

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 218**

51 Int. Cl.:

H01M 12/06 (2006.01)

H01M 12/08 (2006.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/86 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2010 E 10798746 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.12.2015 EP 2510573**

54 Título: **Batería**

30 Prioridad:

10.12.2009 DE 102009057720

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

25.02.2016

73 Titular/es:

**SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)
Wittelsbacherplatz 2
80333 München , DE**

72 Inventor/es:

**LANDES, HARALD y
ZAMPIERI, ALESSANDRO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 561 218 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Batería

La presente invención hace referencia a una batería según el concepto general de la reivindicación 1.

5 Las baterías recargables, por ejemplo, a base de iones litio, han adquirido en el mundo de la tecnología móvil una importancia cada vez mayor. Además, se trata particularmente de elevar continuamente la densidad de energía que puede almacenarse. Debido a una densidad de energía cada vez mayor, aumentan también los riesgos de un cortocircuito interno y también de descarga espontánea de energía resultante de esa densidad. En el peor de los casos, una descarga espontánea de energía de una batería puede conducir a incendios, que pueden provocar considerables daños para el entorno. Gracias a la US 4,024,038 se conoce una batería con células recargables, que
10 contienen una alimentación de gas de proceso y un reservorio, rellenos con un óxido metálico e hidrógeno. Dispositivos similares se conocen gracias a la US 2005/0089738 A1, la EP 0 807 322 B1, así como la US 5,213,908.

Es objeto de la invención presentar una batería con una densidad de energía lo más alta posible, que presente además una alta seguridad de proceso.

La solución del objeto consiste en una batería según la reivindicación 1.

15 La reivindicación 1 comprende una batería con un primer electrodo, en el proceso de descarga de la batería un cátodo, y un segundo electrodo, que representa el ánodo en el proceso de descarga, entre los cuales se dispone un electrolito sólido, llevándose a cabo una alimentación de gas de proceso por el lado del cátodo. La invención se caracteriza porque en la superficie del segundo electrodo se dispone un reservorio abierto respecto al segundo electrodo y cerrado respecto a un entorno, que contiene por un lado un material oxidable poroso, o sea permeable al
20 gas, así como una pareja redox gaseosa a base de hidrógeno y agua a una temperatura de operación de la batería, y se verifica una reacción entre el agua y el material oxidable. En el segundo electrodo se dispone un cuerpo de soporte conductor eléctrico, que cierra el reservorio y contacta electrónicamente el segundo electrodo, para transferir la corriente al primer electrodo de una célula adyacente. Bajo el término cerrado respecto a un entorno se entiende en este contexto lo contrario a la alimentación por gas de proceso generalmente en forma de aire de la atmósfera. El
25 segundo electrodo está con ello particularmente cerrado respecto a la atmósfera libre.

Por ánodo se entiende el electrodo en el que se verifica una reacción de oxidación. Se captan electrones de una reacción química y se emiten a través de una conexión eléctrica. Una reacción electroquímica ocurre siempre en un límite de fases entre un electrodo, un electrolito sólido conductor de iones o una solución de electrolito. Por tanto, en la electrólisis el ánodo es el electrodo positivo (las electrólisis consumen energía eléctrica.).

30 En los elementos electroquímicos, como la batería aquí descrita, que generan energía eléctrica, suceden en el ánodo procesos de oxidación, es decir que los aniones que proceden del electrolito (iones cargados negativamente) se descargan y los átomos neutros se transforman en cationes. Si se conectaran ánodo y cátodo ahora a un circuito, fluirían electrones a través de esta conexión externa hacia el cátodo, actuando en este circuito externo el ánodo entonces como polo negativo (este efecto aparece, tal y como se describe a continuación, en las baterías o también
35 en las células de combustible).

En una batería recargable (como se presenta en este caso), el mismo electrodo puede operar alternativamente como ánodo o cátodo, según si la batería se carga o descarga. Cada electrodo conserva sin embargo su signo de potencial, de forma que el electrodo positivo trabaje como cátodo en caso de descarga de la batería, aunque trabajará como ánodo en caso de carga de la batería. El electrodo negativo trabaja en la descarga como ánodo y en
40 la carga como cátodo.

Con ello entonces el electrodo del lado del aire atmosférico es el electrodo positivo y el electrodo del lado del material oxidable es el electrodo negativo.

Además, mientras no se indique lo contrario, se describe el estado de descarga de la batería y el término primer electrodo se equipara con el término cátodo y el término segundo electrodo con el término ánodo.

45 El reservorio con el material oxidable se dispone, en una forma de configuración preferente de la invención, en una cámara, formada por un cuerpo de soporte, que a su vez está unido al ánodo. El material oxidable se encuentra preferentemente en forma porosa. Como este material durante la descarga de la batería aumenta su volumen mediante incorporación de oxígeno y por tanto podría desprenderse de una estructura sólida conductora de iones oxígeno (por ejemplo, del electrolito), el oxígeno se introduce preferentemente por difusión del par redox gaseoso en el material oxidable. El par redox se regenera además en el ánodo mediante incorporación de oxígeno del electrolito. El material oxidable es además preferentemente de forma más habitual menos noble que el material en el ánodo, de
50

forma que éste se proteja así frente a la oxidación, lo que podría conducir a pérdidas de conductividad del ánodo y a su destrucción mecánica.

5 La potencia generada por la batería depende de la alimentación de gas de proceso del lado del cátodo, impidiéndose, en caso de un corte de esta alimentación de gas de proceso, de forma inmediata cualquier reacción de descarga, particularmente porque, con aire como gas de proceso, la provisión de nitrógeno de la propia alimentación de gas conforma el lado catódico, que también, por ejemplo, en caso de rotura del electrolito, protege el material oxidable mediante largas vías de difusión frente a ulteriores ataques de oxígeno. La batería conforme a la invención muestra por consiguiente a una muy alta densidad de energía una seguridad claramente mayor que una batería recargable convencional, en la que ambos reactantes se encuentran almacenados.

10 En una forma de configuración preferente de la invención el material del ánodo muestra simultáneamente conductividad eléctrica e iónica, pudiendo ambos tipos de conductividad encontrarse en una única fase o también en varias fases. En este contexto, se conoce por material conductor eléctrico un material, que contiene un metal tal como una línea eléctrica, que presenta flujo de electrones. Un material conductor electrolítico muestra, por el contrario, una transmisión mediante transporte iónico puro.

15 Además, ha resultado apropiado, acondicionar el material del ánodo en forma de material compuesto cerámico metálico, particularmente el denominado cermet. Usando un material compuesto cerámico metálico puede presentarse un metal conductor eléctrico en cooperación con un material conductor electrolítico, por ejemplo, un óxido metálico dopado. Un sistema monofásico tiene, sin embargo, la ventaja de que todo el volumen está disponible para ambos tipos de conductividad, lo que reduce la resistencia.

20 Se ha comprobado además asimismo como apropiado, que el material conductor eléctrico del ánodo posea una mayor electronegatividad (y/o sólo puede oxidarse a una mayor presión parcial de oxígeno) que el material oxidable en el reservorio y/o en la cámara del cuerpo de soporte. El material oxidable en la cámara del cuerpo de soporte sirve para almacenar químicamente el gas de proceso y debería oxidarse por el par redox gaseosamente transportado. Este proceso es más fácil de acondicionar químicamente, cuando este material tenga una electronegatividad menor que el material conductor del ánodo, para que este material del ánodo no se someta innecesariamente a una reacción redox. En este contexto es también apropiado que el material a oxidar de la cámara sea un metal.

30 En otra forma de configuración de la invención, el material conductor electrónico del ánodo comprende un metal como níquel, manganeso, molibdeno, wolframio o hierro. En este contexto ha de cuidarse de nuevo preferentemente, como ya se ha citado, de que, en la selección del par de metal anódico y/o material oxidable, el metal anódico tenga una mayor electronegatividad que el material a oxidar.

En este contexto es también apropiado que el material oxidable en la cámara sea un metal. En este contexto se han acreditado los metales litio, manganeso, hierro o titanio y/o una aleación de estos metales.

35 A la temperatura de operación de la batería, que se encuentra de manera particularmente preferente entre 600°C y 800°C, el par redox consiste conforme a la invención en hidrógeno y vapor de agua. En este contexto se produce en el transcurso ulterior a una reacción entre el agua (gaseosa) con el material oxidable en la cámara. En este contexto, el agua oxida el material oxidable, originándose generalmente un óxido metálico e hidrógeno.

En una forma de configuración de la invención se dispone en la batería, por el lado positivo, de un distribuidor de gas de proceso, que distribuya más favorablemente el gas de proceso, generalmente aire, uniformemente por el cátodo.

40 En otra forma de configuración favorable de la invención, el cuerpo de soporte muestra una sección transversal en forma de U, atravesado por bandas en cada caso quebradas, de forma que por un lado se produzcan hacia el ánodo cavidades generales, que posibiliten el transporte gaseoso del par redox.

En las cavidades (que también pueden estar formadas como poros) puede almacenarse el material oxidable, o sea preferentemente uno de los metales litio, manganeso, hierro o titanio, preferentemente en forma rica en superficies.

45 La cámara está además de nuevo, en una forma de configuración preferente, abierta hacia el ánodo, para que la corriente del par redox pueda llegar lo más libremente posible a la cámara con el material oxidable.

50 En otra forma de configuración de la invención se trata, en el caso del gas de proceso, de oxígeno, que reacciona en la superficie del ánodo con el participante en la reacción hidrógeno para dar agua. En este contexto se conduce el agua, que a la temperatura de proceso de la batería existe en vapor gaseoso, hacia el material oxidable, o sea preferentemente hacia un metal, que de nuevo a la temperatura de proceso de la batería se oxida para dar el óxido metálico y en esta reacción se origina hidrógeno en forma molecular, que migra de nuevo de vuelta al ánodo y en

este contexto reacciona de nuevo con el gas de proceso en forma de oxígeno, que se encuentra en forma iónica, para dar agua.

Fundamentalmente son también apropiados para el procedimiento conforme a la invención otros pares redox, por ejemplo, también de base metálica, que reaccionan según la fórmula química



Además se trata en el procedimiento para activar una batería, preferentemente una batería recargable, cambiándose la polarización de ánodo y cátodo para el proceso de carga de la batería y discurriendo el proceso redox en dirección contraria, reduciéndose el material oxidado de nuevo.

10 Otras formas de configuración favorables de la invención se describen más a fondo en base a las siguientes Figuras; además muestran:

Figura 1 una representación esquemática de una batería recargable con un electrolito sólido, y

Figura 2 una representación esquemática de una batería con electrolito sólido y un reservorio de material oxidable.

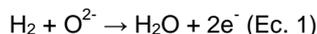
15 En la Figura 1 se muestra una representación esquemática de una batería recargable 1 con un transporte de iones óxido, una denominada batería de ion-óxido recargable (ROB) (del inglés Rechargeable Oxide-Ion Battery), en cuyo principio se basa también la batería aquí descrita.

20 Esta comprende un electrodo, que forma el cátodo en el proceso de descarga, alimentándose al cátodo con un flujo continuo de aire, que representa el llamado gas de proceso. Además, la batería comprende otro electrodo, el ánodo en el proceso de descarga de la batería, separado del cátodo por un electrolito sólido, efectuándose entre el ánodo y el cátodo un transporte iónico de oxígeno (O^{2-}).

25 Este flujo de iones oxígeno se lleva a cabo en el proceso de descarga del cátodo (electrodo de gas de proceso) al ánodo (a través del par redox unido al metal oxidable); en el proceso de carga en dirección contraria, conservándose, sin embargo, la polaridad de los electrodos. La temperatura de operación de esta batería se encuentra entre $500^{\circ}C$ y 800° , particularmente a aproximadamente $600^{\circ}C$. Esta temperatura es particularmente apropiada para el transporte iónico en el electrolito sólido.

30 Una forma de configuración de una de estas baterías se describe más a fondo en la Figura 2. La Figura 2 muestra una batería 2 con un distribuidor de gas 4, que presenta aletas de guía 7, entre las que se encuentran canales de gas 5. El gas de proceso se guía a través de los canales de gas 5 y se lleva a un cátodo 6 (primer electrodo). En el cátodo 6 se reduce el gas de proceso, por ejemplo, el oxígeno del aire, a iones O^{2-} y se lleva a través de un electrolito sólido 8 mediante transmisión iónica a un ánodo 10 (segundo electrodo). El electrolito sólido consiste más favorablemente en un óxido metálico, como, por ejemplo, óxido de circonio o de cerio, dopado de nuevo con un metal, por ejemplo, escandio. El material de dopaje sirve para la producción de huecos de oxígeno en el electrolito sólido para el transporte del gas ionizado, por ejemplo, del O^{2-} .

35 En el ánodo 10 hay en la superficie un agente reductor gaseoso, que puede existir particularmente como hidrógeno molecular (H_2), con el que reacciona el oxígeno iónico O^{2-} para dar H_2O conforme a la siguiente ecuación:



40 Los electrones además libres fluyen a través de un cuerpo de soporte conductor electrónico 12 (por ejemplo, de acero fino) y de una placa bipolar 13 hacia la célula vecina. Este exceso de electrones en el ánodo al descargar la célula emparejado con la deficiencia de electrones en el cátodo conlleva un flujo de corriente eléctrica en el circuito externo de la batería.

45 El distribuidor de gas 4 muestra con sus canales de gas 5, dispuestos entre las aletas de guía 7, una altura total en el orden de magnitud de aproximadamente 1 mm. El cátodo aplicado sobre el distribuidor de gas 4 tiene un grosor en el orden de magnitud de aproximadamente 100 mm. El cátodo puede consistir, por ejemplo, en una perovskita, por ejemplo, $LaSrMnO_4$. Sobre el cátodo 6 se aplica de nuevo el electrolito 8, con habitualmente un grosor de capa de entre 30 mm y 50 mm, preferentemente de 40 mm. Este electrolito puede consistir preferentemente en un óxido metálico dopado con metal, como ya se ha descrito. A los electrolitos 8 les sigue el ánodo 10, con un grosor de capa de entre 40 mm y 60 mm, preferentemente de 50 mm. El ánodo se configura preferentemente de un material compuesto cerámico metálico, un llamado cermet. El ánodo 10 muestra además fases metálicas, que garantizan una conductividad electrónica. Metales favorables para la fase metálica del ánodo son litio, manganeso, hierro, titanio o

níquel. Además, el ánodo muestra en cada caso una fase conductora electrolítica en forma de óxido metálico; esta puede conformarse por ejemplo en forma de óxido de circonio.

5 En las baterías sólidas tradicionales conformes al estado actual de la técnica, que transportan asimismo a través de un electrolito sólido un gas ionizado, como oxígeno (O^{2-}), se lleva a cabo la reacción del oxígeno cargado negativamente para dar el óxido del material del ánodo, oxidándose este. De este modo se consume (oxida el material del ánodo). Cuando se consume el material conductor del ánodo, la batería estará descargada. En la presente batería, se dispone sin embargo en la superficie del ánodo un participante de la reacción para los iones oxígeno, que existe en forma de hidrógeno. Como ya se ha citado, el oxígeno reacciona con el hidrógeno con emisión de electrones, existiendo en la superficie del ánodo un equilibrio de H_2 y H_2O . En este contexto se trata de un par redox, que se encuentra en forma gaseosa a la temperatura de operación de la célula de combustible.

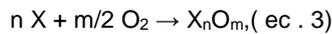
10 Ahora se aplica a la superficie 13 del ánodo 10 un cuerpo de soporte conductor electrónico 12, que presenta en cada caso bandas quebradas 20, que separan de nuevo cámaras 16 (comp. también el fragmento ampliado de la Figura 2). Estas cámaras 16 se rellenan con un material oxidable, preferentemente en forma de metal elemental. Este metal elemental, que consiste preferentemente en el grupo de litio, manganeso, hierro o titanio, se encuentra como polvo o como comprimido poroso. El par redox H_2/H_2O , que sirve en fase gaseosa como material portador para el oxígeno, se difunde (comp. flecha 18) a través de la cámara 14 (cavidad) en el material oxidable 16 mediante su porosidad y reacciona con el material oxidable 16 según la siguiente ecuación:



20 donde Me representa un metal. El metal Me debería tener preferentemente una menor electronegatividad que el metal del ánodo 10, que forma allí la fase conductora electrónica. Cuando este sea el caso, la tendencia del oxígeno ionizado es reaccionar con el H_2 y la del H_2O resultante la de reaccionar de nuevo con el metal oxidable es mayor que la de reaccionar con el metal del ánodo, por lo que el material del ánodo se protege frente a la oxidación.

El hidrógeno molecular H_2 resultante de esta reacción migra de nuevo de vuelta al ánodo 10 y reacciona de nuevo en el ánodo 10 con el oxígeno iónico O^{2-} allí surgido.

25 Como el gas de proceso más favorable es sin embargo aire y/o el oxígeno del aire allí contenido, un par redox debería desarrollarse según la siguiente ecuación de reacción.



pudiendo ser X otro elemento químico apropiado. Esta ecuación de reacción química debería satisfacer las siguientes propiedades:

30 1. $\Delta G_{X, X_nO_m} \approx \Delta G_{Me, Me_pO_q}$ (ec. 4)

es decir, la entalpía libre de Gibbs liberada en la reacción (de la reacción del par redox $X:XO_2$) debería corresponder aproximadamente a la entalpía libre de Gibbs de la reacción entre el metal y el óxido metálico, que surge de la oxidación del metal Me conforme a la ecuación 2.

35 2. Las presiones parciales p_x y $p_{X_nO_m}$ han de ser lo suficientemente grandes para obtener una densidad de corriente en el rango de aproximadamente $0,04 \text{ A/cm}^2$. Así, en el par redox H_2/H_2O , por motivos cinéticos del gas, el componente con menor presión presente en el equilibrio al potencial del electrodo negativo tiene que alcanzar por lo menos 10^{-8} bar. Esto conlleva, por ejemplo, para un electrodo de manganeso a 600°C ($1,25 \text{ V}$) a por lo menos $P_{H_2O} = 10^{-8}$ bar y $p_{H_2} = 10^{-5}$ bar. Favorable es seleccionar correspondientemente las presiones parciales como sigue: $p_{H_2} = 1 \text{ bar}$ y $P_{H_2O} = 10^{-3}$ bar.

40 La ventaja de una construcción de batería de este tipo consiste en que puede obtenerse una alta densidad de corriente. Además, el desarrollo de la reacción es dependiente del gas de proceso afluente. Tan pronto como la corriente de gas de proceso se interrumpe, la batería no puede generar ninguna corriente más y tampoco puede conducir a una descarga descontrolada con formación descontrolada de calor hasta un incendio.

45 La construcción de la batería 2 es también apropiada particularmente para una construcción apilada, lo que se sugiere en la Figura 2 porque por encima del cuerpo de soporte 12 se dispone de nuevo otro distribuidor de gas 4', que representa la parte inferior de otra célula. La superficie base de una célula puede alcanzar por ejemplo $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$.

50 La batería completa 2 está térmicamente aislada y se dispone encapsulada, pues la temperatura de operación se encuentra aproximadamente a 600°C . En caso de recuperación del calor arrastrado en el gas de proceso por el lado de entrada del gas de proceso mediante un intercambiador de calor y una razón volumen-superficie suficientemente

grande con buen aislamiento de toda la batería 2, el mantenimiento de la temperatura de operación puede mantenerse sólo mediante la pérdida de potencia inevitablemente emergente debido a las resistencias internas en la batería. En cada caso, en funcionamiento descargado se tiene que mantener una corriente menor para evitar un lento enfriamiento.

- 5 Una batería de estas descritas es apropiada particularmente como almacenamiento de energía estacionario en servicio permanente. Puede servir también para absorber la energía de red sobrante, que por ejemplo surge cuando turbinas eólicas u otras fuentes renovables de energía produzcan energía y esta energía no sea necesaria en la red. Por consiguiente, puede alimentarse la energía sobrante de fuentes de energía renovables a estas baterías.
- Para alimentar energía a una de estas baterías 2, o sea para cargar la batería 2, se vuelve la dirección de corriente entre el primer y el segundo electrodos: el primer electrodo se vuelve ánodo, el segundo electrodo cátodo. De este modo se introducen electrones en la zona del cuerpo de soporte 12 y/o del material oxidado en este caso en el Me_mO_n (comp. Ec. 2), reduciéndose el Me_mO_n a Me. El proceso de reacción completo retorna en la medida en que a través del segundo electrodo 10 mediante los electrolitos 8 se lleve a cabo el transporte de oxígeno iónico O^{2-} en la dirección del primer electrodo 6, allí emiten los iones oxígeno de nuevo su carga negativa y abandonan el electrodo (ahora ánodo) como gas oxígeno en la dirección del distribuidor de gas 4.
- 10
- 15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Batería con un primer electrodo (6) y un segundo electrodo (10), entre los que se dispone un electrolito sólido (8), con una alimentación de gas de proceso al primer electrodo; en la superficie del segundo electrodo se dispone un reservorio abierto respecto al segundo electrodo y cerrado respecto a un ambiente, y que contiene, por un lado, un material oxidable permeable al gas (16) así como un par redox gaseoso a una temperatura de operación de la batería, basándose el par redox en hidrógeno y agua y verificándose una reacción entre el agua y el metal oxidable, caracterizada porque en el segundo electrodo se dispone un cuerpo de soporte conductor eléctrico (12), que cierra el reservorio y proporciona contacto electrónico al segundo electrodo.
- 10 2. Batería según la reivindicación 1, caracterizada porque el cuerpo de soporte (12) forma por lo menos una cámara (14), en la que se introduce el reservorio del material oxidable.
3. Batería según al menos una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada porque al menos un material conductor eléctrico del segundo electrodo (10) presenta una mayor electronegatividad que el material oxidable en la cámara del cuerpo de soporte.
4. Batería según una de las anteriores reivindicaciones, caracterizada porque el material oxidable (16) es un metal.
- 15 5. Batería acorde a la reivindicación 4, caracterizada porque el material oxidable (16) está constituido a base de litio, manganeso, hierro o titanio o una aleación de estos metales.
6. Batería según una de las anteriores reivindicaciones, caracterizada porque el material del segundo electrodo (10) comprende los materiales níquel, manganeso, molibdeno, wolframio o hierro.
- 20 7. Batería según una de las anteriores reivindicaciones, caracterizada porque se lleva a cabo una alimentación de gas de proceso mediante un distribuidor de gas de proceso (4) dispuesto en el primer electrodo.
8. Batería según una de las anteriores reivindicaciones, caracterizada porque el gas de proceso es aire.
9. Batería según una de las anteriores reivindicaciones, caracterizada porque el cuerpo de soporte (12) presenta una sección transversal en forma de U, atravesada por una o varias bandas (20), que separan por lo menos dos cámaras (14).

FIG 1

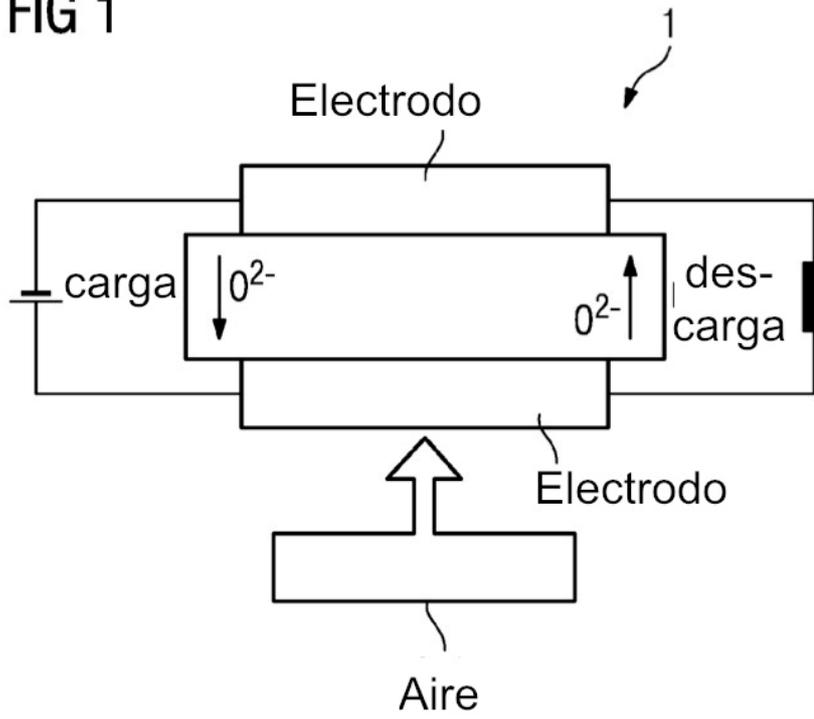


FIG 2

