

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 234**

51 Int. Cl.:

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

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: **20.02.2015** **PCT/EP2015/053586**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2015** **WO15124713**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2015** **E 15705325 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019** **EP 3108528**

54 Título: **Electrodo de difusión de gas, procedimiento de fabricación de un electrodo de difusión de gas y batería**

30 Prioridad:

21.02.2014 DE 102014102304

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

14.11.2019

73 Titular/es:

**DEUTSCHES ZENTRUM FÜR LUFT- UND
RAUMFAHRT E.V. (100.0%)**

**Linder Höhe
51147 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**WITTMAYER, DENNIS;
WAGNER, NORBERT;
ABDELHALIM, HATEM M. y
BALTRUSCHAT, HELMUT**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 731 234 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

Electrodo de difusión de gas, procedimiento de fabricación de un electrodo de difusión de gas y batería

La presente invención se refiere a un electrodo de difusión de gas, en particular para su uso como cátodo para una batería, en particular para una batería de aire y metal, que contiene una mezcla de plata y un óxido de metal.

- 5 Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir un electrodo de difusión de gas, en particular para uso como un cátodo para una batería, en particular para una batería de metal-aire.

Además, la presente invención se refiere a una batería, en particular una batería de metal y aire, que comprende un electrodo negativo con un contacto de ánodo, un electrodo positivo con un contacto de cátodo y un electrolito.

- 10 Los electrodos de difusión de gas, los procedimientos para fabricar electrodos de difusión de gas y las baterías son conocidos de diversas maneras. Las baterías de iones de litio ampliamente utilizadas tienen una capacidad limitada debido a los materiales activos utilizados para formar sus ánodos y cátodos, lo cual es insuficiente para futuras aplicaciones, especialmente en vehículos eléctricos. Las baterías de metal y aire, al menos en teoría, tienen una capacidad mucho mayor que las baterías de ion de litio.

- 15 Para las baterías de metal y aire, es conocido para la formación de cátodos el uso de costosos catalizadores de metales nobles como el platino o similares. También se conoce el uso de catalizadores con soporte de carbono. Sin embargo, los catalizadores con soporte de carbono tienen la desventaja de que solo son parcialmente estables en electrolitos alcalinos durante la generación del oxígeno. Además, se requieren grandes cantidades para el uso de catalizadores como los electrodos de difusión de gas, por lo que se incurre en altos costos para la formación de los electrodos cuando se usan metales preciosos.

- 20 De CN 103 326 039 A se conoce un catalizador para un electrodo de aire. En el documento WO 01/70392 A1 se describen polvos electrocatalíticos. Una batería de litio-aire se describe en el documento US 2013/0089796 A1.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es mejorar un electrodo de difusión de gas, un procedimiento para formar un electrodo de difusión de gas y una batería de la manera descrita anteriormente, de modo que puedan formarse electrodos y baterías de difusión de gas económicos y estables.

- 25 Este objetivo se logra de acuerdo con la invención en un electrodo de difusión de gas del tipo descrito anteriormente, en que la plata y el óxido metálico se mezclan en forma de polvo y que el óxido metálico es o contiene óxido de cobalto en forma de Co_3O_4 u óxido de iridio en forma de IrO_2 .

- La plata, a diferencia del platino, es un metal precioso relativamente barato y fácilmente disponible. También tiene propiedades importantes para el rendimiento del electrodo de difusión de gas, como, en particular, excelente conductividad eléctrica, excelente estabilidad en un medio alcalino y excelente actividad catalítica en la reducción de oxígeno en el medio alcalino. En comparación con los electrodos de plata con IrO_2 o plata con RuO_2 , que muestran una actividad catalítica más baja en la reducción de oxígeno, en los electrodos de difusión de gas la plata domina la actividad de la reducción de oxígeno. El Co_3O_4 tiene una excelente actividad en la generación del oxígeno. Aunque la conductividad del Co_3O_4 es muy baja, esta desventaja se compensa fácilmente mediante la combinación con plata. Además, el Co_3O_4 también es estable en el medio alcalino. IrO_2 y RuO_2 muestran una actividad ligeramente mejor en la generación del oxígeno que el Co_3O_4 . Sin embargo, son mucho más caros que el óxido de cobalto y tampoco tienen una buena conductividad eléctrica. A través de las combinaciones hasta ahora no conocidas de plata y óxido de cobalto, de óxido de plata y óxido de rutenio y de plata y óxido de iridio para formar electrodos de difusión de gas, el rendimiento de los mismos se puede aumentar significativamente en comparación con baterías conocidas. Además, se logra una mayor estabilidad a largo plazo que en el caso de los sistemas que contienen carbono. Mediante la adición de Co_3O_4 a la plata se puede incluso, para ciertas proporciones de mezcla, aumentar el rendimiento del electrodo de difusión de gas en comparación con los electrodos de plata pura en lo que se refiere a la reducción, aunque la plata determina la potencia para la reducción de oxígeno. Tal comportamiento no puede comprobarse, especialmente para electrodos de difusión de gas que contienen IrO_2 . La mezcla de plata y óxido de cobalto es ideal para formar un catalizador bifuncional económico para la reducción de oxígeno por un lado y la generación del oxígeno en un electrolito alcalino, en particular como electrodo de difusión de gas en forma de cátodo para baterías de metal-aire, como baterías de litio y baterías de aire. Además, la adición de Co_3O_4 , RuO_2 o IrO_2 a la plata prescinde del uso de carbono como aditivo conductor, lo que mejora significativamente la estabilidad del electrodo de difusión de gas en comparación con los electrodos que contienen carbono. En particular, también es concebible utilizar una mezcla de Co_3O_4 , RuO_2 o IrO_2 como óxido metálico.

Es favorable si el electrodo de difusión de gas consiste en una mezcla de plata (Ag) y óxido de metal. Para la formación del electrodo de difusión de gas no se necesitan más componentes. En particular, se puede prescindir de los aditivos que aumentan la conductividad, como el carbono. En particular, como óxido metálico se pueden usar Co_3O_4 , RuO_2 y/o IrO_2 .

- 55 Es ventajoso que la mezcla contenga plata (Ag) con una fracción en peso en un intervalo de aproximadamente 85% a aproximadamente 50% y óxido de metal con una fracción en peso en un intervalo de aproximadamente 5% a

aproximadamente 40%. Preferentemente, la mezcla contiene plata (Ag) con una fracción en peso en un intervalo de aproximadamente 80% a aproximadamente 60% y óxido metálico con una fracción en peso en un intervalo de aproximadamente 10% a aproximadamente 30%. Convenientemente, la mezcla contiene plata (Ag) con una fracción en peso de aproximadamente el 70% y óxido de metal con una fracción en peso de aproximadamente el 20%. Los electrodos de difusión de gas con plata y óxido metálico, en particular Co_3O_4 , en las proporciones de mezcla especificadas tienen excelentes propiedades catalíticas, tanto en la reducción de oxígeno como en la generación del oxígeno.

Para mejorar la estabilidad mecánica del electrodo de difusión de gas, es ventajoso si este contiene un aglutinante. Con un aglutinante adecuado, la mezcla de plata y cobalto puede conectarse, en particular, de una manera mecánicamente estable. Además, por ejemplo, un aglutinante hidrófobo puede evitar que el electrodo de difusión de gas se sature con agua.

Es favorable si una fracción en peso del aglutinante está en un rango de aproximadamente 5% a aproximadamente 15%. Preferentemente, la fracción en peso del aglutinante es de aproximadamente el 10%. Las proporciones de aglutinante en los rangos especificados permiten producir electrodos de difusión de gas mecánicamente estables, que en particular aun tienen la porosidad requerida y un área superficial suficientemente grande de los materiales activos de plata y óxido de cobalto, óxido de rutenio u óxido de iridio para actuar bifuncionalmente como catalizador.

Preferentemente, el aglutinante contiene politetrafluoroetileno (PTFE), polipropileno (PP), fluoruro de polivinilideno (PVDF) y/o polietileno (PE). En particular, los polímeros mencionados, cuya lista no es exhaustiva, permiten la preparación de un compuesto estable de plata y óxido metálico, en particular óxido de cobalto, óxido de rutenio u óxido de iridio. Por ejemplo, el aglutinante puede fundirse para su activación, por ejemplo elevando la temperatura por encima de la temperatura de fusión del aglutinante o de un componente aglutinante contenido en el aglutinante. Además, los aglutinantes especificados tienen la ventaja de que son hidrófobos.

Para formar la mayor superficie activa posible del electrodo de difusión de gas, es favorable si un tamaño de partícula de óxido metálico no es mayor que aproximadamente 100 nm. Preferentemente, el tamaño de partícula de óxido metálico no es mayor que aproximadamente 50 nm.

En particular, para su uso en una batería de metal-aire para permitir la operación de difusión de oxígeno requerida, es ventajoso si la porosidad del electrodo de difusión de gas está en un rango de aproximadamente 40% a aproximadamente 80%. En particular, es favorable si la porosidad está en un rango de aproximadamente 50% a aproximadamente 65%.

Para lograr la mayor superficie activa posible de la plata contenida en el electrodo de difusión de gas, es favorable si el tamaño de grano de plata de la plata contenida en el electrodo de difusión de gas está en un rango de aproximadamente 17 nm a aproximadamente 31 nm. En particular, es ventajoso si el tamaño de grano de plata está en un intervalo de aproximadamente 21 nm a aproximadamente 27 nm. Los tamaños de grano de plata en los rangos especificados hacen posible, por un lado, lograr una alta porosidad del electrodo de difusión de gas y, por otro lado, lograr una superficie que sea grande para el efecto catalizador.

Se puede lograr una actividad catalítica particularmente alta en la reducción de oxígeno en el medio alcalino, cuando una proporción en un rango de aproximadamente 75% a aproximadamente 95% de la plata contenida en el electrodo de difusión de gas tiene un tamaño de grano de plata en un rango de aproximadamente 17 nm a aproximadamente 31 nm. Ventajosamente, la proporción de tamaño de grano en el rango especificado es de aproximadamente el 84%.

Además, es ventajoso cuando una proporción en un rango de aproximadamente 40% a aproximadamente 60% de la plata contenida en el electrodo de difusión de gas tiene un tamaño de grano de plata en un rango de aproximadamente 9 nm a aproximadamente 18 nm. Es favorable si la proporción del tamaño de grano en este rango es de alrededor del 50%. Esto también tiene un efecto particularmente positivo sobre la actividad catalítica en la reducción de oxígeno en el medio alcalino.

Además, es favorable cuando una proporción en un rango de aproximadamente 10% a aproximadamente 22% de la plata contenida en el electrodo de difusión de gas tiene un tamaño de grano de plata en un rango de aproximadamente 4 nm a aproximadamente 10 nm. Preferentemente, la proporción del tamaño de grano especificado es aproximadamente 16%. Así, en particular, se puede lograr una buena actividad catalítica en la reducción de oxígeno en el medio alcalino.

Para lograr una porosidad optimizada de la difusión de oxígeno del electrodo de difusión de gas, es preferente que la densidad aparente de la plata contenida en el electrodo de difusión de gas esté en un rango de aproximadamente $1,0 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ a aproximadamente $2,6 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$. En particular, es ventajoso si la densidad aparente está en un rango de aproximadamente $1,4 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ a aproximadamente $2,2 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$.

Además, es favorable si la relación de superficie a volumen de la plata contenida en el electrodo de difusión de gas está en un rango de aproximadamente $0,2 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$ a aproximadamente $0,7 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$. En particular, es ventajoso si la relación superficie-volumen está en un rango de aproximadamente $0,3 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$ a

aproximadamente $0,6 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$. De este modo, en particular, se puede garantizar una superficie optimizada para la función de la superficie activa de la plata del electrodo de difusión de gas.

5 Convenientemente, el electrodo de difusión de gas tiene un grosor en un rango de aproximadamente 350 mm a aproximadamente 700 mm. Preferentemente, el grosor oscila entre aproximadamente 460 mm y aproximadamente 470 mm. En particular, en el último rango de espesor mencionado, el electrodo de difusión de gas tiene propiedades óptimas tanto en términos de actividad en la reducción de oxígeno como en la generación del oxígeno.

Con el fin de mejorar la estabilidad a largo plazo del electrodo de difusión de gas, es ventajoso si está libre de carbono. En otras palabras, se puede prescindir completamente del uso de carbono para formar el electrodo de difusión de gas.

10 De acuerdo con una realización preferente adicional de la invención se puede proporcionar, que el electrodo de difusión de gas comprende un sustrato que lleva la mezcla de plata y el óxido de metal, en particular, óxido de cobalto, óxido de rutenio u óxido de iridio. En particular, el sustrato puede mejorar el manejo del electrodo de difusión de gas, así como su producción y estabilidad mecánica.

15 El sustrato se puede hacer particularmente simple y económico si está hecho de un metal. En particular, el sustrato puede formarse en forma de una red o formarse por un metal expandido. La malla metálica está convenientemente hecha de acero inoxidable, níquel o plata. El metal expandido también está hecho preferentemente de dichos materiales. En particular, la mezcla de plata y óxido metálico, en particular óxido de cobalto, óxido de rutenio u óxido de iridio, puede presionarse junto con una red metálica de este tipo para formar un electrodo mecánicamente estable en forma de un catalizador bifuncional.

20 El objeto declarado en la introducción se logra además en un procedimiento del tipo descrito en la introducción por el hecho de que el electrodo de difusión de gas se produce mezclando plata (Ag) y un óxido de metal, en el que la plata y el óxido metálico se mezclan juntos en forma de polvo, y como óxido metálico se utiliza óxido de cobalto (Co_3O_4), óxido de rutenio (RuO_2) u óxido de iridio (IrO_2).

25 El electrodo de difusión de gas puede, por lo tanto, producirse de una manera simple y tiene las propiedades ventajosas ya descritas anteriormente. La fabricación del electrodo de difusión de gas puede simplificarse en particular porque la plata y el óxido metálico, en particular el óxido de cobalto u óxido de iridio, se mezclan juntos en forma de polvo.

La estabilidad mecánica del electrodo de difusión de gas puede mejorarse aún más si la plata y el óxido metálico, en particular el óxido de cobalto, óxido de rutenio u óxido de iridio, se mezclan con un aglutinante.

30 Se puede lograr una excelente estabilidad en el electrodo de difusión de gas, en particular si se usa como aglutinante politetrafluoroetileno (PTFE), polipropileno (PP), fluoruro de polivinilideno (PVDF) y/o polietileno (PE). La lista de plásticos nombrados no es exhaustiva. Además, los materiales se pueden usar solos o combinados entre sí como aglutinante.

35 La mezcla de los materiales para formar el electrodo de difusión de gas, en particular la mezcla de plata y óxido de cobalto, opcionalmente también con un aglutinante, se realiza convenientemente en un molino de cuchillas. En particular, cuando se usa un aglutinante, durante la mezcla se forman hilos del aglutinante, los llamados hilos de unión, similares a una tela de araña, que mantienen unidas las partículas de los materiales de partida plata y óxido de cobalto. Un tiempo de molienda para la mezcla en el molino de cuchillas está preferentemente en el rango de unos pocos segundos, por ejemplo 2 segundos.

40 Además, es favorable si, para formar el electrodo de difusión de gas, los componentes se comprimen juntos después de la mezcla. En particular, se puede utilizar una prensa o rodillo hidráulico para este propósito. En particular, es concebible el uso de un proceso de laminación con fuerza lineal. Por la compresión de los materiales mezclados, se puede generar una unión mecánica estable. Con un rodillo, se posibilita en particular un proceso de fabricación continuo para la formación de electrodos de difusión de gas.

45 Preferentemente, durante la compresión se usa una presión de compresión en un intervalo de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 5 bar. Preferentemente, la presión de compresión es de aproximadamente 2,5 bar. Por lo tanto, se puede lograr una unión suficientemente densa de los materiales utilizados, sin que la porosidad del electrodo de difusión de gas sea demasiado baja.

50 Es ventajoso si durante la compresión la temperatura de compresión está en un rango de aproximadamente 20°C a aproximadamente 30°C . En particular, puede estar a unos 25°C . Tal temperatura de compresión hace posible producir el electrodo de difusión de gas a temperatura ambiente. Esto reduce los costos de fabricación y los costos asociados.

55 De acuerdo con una variante preferente adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, se puede proporcionar que los constituyentes sean templados después de la mezcla y la compresión para formar el electrodo de difusión de gas. En particular, cuando la mezcla comprimida contiene un aglutinante, se puede lograr una unión

mecánica óptima del electrodo de difusión de gas, por ejemplo, fundiendo el aglutinante o al menos uno de sus componentes y uniendo los componentes de plata y óxido de cobalto con el aglutinante fundido o al menos uno de sus componentes.

5 Es ventajoso si el templado se realiza a una temperatura de templado que es más alta que la temperatura de fusión del aglutinante del aglutinante utilizado. En particular, se puede proporcionar que la temperatura de templado sea más alta que la temperatura de fusión del componente aglutinante de al menos un componente aglutinante de un aglutinante formado a partir de al menos dos componentes aglutinantes diferentes. Por lo tanto, se puede asegurar que al menos un componente de la mezcla comprimida se funda en el templado y se una a los componentes del electrodo de difusión de gas, en particular mediante pegado.

10 Con el fin de garantizar una unión segura para formar una unión mecánica estable, es ventajoso si el aglutinante o al menos uno de sus componentes aglutinantes se funden durante el templado.

Preferentemente, la temperatura de templado es de al menos aproximadamente 330°C. Preferentemente, es de aproximadamente 340°C. En particular, si el aglutinante es PTFE o comprende PTFE, a una temperatura de templado de aproximadamente 340°C, que está por encima del punto de fusión de PTFE, se puede hacer una unión segura del material mezclado y comprimido de formación de electrodo de difusión de gas.

15 Convenientemente, el templado se realiza durante un tiempo de templado en un intervalo de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 90 minutos. Preferentemente, el tiempo de templado es de aproximadamente 60 minutos. Si el material del electrodo mezclado y comprimido está templado en el rango de tiempo especificado, se puede lograr una unión mecánica estable de los materiales mezclados.

20 De manera simple, el electrodo de difusión de gas puede usarse después del templado, si se enfría después del templado. De una manera particularmente simple, esto se puede hacer enfriando al aire ambiente.

El objeto declarado en la introducción se logra además en una batería del tipo descrito en la introducción según la invención, en la que el electrodo positivo está en la forma o comprende uno de los electrodos de difusión de gas descritos anteriormente.

25 Con uno de los electrodos de difusión de gas descritos anteriormente, se puede producir una batería de bajo costo y alto rendimiento, en particular una batería de metal y aire, que tiene una alta actividad catalítica en la reducción de oxígeno en el medio alcalino y una alta actividad en la generación del oxígeno debido al diseño del electrodo de difusión de gas. En particular, una batería de este tipo puede formarse con una capacidad particularmente alta.

30 Para garantizar una funcionalidad particularmente buena de la batería, es ventajoso si esta comprende un electrolito alcalino.

De acuerdo con una realización preferente adicional de la invención, se puede proporcionar que el electrodo negativo sea o comprenda un metal. Por lo tanto, puede formarse, por ejemplo, una batería de aire-metal con alta eficiencia.

Se puede formar una batería con una densidad de energía particularmente alta si el metal es o comprende litio.

35 La siguiente descripción de realizaciones preferentes de la invención se usa junto con los dibujos para una explicación adicional. Se muestra:

Figura 1: un diagrama esquemático de una batería de metal-aire;

Figura 2: una vista esquemática en corte a través de un electrodo de difusión de gas;

40 Figura 3: voltamogramas cíclicos de electrodos de difusión de gas de óxido de cobalto/plata, óxido de iridio/plata y plata pura;

Figura 4: una vista esquemática de una hemicelda con una disposición de tres electrodos en un tanque de electrolito lleno de LiOH 1 M (ac.);

Figura 5: micrografía electrónica de barrido de un electrodo de difusión de gas con óxido de cobalto, plata y PTFE;

45 Figura 6: micrografía electrónica de barrido de un electrodo de difusión de gas con óxido de iridio, plata y PTFE;

Figura 7: voltamogramas cíclicos de electrodos de difusión de gas a base de plata con diferente contenido de óxido de cobalto;

Figura 8: resistencias eléctricas de los electrodos de difusión de gas con diferente contenido de óxido de cobalto;

50 Figura 9: voltamogramas cíclicos de electrodos de difusión de gas a base de plata con diferentes proporciones

de óxido de iridio;

- Figura 10: voltamogramas cíclicos de electrodos de difusión de gas de plata pura, de plata con 20% en peso de óxido de iridio y de plata con 20% en peso de óxido de cobalto;
- 5 Figura 11: diagramas de paneles de electrodos de difusión de gas de plata pura, de plata con 20% en peso de óxido de iridio y de plata con 20% en peso de óxido de cobalto;
- Figura 12: densidades de corriente de los electrodos de difusión de gas de óxido de cobalto/plata con diferente contenido de óxido de cobalto en comparación con un electrodo de plata pura;
- Figura 13: densidades de corriente de los electrodos de difusión de gas de óxido de iridio/plata con diferentes proporciones de óxido de iridio en comparación con un electrodo de plata pura;
- 10 Figura 14: diagramas potencioestáticos de electrodos de plata/óxido de cobalto con diferente contenido de óxido de cobalto en comparación con un electrodo de plata pura con un potencial de 0,3 y 1,8 voltios en relación con un electrodo de hidrógeno reversible (RHE);
- Figura 15: representación esquemática de un diagrama de circuito equivalente para la espectroscopia de impedancia electroquímica catódica (EIS) de los electrodos;
- 15 Figura 16: representación esquemática de un diagrama de circuito equivalente para la espectroscopia de impedancia electroquímica anódica (EIS) de los electrodos;
- Figura 17: espectros de impedancia de electrodos de difusión de gas basados en plata con una proporción en peso de óxido de cobalto del 20% tomada a diferentes potenciales catódicos;
- 20 Figura 18: espectros de impedancia de electrodos de difusión de gas basados en plata con una fracción en peso de 20% de óxido de cobalto tomada a diferentes potenciales anódicos;
- Figura 19: diagramas de resistencia en función de la densidad de corriente de los electrodos de difusión de gas basados en plata pura y basados en plata con una fracción en peso de 20% de óxido de cobalto y 20% de óxido de iridio, respectivamente, registrados en el modo de operación de reacción de reducción de oxígeno;
- 25 Figura 20: diagramas de resistencia en función de la densidad de corriente de los electrodos de difusión de plata basados en plata pura y basados en plata con una fracción en peso de 20% de óxido de cobalto y 20% de óxido de iridio, respectivamente, registrados en el modo de operación de reacción de generación de oxígeno;
- 30 Figura 21: resistencia R1 (absorción) de electrodos de difusión de gas basados en plata pura y en base a plata con una fracción en peso de 20% de óxido de cobalto o 20% de óxido de iridio en función de la densidad de corriente;
- Figura 22: resistencia R2 (transferencia de carga) de electrodos de difusión de gas basados en plata pura y en base a plata con una fracción en peso de 20% de óxido de cobalto o 20% de óxido de iridio en función de la densidad de corriente;
- 35 Figura 23: resistencia R3 (electrodo poroso) de electrodos de difusión de gas basados en plata pura y en base a plata con una fracción en peso de 20% de óxido de cobalto o 20% de óxido de iridio en función de la densidad de corriente;
- Figura 24: resistencia R5 (capa de óxido) de electrodos de difusión de gas basados en plata pura y en base a plata con una fracción en peso de 20% de óxido de cobalto o 20% de óxido de iridio en función de la densidad de corriente;
- 40 Figura 25: cantidad de densidades de corriente a 0,3 voltios y 1,8 voltios en relación con el electrodo de hidrógeno reversible (RHE) de los electrodos de difusión de gas de plata pura y basados en plata con una fracción en peso de 20% de óxido de cobalto o 20% de iridio durante 20 ciclos de carga y descarga;
- 45 Figura 26: micrografía electrónica de barrido de un electrodo de difusión de gas hecho de plata con una fracción en peso de 20% de óxido de cobalto en el estado original;
- Figura 27: micrografía electrónica de barrido de un electrodo de difusión de gas de plata con una fracción en peso de 20% de óxido de cobalto después de 20 ciclos de carga y descarga; y
- 50 Figura 28: micrografía electrónica de barrido de un electrodo de difusión de gas de plata con una fracción en peso de 20% de óxido de cobalto después de una prueba a largo plazo con 200 ciclos de carga y

descarga.

La figura 1 muestra esquemáticamente una construcción de una batería, generalmente designada por el número de referencia 10. La batería 10 tiene la forma de una batería de metal-aire 12. Comprende un electrodo negativo 14, que está en contacto con un electrolito 16. Además, un electrodo positivo 18 de la batería 10 también está en contacto con el electrolito 16. El electrodo negativo 14, que también se conoce como el ánodo 20, puede estar rodeado opcionalmente por un separador 22, que puede estar en forma de una membrana permeable. En particular, en una batería de Li-aire con un electrolito acuoso alcalino o ácido, el ánodo debe estar protegido de este electrolito por el separador de iones conductor de líquidos, de manera que el electrolito acuoso se encuentre solo en el lado del cátodo. En este caso, se utiliza preferentemente un electrolito anhidro orgánico en el lado del ánodo. Además, existe la posibilidad de realizar la batería 10 en ambos lados con un electrolito orgánico anhidro. Por ello, ambos electrodos 14 y 18 están en contacto con el electrolito y se puede usar un separador permeable descrito.

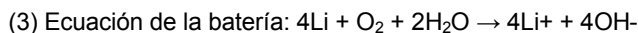
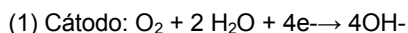
El ánodo 20 consiste preferentemente en un metal 26, por ejemplo, litio 28. El separador 22 se diseña preferentemente de manera tal que sea permeable a los iones metálicos positivos, en particular los iones Li^+ , para que puedan ingresar al electrolito 16.

El electrolito puede ser en particular un electrolito alcalino, en particular un electrolito orgánico alcalino o anhidro acuoso. Por ejemplo, se puede usar una solución de LiOH 1 M.

Opcionalmente, la batería 10 puede incluir una carcasa 30 desde la cual sobresale un contacto de ánodo 32 conectado eléctricamente de manera conductora al ánodo 20. De manera análoga, con el electrodo positivo 18, que también se conoce como el cátodo 34, un contacto de cátodo 36 puede estar conectado eléctricamente, que sobresale del alojamiento 30.

El contacto de ánodo 32 puede conectarse a través de una línea de conexión 40 a una carga 38 y a través de una línea de conexión adicional 42 al contacto de cátodo 36 para efectuar un flujo de corriente desde el cátodo al ánodo. Los electrones fluyen desde el ánodo al cátodo. La batería 10 está descargada. Al cargar la batería, la corriente y los electrones fluyen en la otra dirección.

Las ecuaciones químicas básicas de la batería de litio-aire son las siguientes:



El voltaje de la celda de la batería de litio-aire 12 con un electrolito alcalino acuoso es $E_0=3,45 \text{ V}$.

En el caso de utilizar un electrolito orgánico anhidro, la ecuación de reacción de la batería de litio-aire es la siguiente:



El voltaje de la celda de la batería de litio-aire 12 con un electrolito orgánico anhidro es $E_0=2,96 \text{ V}$.

El cátodo 34 no participa en la propia reacción química. Se forma como un electrodo de difusión de gas 44, en forma de un catalizador 46 bifuncional. El catalizador 46, en el modo de descarga de la batería 10, tiene la tarea de promover la reducción de oxígeno, para generar oxígeno en el modo de carga de la batería 10.

Durante el funcionamiento real de la batería 10, es decir, durante la descarga, el oxígeno (O_2) se reduce en el cátodo de acuerdo con la ecuación (1) anterior. Al mismo tiempo, el litio se oxida en el ánodo para liberar iones de litio (Li^+) y electrones (e^-) de acuerdo con la ecuación (2).

La ecuación (3) da la conversión total de la batería de litio-aire.

Por el contrario, al cargar la batería 10, los iones Li^+ se reducen por la absorción de electrones a litio, en el cátodo los iones OH^- por medio de la liberación de electrones se oxidan a oxígeno (O_2) y agua (H_2O).

La construcción del electrodo de difusión de gas 44 se representa esquemáticamente en la Figura 2. Sobre un sustrato opcional 48, se dispone una mezcla de plata (Ag) 50 y óxido de cobalto (CO_3O_4) 52. El sustrato 50 puede estar en forma de metal permeable a los gases, por ejemplo en forma de una red 54 hecha de acero inoxidable.

Para fabricar los electrodos, el polvo de óxido de cobalto, por ejemplo con una pureza del 95% al 99,99% y un tamaño de partícula de menos de 50 nm (disponible de Sigma Aldrich), se mezcla primero con plata, por ejemplo, polvo de plata (Ag311 , Ferro AG). El polvo de plata utilizado tiene una relación de superficie a volumen en el rango de aproximadamente $0,3 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$ a aproximadamente $0,6 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$. La densidad aparente del polvo de plata varía de aproximadamente $1,4 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$ a aproximadamente $2,2 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$. La distribución del tamaño de grano del polvo de plata es la siguiente: 84% del polvo de plata tiene un tamaño de grano en el rango de 17,0 nm a 31,0 nm.

mm, 50% tiene un tamaño de grano en el rango de 9,0 mm a 18,0 mm, y 16% tiene un tamaño de grano en el rango de 4,0 mm a 10,0 mm.

Opcionalmente, la mezcla de plata y polvo de óxido de cobalto se mezcla con un aglutinante. Este puede ser, por ejemplo, politetrafluoroetileno (PTFE), polipropileno (PP), fluoruro de polivinilideno (PVDF) y/o polietileno (PE) o cualquier mezcla de los materiales mencionados.

La mezcla de los componentes para formar el cátodo 34 se lleva a cabo preferentemente en un molino de cuchillas para obtener una mezcla homogénea. Al mezclar, se forman hilos a partir del aglutinante, que mantienen la mezcla similar a una tela de araña. El tiempo de molienda de los componentes es de unos 2 segundos.

Después de moler, la mezcla se rellena en un marco flexible, se cubre con una red de acero inoxidable 54 y se presiona para formar un compuesto sólido, preferentemente con una prensa hidráulica a una presión de aproximadamente 2,5 bar. La temperatura durante el prensado es de unos 25°C. La malla de acero inoxidable sirve, por un lado, para mejorar la estabilidad mecánica del cátodo 34 y, por otro lado, como colector de corriente.

De la manera descrita, se fabricaron electrodos con un espesor 68 en un intervalo de aproximadamente 350 mm a aproximadamente 700 mm. Los espesores 68 han demostrado ser particularmente adecuados para el funcionamiento de la batería 10 en un rango de aproximadamente 460 mm a aproximadamente 470 mm.

La siguiente tabla muestra la composición de los cátodos 34 fabricados y probados experimentalmente que contienen plata y opcionalmente óxido de cobalto.

Electrodo		Ag	Co ₃ O ₄	PTFE
		[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]
	Ag pura	90	0	10
	5% en peso	85	5	10
	10% en peso	80	10	10
	20% en peso	70	20	10
	30% en peso	60	30	10
	40% en peso	50	40	10

Tabla 1: Composición del electrodo de Plata-Óxido de cobalto

Todos los cátodos 34 fabricados y probados con óxido de cobalto contienen una proporción del 10% en peso de aglutinante en forma de PTFE. La proporción en peso de óxido de cobalto varía de 0 a 40%, correspondientemente, la proporción en peso de plata varía entre 90% y 50%.

En la siguiente tabla se muestra la composición de los cátodos 34 fabricados y probados experimentalmente que contienen plata y óxido de iridio.

Electrodo		Ag	IrO ₂	PTFE
		[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]
	Ag pura	90	0	10
	5% en peso	85	5	10
	10% en peso	80	10	10
	20% en peso	70	20	10
	30% en peso	60	30	10

Tabla 2: Composición del electrodo de Plata-Óxido de iridio

Todos los cátodos 34 fabricados y probados experimentalmente, que contienen óxido de iridio, contienen una proporción del 10% en peso de aglutinante en forma de PTFE. La proporción en peso de óxido de iridio varía de 0 a 30%, correspondientemente, la proporción en peso de plata varía entre 90% y 60%.

La figura 3 muestra voltamogramas cíclicos de tres electrodos de difusión de gas 44 diferentes. Por un lado, este es un cátodo de plata pura (Ag), un cátodo de una mezcla de plata y óxido de iridio (IrO₂) así como un cátodo de una mezcla de plata y óxido de cobalto (Co₃O₄).

Para la caracterización electroquímica de los diversos electrodos de difusión de gas 44, se realizaron pruebas electroquímicas en una hemicelda 56 con tres electrodos, a saber, el electrodo de difusión de gas 44 de un electrodo de referencia 58 en forma de un electrodo de hidrógeno reversible (RHE) y un electrodo de platino 60 como contraelectrodo. La hemicelda 56 comprende un contenedor 62 en el que están dispuestos los tres electrodos 44, 58 y 62. El recipiente 62 se llena con un electrolito 16 en forma de una solución 1 M de LiOH. El potencial electroquímico se midió entre el electrodo de trabajo que forma el electrodo de difusión de gas 44 y el electrodo de referencia 58. El área activa de la hemicelda era de 1 cm². Para reducir la resistencia de contacto entre el colector

de corriente de la hemicelda y el electrodo de trabajo, este último cuenta adicionalmente con una capa de Sigracet® GDL 35DC a la entrada de gas. Como gas de prueba, se dirigió oxígeno 66 puro seco (O_2) en la dirección de la flecha 70 hacia la entrada de gas 64 de la hemicelda y en la dirección de la flecha 72 que se aleja de ella.

El recipiente 62 contenía 1000 ml de electrolito para las mediciones y se calentó a 25°C. Se realizaron voltamogramas cíclicos (CV), espectros potencioestáticos (PC) y de impedancia electroquímica (EIS) con una estación de trabajo electroquímica Zahner IM6. Los electrodos fueron operados con un voltaje potencial entre 0,3 V y 1,8 V con respecto al electrodo de referencia 58 a una velocidad de alimentación de 1 mVs⁻¹. Antes de realizar mediciones de impedancia y mediciones potencioestáticas, cada electrodo fue operado 20 veces en ambas direcciones. Se obtuvieron espectros de impedancia electroquímica potencioestáticos a voltaje de celda abierta (OCV), así como a OCV ± 100 mV, ± 300 mV, ± 500 mV y ± 700 mV. El rango de frecuencia para el EIS fue de 100 mHz a 100 kHz con una amplitud de 5 mV. Para mediciones a largo plazo, los cátodos 34 se sometieron a 200 ciclos de carga y descarga a la misma velocidad de alimentación de 1 mVs⁻¹.

La figura 5 muestra la estructura microscópica de un electrodo de difusión de gas con óxido de cobalto. Los componentes de plata, óxido de cobalto y PTFE se indican mediante flechas en la figura 5.

La figura 6 muestra la estructura microscópica de un electrodo de difusión de gas con óxido de iridio. Los constituyentes plata, óxido de iridio y PTFE se indican en la Figura 6 mediante flechas.

Los voltamogramas cíclicos, es decir, la dependencia de la densidad de corriente en mA/cm² del potencial relativo al electrodo de referencia 58 en voltios para las seis composiciones de los electrodos de difusión de gas 44 compilados en la Tabla 1, se muestran en la Figura 7. A medida que aumenta el contenido de óxido de cobalto, la potencia del cátodo 34 aumenta y alcanza un nivel máximo de 20 por ciento en peso de óxido de cobalto y 70 por ciento en peso de plata. La potencia de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) está determinada principalmente por la actividad de la plata y es casi constante para todos los electrodos. En la reacción de generación de oxígeno (OER), la potencia aumenta continuamente al aumentar el contenido de óxido de cobalto y alcanza su máximo en una fracción de 20% en peso de óxido de cobalto.

La figura 8 muestra la resistencia eléctrica de los electrodos con diferente contenido de óxido de cobalto. Cuanto mayor sea el contenido de óxido de cobalto, mayor será la resistencia eléctrica del cátodo.

En la Figura 2 se muestran los voltamogramas cíclicos, es decir, la dependencia de la densidad de corriente en mA/cm² en el potencial relativo al electrodo de referencia 58 en voltios para las cinco composiciones de los electrodos de difusión de gas 44 compilados en la Tabla 2. En esta combinación de catalizadores, la plata domina el rendimiento de ORR. Al igual que con los electrodos de difusión de gas que contienen óxido de cobalto, el rendimiento de OER aumenta con los niveles crecientes de óxido de iridio, hasta un cierto nivel de óxido de iridio. El rendimiento de OER se mantiene en un nivel de 30% en peso de óxido de iridio aproximadamente al mismo nivel que en un nivel de 20% en peso de óxido de iridio. No hay caída en la densidad de corriente en la ORR. Teniendo en cuenta el costo del óxido de iridio y el aumento de la densidad de corriente en mayores proporciones de óxido de iridio en la mezcla, una proporción del 20% en peso de óxido de iridio parece favorable.

En la figura 10 se muestran en comparación voltamogramas cíclicos de un cátodo 34 hecho de plata pura, un cátodo 34 con una fracción de 20% en peso de óxido de iridio y un cátodo 34 con una fracción de 20% en peso de óxido de cobalto.

Las tres variantes de cátodo, cuyos voltamogramas cíclicos se muestran en la Figura 10, se muestran con diagramas de paneles asociados en la Figura 11. Se puede ver que el electrodo de plata pura muestra el peor rendimiento o la densidad de corriente. Aunque el cátodo 34 con óxido de iridio muestra el mejor rendimiento de OER, incluso mejor que el óxido de cobalto. Por otro lado, el cátodo 34 que contiene óxido de cobalto exhibe un mejor rendimiento de ORR que cualquiera de las otras variantes de cátodo. Por lo tanto, la combinación de óxido de cobalto y plata mejora el rendimiento de ORR, aunque el óxido de cobalto tiene un rendimiento de ORR más bajo que el electrodo de plata pura.

En la figura 12 se muestran las densidades de corriente de las seis composiciones de cátodos 34 que figuran en la Tabla 1. Por lo tanto, se puede lograr la mayor densidad de corriente para la composición que contiene 20 por ciento en peso de óxido de cobalto.

En la Figura 13 se muestran las densidades de corriente de las cinco composiciones de cátodos 34 que se dan en la Tabla 2. Por lo tanto, se puede lograr la mayor densidad de corriente para la composición que contiene 20 por ciento en peso de óxido de iridio.

Las curvas potencioestáticas para las seis composiciones de cátodos 34 que figuran en la Tabla 1 se muestran en la Figura 14 a un potencial de 0,3 V y 1,8 V, respectivamente, en relación con el electrodo de hidrógeno reversible. Después de una disminución en la densidad de corriente en el OER se mantiene estable después de unos 200 segundos. Como ya se puede ver en los voltamogramas cíclicos, el cátodo que contiene 20 por ciento en peso de óxido de cobalto tiene la mayor densidad de corriente en el OER y también en el ORR. Nuevamente, se puede ver claramente que el cátodo 34 con un contenido de óxido de cobalto del 20 por ciento en peso funciona mejor que el

cátodo 34 hecho de plata pura.

Para una mayor caracterización de los cátodos, se registraron los espectros de impedancia electroquímica (EIS). Para ajustar los espectros de impedancia, se utilizaron dos modelos diferentes. Para la ORR, el diagrama de circuito equivalente que se muestra en la figura 15 se usó para la adaptación de los puntos de medición, para el modo OER se usó el diagrama de circuito equivalente que se muestra en la figura 16.

La resistencia R1 y el elemento de fase constante CPE1 representan la adsorción de oxígeno en la superficie catalítica del cátodo. La resistencia R2 se relaciona con el proceso de transferencia de carga sobre la superficie del cátodo. El elemento de fase constante CPE2 refleja la capacitancia de doble capa. Dado que un electrodo de difusión de gas 44 tiene una estructura porosa, el circuito equivalente toma en cuenta esta estructura debido a las influencias de la estructura en el rendimiento. Esto se representa en el circuito equivalente por la resistencia R3, que representa la resistencia electrolítica en el cátodo poroso 34 sobre la base de una simulación de la resistencia del sistema de poros homogénea. La resistencia R4 comprende la resistencia óhmica del electrolito 16 y los contactos. La inductancia L1 tiene en cuenta las inductancias, en particular los colectores del cable y de la corriente.

La figura 17 muestra los espectros de impedancia de los cátodos 34 con un contenido de óxido de cobalto del 20%, que se registraron a diferentes potenciales de cátodo, que se muestran en la figura 14.

La figura 18 muestra los espectros de impedancia de los cátodos 34 con un contenido de óxido de cobalto del 20%, que se registraron a diferentes potenciales de ánodo, que se muestran en la figura 15.

Las simulaciones muestran una muy buena concordancia con las propiedades medidas para ambos modelos mostrados en las Figuras 15 y 16.

Las figuras 19 y 20 muestran la resistencia total de los electrodos de difusión de gas 44 sobre la base de plata pura y sobre la base de plata con una fracción de 20% en peso de óxido de cobalto o 20% en peso de óxido de iridio, registrado en el OER. La resistencia total depende esencialmente de las resistencias R1, R2, R3 y en el caso de la OER en R5. La plata pura muestra la densidad de corriente más baja y la resistencia más alta.

Las figuras 21 a 24 muestran los valores medidos para las resistencias R1, R2, R3 y R5 de los tres cátodos 34. En particular, la resistencia R5 que representa la formación de una capa de óxido muestra, que los cátodos 34 que contienen IrO₂ tienen las pérdidas más bajas y, por lo tanto, los valores de rendimiento más altos.

La figura 25 muestra el desarrollo de la densidad de corriente de los cátodos 34 medidos a los potenciales máximos en la ORR y en la OER, que fueron de 0,3 V y 1,8 V, respectivamente, en relación con el electrodo de hidrógeno reversible.

Como puede verse claramente en la Figura 25, los tres cátodos 34 son relativamente estables a lo largo de los 200 ciclos de carga y descarga medidos. Nuevamente, el cátodo 34 que contiene óxido de cobalto que contiene un 20% en peso exhibe una mejor potencia que el cátodo 34 de plata pura en ORR y OER.

También se realizaron pruebas a largo plazo para investigar la estabilidad de carga y descarga de los cátodos 34. Los cátodos se sometieron a 200 ciclos de carga y descarga en las mismas condiciones que para los voltamogramas cíclicos mencionados anteriormente.

Durante los primeros 50 ciclos de carga y descarga, los cátodos 34 que contienen óxido de cobalto muestran una ligera degeneración, pero permanecen sustancialmente estables a partir de entonces. Teniendo en cuenta las propiedades del cátodo 34 de plata pura y las micrografías electrónicas de barrido mostradas en las Figuras 26 a 28, el cátodo 34 contiene 20% en peso de óxido de cobalto en el estado original, después de 20 ciclos de carga y descarga, y después de 200 ciclos de carga y descarga, la degeneración podría deberse a una pérdida de material activo, óxido de cobalto en la superficie, que domina el rendimiento de OER.

Las micrografías electrónicas de barrido muestran una superficie más áspera que indica que las partículas de óxido de cobalto pueden perderse debido al aumento de la presión del gas en los poros del cátodo 34 durante la generación del oxígeno. Debido a esta presión de gas, las pequeñas partículas de óxido de cobalto pueden desprenderse y expulsarse.

En la Figura 27, se puede ver que las partículas de plata se cubrieron con óxido de cobalto durante los ciclos de carga y descarga, lo que podría ser la razón del aumento de la potencia en los primeros 20 ciclos de carga y descarga.

Como se detalló anteriormente, los cátodos 34 sin carbono para uso en baterías de litio-aire fabricadas mezclando plata con nanopartículas de óxido metálico, particularmente nanopartículas de óxido de cobalto y nanopartículas de óxido de iridio, exhiben un desempeño mejorado en el OER. Se obtienen valores de rendimiento particularmente buenos para tales cátodos para una fracción en peso de óxido de cobalto en el cátodo en el rango de 10 a 30 por ciento en peso. Se alcanza un rendimiento máximo con aproximadamente 20 por ciento en peso de óxido de cobalto en el cátodo, que además contiene 70% en peso de plata y 10% de aglutinante en forma de PTFE.

Los cátodos 34 propuestos, que contienen una mezcla de plata y óxido de cobalto, también presentan excelentes características de rendimiento, en comparación con los cátodos 34 que contienen una mezcla de plata y óxido de iridio, que también superan claramente las propiedades de los cátodos 34 de plata pura. Por lo tanto, son ideales como electrodos de difusión de gas en baterías de aire de metal, especialmente en baterías de aire de litio. Los electrodos que contienen óxido de cobalto también son significativamente menos costosos de fabricar que los cátodos 34 que contienen óxido de iridio.

Lista de referencias

- 10 batería
- 12 batería metal-aire
- 10 14 electrodo negativo
- 16 electrolito
- 18 electrodo positivo
- 20 ánodos
- 22 separador
- 15 24 membrana
- 26 metal
- 28 litio (Li)
- 30 carcasa
- 32 contactos de ánodo
- 20 34 cátodo
- 36 contacto de cátodo
- 38 consumidores
- 40 línea de conexión
- 42 línea de conexión
- 25 44 electrodo de difusión de gas
- 46 catalizador
- 48 sustrato
- 50 plata (Ag)
- 52 óxido de cobalto (Co_3O_4)
- 30 54 red
- 56 hemicelda
- 58 electrodo de referencia
- 60 contraelectrodo
- 62 contenedores
- 35 64 entradas de gas
- 66 oxígeno
- 68 espesor
- 70 flecha
- 72 flecha

REIVINDICACIONES

1. Electrodo de difusión de gas (44), en particular para su uso como cátodo (34) para una batería (10), en particular para una batería de aire y metal (12) que contiene una mezcla de plata (Ag) y un óxido de metal (52), caracterizado por que la plata (50) y el óxido metálico (52) se mezclan juntos en forma de polvo y por que el óxido metálico es o contiene óxido de cobalto en la forma Co_3O_4 u óxido de iridio en la forma IrO_2 .
5
2. Electrodo de difusión de gas según la reivindicación 1, caracterizado por que consiste en una mezcla de plata (Ag) (50) y el óxido metálico (52).
10
3. Electrodo de difusión de gas según la reivindicación 1, caracterizado por que la mezcla contiene plata (Ag) (50) con una fracción en peso de aproximadamente el 70% y óxido de metal (52) con una fracción en peso de aproximadamente el 20%.
10
4. Electrodo de difusión de gas según la reivindicación 1 o 3, en la medida en que la reivindicación 3 está directamente relacionada con la reivindicación 1, caracterizado por que contiene un aglutinante.
15
5. Electrodo de difusión de gas según la reivindicación 4, caracterizado por que
15
a) una proporción en peso del aglutinante es de aproximadamente el 10%
y/o
20
b) el aglutinante contiene politetrafluoroetileno (PTFE), polipropileno (PP), fluoruro de polivinilideno (PVDF) y/o polietileno (PE).
20
6. Electrodo de difusión de gas según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que
25
a) un tamaño de partícula de óxido metálico no es mayor que aproximadamente 100 nm, en particular no mayor que aproximadamente 50 nm,
25
y/o
30
b) el electrodo de difusión de gas tiene una porosidad en un rango de aproximadamente 40% a aproximadamente 80%, en particular en un rango de aproximadamente 50% a aproximadamente 65%,
30
y/o
35
c) un tamaño de grano de plata de la plata (50) contenida en el electrodo de difusión de gas (44) está en un rango de aproximadamente 17 nm a aproximadamente 31 nm, más preferentemente en un rango de aproximadamente 21 nm a aproximadamente 27 nm,
35
y/o
40
d) una proporción en un rango de aproximadamente 75% a aproximadamente 95% de la plata (50) contenida en el electrodo de difusión de gas (44) tiene un tamaño de grano de plata en un rango de aproximadamente 17 nm a aproximadamente 31 nm, en particular una proporción de aproximadamente 84%,
40
y/o
45
e) una proporción en un rango de aproximadamente 40% a aproximadamente 60% de la plata (50) contenida en el electrodo de difusión de gas (44) tiene un tamaño de grano de plata en un rango de aproximadamente 9 nm a aproximadamente 18 nm, en particular una proporción de aproximadamente 50%,
50
y/o
55
f) una proporción en un rango de aproximadamente 10% a aproximadamente 22% de la plata (50) contenida en el electrodo de difusión de gas (44) tiene un tamaño de grano de plata en un rango de aproximadamente 4 nm a aproximadamente 10 nm, en particular una participación de aproximadamente 16%,
55
y/o
60
g) una densidad aparente de la plata (50) contenida en el electrodo de difusión de gas (44) está en un rango de aproximadamente $1,0 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ a aproximadamente $2,6 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, en particular en un rango de

aproximadamente $1,4 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ a aproximadamente $2,2 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$,

y/o

- 5 h) una relación de superficie a volumen de la plata (50) contenida en el electrodo de difusión de gas (44) está en un rango de aproximadamente $0,2 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$ a aproximadamente $0,7 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$, en particular en un rango de aproximadamente $0,3 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$ a aproximadamente $0,6 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

7. Electrodo de difusión de gas según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que

- 10 a) el electrodo de difusión de gas tiene un espesor (68) en un rango de aproximadamente 350 mm a aproximadamente 700 mm, en particular un espesor (68) en un rango de aproximadamente 460 mm a aproximadamente 470 mm,

y/o

- 15 b) el electrodo de difusión de gas (44) no contiene carbono

y/o

- 20 c) el electrodo de difusión de gas comprende un sustrato (48) que lleva la mezcla de plata (50) y óxido metálico, en el que, en particular, el sustrato (48) está hecho de un metal, en particular está diseñado en forma de una red metálica (54) o por un metal expandido, preferentemente de acero inoxidable, níquel o plata.

- 25 8. Procedimiento para fabricar un electrodo de difusión de gas (44), en particular para su uso como cátodo (34) para una batería (10), en particular para una batería de metal-aire (12), caracterizado por que se obtiene mezclando plata (Ag) (50) y un óxido metálico (52), en el que la plata (50) y/o el óxido metálico (52) se mezclan en forma de polvo, y como óxido metálico (52) se utiliza óxido de cobalto (Co_3O_4) u óxido de iridio (IrO_2).

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que

- 30 a) la plata (50) y el óxido metálico (52) se mezclan con un aglutinante, en el que en particular como aglutinante se utiliza politetrafluoroetileno (PTFE), polipropileno (PP), fluoruro de polivinilideno (PVDF) y/o polietileno (PE),

y/o

- 35 b) la mezcla se realiza en un molino de cuchillas.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, caracterizado por que para formar el electrodo de difusión de gas (44), los componentes se comprimen juntos después de la mezcla, en particular con una prensa hidráulica o rodillo.

- 40 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que

- a) la presión de compresión durante la compresión está en un rango de aproximadamente 1 bar a aproximadamente 5 bar, en particular alrededor de 2,5 bar,

y/o

- 45 b) la temperatura de compresión durante la compresión está en un rango de aproximadamente 20°C a aproximadamente 30°C, en particular a 25°C.

- 50 12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, caracterizado por que para formar el electrodo de difusión de gas (44), los componentes se templan después de la mezcla y la compresión.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado por que

- 55 a) el templado se realiza a una temperatura de templado superior a la temperatura de fusión del aglutinante del aglutinante utilizado, en particular mayor que la temperatura de fusión del componente aglutinante de al menos un componente aglutinante de un aglutinante formado a partir de al menos dos componentes aglutinantes diferentes,

y/o

- 60 b) en el templado, el aglutinante o al menos su componente aglutinante se funde, en el que, en particular, la

temperatura de templado es de al menos aproximadamente 330°C, más preferentemente de aproximadamente 340°C,

y/o

- 5 c) el templado se realiza durante un tiempo de templado en un rango de unos 30 minutos a unos 90 minutos, en particular durante un tiempo de templado de unos 60 minutos,

y/o

- d) el electrodo de difusión de gas se enfría después del templado, en particular en el aire del ambiente.

- 10 14. Una batería (10), en particular una batería de metal-aire (12), que comprende un electrodo negativo (14) con un contacto de ánodo (32), un electrodo positivo (18) con un contacto de cátodo (36) y un electrolito (16), caracterizada por que el electrodo positivo (18) está en forma de o comprende un electrodo de difusión de gas (44) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

15 15. Batería según la reivindicación 14, caracterizada por que

- a) esta comprende un electrolito alcalino (16),

o

- 20 b) esta comprende un electrolito orgánico (16), en particular un electrolito orgánico anhidro (16),

y/o

- c) el electrodo negativo (14) es o comprende un metal, en el que en particular el metal es o comprende litio.

25

FIG.1

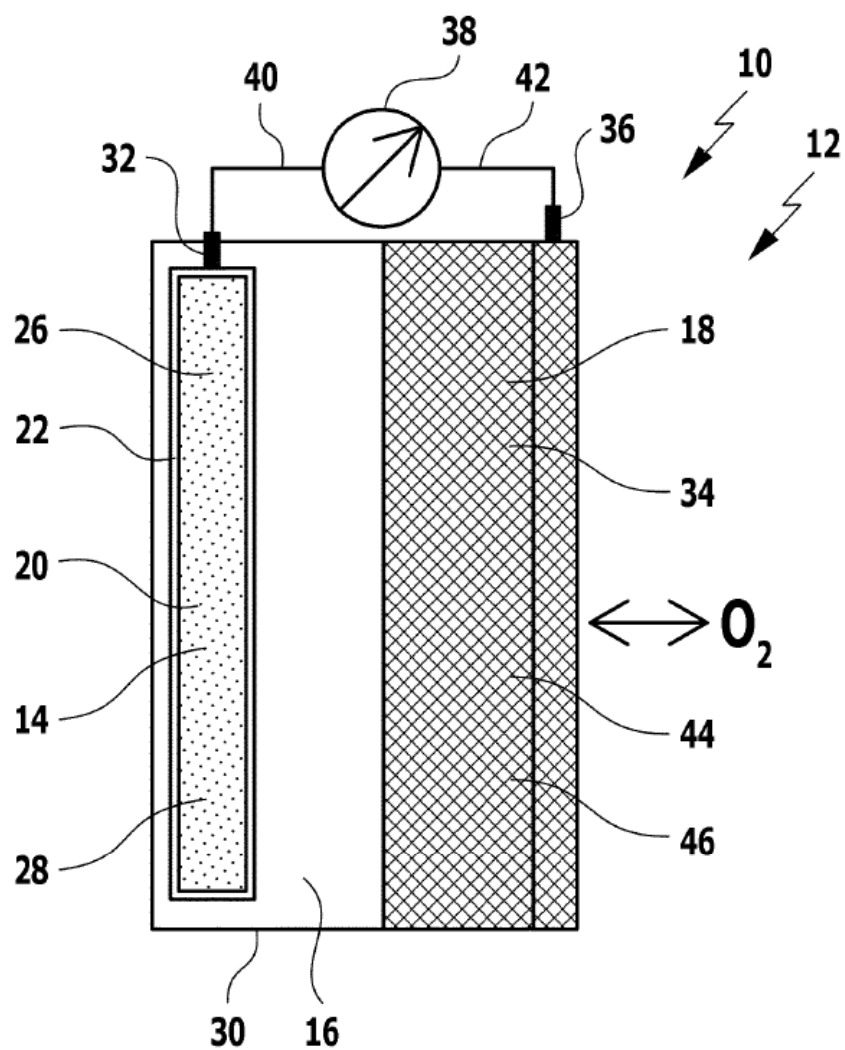


FIG.2

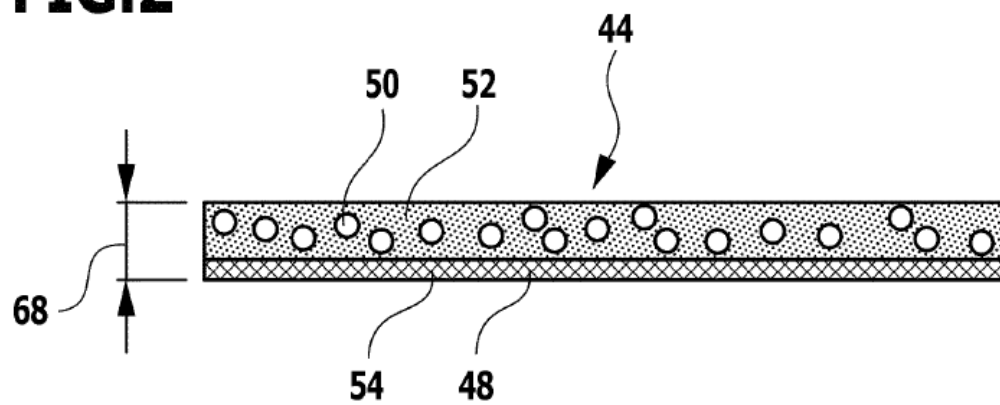


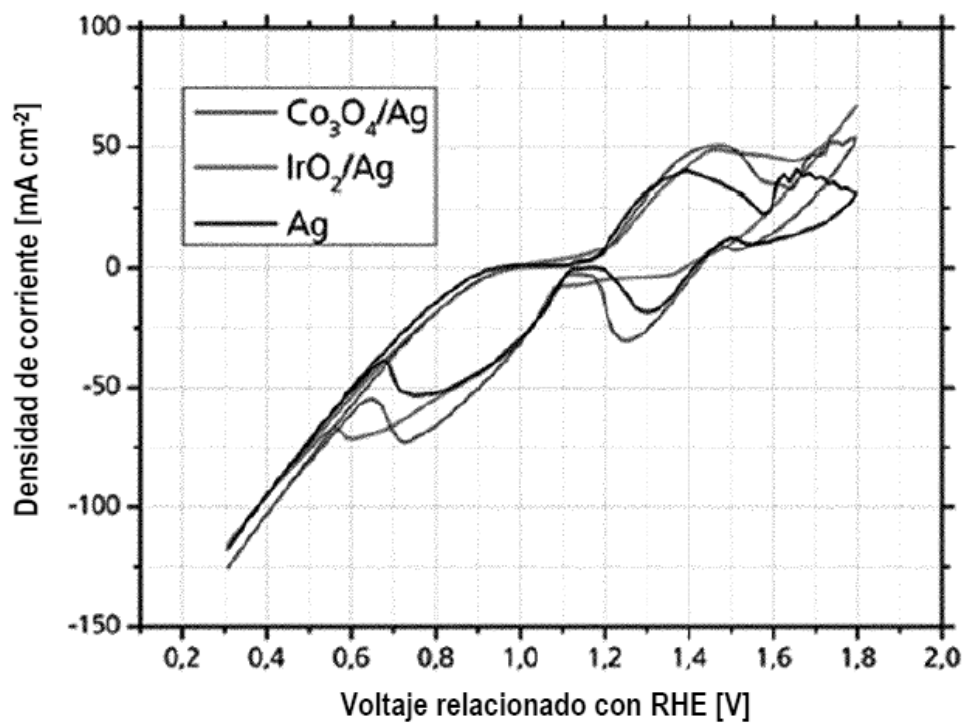
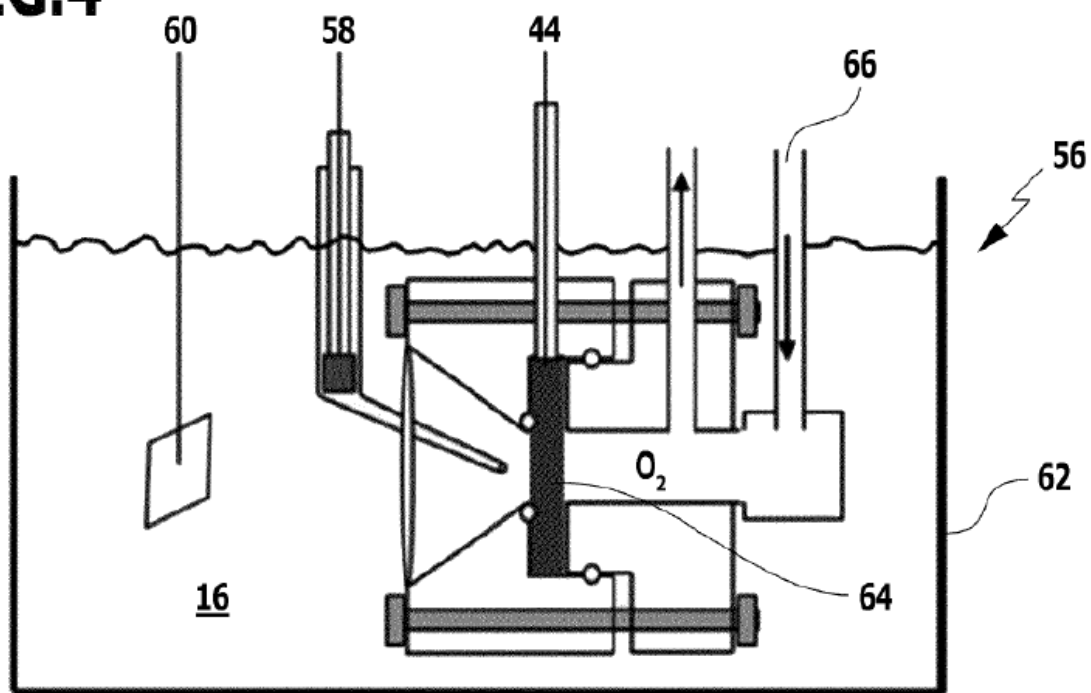
FIG.3**FIG.4**

FIG.5

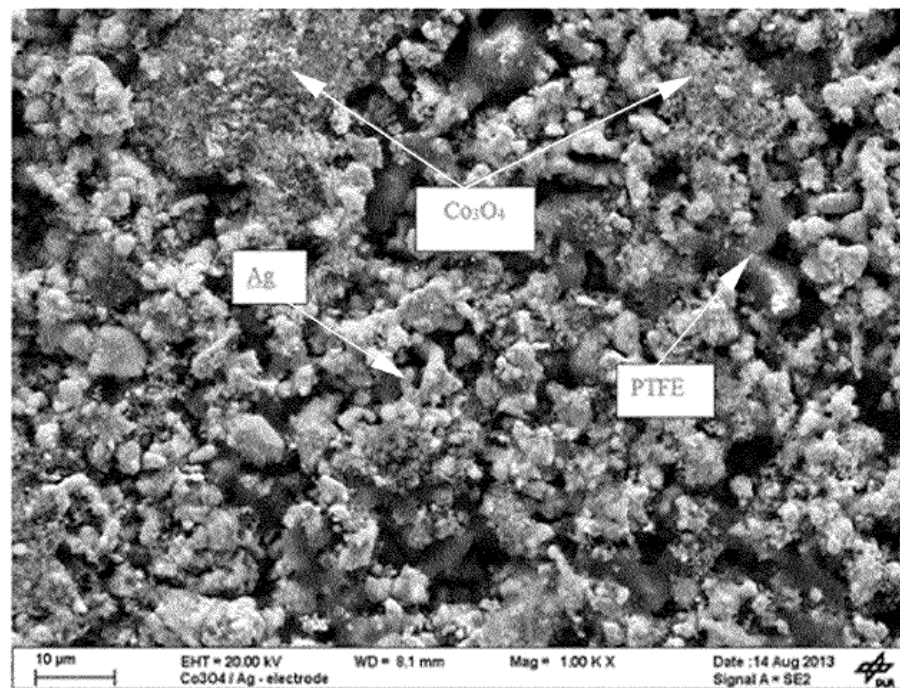


FIG.6

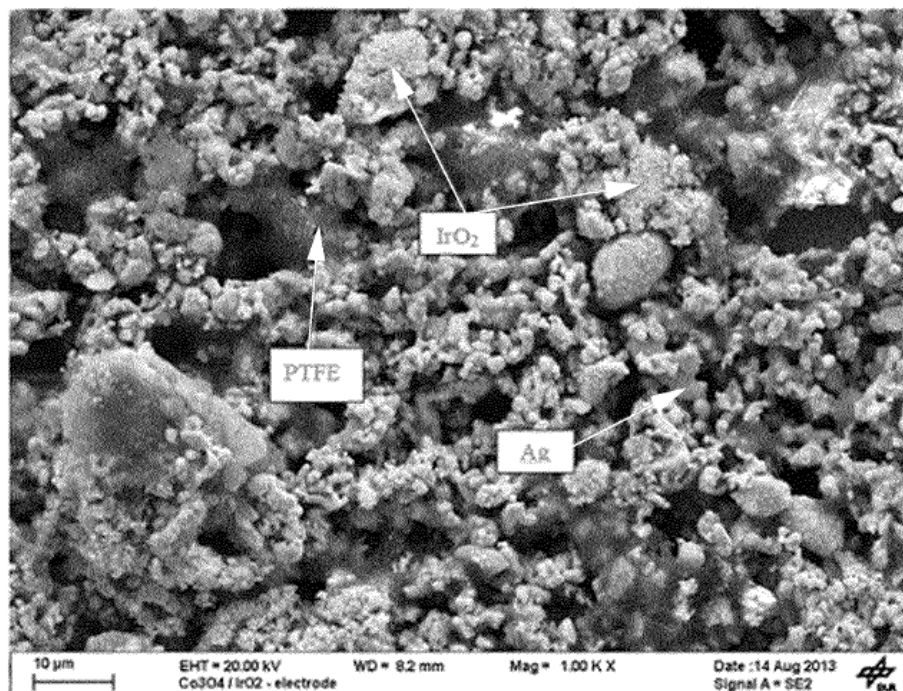


FIG.7

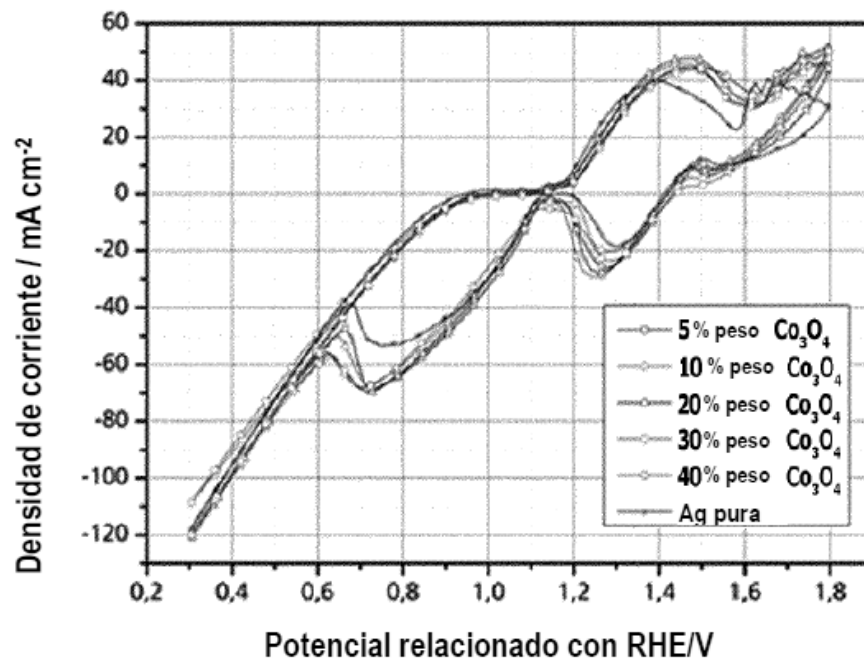


FIG.8

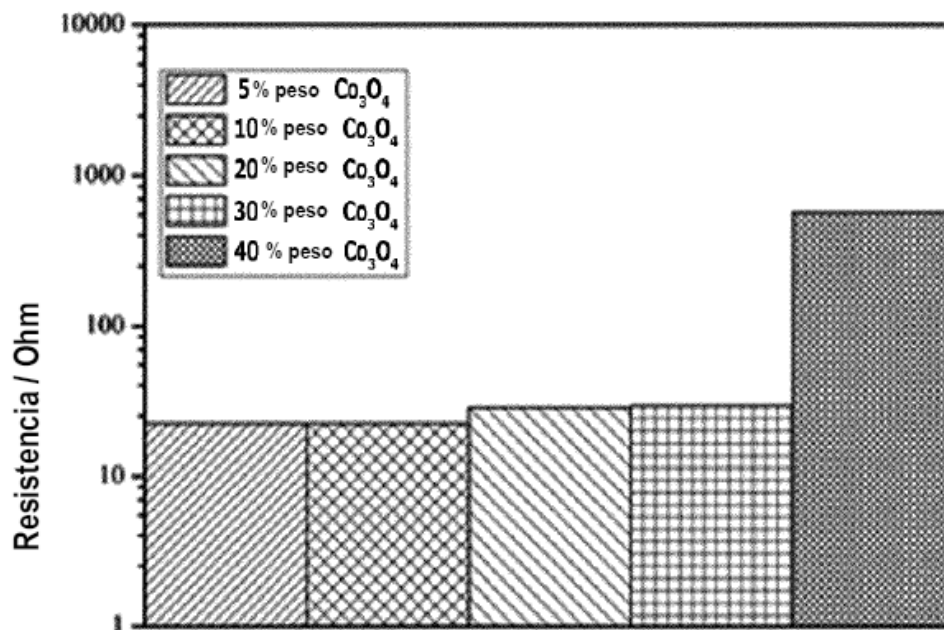


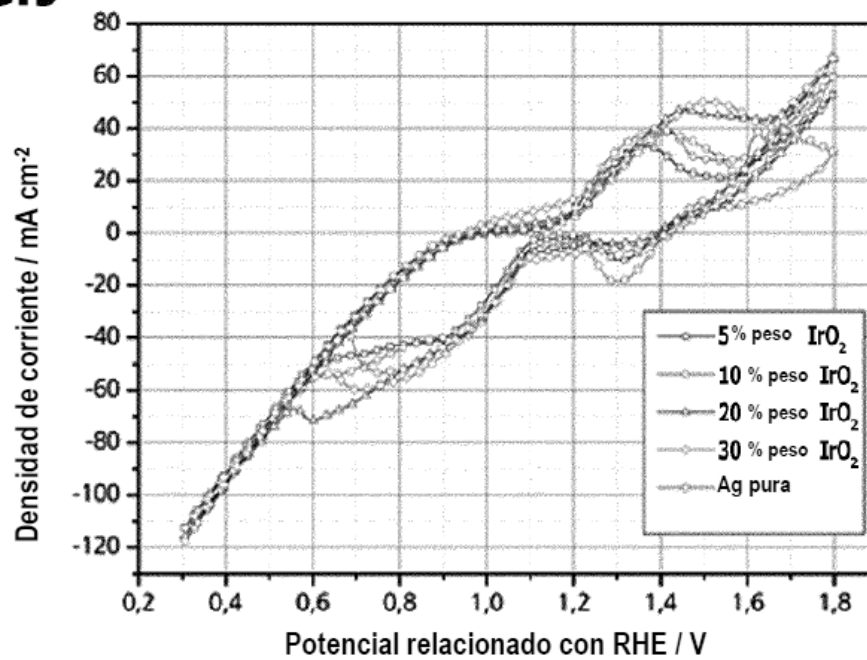
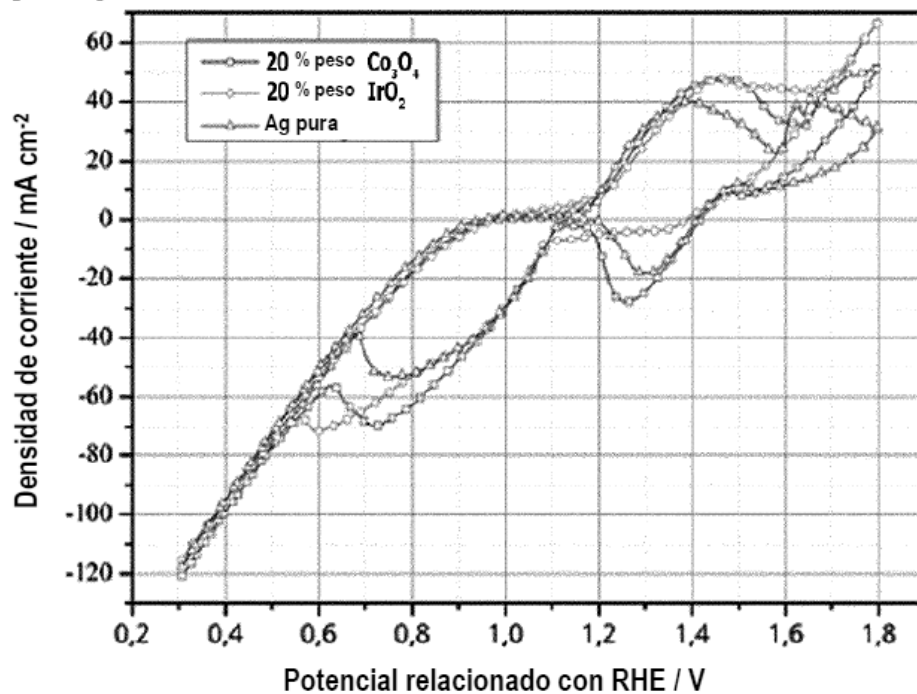
FIG.9**FIG.10**

FIG.11

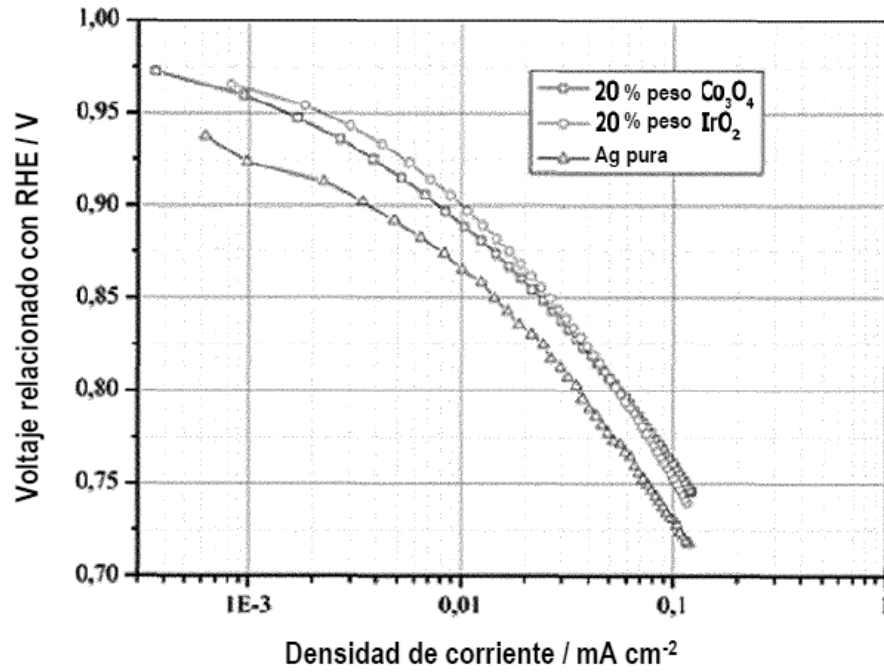


FIG.12

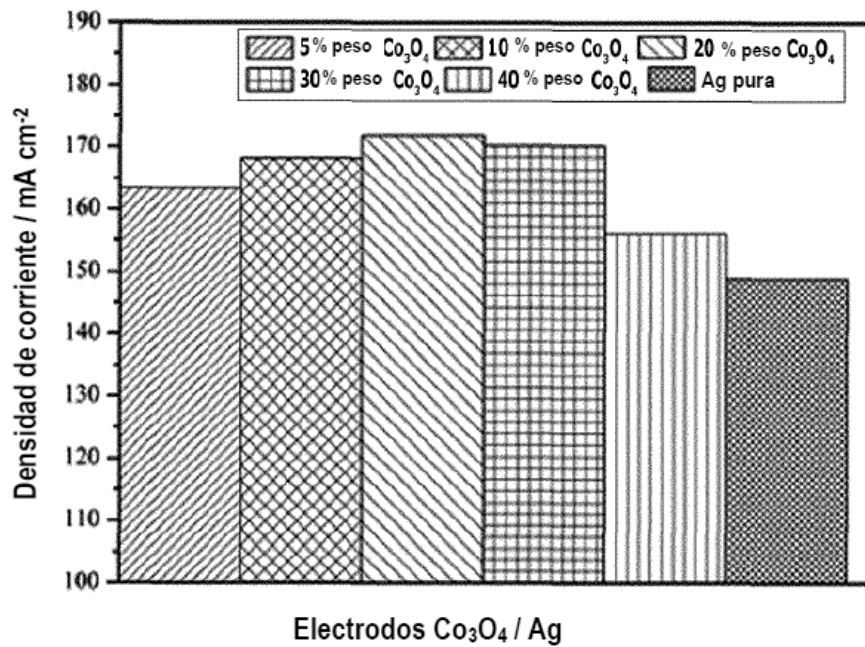


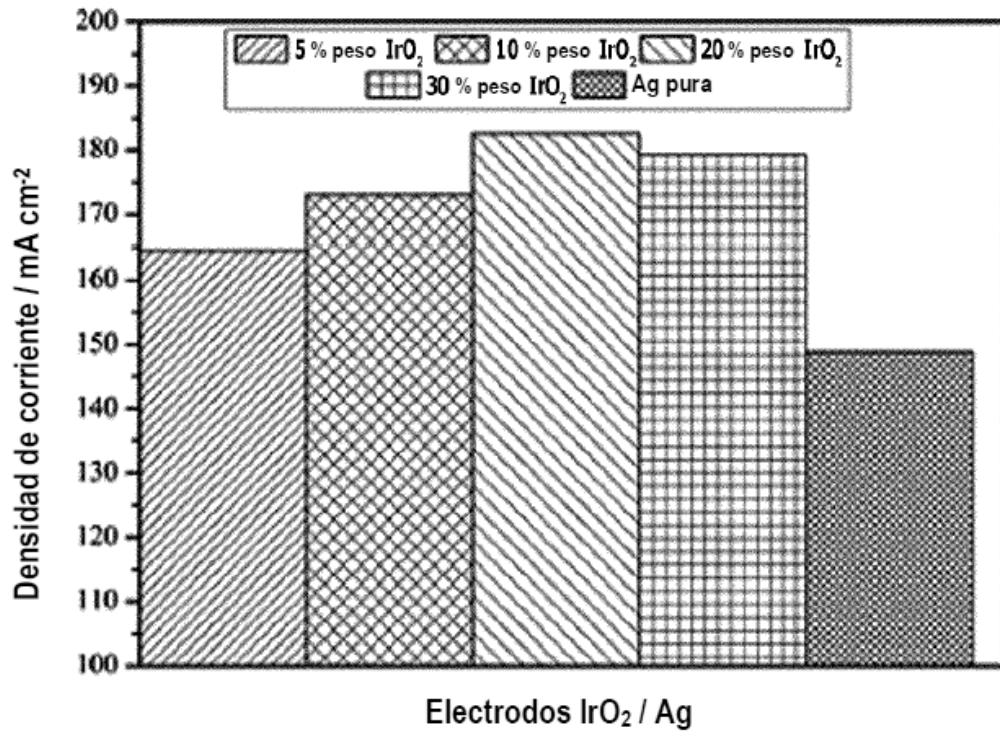
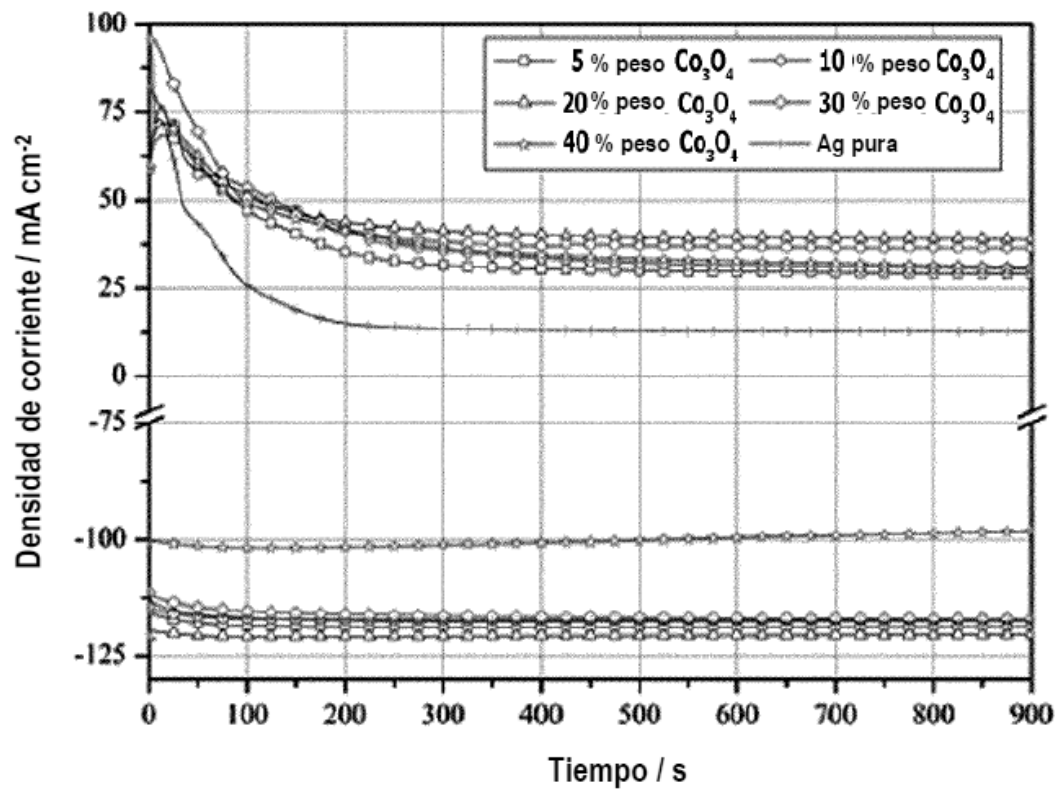
FIG.13**FIG.14**

FIG.15

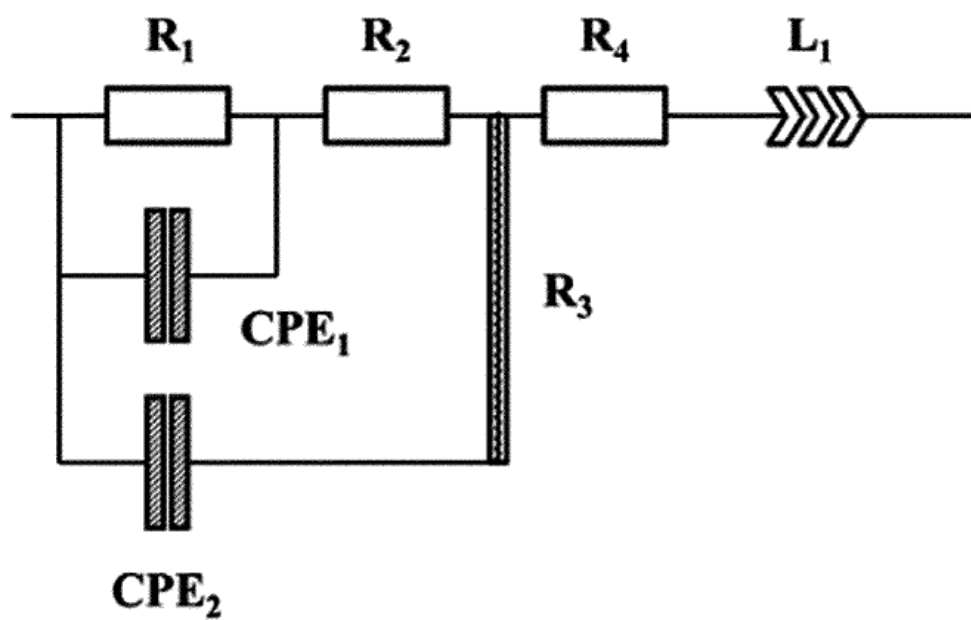


FIG.16

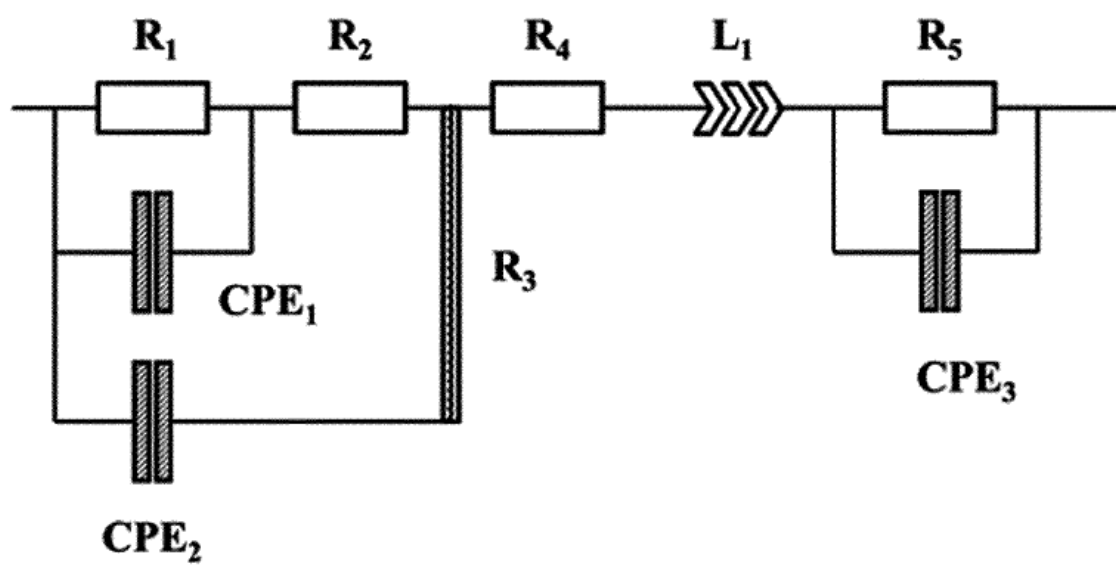


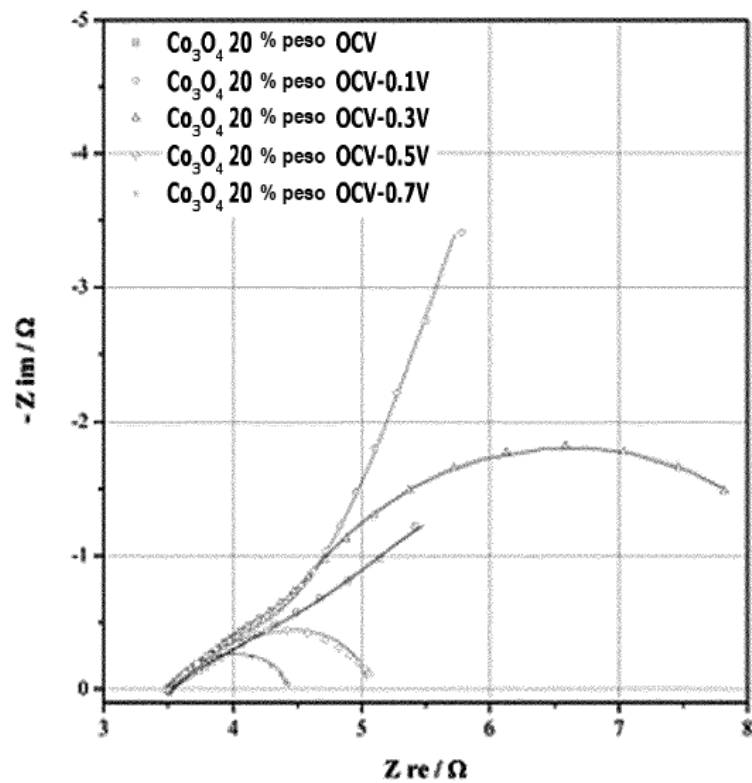
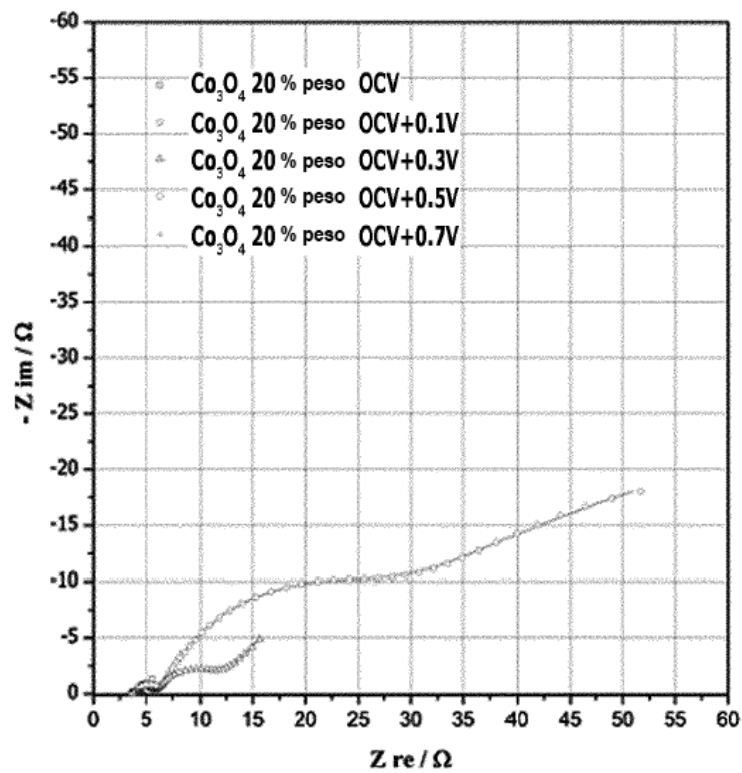
FIG.17**FIG.18**

FIG.19

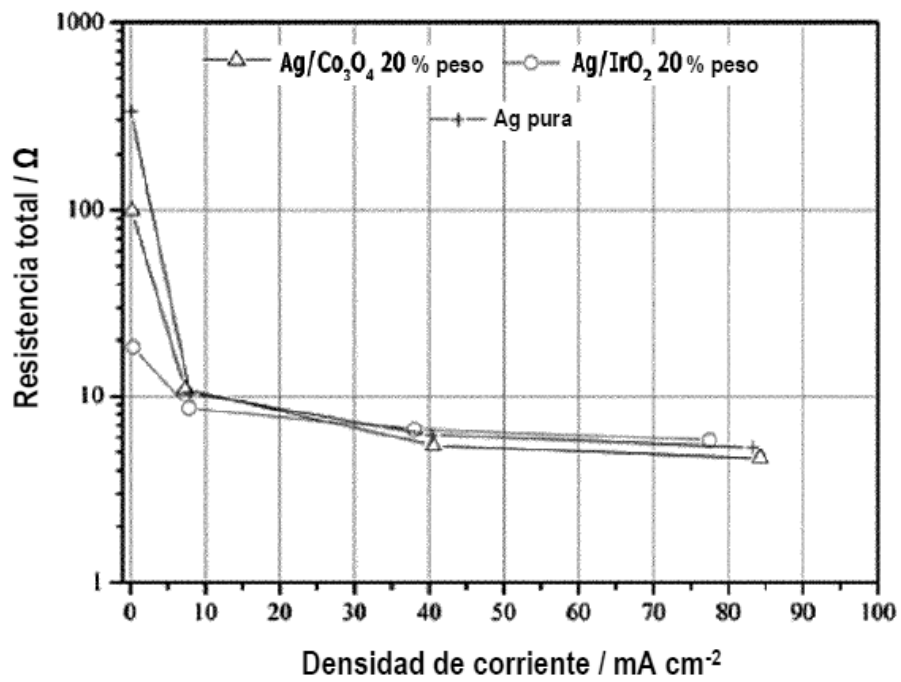


FIG.20

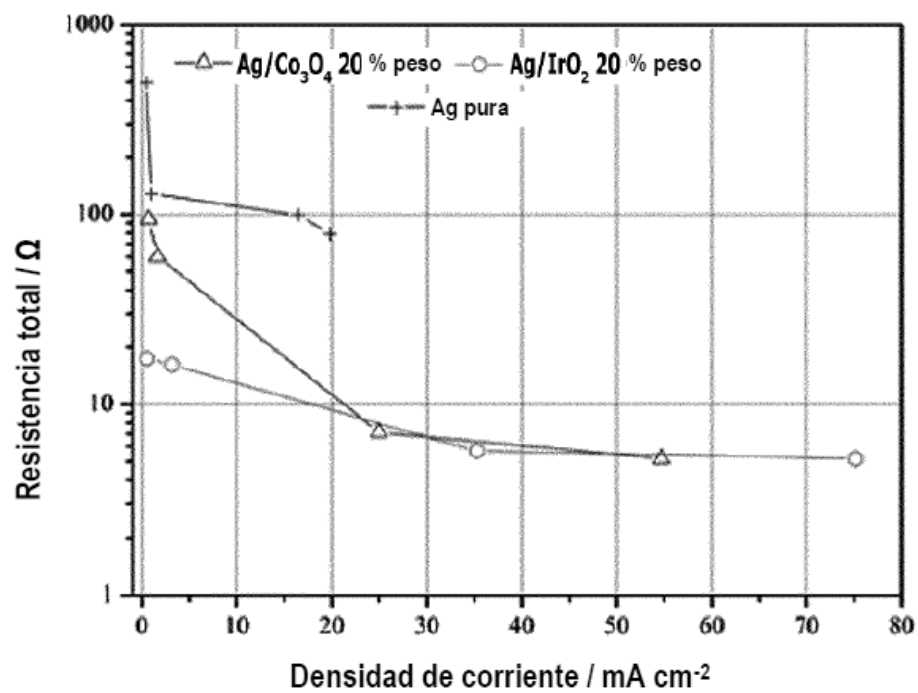


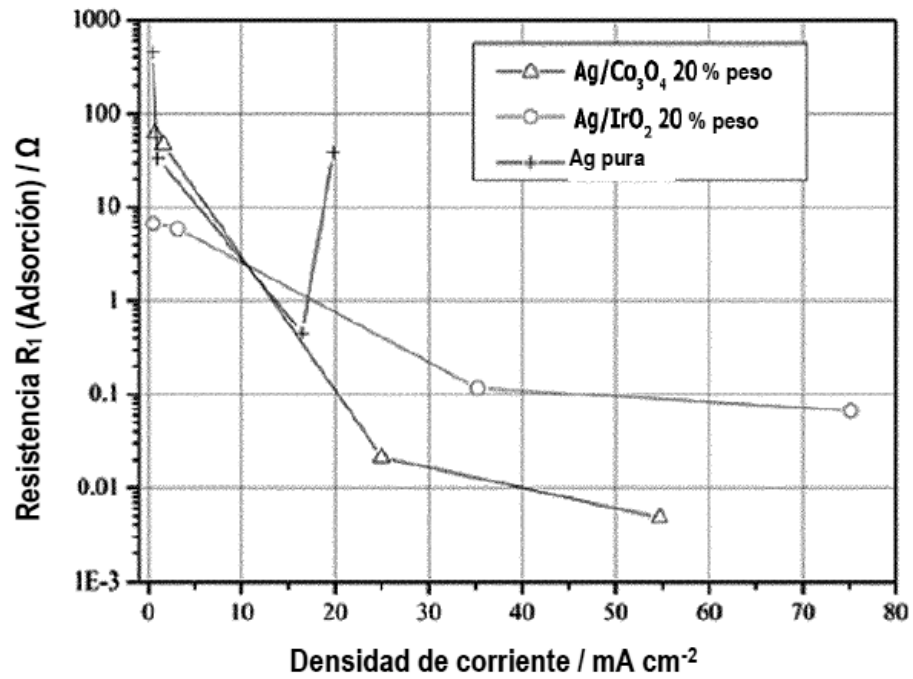
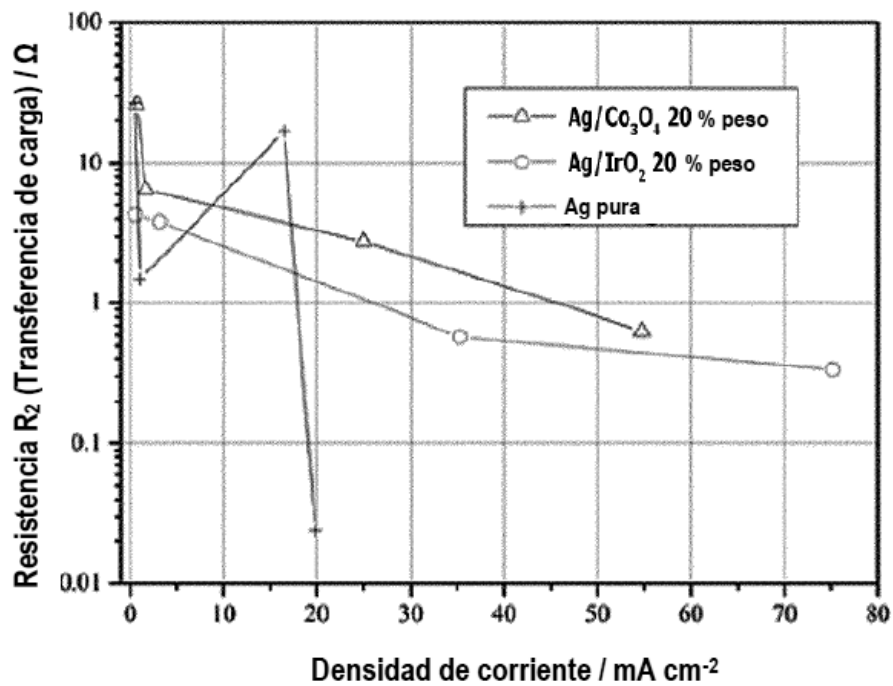
FIG.21**FIG.22**

FIG.23

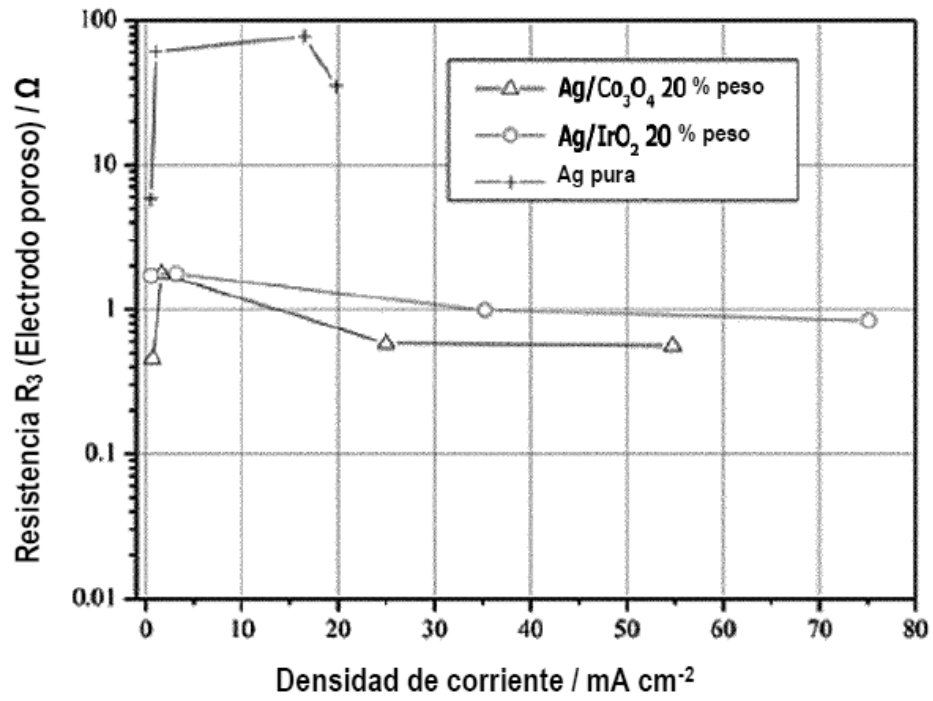


FIG.24

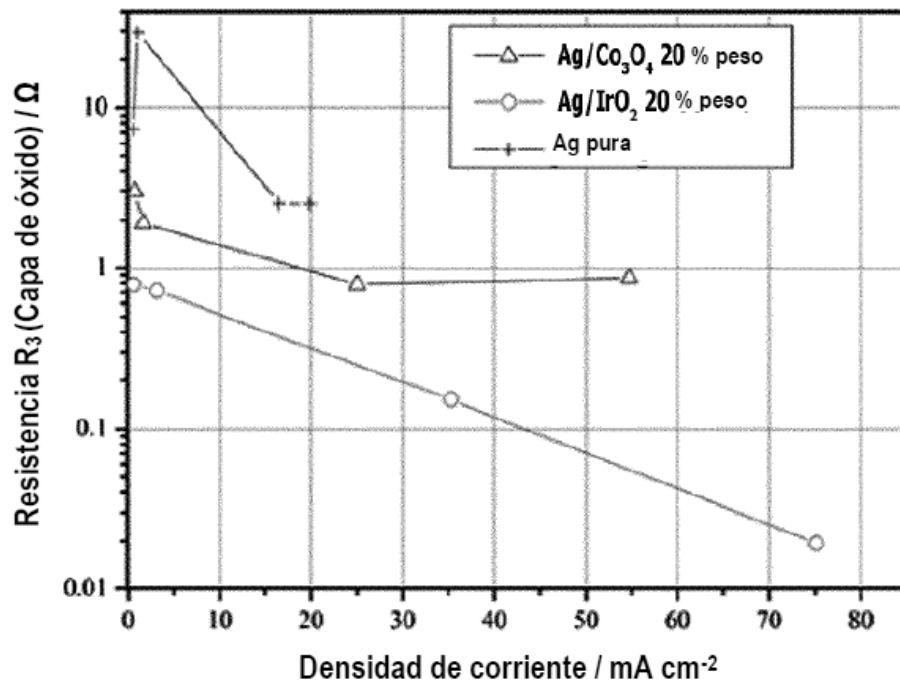


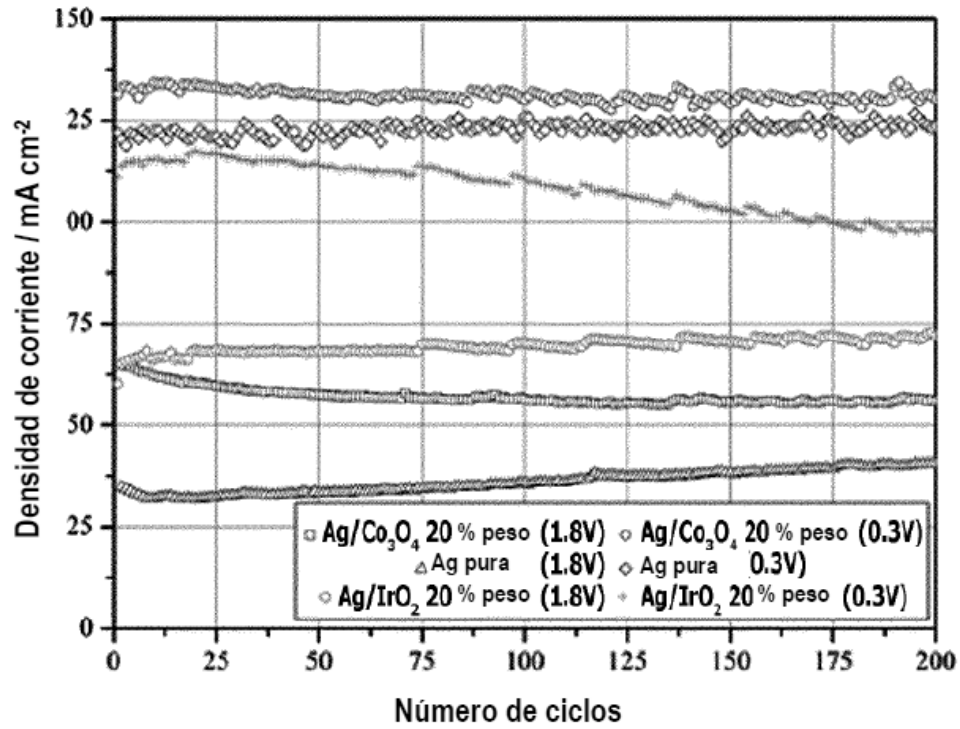
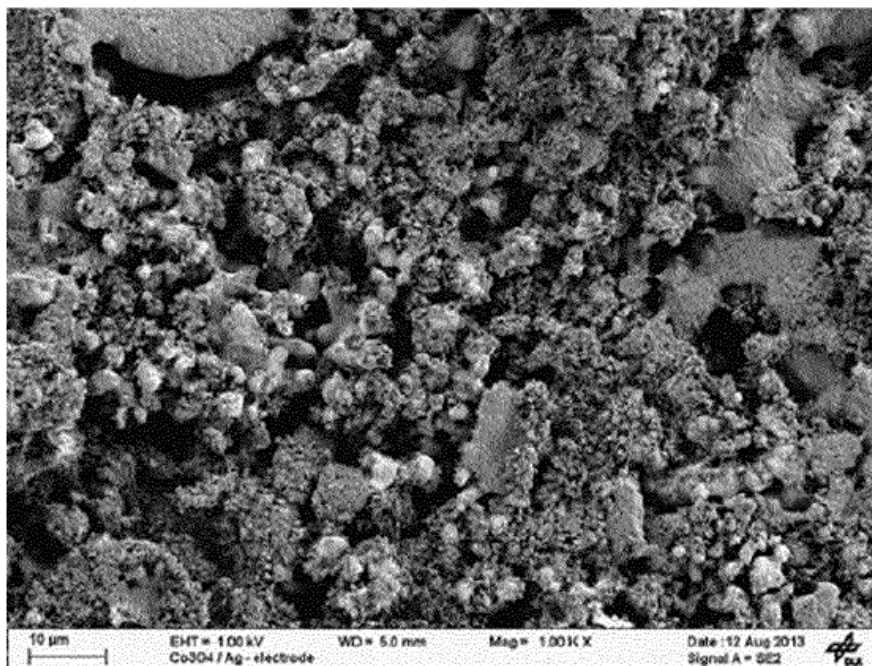
FIG.25**FIG.26**

FIG.27

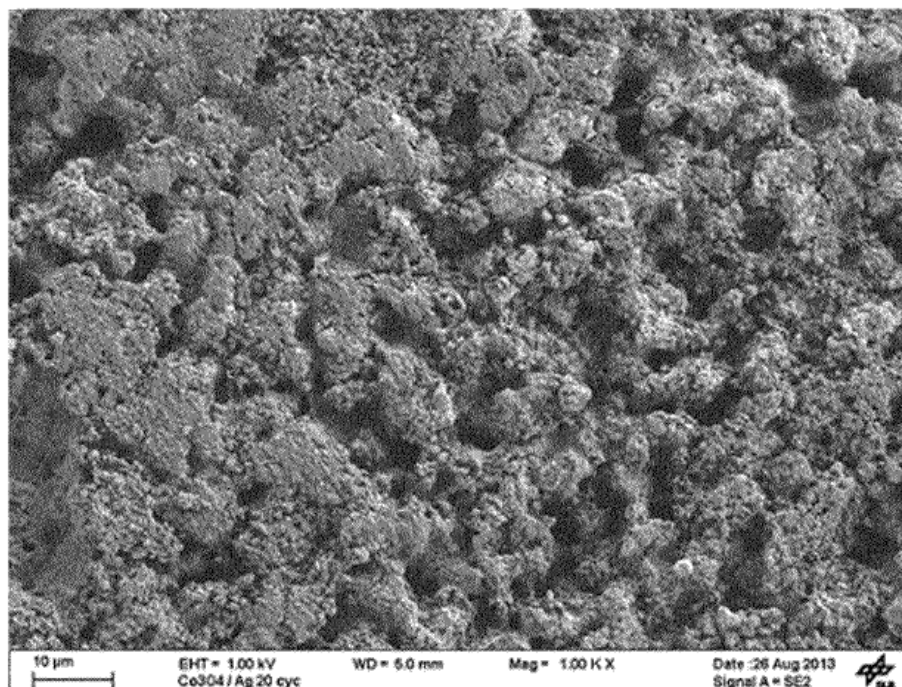


FIG.28

