

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 036**

51 Int. Cl.:

**H01M 12/02** (2006.01)

**H01M 12/08** (2006.01)

**H01M 8/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.09.2013 PCT/EP2013/068710**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014 WO14048724**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2013 E 13763024 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016 EP 2885836**

54 Título: **Acumulador de energía eléctrica**

30 Prioridad:

**25.09.2012 DE 102012217290**

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

**29.05.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DRENCKHAHN, WOLFGANG;  
GREINER, HORST;  
KELLNER, NORBERT;  
LANDES, HARALD y  
REICHENBACHER, ROLAND**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 614 036 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

Acumulador de energía eléctrica

La invención hace referencia a un acumulador de energía según la reivindicación 1.

5 Para acumular corriente eléctrica excedente, que se produce por ejemplo con la generación de corriente mediante fuentes de energía renovables o mediante centrales eléctricas, que se hacen funcionar en el margen del grado de eficacia óptimo y para la que temporalmente no existe demanda en la red, se aplican diferentes alternativas técnicas. Una de ellas es la batería de óxido recargable (rechargeable oxide battery, ROB). Las ROB se hacen funcionar habitualmente a temperaturas de entre 600 °C y 800 °C. A este respecto se transforma oxígeno, que se alimenta a un electrodo de aire de la celda eléctrica, en iones de oxígeno, se transporta a través de un electrolito de cuerpo sólido y se lleva al electrodo de acumulación situado enfrente. Allí tiene lugar una reacción redox que, según el proceso de carga o descarga, absorbe o genera corriente eléctrica. A causa de las altas temperaturas necesarias para este proceso es muy compleja la elección de materiales para los materiales de celda utilizados y la construcción de las partes de celda, así como la disposición del medio de acumulación. Los componentes aislados sufren en particular varios ciclos redox, que se desarrollan a las temperaturas de funcionamiento mencionadas.

15 El documento WO 2012/123259 A1 describe un acumulador de energía en forma de una batería de óxido que puede cargarse, según el estado de la técnica.

El objeto de invención consiste por lo tanto en proporcionar un acumulador de energía eléctrica que, con respecto al estado de la técnica, presente una mayor fiabilidad con unas capacidades constantes de absorción de energía.

20 La solución del objeto consiste en un acumulador de energía eléctrica según el preámbulo de la reivindicación. El acumulador de energía conforme a la invención según la reivindicación 1 comprende al menos una celda de acumulación, que dado el caso puede formar parte de un apilamiento (del inglés stack), en donde la celda de acumulación comprende un electrodo de aire y un electrodo de acumulación y en donde con el electrodo de acumulación limitan unos canales, en los que por un lado está posicionado un medio de acumulación, y en los que además está contenido vapor de agua, en particular una mezcla de vapor de agua/agua. El acumulador de energía destaca porque los canales presentan una superficie de sección transversal mayor que la sección transversal del medio de acumulación contenido en los mismos. Esto produce que entre el electrodo de acumulación y el medio de acumulación a lo largo del canal se obtiene un espacio adicional, que a partir de ahora recibe el nombre de canal de gas.

30 Este canal de gas tiene varios efectos ventajosos. Debido a que en este canal de gas puede fluir libremente y difundirse un gas lanzadera (del inglés shuttle gas), que contiene en particular hidrógeno y agua, y que se tratará con más detalle posteriormente, esto conduce a que todas las zonas, incluso zonas en el centro del canal, se alimentan siempre homogéneamente con el gas lanzadera, que p.ej. es necesario para la reducción inicial. Una alimentación homogénea del medio de acumulación por toda la longitud del canal es responsable de un aprovechamiento óptimo de toda la capacidad de acumulación de las celdas de acumulación de energía y, de este modo, del acumulador de energía eléctrica. Esto conduce a su vez a una capacidad constante de absorción de energía del acumulador de energía y, no en último lugar, a una vida útil más larga. Además de esto, a través de estos canales de gas puede compensarse una falta de gas lanzadera, que por ejemplo puede resultar de una falta de estanqueidad de todo el acumulador de energía. Además de esto, para la puesta en funcionamiento o trabajos de mantenimiento del acumulador de energía, puede implantarse desde fuera un gas de reacción correspondiente como p.ej. hidrógeno puro, para conseguir una reducción conjunta del medio de acumulación, que es ventajosa para la desconexión del acumulador.

Ha demostrado ser conveniente que el medio de acumulación esté dispuesto distanciado del electrodo de acumulación, de tal manera que el canal de gas se encuentre entre el electrodo de acumulación y el medio de acumulación.

45 Para ello es a su vez conveniente prever un dispositivo de fijación, que fije el medio de acumulación a las paredes del canal. Por dispositivo de fijación se entiende básicamente cada medio de fijación, ya que hace posible disponer el medio de acumulación en los canales, de tal manera que pueda garantizarse una separación respecto al electrodo de acumulación o a las paredes del canal. El mismo puede ser en particular también un dispositivo de apriete, por ejemplo un rebaje en los canales o una fijación mecánica.

50 Ha demostrado ser conveniente que el dispositivo de fijación esté conformado en forma de una red, en particular de una red metálica. Esta red metálica se compone a su vez de forma preferida de una base de níquel. La red discurre con ello en los canales fundamentalmente en paralelo al electrodo de acumulación. A este respecto está fijada de forma preferida a dos paredes del canal que discurren mutuamente en paralelo.

La fijación de la red a las paredes del canal puede realizarse por ejemplo mediante un procedimiento de soldadura por puntos, pero también puede estar fijada a un bastidor, que presente a su vez de forma preferida dos flancos de bastidor, que discurren en paralelo a las paredes del canal y entre los cuales está fijada la red.

5 La superficie de sección transversal de los canales es de forma preferida al menos un 5% mayor que la superficie de sección transversal del medio de acumulación. Esto significa a su vez que los canales de gas presentan una superficie de sección transversal que es al menos el 5% de la superficie de sección transversal del medio de acumulación. Esta sección transversal de canal de al menos un 5% del medio de acumulación ha demostrado ser conveniente, para garantizar una libertad de movimiento suficiente del gas lanzadera a lo largo del canal de gas.

10 Además ha demostrado ser conveniente que el medio de acumulación presente unos canales de difusión, que presenten un diámetro superior a 0,5 mm y que discurren fundamentalmente en perpendicular al electrodo de acumulación. Los canales de difusión macroscópicos con relación a una porosidad del medio de acumulación garantizan a su vez un transporte de gas del gas lanzadera, incluso en el material volumétrico del medio de acumulación.

15 Con base en las siguientes figuras se explican con más detalle características adicionales y formas de conformación ventajosas adicionales. A este respecto se trata solamente de formas de conformación a modo de ejemplo, que no suponen una limitación del ámbito de protección.

Aquí muestran:

la figura 1 una exposición esquemática de una celda de una batería de óxido recargable,

la figura 2 una exposición fragmentaria de un apilamiento, según se mira desde arriba,

20 la figura 3 una exposición fragmentaria del apilamiento de la figura 2, según se mira desde abajo,

la figura 4 una exposición esquemática aumentada de una sección transversal de un canal con un medio de acumulación,

la figura 5 una sección transversal esquemática a través de un canal con dispositivo de fijación, y

25 la figura 6 una sección transversal como en la figura 5 con un dispositivo de fijación, en una forma de conformación alternativa.

30 Con base en la figura 1 se pretende describir en primer lugar esquemáticamente el modo de funcionamiento de una batería de óxido recargable (ROB), en la medida en que esto es necesario para la presente descripción de la invención. Una estructura habitual de una ROB consiste en que a un electrodo positivo 6, que también recibe el nombre de electrodo de aire, se insufla a través de una alimentación de gas 20 un gas de proceso, en particular aire, en donde del aire se extrae oxígeno. El oxígeno llega en forma de iones de oxígeno  $O^{2-}$  a través de un electrolito sólido 7 que hace contacto con el electrodo positivo, a un electrodo negativo 10, que también recibe el nombre de electrodo de acumulación. Si a continuación se aplicara al electrodo negativo 10, es decir al electrodo de acumulación, una capa estanca del material de acumulación activo, se agotaría rápidamente la capacidad de carga de la batería.

35 Por este motivo es conveniente emplear en el electrodo negativo 10 como medio de acumulación de energía un medio de acumulación 9 de material poroso, que contenga un material oxidable que actúe funcionalmente como un material de acumulación activo, de forma preferida en forma de hierro y óxido de hierro.

40 A través de una pareja redox, en estado de funcionamiento de la batería gaseosa, por ejemplo  $H_2/H_2O$ , se transportan los iones de oxígeno transportados mediante los electrolitos de cuerpo sólido 7 a través de canales de poros del medio de acumulación 9 poroso, que comprende el material de acumulación activo. Según si se presenta un proceso de carga o de descarga, se oxida o reduce el metal o el óxido metálico (hierro/óxido de hierro) y suministra el oxígeno para ello necesario mediante la pareja redox  $H_2/H_2O$  gaseosa, o se transporta de regreso al electrolito de cuerpo sólido 7. Este mecanismo recibe el nombre de mecanismo lanzadera.

45 La ventaja del hierro como material oxidable, es decir como material de acumulación activo, consiste en que durante su proceso de oxidación presenta aproximadamente la misma tensión en reposo de aprox. 1 V que la pareja redox  $H_2/H_2O$ .

Una ventaja de la ROB consiste en que puede ampliarse casi sin limitaciones mediante su unidad más pequeña, precisamente la celda de acumulación. De este modo puede representarse una batería pequeña para el uso

doméstico estacionario, del mismo modo que en una gran instalación técnica para acumular la energía de una central eléctrica.

Varias de las celdas de acumulación 4 descritas en la figura 1 están reunidas para formar un llamado apilamiento 2. La estructura de un apilamiento 2 y la disposición de las celdas de acumulación 4 en el apilamiento 2 pueden verse con base en las exposiciones fragmentarias en las figuras 2 y 3. En la figura 2 se ha representado la estructura de un apilamiento, que está contemplado desde arriba y a este respecto está compuesto secuencialmente desde abajo hacia arriba. El apilamiento 2 comprende en primer lugar una placa base 24, que dado el caso está compuesta por varias placas aisladas, que a su vez presentan estructuraciones y depresiones funcionales, por ejemplo para la conducción de aire. Esta composición de placas aisladas con respecto a la placa base 24, que no se describe aquí con más detalle, se realiza por ejemplo mediante un procedimiento de soldadura fuerte.

La placa base 24 presenta una alimentación de aire 20 y una evacuación de aire 22 y, como ya se ha descrito, mediante la composición de placas aisladas en la placa base 24 están integrados unos canales no visibles aquí para la alimentación de aire. Además de esto la placa base 24 presenta un perno de centrado 29, sobre el que se aplican y central a continuación otros componentes del apilamiento 2. Como paso siguiente sigue una estructura de electrodos 25, que comprende en particular el electrodo positivo 6 ya descrito, el electrolito de cuerpo sólido 7 y el electrodo de acumulación 10. A este respecto se trata de una estructura cerámica auto-portante, sobre la que se aplican las diferentes zonas funcionales como los electrodos o el electrolito de cuerpo sólido en un procedimiento de capas finas.

Como capa adicional sigue una junta 26, que se compone por ejemplo de un vidrio sinterizado resistente a las altas temperaturas, que obtura las placas aisladas del apilamiento 2 a las temperaturas de funcionamiento de la batería. La siguiente placa es una llamada placa de interconector 27, que presenta dos caras que actúan funcionalmente. A su cara inferior, según se mira la figura 2, se han aplicado en este ejemplo un lado de aire 34 de una celda de acumulación 4 y los canales de alimentación de aire, no representados aquí con más detalle. Sobre su cara superior (lado de acumulación 32) la placa de interconector 27 presenta unos canales 12, en los que está introducido el medio de acumulación 9. La cara superior de la placa de interconector 27 en la figura 2 presenta la misma estructura que la cara superior de la placa base 24. También aquí están previstos los canales 12 para introducir el medio de acumulación 9. Esta cara con los canales 12 está vuelta respectivamente hacia el electrodo de acumulación 10 de la celda de acumulación 4.

A modo de ejemplo se ha representado en la figura 2 otra iteración de la secuencia de la estructura de electrodos 25, la junta 26 y una placa de cierre 28 que sigue a continuación con respecto a la estructura conjunta del apilamiento 2. Básicamente pueden seguir como es natural una fila más de iteraciones adicionales de estos componentes, en particular varias secuencias de placas de interconector, de tal manera que un apilamiento presenta habitualmente entre 10 y 20 capas de celdas de acumulación 4.

En la figura 3 se ha representado el mismo apilamiento 2, que se ha descrito en la figura 2, en la dirección de observación inversa. En la figura 3 se mira desde abajo hacia la placa base 24, continúa de nuevo la estructura de electrodos 25 y la junta 26, y la placa de interconector 27 puede verse ahora también desde abajo, en donde a este respecto la vista está desviada hacia el lado vuelto hacia el electrodo de aire (lado de aire 34). En este ejemplo se han representado sobre la placa de interconector cuatro zonas separadas en el lado de aire 34, que forman la división en cuatro celdas de acumulación 4 aisladas por cada capa de apilamiento (en donde la división en cuatro celdas de acumulación debe considerarse a modo puramente de ejemplo). La celda de acumulación 4 se compone de este modo en este ejemplo de una cuarta parte de la superficie de la respectiva placa de interconector o de la placa base 24, respectivamente de la placa de cubierta 28. Además de esto la celda 4 respectiva está formada por una secuencia del respectivo lado de aire 34, junta 26, estructura de electrodos 25 y a su vez respectivamente una cuarta parte del lado de acumulación 32 de la placa base 24 o de la placa de interconector 27. El lado de aire 34 es alimentado a este respecto con el gas de proceso aire por un dispositivo de alimentación de aire 8 no representado con mayor detalle (también llamado manifold), que comprende con ello varios componentes en el apilamiento.

Como ya se ha explicado, se produce una reacción de oxidación o reducción entre el gas lanzadera, que se compone habitualmente de una mezcla entre vapor de agua e hidrógeno así como del medio de acumulación, que contiene un óxido de hierro o hierro. Para mantener lo más constante posible la concentración de gas lanzadera en cada punto del medio de acumulación, con lo que puede realizarse una reacción continua de todo el medio de acumulación, es conveniente conforme a la figura 4 disponer el medio de acumulación 9 de tal manera en el canal 12, que en paralelo al electrodo de acumulación 10 se obtiene un canal de gas 50, en el que puede extenderse el gas lanzadera con el menor impedimento posible mediante difusión y flujo.

A este respecto el canal 12 presenta en total una superficie de sección transversal, que se compone de las longitudes dentro de los corchetes 13 y 13'. El medio de acumulación 9 presenta por el contrario una menor sección transversal, que se compone de las longitudes dentro de los corchetes 11 y 11', en donde la longitud 11' en esta forma de conformación debe igualarse a la longitud 13'. De este modo se configura entre el medio de acumulación 9 y el electrodo de acumulación 10 el canal de flujo de gas 50, en el que puede fluir y difundirse sin impedimentos el

gas lanzadera  $H_2/H_2O$  a lo largo del medio de acumulación, de tal manera que sobre la superficie del medio de acumulación 9 existe una presión parcial constante del gas lanzadera.

5 Para fijar el medio de acumulación 9 en los canales 12 está previsto un dispositivo de fijación, que básicamente puede presentarse en diferentes formas de conformación. Por ejemplo los canales 12 pueden presentar unos rebajes no representados aquí, que aprisionan el medio de acumulación 9 en el punto deseado en el canal 12. Básicamente pueden estar también dispuestos talones de fijación móviles en los canales 12, que ejercen también una acción de apriete con relación al medio de acumulación 9. Mediante la carga puntual sobre el material en sí mismo quebradizo pueden producirse, sin embargo, unos daños indeseados en el medio de acumulación 9. Además de esto, en el caso del medio de acumulación pueden producirse dilataciones longitudinales a causa de la transformación química durante el funcionamiento de la celda de acumulación. En este caso es también desfavorable una fijación puntual del medio de acumulación 9, ya que puede ir ligada a unas cargas por presión o tensiones por presión considerables en el medio de acumulación 9. Por ello ha demostrado ser conveniente aplicar al canal 12 una red 40, que está conformada en particular sobre base de níquel, en donde esta red presenta cierta capacidad de dilatación y, de este modo, se reduce una carga puntual sobre el medio de acumulación 9, en donde el medio de acumulación 9 a pesar de ello está dispuesto de forma estacionaria en el canal 12. Esta red 40 puede recibir también el nombre de dispositivo de fijación 36.

20 Bajo el término red debe entenderse básicamente un tejido, que puede estar conformado por ejemplo en forma de un tejido trenzado, aunque también se puede diseñar a partir de una máquina de tejido o una planta de trabajo de género de tejido. Básicamente se engloban dentro del término red también hilos tendidos individuales, que discurren entre las paredes del canal 38. Con independencia de la forma de conformación de la red ha resultado ser práctica una abertura de malla, que está situada de forma preferida entre  $30\ \mu m$  y  $300\ \mu m$ , en donde el grosor de hilo está situado de forma preferida entre  $10\ \mu m$  y  $100\ \mu m$ . En el caso de la abertura de malla descrita en unión al grosor de hilo descrito, el medio de acumulación 9 se sujeta de forma segura en los canales, y la red presenta con estos parámetros una elasticidad suficientemente elevada, en donde sin embargo no se mueve ningún material del medio de acumulación 9 a través de las mallas.

30 Como se ha representado en la figura 5, entre la estructura de electrodos 25, que presenta en dirección al lado de acumulación 32 de la placa de interconector 27 el electrodo de acumulación 10, se ha fijado sobre unas paredes 38 de los canales 12 la red 40 mediante soldadura por puntos. Para ello se introduce en primer lugar el medio de acumulación 9 en los canales 12 de la placa de interconector 27, a continuación se tiende una red sobre el lado de acumulación 32 y se introduce a presión en las depresiones de los canales. En el desarrollo ulterior se practican con un aparato de soldadura por puntos, con unas separaciones regulares a lo largo de los canales, respectivamente un número correspondiente de puntos de soldadura, de tal manera que la red 40 está situada directamente sobre el medio de acumulación 9 y comprime el mismo con la fuerza suficiente en los canales 12, en donde la red es suficientemente elástica para compensar variaciones de volumen del medio de acumulación causadas por la reacción y por causas térmicas. El medio de acumulación 9 está fijado de este modo mediante la red 40 en los canales 12 a las paredes del canal 38.

40 En una conformación alternativa conforme a la figura 6 está previsto un bastidor 42, que penetra parcialmente en los canales 12, y a cuyos flancos de bastidor 46 está fijada la red 40. El bastidor 42 se coloca también en el lado de acumulación 32 de la placa de interconector 27, y a este respecto puede tratarse de bastidores individuales para cada canal 12 o de un bastidor conjunto, que cubre toda la placa de interconector 27 y presenta respectivamente unas depresiones individuales en los canales 12.

45 Asimismo puede ser conveniente introducir canales de difusión macroscópicos 48 en el medio de acumulación 9, por ejemplo a través de taladros o fijadores de posiciones durante el proceso de fabricación (también mediante conformadores). Por el término macroscópico se entiende a este respecto que los canales de difusión 48 presentan con relación a la porosidad habitual del medio de acumulación 9 al menos un diámetro diez veces mayor, de tal manera que pueda fluir sin impedimentos suficiente gas lanzadera a través de los canales de difusión 48, profundamente en el interior del medio de acumulación 9. Estos canales de difusión 48, que presentan habitualmente una dilatación superior a  $0,5\ mm$ , discurren en su dirección preferente de forma preferida hacia fuera del electrodo de acumulación 10. A este respecto pueden estar situados perpendicularmente al electrodo de acumulación 10, como se ha representado en la figura 6, o pueden discurrir formando ángulos, como se ha representado en la figura 5.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Acumulador de energía en forma de una batería de óxido que puede cargarse, con al menos un apilamiento (2), con al menos una celda de acumulación (4), que comprende a su vez un electrodo de aire (6) y un electrodo de acumulación (10), en donde el electrodo de acumulación limita con unos canales (12), que contienen un medio de acumulación (9) y vapor de agua, caracterizado porque los canales (12) presentan una superficie de sección transversal (13) mayor que la sección transversal (11) del medio de acumulación (9).
2. Acumulador de energía eléctrica según la reivindicación 1, caracterizado porque está previsto un dispositivo de fijación (36) para fijar el medio de acumulación (9) a las paredes del canal (38).
- 10 3. Acumulador de energía eléctrica según la reivindicación 2, caracterizado porque el medio de acumulación (9) está fijado en los canales (12) mediante el dispositivo de fijación (30), de tal manera que está dispuestos distanciado del electrodo de acumulación (10).
4. Acumulador de energía eléctrica según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el dispositivo de fijación (36) está conformado en forma de una red (40), en particular de una red metálica (40).
- 15 5. Acumulador de energía eléctrica según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la red (40) se compone de una base de níquel
6. Acumulador de energía eléctrica según la reivindicación 4, caracterizado porque la superficie de sección transversal (13) de los canales (12) es al menos un 5% mayor que la superficie de sección transversal (11) del medio de acumulación (9).
- 20 7. Acumulador de energía eléctrica según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la red (40) está dispuesta a lo largo del canal (12) en paralelo al electrodo de acumulación (10).
8. Acumulador de energía eléctrica según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la red (40) está dispuesta sobre un bastidor (42), que está formado al menos parcialmente por dos flancos de bastidor (46) que discurren en paralelo a las paredes del canal (44), y la red está fijada entre los dos flancos de bastidor (46).
- 25 9. Acumulador de energía eléctrica según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el medio de acumulación (9) están previstos unos canales de difusión (48), que presenten un diámetro superior a 0,5 mm y que discurren en perpendicular al electrodo de acumulación (10).

FIG 1

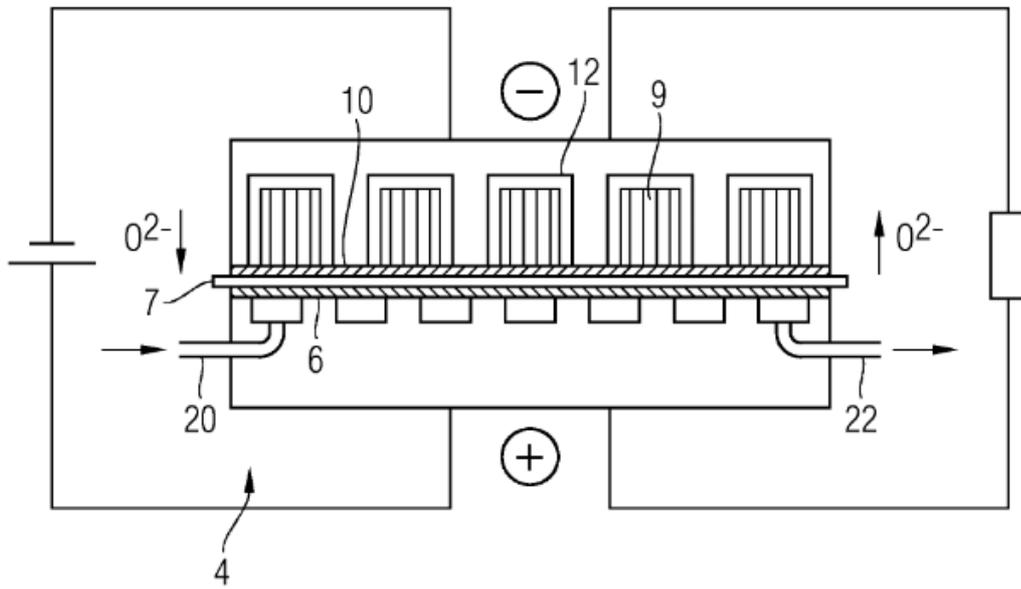


FIG 3

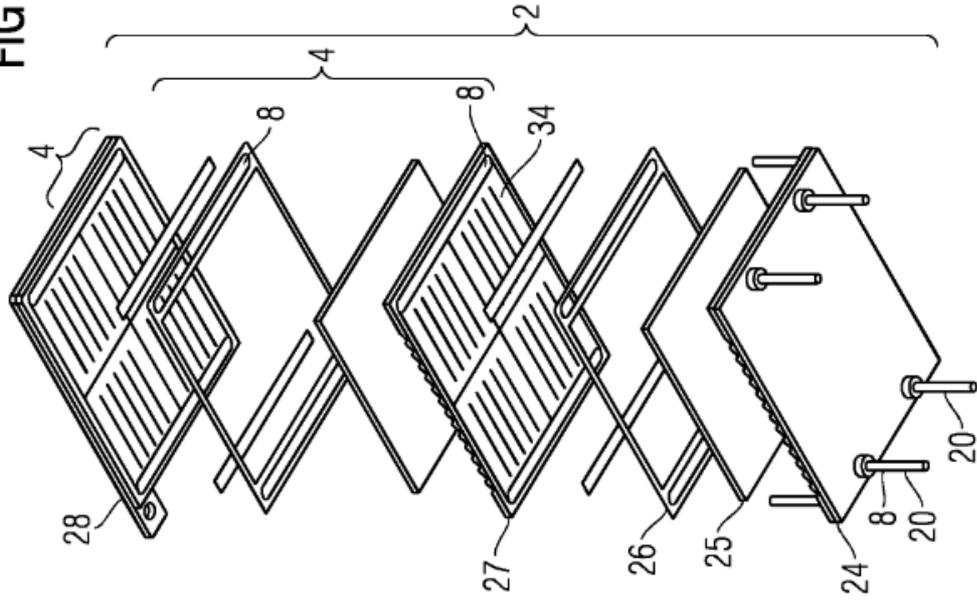


FIG 2

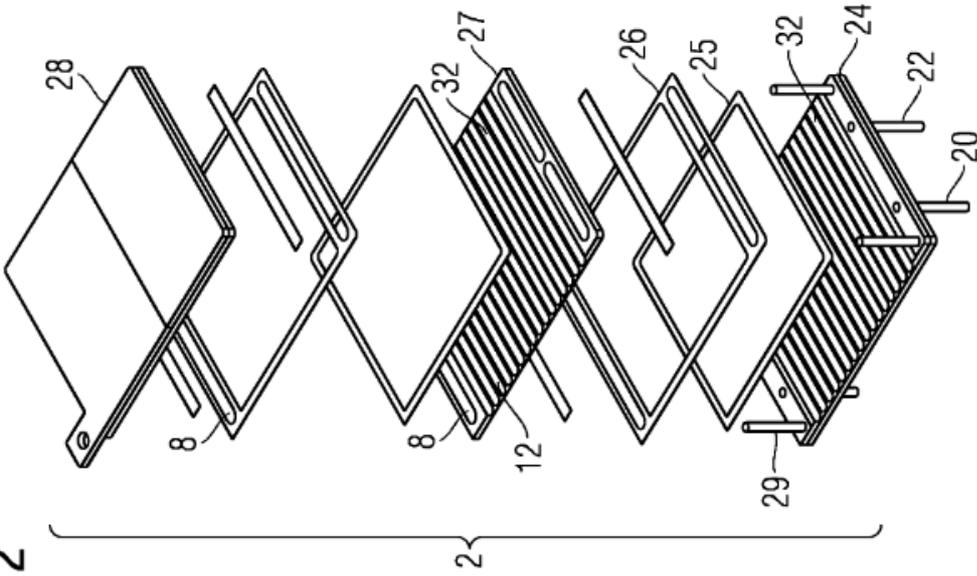


FIG 4

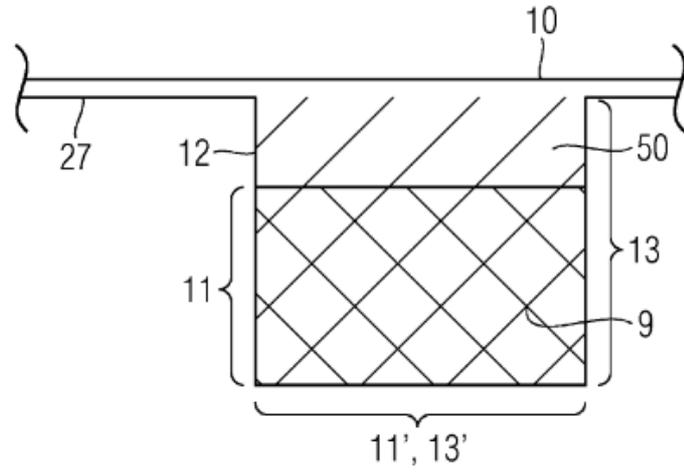


FIG 5

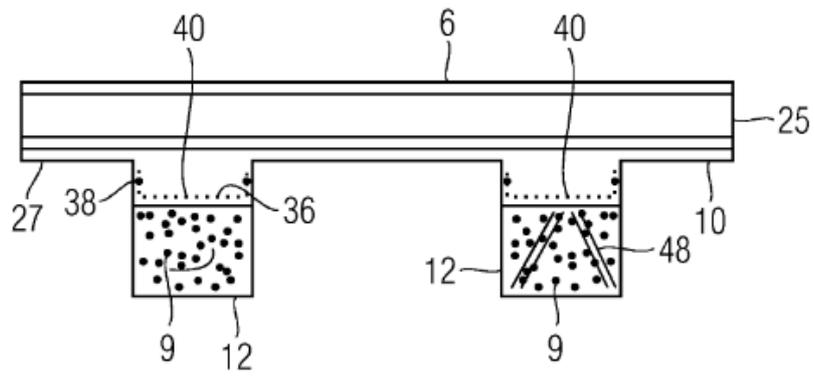


FIG 6

