

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 603**

51 Int. Cl.:

**H01M 8/02** (2006.01)  
**H01M 4/86** (2006.01)  
**H01M 8/18** (2006.01)  
**H01M 8/20** (2006.01)  
**H01M 4/88** (2006.01)  
**C25B 11/03** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2010 E 10710033 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013 EP 2417661**

54 Título: **Celda electroquímica de flujo de electrolito que comprende electrodos transversales y procedimiento de fabricación**

30 Prioridad:

**06.04.2009 FR 0901667**

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

**31.10.2013**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)  
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc  
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**KIRCHEV, ANGEL ZHIVKOV y  
KIRCHEVA, NINA**

74 Agente/Representante:

**POLO FLORES, Carlos**

**ES 2 427 603 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

Celda electroquímica de flujo de electrolito que comprende electrodos transversales y procedimiento de fabricación.

### 5 **Ámbito técnico de la invención**

La invención se refiere a una celda electroquímica de flujo de electrolito que comprende al menos dos electrodos que presentan caras principales planas y paralelas, comprendiendo cada electrodo una estructura con una red de pasajes transversales y perpendiculares a las caras principales del electrodo.

10

La invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de dicha celda.

### **Estado de la técnica**

15 Este tipo de celda resulta adecuado para aplicaciones de almacenamiento de energía, tales como baterías. En un primer tipo de batería electroquímica de flujo de electrolito, las baterías de flujo redox, las especies que intervienen en las reacciones electroquímicas se disuelven completamente en el electrolito. Este es en particular el caso de las baterías de vanadio.

20 El artículo «Handbook of Batteries» de Paul C. Butler et al. (3<sup>er</sup> ed., capítulo 39 «Zinc/Bromine Batteries», 2002) describe una batería de zinc/bromo en la que una de las especies electroquímicas se deposita en forma de una capa sólida de zinc. La figura 1 representa una de estas celdas. Esta comprende al menos dos electrodos bipolares 1 y 2, hechos de un material compuesto a base de carbono y polímero, formados mediante moldeo por inyección. Se dispone un separador de polímero 3 entre los dos electrodos cuando la celda utiliza dos electrolitos. De este modo, una cara del separador se encuentra en contacto con un electrolito catódico y la otra cara se encuentra en contacto con un electrolito anódico. Esta celda está alimentada por un flujo de electrolito vertical, es decir, un flujo que es paralelo a las superficies principales de los electrodos 1 y 2. En esta configuración, la potencia de la celda es proporcional a la superficie geométrica de los electrodos en contacto con el electrolito asociado. Por consiguiente, la fabricación de celdas de alta potencia resulta difícil a causa del gran tamaño de los electrodos. Además, el bombeo en las celdas de gran tamaño resulta difícil. Otro inconveniente de esta tecnología consiste en la degradación de las estructuras de material compuesto durante el envejecimiento de la batería.

25

30

En el documento US 2005/084737 se ha propuesto una celda electroquímica que comprende dos electrodos planos y paralelos. Cada electrodo comprende una pluralidad de pasajes transversales para la circulación de un electrolito.

35

Asimismo, el documento WO01/15792 describe un electrodo para la desionización del agua. El agua fluye por los poros de una cara a la otra del electrodo.

No obstante, estos electrodos presentan una baja resistencia a las tensiones mecánicas y una conducción de corriente limitada.

40

### **Objeto de la invención**

El objeto de la invención es dar a conocer una celda electroquímica y un procedimiento de fabricación de una celda electroquímica que solucione los defectos de la técnica anterior. Más particularmente, el objeto de la invención consiste en dar a conocer una celda electroquímica sólida y compacta que resulte fácil de realizar y que, al mismo tiempo, presente un alto rendimiento.

45

De acuerdo con la invención, este objeto se consigue mediante las reivindicaciones adjuntas.

50

### **Breve descripción de los dibujos**

Otras ventajas y características se extraerán más claramente de la descripción que viene a continuación de las formas particulares de realización de la invención, dadas a título de ejemplos no limitativos y representadas en los dibujos anexos, en los que:

55

- la figura 1 representa una celda electroquímica de acuerdo con la técnica anterior.

- la figura 2 representa, esquemáticamente y en sección, una celda de acuerdo con la invención, que utiliza un solo electrolito.

60

- la figura 3 representa, esquemáticamente y en sección, una celda de acuerdo con la invención, que utiliza dos electrolitos.

- la figura 4 representa una primera forma de realización de un electrodo de una celda de acuerdo con la invención.

65

- la figura 5 representa una segunda forma de realización de un electrodo de una celda de acuerdo con la invención.
- las figuras. 6 y 7 representan diferentes etapas de un procedimiento de fabricación de electrodos de una celda de acuerdo con las figuras 2 o 4.
- la figura 8 representa, esquemáticamente y en sección a lo largo de A-A, la celda de acuerdo con la figura 2.

### Descripción de las formas particulares de realización

La figura 2 ilustra, en una vista en sección, una forma de realización particular de una celda electroquímica de flujo de electrolito de acuerdo con la invención. La celda comprende convencionalmente, en un alojamiento 4, dos electrodos 5a y 5b, que pueden estar separados por medio de un separador 3 (figura 3). La celda comprende al menos dos entradas distintas, encontrándose cada entrada asociada con un electrodo, y al menos una salida. En la figura 2 se representan dos orificios de entrada 6a y 6b formados en la pared delantera del alojamiento 4, mientras que en la figura 3 se representan dos orificios de salida 7a y 7b formados en la pared trasera del alojamiento 4. En la figura 2, el electrolito entra a través del orificio de entrada 6a en el volumen comprendido entre el electrodo 5a y la pared correspondiente del alojamiento 4. De manera análoga, el electrolito entra a través del orificio de entrada 6b en el volumen comprendido entre el electrodo 5b y la pared correspondiente del alojamiento 4. Cada electrodo comprende una estructura 9 (figura 4) con una red de pasajes transversales que se extiende desde una cara principal hasta la otra. Los pasajes son perpendiculares a las caras principales del electrodo. Preferentemente, todos ellos son idénticos y se encuentran separados por paredes delgadas de baja porosidad (porosidad: 5-10%). La sección transversal de cada pasaje puede ser circular, hexagonal, cuadrada, rectangular, etc. La red formada de esta manera es preferentemente una red regular, por ejemplo, en forma de un panal de abejas.

Así pues, el electrolito fluye a través de los pasajes de los electrodos 5a y 5b, pasa a través del volumen comprendido entre los electrodos 5a y 5b y es evacuado a través de un orificio de salida que no aparece representado en la figura 2. En la forma de realización particular de la figura 3, con el separador 3, un primer electrolito entra a través del orificio de entrada 6a, pasa a través del electrodo 5a y sale a través de un primer orificio de salida 7a. De manera análoga, un segundo electrolito entra a través del orificio de entrada 6b, pasa a través del electrodo 5b y sale a través de un segundo orificio de salida 7b. Por último, los colectores metálicos 8a y 8b encaminan la corriente hacia el exterior de la celda y constituyen los bornes positivo y negativo de la celda. Los orificios de entrada 6a y 6b se encuentran situados preferentemente en la parte baja de la pared delantera del alojamiento 4, mientras que los orificios de salida 7a y 7b se encuentran situados preferentemente en la parte alta de la pared opuesta (pared trasera).

La figura 4 representa, en perspectiva, un electrodo que comprende la estructura 9. La estructura 9 se encuentra rodeada por un armadura externa 10, maciza, es decir, compacta y tan poco porosa como sea posible. Una zona 11 de una cara exterior de la armadura 10 está metalizada y un colector metálico de corriente 8 se encuentra soldado sobre la zona 11. Las otras caras exteriores de la armadura 10 se encuentran, preferentemente, unidas de manera adhesiva a las paredes interiores del alojamiento 4. En el caso de un electrodo de grandes dimensiones, que se ilustra en la figura 5, la estructura 9 se encuentra, preferentemente, dividida en estructuras elementales, cuatro en la figura 5 (9a, 9b, 9c y 9d), separadas por una armadura interior 12.

La estructura 9 y la armadura externa maciza 10 son a base de carbono, por ejemplo, de carbono vítreo. Los pasajes están ordenados y son homogéneos, la distribución del flujo de electrolito en la red también es homogénea, en particular con pasajes de un tamaño (diámetro o lado) comprendido entre 1 mm y 4 mm y una longitud comprendida entre 10 y 20 mm. Con estas dimensiones, la celda conserva un excelente poder de penetración, «throwing power» en inglés, en toda la longitud del pasaje. El poder de penetración representa la distribución de la densidad de corriente a lo largo de un pasaje y, en general, depende de dos parámetros: el potencial electrostático y la concentración de los reactivos. La concentración de los reactivos disminuye cuanto mayor es la distancia desde la entrada del pasaje, debido a las reacciones que consumen los reactivos. Por el contrario, el potencial disminuye en el sentido opuesto a causa de los efectos óhmicos y electrostáticos. Por consiguiente, estos dos parámetros varían en sentidos opuestos. De este modo, la densidad de corriente, que resulta de la combinación de estos dos parámetros, es casi homogénea a lo largo de un pasaje. Así, la superficie activa de esta celda participa de manera homogénea en los procesos electroquímicos de carga y descarga.

En una forma de realización particular, la cara principal de la estructura 9 de cada electrodo es un cuadrado con lados de 24 cm y la estructura 9 posee un grosor de 2 cm. Los pasajes poseen una sección transversal cuadrada con lados de 1 mm, separados por paredes con un grosor de 0,2 mm. El número de pasajes formados en la estructura del electrodo es entonces de 40000. Las superficies interiores de cada pasaje en contacto con el electrolito corresponden a  $0,8 \text{ cm}^2$ , por lo que la superficie activa total de la red es de  $32000 \text{ cm}^2$ . Con un armadura 10 con un grosor de 0,5 cm, la celda mide  $25 \times 25 \text{ cm}$ , con un grosor de 6 cm. Por consiguiente, el volumen de la celda es de  $3750 \text{ cm}^3$ . La relación entre la superficie activa de los dos electrodos y el volumen de la celda es entonces de  $17 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ , es decir, 8,5 veces más que una celda con electrodos bipolares de acuerdo con la técnica anterior. En efecto, en una celda de acuerdo con la técnica anterior que presenta una sección transversal de  $24 \times 24 \text{ cm}$  y un grosor de 1 cm, la superficie en contacto de un electrodo es de  $576 \text{ cm}^2$  para un volumen de de la celda de

576 cm<sup>3</sup>. La relación entre la superficie activa de los dos electrodos y el volumen de la celda es en este caso de 2 cm<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>. Por tanto, la celda de acuerdo con la invención presenta una superficie de contacto que es 8,5 veces mayor que una celda con la configuración bipolar del mismo volumen.

5 La estructura 9 de la celda descrita anteriormente se fabrica preferentemente por medio de un procedimiento descrito en la patente de EE.UU. N.º 3.825.460. De este modo, se impregnan tubos de papel con al menos una resina termoendurecible a base de carbono y, a continuación, se disponen con el fin de formar un soporte provisional 13 de papel impregnado con resina que comprende la red de pasajes, como se ilustra en la figura 6. La resina es susceptible de ser carbonizada, es decir, capaz de ser transformada en carbono mediante un tratamiento térmico. La resina se endurece, por ejemplo, mediante un endurecedor mezclado con la resina o por calentamiento a 60 °C. Se lleva a cabo un tratamiento térmico con el fin de transformar la estructura que comprende dicha red de carbono. Los soportes de papel impregnados con resina están disponibles comercialmente a bajo coste, en particular, con un tamaño de pasaje (diámetro o lado) comprendido entre 1 y 4 mm y paredes con un grosor de aproximadamente 0,1 mm.

15 Esta estructura de carbono, tal como la descrita en la patente de EE.UU. N.º 3.825.460, no sería utilizable directamente como electrodo. En efecto, la capacidad de transporte de corriente en el perímetro de la estructura no resulta suficiente para recoger la totalidad de la corriente generada en la estructura. Además, las paredes exteriores de la estructura no poseen una resistencia mecánica suficiente para su integración en una celda electroquímica. Asimismo, las paredes exteriores de la estructura no constituyen un medio adecuado para la fijación de un colector de corriente.

20 Como se ha indicado anteriormente, la estructura obtenida de esta manera se encuentra consolidada por medio de un armadura maciza formada alrededor de sus caras laterales exteriores. Antes de llevar a cabo el tratamiento térmico, el soporte 13 se coloca en un molde con el fin de formar la armadura mediante una mezcla que contiene al menos una resina termoendurecible a base de carbono y, ventajosamente, fibras de carbono y un disolvente. Previamente, se han cerrado las entradas - salidas de los pasajes con el fin de evitar que la mezcla entre en los pasajes. Esta resina es preferentemente la misma que la utilizado para impregnar el soporte provisional 13. La concentración de las fibras de carbono varía, preferentemente entre el 1 y el 10% del peso de resina utilizada, y la concentración del disolvente varía entre el 5 y el 15 % del peso de la resina utilizada. Estos aditivos permiten una rápida carbonización subsiguiente sin crear defectos en la armadura. Después de que la mezcla se haya endurecido, el soporte 13 recubierto por su armadura se saca del molde y luego se corta en rebanadas del grosor requerido para los electrodos 5 (figura 7) utilizando una sierra de banda o cualquier otro equipo similar. Una vez realizado el corte, las superficies exteriores de la armadura se endurecen con el fin de facilitar las etapas de metalización de la zona 11 y de adherencia de los electrodos 5 en la celda. La siguiente etapa es el tratamiento térmico de los electrodos 5 formados de esta manera en una atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre 1000 y 1100 °C. Durante esta etapa, la resina a base de carbono de la estructura 9 y la resina de la mezcla de la armadura 10 se transforman en carbono, que es conductor y que presenta una excelente resistencia química y mecánica. La última etapa de la formación del electrodo comprende la galvanoplastia de la zona 11 de una cara exterior de la armadura 10 con cobre y la soldadura consecutiva de un colector metálico de corriente 8.

35 En el caso de electrodos de grandes dimensiones, la resistencia óhmica en el centro de la estructura 9 puede limitar las prestaciones de la celda y el corte en rebanadas puede dar lugar a defectos físicos en la estructura. En tales casos, el soporte provisional se divide entonces preferentemente en varios bloques (figura 5). Se dejan espacios en el molde entre los bloques, que seguidamente se llenan con la mezcla que contiene al menos la resina termoendurecible con el fin de formar la armadura interior 12 a base de carbono.

40 La celda electroquímica comprende preferentemente una cubierta que sella herméticamente la celda. Como se ilustra en la figura 8, el alojamiento 4 comprende preferentemente nervaduras interiores 14 para la colocación de los electrodos 5. Las nervaduras 14 se encuentran, por ejemplo, situadas sobre las dos paredes laterales opuestas y sobre la parte inferior de la celda. Es posible añadir un par de nervaduras de colocación del separador en el caso de una celda con separador. Los pasajes de sellado de celdas son similares a los utilizados en las baterías con flujo de electrolito existentes.

55 Las ventajas de este tipo de una celda son la elevada relación entre la superficie activa y el volumen, y el uso de estructuras de carbono con una superior resistencia química y mecánica. Asimismo, se mejora el transporte de corriente en el electrodo, lo que aumenta el rendimiento de la celda.

**REIVINDICACIONES**

1. Celda electroquímica de flujo de electrolito que comprende al menos dos electrodos que presentan caras principales planas y paralelas, comprendiendo cada uno de los electrodos (5; 5a, 5b) una estructura (9) con una red de pasajes transversales y perpendiculares a las caras principales de dicho electrodo, **caracterizada porque** dicha estructura (9) tiene base de carbono y comprende caras laterales rodeadas por una armadura maciza (10) a base de carbono.
2. Celda de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** comprende al menos dos entradas distintas, encontrándose cada entrada asociada con un electrodo, y al menos una salida.
3. Celda de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada porque** la armadura (10) está hecha de carbono vítreo.
4. Celda de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** la estructura (9) está hecha de carbono vítreo.
5. Celda de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el electrodo (5) se encuentra dividido en al menos dos partes por una armadura interior (12) a base de carbono.
6. Celda de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** la armadura (10) presenta al menos una zona (11) de una cara exterior galvanizada con cobre y conectada a un colector metálico de corriente (8; 8a, 8b) por soldadura.
7. Celda de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** la red de pasajes presenta la forma de un panal de abejas.
8. Celda de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** comprende un alojamiento (4) provisto de nervaduras interiores (14) para la colocación de los electrodos.
9. Procedimiento de fabricación de una celda de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la formación de los electrodos comprende:
- la realización de un soporte provisional (13) impregnado con una primera resina termoendurecible a base de carbono y que comprende dicha red de pasajes,
  - el moldeo de la armadura (10) alrededor de dicho soporte provisional (13) con una mezcla que comprende al menos una segunda resina termoendurecible a base de carbono,
  - el endurecimiento de dicha mezcla,
  - el corte en rebanadas para formar los electrodos (5),
  - el tratamiento térmico para obtener una estructura (9) y una armadura (10) a base de carbono.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** el soporte provisional (13) está hecho de papel.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 y 10, **caracterizado porque** la mezcla que constituye la armadura (10) comprende, además, fibras de carbono y un disolvente inerte.
12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado porque** comprende sucesivamente la galvanoplastia de la zona (11) de una cara exterior de la armadura (10) con cobre y la soldadura de un colector metálico de corriente (8).

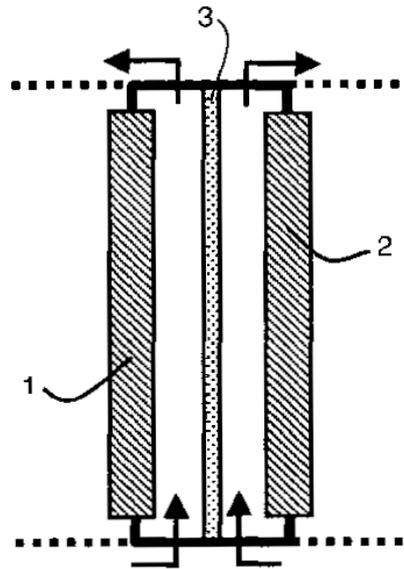


Fig. 1 (técnica anterior)

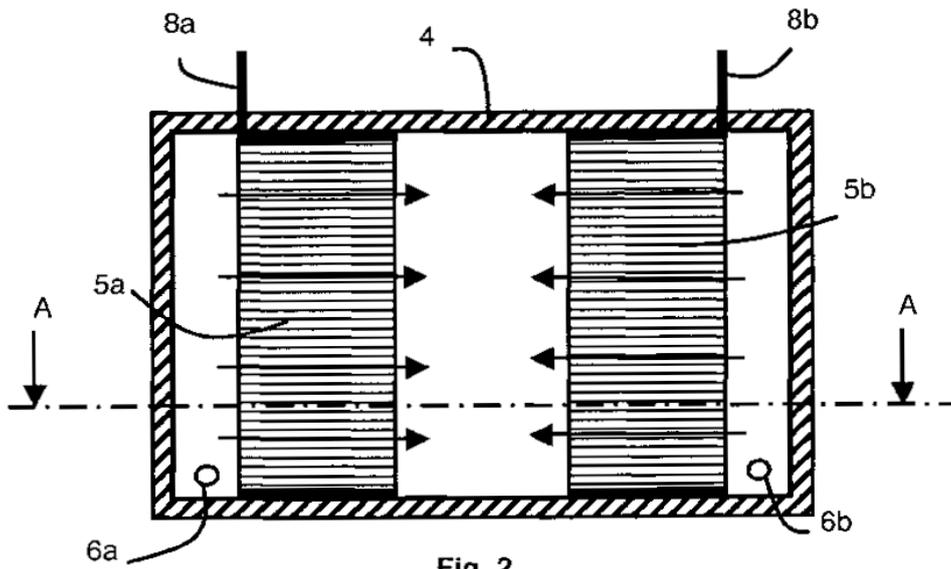


Fig. 2

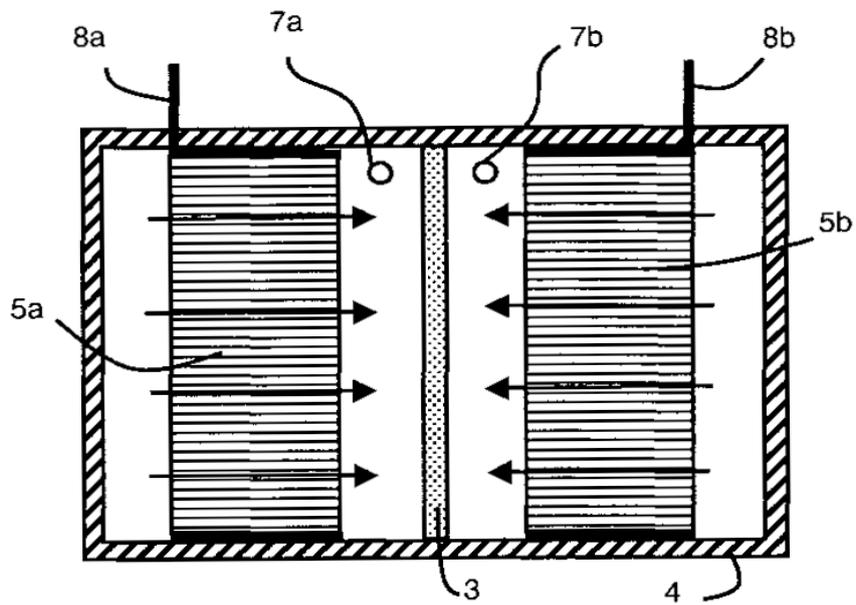


Fig. 3

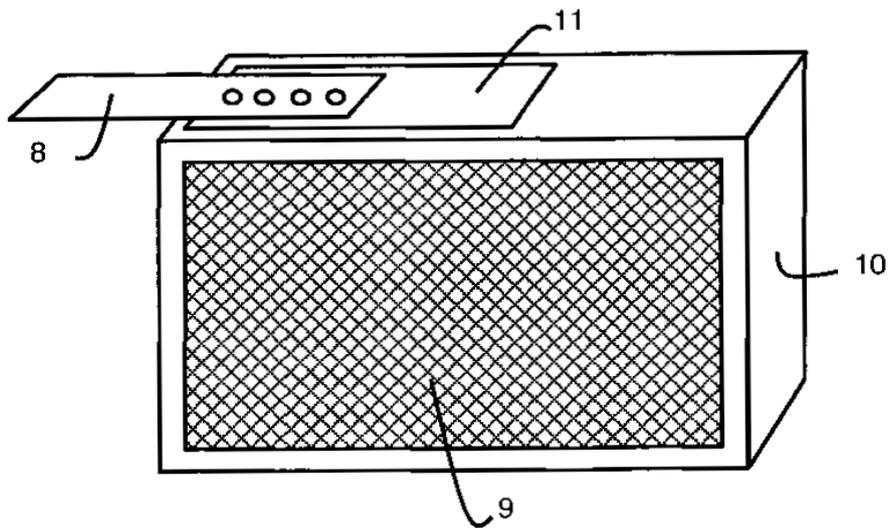


Fig. 4

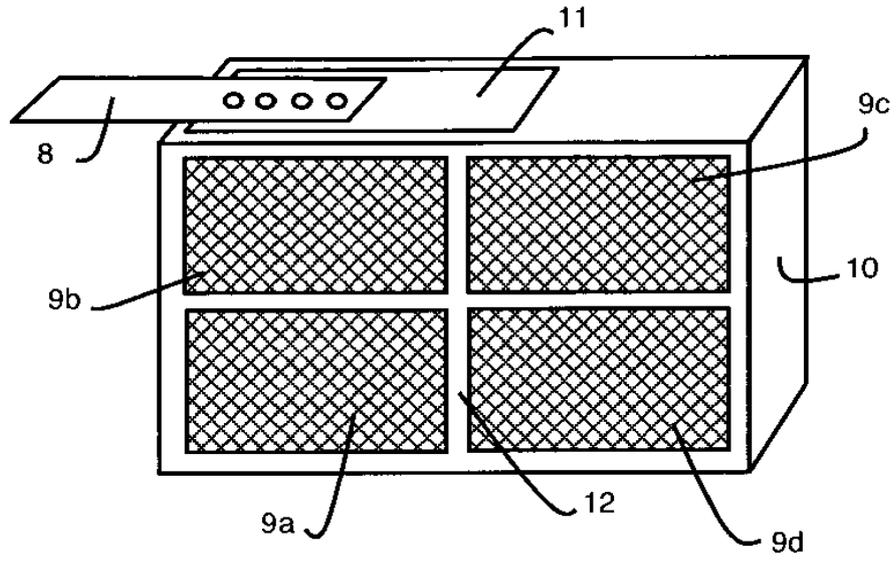


Fig. 5

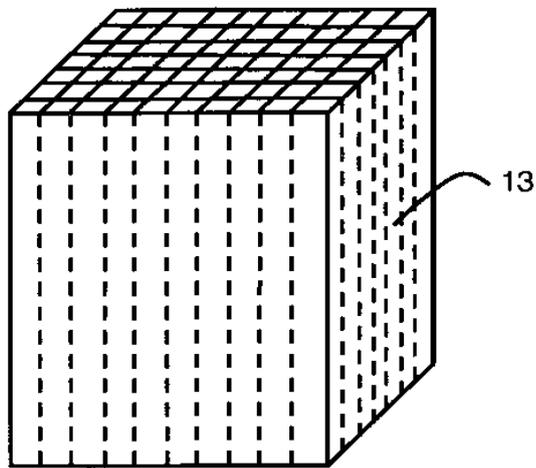


Fig. 6

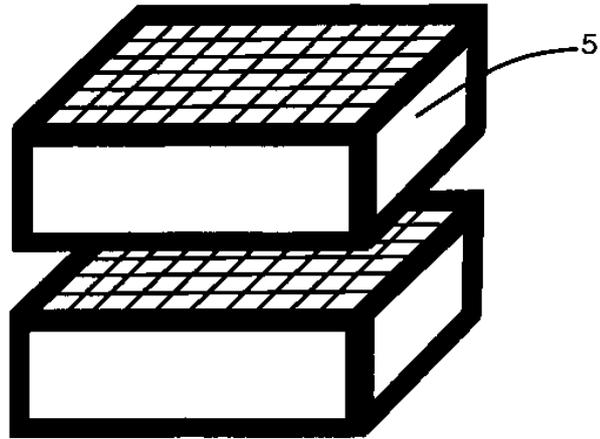


Fig. 7

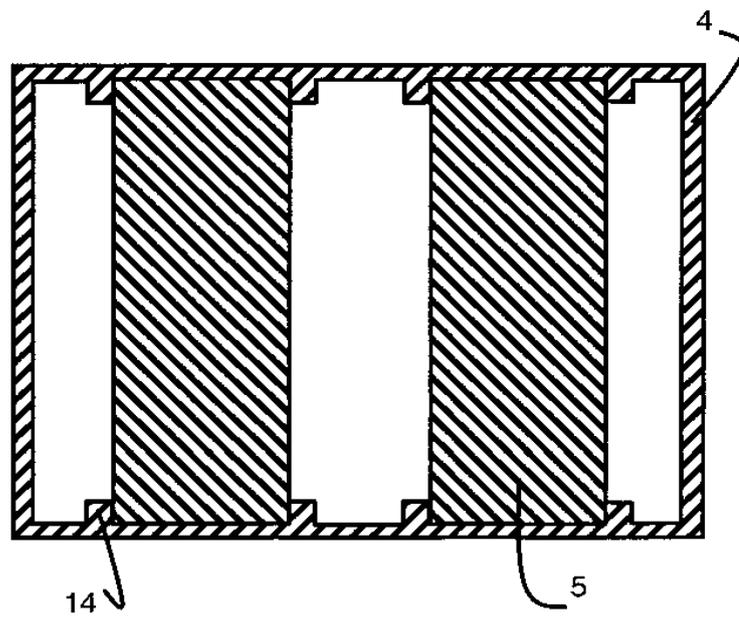


Fig. 8