circulaci6n, se sigue el pH de dicha disoluci6n de lavado, y en la que si el valor de pH de dicha disoluci6n de lavado es superior a un valor predeterminado, se a6ade un agente 6cido a dicha disoluci6n de lavado.
- En una realizaci6n, el m6todo de apagado de bater6a se activa antes de un modo de espera. En otra realizaci6n, el m6todo de esta invenci6n se activa si se espera que la bater6a est6 en un modo de espera durante al menos una hora. En otra realizaci6n, el m6todo de esta invenci6n se activa si se espera que la bater6a est6 en un modo de espera
- 25 durante al menos una hora hasta varias semanas.
- El m6todo de esta invenci6n comprende una etapa de circulaci6n. En otra realizaci6n, la etapa de circulaci6n incluye hacer circular una disoluci6n de lavado entre dicho dep6sito de disoluci6n de lavado y la bater6a, en la que despu6s de que la disoluci6n de lavado alcanza un valor de pH predeterminado, la disoluci6n de lavado se transfiere al dep6sito de disoluci6n de lavado y puede reusarse. En otra realizaci6n, durante dicha circulaci6n, el pH de dicha disoluci6n de lavado se sigue mediante un elemento de seguimiento de pH, y en la que si el valor de pH de dicha disoluci6n de lavado es superior a un valor predeterminado, se a6ade un agente 6cido a dicha disoluci6n de lavado.
- 30 Los m6todos de esta invenci6n incluyen una etapa de transferir una disoluci6n de electrolito de una bater6a a un dep6sito de electrolito. En otra realizaci6n, el electrolito puede reusarse.
- En una realizaci6n, los m6todos de esta invenci6n, incluyen una etapa de seguimiento de pH durante la circulaci6n de la disoluci6n de lavado a trav6s de la bater6a. En otra realizaci6n, el seguimiento de pH se lleva a cabo mediante un elemento de seguimiento de pH, en la que si el valor de pH de dicha disoluci6n de lavado es superior a un valor predeterminado, se a6ade un agente 6cido a dicha disoluci6n de lavado. En otra realizaci6n, el valor de pH predeterminado var6 entre 4-9. En otra realizaci6n, el pH est6 entre 4-10. En otra realizaci6n, el pH est6 entre 5-8. En otra realizaci6n, el pH est6 entre 6-8. En otra realizaci6n, el pH est6 entre 5-9. En otra realizaci6n, el pH est6 entre 6-
- 40 10. En una realizaci6n, en m6todos de esta invenci6n, el seguimiento de pH se lleva a cabo usando un monitor de pH, un volt6metro o una de sus combinaciones. En una realizaci6n, en m6todos de esta invenci6n, la circulaci6n de la disoluci6n de lavado se lleva a cabo entre la bater6a y entre un dep6sito de la disoluci6n de lavado que est6 conectado a la bater6a.
- En una realizaci6n, los sistemas descritos y los m6todos de esta invenci6n proporcionan un apagado de la bater6a instant6neo y eficaz. En una realizaci6n, los sistemas descritos y los m6todos de esta invenci6n proporcionan prevenci6n de la corrosi6n del 6nodo met6lico. En una realizaci6n, los sistemas descritos y los m6todos de esta invenci6n proporcionan un tiempo de espera ilimitado. En una realizaci6n, los sistemas descritos y los m6todos de esta invenci6n proporcionan una reactivaci6n de la bater6a f6cil y r6pida.
- 45 En una realizaci6n, y con referencia a la figura 1, la secuencia de funcionamiento del sistema de lavado de la bater6a es como sigue:
- 50 Las v6lvulas (1-60), y la direcci6n del bombeo de electrolito (mediante las bombas 1-50) se intercambian para permitir la evacuaci6n del electrolito desde la bater6a (1-10) hasta el tanque de electrolito (1-20).

- 5 Cuando la batería está vacía de electrolito, las válvulas de tres vías (1-60) se cambian de posición, desconectando el tanque de electrolito (1-20) de la batería, y conectando el tanque de disolución de lavado (1-30) a la batería (1-10). En esta posición, la disolución de lavado empieza a circular desde el tanque (1-30) a través de la batería. El residuo de electrolito que permanece en la batería, comienza a enjuagarse mediante el flujo de la disolución de lavado, cambiando el pH de la disolución de lavado, que se sigue mediante el sensor de pH (1-70).
- El mecanismo de dosificación (1-80) se activa mediante el ordenador de control (1-110), y comienza la adición gradual de agente ácido a la disolución de lavado (1-30). La adición gradual de agente ácido se lleva a cabo simultáneamente con la circulación de la disolución de lavado a través de la batería.
- 10 Cuando se alcanza el pH deseado (o cuando se cumple otro criterio de compleción del apagado), la batería se vacía de la disolución de lavado redireccionando la circulación de la disolución de lavado hacia el depósito de disolución de lavado (tanque).
- Conforme a este método, el volumen de la disolución de lavado usado para enjuagar el electrodo de la batería es mucho más pequeño que las técnicas de lavado que implican solamente agua. El volumen de la disolución de lavado es ya suficiente para permitir un enjuagado eficaz de la batería.
- 15 Al comienzo del funcionamiento de la batería, el tanque de disolución de lavado debe cargarse con agua desionizada. Esta única carga puede usarse para lavar en múltiples ciclos de apagado de la batería, hasta que el agua (y el agente ácido añadido) se satura con los productos de interacción del electrolito con el agente ácido. La saturación de la disolución de lavado depende en su mayoría de la cantidad de electrolito retenido en la batería después del vaciado.
- 20 El mecanismo del método de lavado descrito está basado en la neutralización del electrolito alcalino mediante el agente neutralizante ácido. Como se ha discutido anteriormente, el problema clave del apagado de una batería de aluminio-aire es la prevención de la corrosión del aluminio durante el modo de espera de la batería. Por consiguiente, el principal requisito para el procedimiento de apagado de la batería es llevar al medio líquido atrapado en la celda (la batería) a valores de pH que no sean corrosivos para el aluminio.
- 25 Un principio básico de funcionamiento del sistema de apagado de la batería descrito comprende la neutralización del electrolito alcalino residual usando un agente neutralizante ácido. La aplicación práctica de este principio es un reto debido a varios factores.
- 30 El electrodo de batería de metal alcalino-aire es un metal activo que es inestable en pH tanto alcalino como ácido. Específicamente, el aluminio es inestable a un valor de pH superior a 9, y también es inestable a un valor de pH inferior a 4. Por lo tanto, añadir un exceso de agente neutralizante ácido puede dar como resultado una disolución con un pH demasiado ácido.
- 35 El electrolito que ha de neutralizarse no es realmente una disolución alcalina pura, sino una mezcla gastada, que contiene diferentes compuestos de aluminio además de álcali y agua. La disolución de lavado entra en contacto con todas las partes de la batería de aluminio-aire, de modo que debe ser inerte para los electrodos de aire, especialmente para el catalizador de reducción de aire, y para los otros materiales de construcción de la batería. Este requisito restringe la elección del agente neutralizante ácido.
- El residuo de la disolución de lavado permanecerá en la batería después del ciclo de lavado, por lo que debe ser inocuo para el funcionamiento posterior de la batería.
- El aluminio se considera estable en un intervalo de pH de 4 a 9, por lo que el propósito de la operación de lavado en el apagado es llevar el residuo líquido en la batería a este intervalo de pH.
- 40 El electrolito típico de la batería de Al-aire es usualmente una disolución acuosa concentrada (20-40% en peso) de álcali fuerte (hidróxido sódico o potásico), lo que significa que la alcalinidad de un electrolito nuevo puede estar muy por encima de la concentración que corresponde a un pH = 14. Durante el funcionamiento de la batería, parte del álcali reacciona con el aluminio del ánodo, formando aluminatos alcalinos. Esto da como resultado que la curva de valoración de las disoluciones de aluminato alcalino con el ácido tengan usualmente dos áreas distintas: la primera (a mayores valores de pH) que corresponde a la neutralización del hidróxido alcalino, y la segunda (a un pH ligeramente inferior), que corresponde a la reacción de ácido con aluminatos. Conforme a la bibliografía, la reacción de ácido-aluminato se produce usualmente en el área de pH superior al área de estabilidad del aluminio metálico (superior a pH ~ 4-9). Por consiguiente, para los fines de lavar una batería de aluminio-aire en el apagado, los aluminatos deben ser neutralizados también.
- 45
- 50 Los requisitos mencionados anteriormente definen la necesidad para un control minucioso del procedimiento de apagado/lavado, directamente mediante la medición de pH, o mediante otro modo indirecto.

Control del procedimiento de lavado – dosificación del agente neutralizante ácido

La cantidad de agente ácido que debe añadirse en cada ciclo de apagado es el resultado de dos parámetros:

el grado de utilización del electrolito (en el momento del apagado);

la cantidad de electrolito residual en el sistema después de bombear el electrolito al tanque.

5 En una realización, se necesita una retroactivación de indicación para la dosificación del agente ácido. En otra realización, la necesidad para una retroactivación de indicación es obligada ya que los dos parámetros anteriores pueden variar en gran medida, y ya que el aluminio necesita un valor de consigna de pH relativamente preciso al final del tratamiento de lavado en el apagado.

En una realización, esta invención proporciona dos métodos para el control de la retroactivación para la dosificación del agente ácido. El primero es mediante medición del pH, y el segundo es mediante medición de la tensión de la batería. Los dos métodos se describen en la sección de ejemplos de más adelante en esta memoria.

10 En una realización, la expresión “un” o “uno” hace referencia a al menos uno. En una realización, la frase “dos o más” puede ser cualquier denominación, que se adaptará a un fin particular. En una realización, “alrededor de” o “aproximadamente” puede comprender una desviación del término indicado de +1%, o en algunas realizaciones, -1%, o en algunas realizaciones, ± 2,5%, o en algunas realizaciones, ± 5%, o en algunas realizaciones, ± 7,5%, o en algunas realizaciones, ± 10%, o en algunas realizaciones, ± 15%, o en algunas realizaciones, ± 20%, o en algunas realizaciones, ±25%.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

Control del procedimiento mediante medición de pH

20 El control del procedimiento de apagado/lavado se basa en la medición del pH de la disolución de lavado (mediante la señal del electrodo de pH montado en el tanque de la disolución de lavado), y en consecuencia, la adición dosificada de agente neutralizante.

25 Se usó un electrodo de pH estándar de diafragma de vidrio (Metrohm Corp.). El electrodo de pH de vidrio usual produce una señal de tensión analógica de 50-60 mV por unidad de pH; la señal puede calibrarse e interpretarse fácilmente. De este modo, en la realización descrita, se conectó directamente un electrodo de pH (1-70) a la entrada analógica de un controlador (1-110), que se programó para controlar el dispositivo de dosificación (1-80).

30 La figura 2 muestra los resultados de un experimento práctico de un ciclo de apagado/lavado, que se llevó a cabo conforme al método descrito. La figura 2A muestra el pH en función de los ml de ácido añadido. La figura 2B muestra el pH frente al número de moles de ácido añadido. La línea A hace referencia a un procedimiento que se lleva a cabo con ácido fórmico concentrado como agente ácido. La línea B representa un procedimiento que se llevó a cabo con ácido nítrico concentrado como agente ácido.

35 Se apagó una batería de aluminio-aire (Phinergy Ltd.), con 400 cm<sup>2</sup> de sección transversal de electrodos, 10 celdas individuales en serie, y un volumen de electrolito de ~ 3 l, se vació de electrolito usado, se intercambié a la circulación de disolución de lavado (que inicialmente contenía agua), a la que se añadió gradualmente agente neutralizante (ácido fórmico o nítrico) junto con una medición simultánea de pH de la disolución de lavado. Se ven dos áreas distintas en las curvas de pH: una parte como una meseta a un intervalo de pH superior a 12, que corresponde a la neutralización de álcali sin reaccionar en el electrolito residual, y la segunda parte a pH 11-9, que corresponde a la neutralización de aluminatos alcalinos. El criterio de realización del procedimiento de lavado es un pH = 9 o inferior, en el que la batería puede vaciarse de la disolución de lavado, y dejarse en una espera segura. Este criterio se alcanzó, como se muestra en la gráfica.

40 La figura 3 muestra una comparación entre dos casos de reinicio de la misma batería después de 24 horas de espera. En el primer caso, la batería se reinició después de la aplicación del procedimiento de apagado con lavado descrito, y en el segundo caso, la batería se reinició sin una aplicación previa del procedimiento de lavado descrito. En la figura 3, los ejes son como sigue: Y es la tensión de la batería (V) normalizada a celda individual; X es el tiempo de funcionamiento de la batería (min).

45 En el reinicio, la batería se llenó con electrolito, y luego, se aplicó gradualmente una corriente creciente (20 A, 40 A, 60 A y 70 A). En la figura, se muestra la tensión de la batería (normalizada a una celda individual) frente al tiempo transcurrido (min). Se puede ver que la batería, que se lavó en el apagado conforme al procedimiento descrito (línea B), desarrolló con seguridad la potencia nominal (70 A de corriente, tensión de celda de 1,2 V), mientras que la misma batería, si se deja 24 horas sin el procedimiento de lavado descrito (línea A) falló realmente en el arranque (debido a la corrosión/pasivación de los ánodos de aluminio).

### Ejemplo 2

Control del procedimiento mediante la medición de la tensión de la batería

En el caso en el que el uso de un electrodo de pH en el tanque o recipiente de la disolución de lavado sea problemático, se usó un modo indirecto alternativo para el control del procedimiento de lavado.

5 La disolución de lavado funciona como un electrolito débil. La batería llenada con la disolución de lavado es capaz de realizar cierta actividad eléctrica. Por consiguiente, se midió la tensión de la batería mientras estaba conectada a carga eléctrica, permitiendo una corriente débil en el intervalo de 1-10 mA por 1 cm<sup>2</sup> de área de electrodo. La tensión de la batería bajo esta carga eléctrica cambió como función del cambio de pH de la disolución de lavado, y se fijó el grado deseado de neutralización mediante adición de agente neutralizante, hasta que se alcanzó la tensión deseada de la batería llenada con la disolución de lavado circulante. La figura 4 muestra los resultados del ciclo de lavado. En la  
10 figura, se muestra la tensión de la batería frente a los moles de ácido añadido. La disminución de tensión corresponde a la disminución en el pH de la disolución.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para apagado de baterías, seguido de un modo de espera, dicho método comprende:  
transferir una disolución de electrolito alcalino de una batería a un tanque de electrolito, vaciando de este modo la disolución de electrolito de la batería;  
5 hacer circular una disolución de lavado a través de dicha batería;  
añadir un agente ácido a dicha disolución de lavado usando un elemento dosificador del agente ácido; y  
transferir dicha disolución de lavado a un depósito de disolución de lavado, vaciando de este modo la disolución de lavado de la batería.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, en el que durante dicha circulación, el pH de dicha disolución de lavado se sigue mediante un elemento de seguimiento de pH, y en el que si el valor de pH de dicha disolución de lavado es superior a un valor predeterminado, el agente ácido se añade a dicha disolución de lavado.
3. El método de la reivindicación 1, en el que dicho valor de pH predeterminado varía entre 4-9.
- 15 4. El método de la reivindicación 1, en el que dicho hacer circular dicha disolución de lavado se lleva a cabo entre la batería y entre un depósito de disolución de lavado que está conectado a dicha batería.
5. El método de la reivindicación 1, en el que dicha disolución de lavado puede reusarse para otro procedimiento de apagado de batería.
- 20 6. El método de la reivindicación 2, en el que el elemento de seguimiento de pH es un pehachímetro.
7. El método de la reivindicación 2, en el que el elemento de seguimiento de pH es un voltímetro.
- 25 8. El método de la reivindicación 1, en el que el agente ácido comprende un ácido inorgánico.
9. El método de la reivindicación 8, en el que el ácido inorgánico comprende ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido hexafluorofosfórico o una de sus combinaciones.
- 30 10. El método de la reivindicación 1, en el que el agente ácido comprende un ácido orgánico.
11. El método de la reivindicación 10, en el que el ácido orgánico comprende ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido glucónico, ácido ascórbico, ácido tartárico o una de sus combinaciones.
- 35 12. El método de la reivindicación 1, en el que el agente ácido comprende una sal de ácido fuerte con base débil.
13. El método de la reivindicación 12, en el que la sal comprende una sal de calcio o bario de ácidos nítrico o sulfúrico.
- 40 14. El método de la reivindicación 1, en el que la batería es una batería de metal aire, y la energía de la batería de metal-aire se usa para impulsar un vehículo eléctrico, y en el que el método se activa para preparar la batería para un modo de espera.

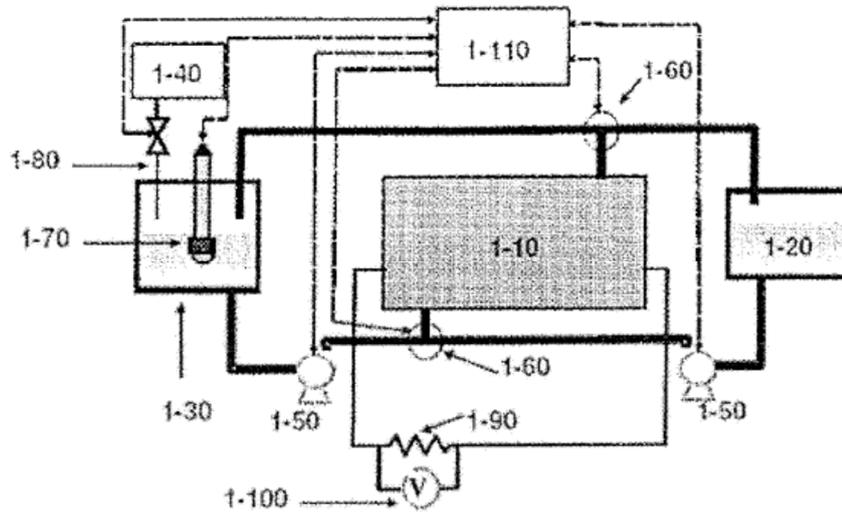


FIGURA 1

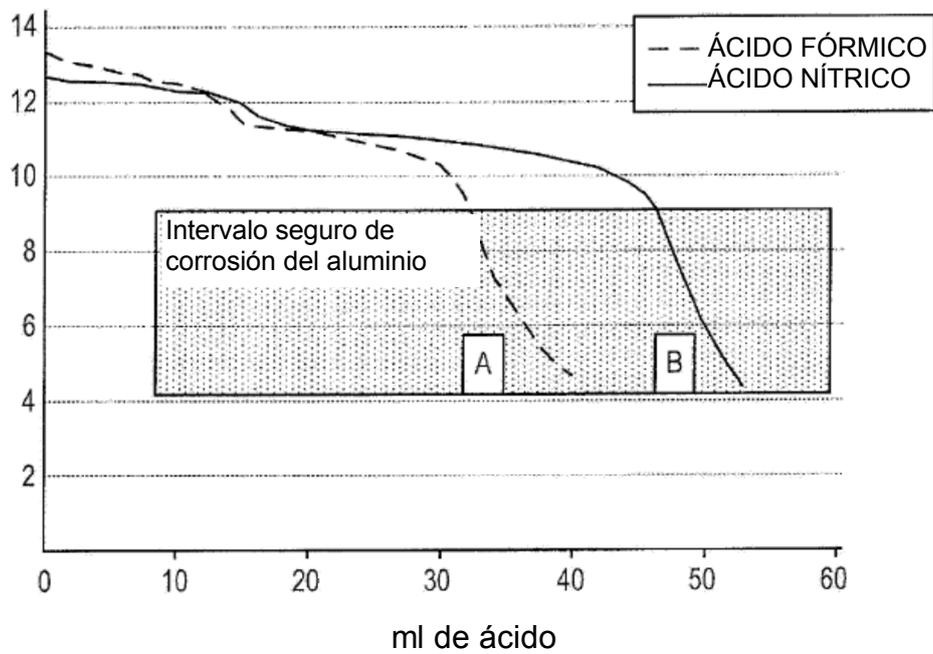
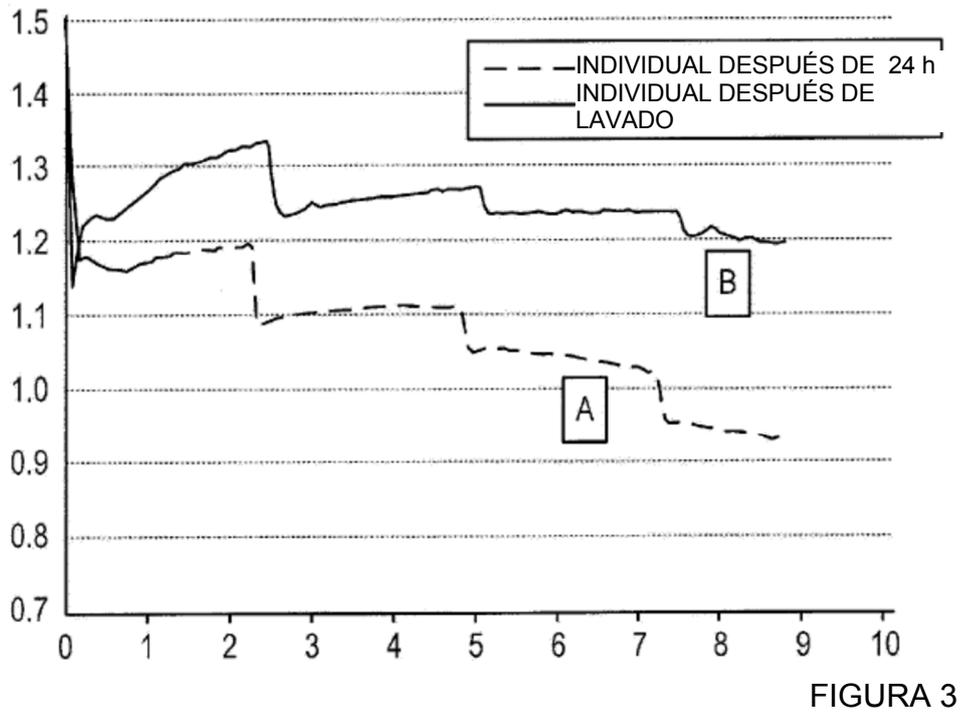
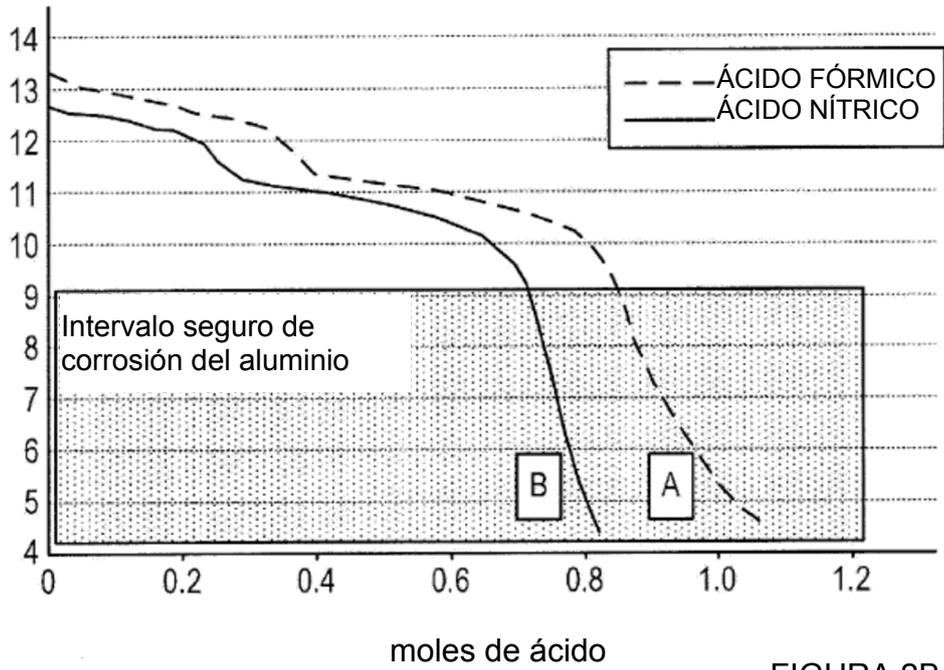


FIGURA 2A



TENSIÓN DE  
LA BATERÍA

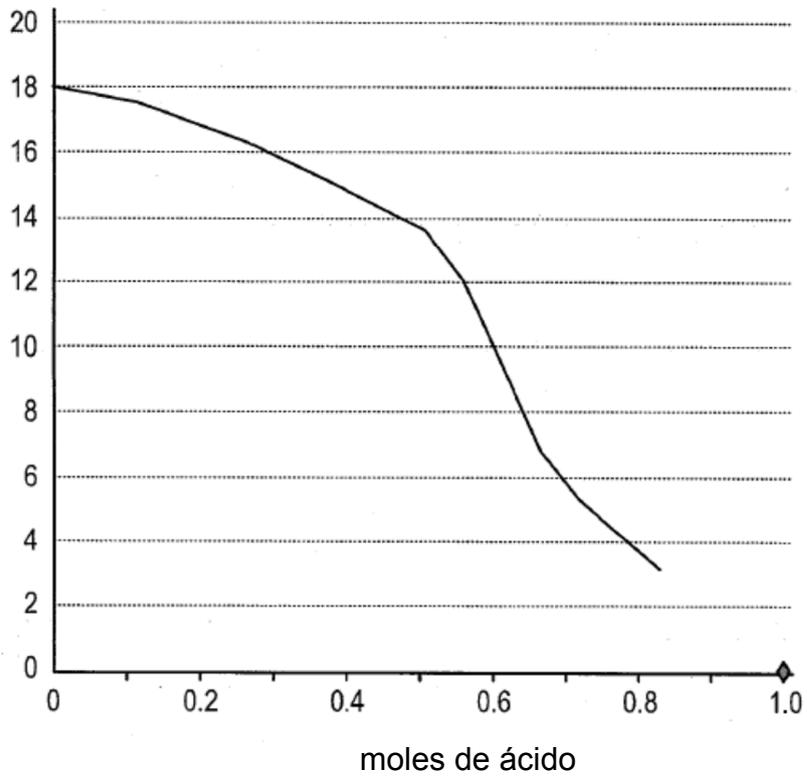


FIGURA 4