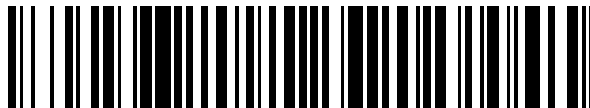


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 302**

51 Int. Cl.:

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/52 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 12/08 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2013 PCT/EP2013/055187**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.09.2013 WO13135790**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2013 E 13710374 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2810337**

54 Título: **Estructura de almacenamiento de una célula de almacenamiento de energía eléctrica**

30 Prioridad:

16.03.2012 DE 102012204170

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

30.05.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LANDES, HARALD;
SCHUH, CARSTEN y
SOLLER, THOMAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 614 302 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

Estructura de almacenamiento de una célula de almacenamiento de energía eléctrica

5 Estructura de almacenamiento de una célula de almacenamiento de energía eléctrica. La invención hace referencia a una estructura de almacenamiento de una célula de almacenamiento de energía eléctrica según el término genérico de la reivindicación 1.

10 La energía eléctrica excedente, que surge por ejemplo de fuentes de energía renovable, solo se puede almacenar de manera limitada en la red eléctrica. Esto vale también para la energía excedente que se produce en centrales eléctricas convencionales, si estas funcionan en el estado rentable óptimo de carga, pero que no es requerida por el consumidor de la red. Para el almacenamiento temporario de grandes cantidades de estas energías excedentes existen diversas instalaciones de almacenamiento grandes. Una es por ejemplo una central hidroeléctrica reversible. En el sector de las baterías existe un planteamiento de implementar un acumulador de energía eléctrica, las llamadas Rechargeable Oxide Batteries (ROB), es decir baterías de alta temperatura de metal y aire. En estas baterías se reduce u oxida un medio de almacenamiento basado en metales según el estado de la batería (carga o descarga). Debido a un sinnúmero de cargas y descargas cíclicas, es decir procesos de oxidación y reducción del medio de almacenamiento, este medio, con las temperaturas comparativamente altas de funcionamiento de una batería de este tipo, usualmente entre 600°C y 800°C, tiende a que la microestructura requerida, especialmente la estructura de los poros del medio de almacenamiento, se destruya por los procesos de sinterización. Esto conlleva a un envejecimiento y un posterior fallo de la batería.

20 Se conocen estructuras de almacenamiento eléctricas metal/aire de las patentes US 2003/0099882 A1 y US 4,109,060. En ellas se presentan especialmente las distribuciones típicas de tamaño de partículas de los materiales de almacenamiento activos.

La invención tiene por objeto poner a disposición una célula de almacenamiento de un almacenador de energía eléctrica, que presenta en contraposición al estado de la técnica una mayor duración a largo plazo y que resiste a una mayor cantidad de ciclos de procesos de carga y descarga.

25 La solución se presenta con una estructura de almacenamiento con las características de la reivindicación 1.

30 Según el objeto de la invención, la estructura de almacenamiento de una célula eléctrica de almacenamiento de energía comprende un material de almacenamiento activo y se distingue porque el material de almacenamiento activo presenta una distribución de tamaño de partículas que presenta un valor d5 de al menos 0,2 μm , en la que el valor d50 de distribución de partículas se encuentra entre 0,3 μm y 1,5 μm . Además la estructura de almacenamiento se caracteriza porque un valor d95 de la distribución de tamaño de partículas es menor que 5 μm . Se entiende por valor d50 que el 50% de todas las partículas son menores al valor indicado. Análogamente el valor d5 significa que el 5% de las partículas son menores que 0,2 μm y el valor d95 significa que el 95 % de todas las partículas son menores que el valor indicado de 5 μm .

35 En la distribución de tamaño de partículas mencionada se trata aquí de la distribución del tamaño de partículas de la materia prima del material de almacenamiento activo para la estructura de almacenamiento. En la estructura de almacenamiento terminada, las partículas del material de almacenamiento activo se encuentran en estado prensado o presinterizado, de manera que a nivel microscópico se forman aglomerados o uniones por adhesión de materiales en las zonas de contacto, las cuales también se denominan cuellos de sinterización. Las distintas partículas pueden entonces fundirse por procesos de difusión mediante un tratamiento térmico en las zonas de contacto, lo que lleva a que se tornan visibles al microscopio como una partícula más grande. Debido a eso se utiliza para la caracterización del material de almacenamiento activo la distribución del tamaño de partículas de la materia prima, por lo que esta distribución del tamaño de partículas, si bien también con adhesión de materiales en las superficies de contacto, se refleja en la microestructura del material de almacenamiento terminado o de la estructura de almacenamiento terminada.

45 Se trata aquí en las dos formas de realización reclamadas en cada caso de una distribución del tamaño de partículas comparativamente densa, por lo cual el valor d50 con una dimensión situada alrededor de 1 μm , es decir entre 0,8 μm y 1,1 μm , representa un área lo suficientemente pequeña como para que la partícula tenga una superficie de ser posible grande con respecto a su volumen, lo cual a su vez lleva a que su reactividad con un reactante a especificar más adelante es lo suficientemente grande. Por otro lado se elige este valor d50 de tal magnitud que no ocurra una sinterización inmediata si la estructura de almacenamiento opera en las temperaturas de proceso de la célula de almacenamiento de energía, ubicadas entre 600°C y 800°C. Esto surgiría en una distribución del tamaño de partículas, si el valor d50 se hallara en cercanía del rango nanométrico. Se ha comprobado así en lo referente a esta invención, que precisamente un valor d50 en un rango de 1 μm es particularmente favorable, a esto se suma que toda la distribución de tamaño de partículas debe ser muy densa, por lo que el valor d5 tampoco debe ser inferior a 0,2 μm .

Esto significa que el 90% de los granos utilizados del material de almacenamiento activo son mayores a 0,2 μm pero también menores que 5 μm .

5 Una estructura de distribución tan densa de las partículas del material de almacenamiento activo con el valor d_{50} señalado, lleva entonces a que las partículas sean lo suficientemente grandes, para no tender a una predisposición aumentada de sinterización como sucede en las nanopartículas. Por otro lado es tan pequeño el valor medio de las partículas, que la superficie activa de cada grano del material de almacenamiento activo es tan grande que los respectivos procesos químicos, especialmente los procesos redox, ocurren rápidamente, lo que acorta ventajosamente los tiempos de ciclo de las células de almacenamiento energéticas y aumenta el rendimiento de las células de almacenamiento. Además se pueden minimizar posibles efectos negativos que fueran provocados por impurezas en la materia prima o en los procesos, mediante la gran superficie activa de los granos del material de almacenamiento activo.

15 Para una mejor estabilización de la estructura de almacenamiento contra un sinterizado en varios ciclos de un proceso químico en la célula de almacenamiento, especialmente en el proceso redox, resulta apropiado incorporar un material inerte en forma repartida en la materia prima del material de almacenamiento activo, en tanto que este material inerte se encuentra en la estructura de almacenamiento de forma bien distribuida entre los granos del material de almacenamiento activo. Un material inerte de este tipo también presenta un tamaño máximo de grano de 10 μm , especialmente de 3 μm . Un material inerte de este tipo actúa como estructura de sostén que adicionalmente reduce más la predisposición a sinterización del material de almacenamiento. El volumen proporcional de material inerte en el material de almacenamiento asciende aquí de manera ventajosa a menos de 50%, en particular entre 5% y 15 %.

20 Se entiende bajo el término inerte que entre el material inerte y un posible reactante se produce un equilibrio químico tan lentamente, de manera que ante las temperaturas de funcionamiento prevalecientes no se producen reacciones que influyeran sosteniblemente la funcionalidad de la estructura de almacenamiento. Se entiende con esto en particular un comportamiento inerte frente a un reactante gaseoso o líquido, el que a su vez entra en reacción con el material de almacenamiento. A parte de entiende aquí un comportamiento inerte frente al material inerte en sí. Principalmente se utiliza como material de almacenamiento inerte, dióxido de zirconio, óxido de calcio, óxido de magnesio u óxido de aluminio.

La porosidad abierta de la estructura de almacenamiento, es decir el volumen vacío entre los granos del material de almacenamiento activo y en el caso dado el material inerte es de 15% y 30% vol.

30 Una porosidad abierta de esa magnitud es por un lado lo suficientemente pequeña como para ubicar en lo posible mucho material de almacenamiento activo por unidad de volumen, por otro lado es lo suficientemente grande como para poder transportar un reactante gaseoso con alta velocidad hacia el material de almacenamiento activo.

La forma de los granos del material de almacenamiento activo es preferentemente esférica. En este caso los granos preferentemente pueden estar dispuestos en forma oblata, prolata, de escama, de aguja o de tubo, ya que debido a tal morfología esférica es decir no esférica de las partículas aumenta la relación superficie/volumen de las partículas.

35 En una presentación preferencial de la invención, el material de almacenamiento activo se encuentra en forma de óxido de hierro. El óxido de hierro se encuentra usualmente en la realización de la estructura de almacenamiento en forma de Fe_2O_3 (óxido de hierro II, III), durante el funcionamiento de la célula de almacenamiento generalmente cambian las etapas de oxidación del hierro, por lo que el funcionamiento de la célula de almacenamiento se produce con las combinaciones FeO (óxido de hierro II) y/o Fe_3O_4 (óxido de hierro II, III). El material de almacenamiento activo de encuentra presente principalmente como par redox, compuesto por hierro y óxido de hierro, por lo que la parte de los diversos componentes depende del estado de carga de la célula de almacenamiento eléctrico.

Otras características de la invención y otras ventajas se explican en detalle mediante los siguientes dibujos. En la descripción de las figuras se representan formas de realización ejemplificadoras de la invención, que no representan restricción del ámbito de protección.

45 Muestran:

La figura 1 una representación esquemática del funcionamiento de una célula de alimentación eléctrica,

La figura 2 una representación esquemática de la microestructura de la estructura de alimentación en el estado prensado,

50 La figura 3 la microestructura según la figura 2 luego del tratamiento térmico con unión de cuello de sinterización así como un recorte ampliado del mismo y

La figura 4 dos ejemplos de una distribución de tamaño de partículas.

Mediante la figura 1 inicialmente se pretende describir esquemáticamente el funcionamiento de una Rechargeable Oxide Batterie (ROB según sus siglas en inglés), en la medida que esto resulta importante para la descripción de la invención. Una realización habitual de una ROB consiste en que en un electrodo positivo 21, denominado también cátodo de oxígeno, se insufla un gas de proceso, especialmente aire, mediante la alimentación de gas 22, por lo cual se extrae oxígeno del aire. El oxígeno llega en forma de iones de oxígeno O₂ por medio de un electrolito 23 sujeto al electrodo positivo, a un electrodo negativo 24, denominado también electrodo de almacenamiento. Si en el electrodo negativo 24, es decir en el electrodo de almacenamiento, existiera una gruesa capa del material de almacenamiento, entonces la capacidad de carga de la batería pronto se agotaría.

- 5
- 10 Por esa razón resulta apropiado instalar en el electrodo negativo como medio de almacenamiento de energía una estructura de almacenamiento 2 de material poroso, que contenga un material oxidable como material de almacenamiento activo, preferentemente en forma de hierro y óxido de hierro.

Mediante un par redox, por ejemplo H₂/H₂O gaseoso durante el funcionamiento de la batería, los iones de oxígeno transportados por los electrolitos sólidos 23, son transportados a través de los canales de los poros de la estructura porosa de almacenamiento 2 que abarca el material de almacenamiento activo 6. Según si se da un proceso de carga o descarga, el material o el óxido del material (hierro/óxido de hierro) se oxida o reduce y el oxígeno requerido para esto es suministrado por el par redox gaseoso H₂/H₂O o transportado nuevamente al electrolito sólido. Este mecanismo se denomina mecanismo de transporte.

- 15

La ventaja del hierro como material oxidable, es decir material de almacenamiento activo 6, existe porque en su proceso de oxidación presenta aproximadamente la misma tensión en posición de reposo de cerca de 1V que el par redox H₂/H₂O.

- 20

Especialmente la difusión de los iones de oxígeno por el electrolito sólido 23 requiere una temperatura de funcionamiento alta de 600 a 800°C de la batería ROB descrita. En esto no solo la estructura de los electrodos 21 y 24 y del electrolito 23 están expuestos a una gran carga térmica, sino también la estructura de almacenamiento 2 que abraza el material de almacenamiento activo 6. Durante los continuos ciclos de oxidación y reducción el material de almacenamiento activo tiende a sinterizarse, lo que significa que los granos se funden cada vez más por los procesos de difusión, hasta que la superficie reactiva disminuye y la estructura de los poros se cierra. Con una estructura de los poros cerrada el par redox H₂/H₂O ya no puede alcanzar la superficie activa del material de almacenamiento activo 6, por lo que se agota rápidamente la capacidad de la batería.

- 25

Una ventaja de la batería ROB consiste en que mediante su unidad mínima, es decir la célula de almacenamiento, es ampliable de manera modular casi ilimitada. Así es representable una batería pequeña para uso doméstico al igual que una instalación técnica grande para el almacenamiento de la energía de una central eléctrica.

- 30

En las figuras 2 y 3 se representan esquemáticamente a modo de ejemplo las microestructuras de la estructura de almacenamiento. En la figura 2 se presentan granos con forma de hoja 14 de forma prensada de un material de almacenamiento activo 6. Una estructura de almacenamiento de este tipo puede fabricarse por ejemplo a bajo coste mediante un proceso de prensado uniaxial. En principio también son apropiados otros procesos de fabricación como por ejemplo el prensado isostático, el prensado isostático en caliente, la fundición a la barbotina, el proceso de sedimentación, la fundición por láminas y el proceso de laminación así como el serigrafiado y la precipitación electroforética o extrusión. Los granos 14 del material de almacenamiento activo 6 en la figura 2 se dan únicamente en forma prensada, con esto los granos individuales 14 se mantienen unidos por sellado mecánico.

- 35
- 40

La distribución del tamaño de partículas 19, 20 (ver figura 4) de los granos 14 del material de almacenamiento activo 6 está diseñado de tal forma que la mitad de los granos (las partículas) presentan un diámetro menor que 1 μm. El valor D50 de la curva de distribución 19, 20 es decir el valor denominado d50, es de 1 μm. Esto se representa esquemáticamente por la escala de 1 μm en la parte superior de la figura 2, por fuera de la microestructura. La distribución del tamaño de partículas es seleccionada en lo posible estrecha, de manera que todos o la mayoría de los granos presentan el mismo tamaño de grano. Esto se manifiesta de manera tal que la distribución del tamaño de partículas se presenta así que tan solo el 5% de las partículas son menores que 200 μm. El valor d5 se encuentra entonces en 200 μm.

- 45

Además las partículas no deberían ser demasiado grandes, preferentemente no más del 5% de las partículas deberían ser mayores de 3 μm. Las partículas con un tamaño de alrededor de 1 μm presentan la ventaja para la utilización como material de almacenamiento activo 6 de que tienen una relación apropiada superficie a volumen, que asegura una buena reacción con el reactante H₂/H₂O. La relación superficie - volumen sería aun mejor en partículas en el rango nanométrico, pero estas se sintetizarían pronto como granos grandes, lo que a su vez influenciaría o evitaría la permeabilidad gaseosa y llevaría en consecuencia a una interrupción de la reactividad del material de almacenamiento

- 50

activo con el reactante del el par redox H₂ /H₂O. Así se interrumpiría el funcionamiento de la célula de almacenamiento 4.

5 En la estructura de almacenamiento según la figura 2 se integraron partículas inertes 10 para una ulterior reducción de la tendencia a sinterización, presentados dentro de lo posible bien distribuidos y que por ejemplo estén compuestos por un material oxídico como dióxido de zirconio, óxido de aluminio, óxido de calcio, óxido de magnesio o similares. Este material inerte es especialmente inerte con respecto a óxido de hierro o hierro y respecto al reactante H₂ /H₂O. El porcentaje del material inerte es en este ejemplo 10% del volumen de la estructura de almacenamiento total. Las partículas inertes de sostén 10 sostienen toda la estructura en temperaturas de funcionamiento de aproximadamente 700°C.

10 En la figura 3 se representa una estructura de almacenamiento alternativa 2, sometida a un tratamiento térmico, por lo que entre los diferentes granos 14 del material de almacenamiento activo 6, mediante procesos de difusión se formaron cuellos de sinterizado 16. Entre los diferentes granos 14 existe ahora una adhesión entre los materiales. Esta adhesión entre los materiales a manera de cuello de sinterizado 16 sirve para una estabilización adicional de la estructura de almacenamiento 2, pero es tan poco marcada que los granos 14 no están fundidos completamente sino que en principio mantuvieron su estructura original. Pero esta asinterización es útil para aumentar aún más la estabilidad mecánica y térmica de la estructura de almacenamiento 2. En la vista ampliada de la esfera punteada de la figura 3 se visualizan mejor los cuellos de sinterizado 16 así como las partículas inertes 10, así como también se visualiza que las partículas 14 manuvieron su estructura original total.

20 En la figura 4 se representan esquemáticamente dos curvas de distribución de partículas de aparición frecuente. En el eje x se representa el diámetro de partícula correspondiente, el eje y representa la frecuencia relativa de la partícula, representada de manera esquemática y por eso no provista de cifras. Con línea punteada se representa aquí una típica distribución de Gauss 19, en este caso se trata de una distribución de frecuencias simétrica. Sin embargo para la utilización de la estructura de almacenamiento descrita 2 puede ser adecuada una distribución asimétrica de partículas o granos de almacenamiento según la teoría de Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW). La denominada distribución LSW resulta en la práctica también de esto porque en la reacción de las partículas entre ellas se llega a una maduración de Oswald, por lo que las partículas disponibles luego de varios ciclos de tratamiento térmico tienden a un engrosamiento de las partículas a costas de las partículas más pequeñas. La distribución LSW 20 contrarresta este efecto.

REIVINDICACIONES

- 5 1 Estructura de almacenamiento de una célula de almacenamiento de energía eléctrica metal-aire (4) comprendiendo un material de almacenamiento activo (6), caracterizada porque el material de almacenamiento activo (6) presenta una distribución de tamaño de partículas (19, 20) que presenta un valor d5 de por lo menos 0,2 μm y un valor d50 entre 0,3 μm y 1,5 μm , con un valor d95 de distribución de tamaño de partículas menor que 5 μm .
2. Estructura de almacenamiento según la reivindicación 1, caracterizada porque en el material de almacenamiento activo (6) se presenta un material inerte (10) de manera distribuida, que presenta un tamaño máximo de partícula de 10 μm , especialmente de menos de 3 μm .
- 10 3. Estructura de almacenamiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la estructura de almacenamiento presenta una porosidad abierta entre 15 % y 30%.
4. Estructura de almacenamiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el porcentaje del volumen del material inerte (10) respecto del volumen total del material de almacenamiento incluido el material inerte y los espacios vacíos, se encuentra entre el 5% y 15 % , pero está concretamente por debajo del 50%.
- 15 5. Estructura de almacenamiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque los granos (14) del material de almacenamiento activo (6) presentan una forma esférica.
6. Estructura de almacenamiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el material de almacenamiento activo (6) se presenta en forma de óxido de hierro en la producción de los cuerpos de almacenamiento.
- 20 7. Estructura de almacenamiento según la reivindicación 6, caracterizada porque el material de almacenamiento activo (6) se presenta en forma de un par redox, que contiene hierro y óxido de hierro.

FIG 1

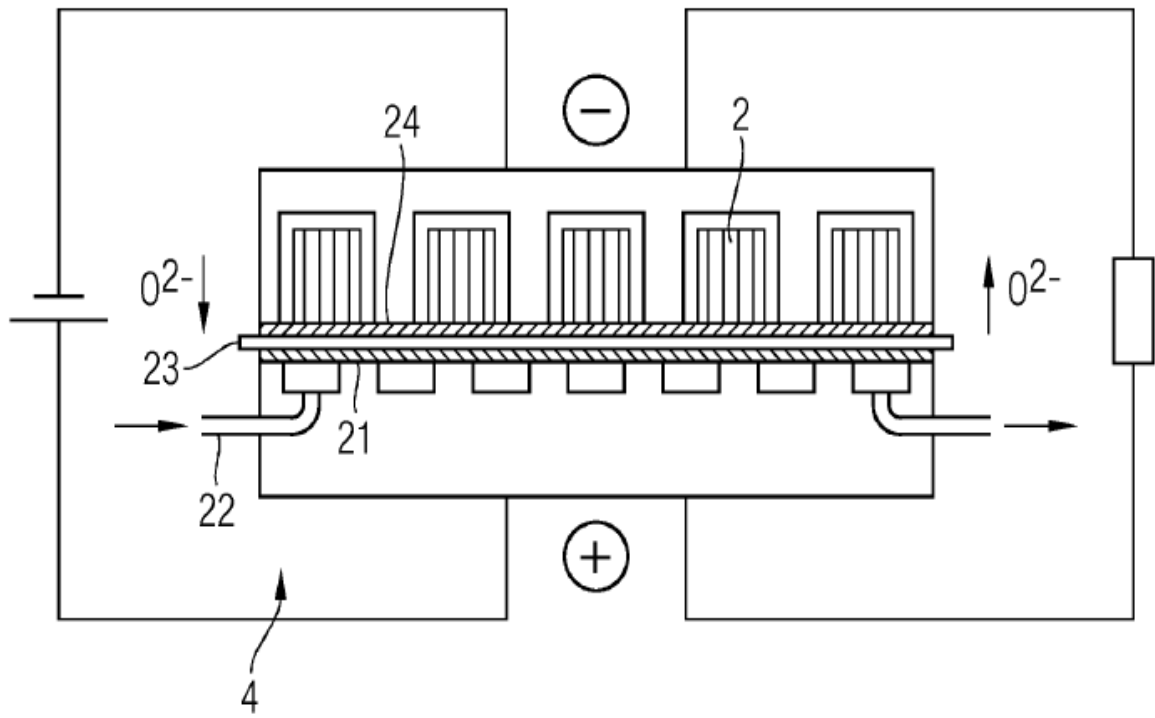


FIG 2

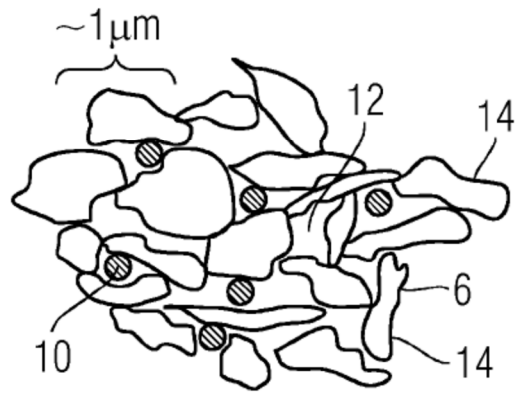


FIG 3

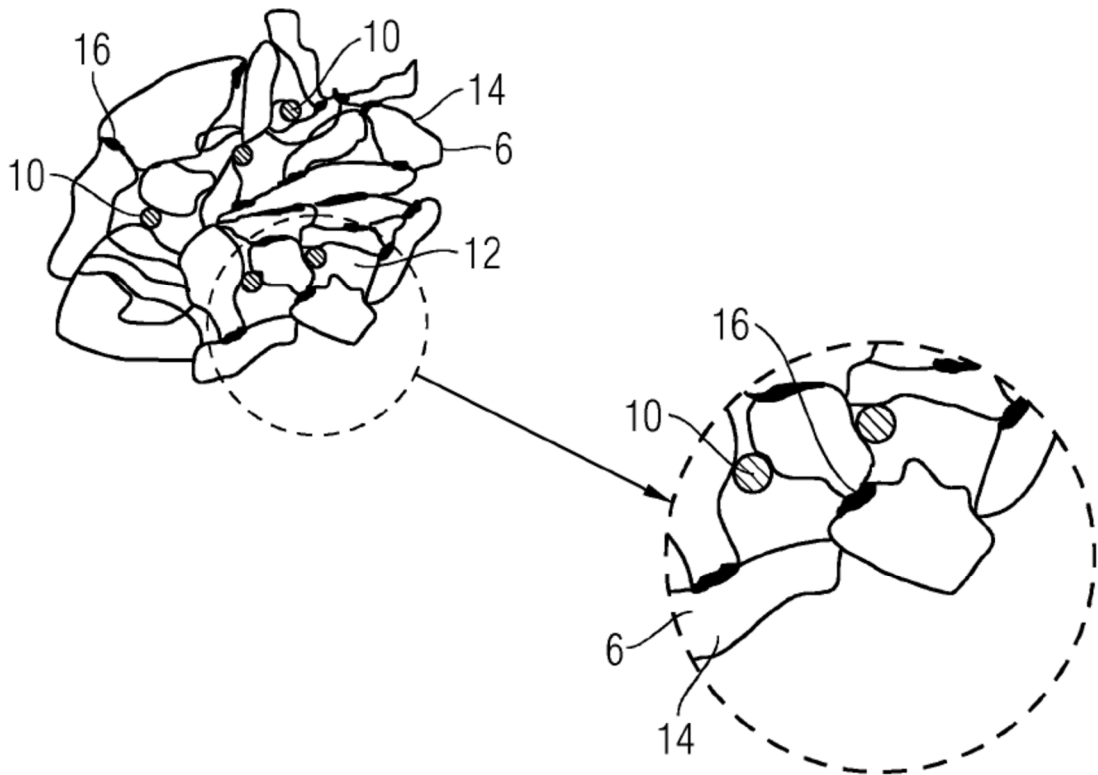


FIG 4

