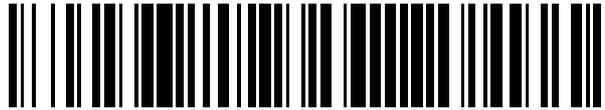


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 427**

51 Int. Cl.:

**H01M 12/08** (2006.01)

**H01M 14/00** (2006.01)

**H01M 12/00** (2006.01)

**H01M 8/124** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2010 PCT/US2010/039919**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.02.2011 WO11019455**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2010 E 10728550 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 2465163**

54 Título: **Dispositivo de almacenamiento eléctrico que incluye un banco de células de batería de ión-óxido y configuraciones de módulo**

30 Prioridad:

**10.08.2009 US 232533 P**  
**28.01.2010 US 695386**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.03.2018**

73 Titular/es:

**SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)**  
**Werner-von-Siemens-Straße 1**  
**80333 München, DE**

72 Inventor/es:

**HUANG, KEVIN;**  
**VORA, SHAILESH, D.;**  
**TARTIBI, MEHRDAD;**  
**VORTMEYER, NICOLAS;**  
**LITZINGER, KEVIN, P.;**  
**LU, CHUN y**  
**SUESS, MICHAEL, JOSEF**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 657 427 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

Dispositivo de almacenamiento eléctrico que incluye un banco de células de batería de ión-óxido y configuraciones de módulo.

Referencia cruzada a la solicitud relacionada

- 5 La presente solicitud reivindica la prioridad a tenor de 35 U.S.C §119(e) de la solicitud de patente provisional de Estados Unidos número de serie 61/232.533, presentada el 10 de agosto de 2009, titulada ELECTRICAL STORAGE DEVICE INCLUDING OXIDE-ION BATTERY CELL BANK AND MODULE CONFIGURATIONS.

Antecedentes de la invención

### 1. Campo de la invención

- 10 Un dispositivo de almacenamiento eléctrico que comprende un electrolito conductor de aniones, donde hay una transferencia de iones entre los electrodos a cada lado del electrolito. La presente invención también se refiere a un módulo, un banco de células y una configuración electroquímica de células para almacenar energía eléctrica usando conductores de iones óxido de electrolito, donde hay transferencia de iones óxido entre dos electrodos.

### 2. Descripción de la técnica relacionada

- 15 Las células de combustible de electrolito de óxido sólido de alta temperatura se conocen bien en la técnica y convierten la energía química en energía eléctrica de corriente continua, habitualmente a temperaturas superiores a aproximadamente 500 °C. Esta temperatura es necesaria para hacer que el electrolito sólido sea lo suficientemente conductor. La zirconia estabilizada es un electrolito principal. Dichas células de combustible se muestran, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos n.º 4.395.468 (*Isenberg*). Los principios de funcionamiento generales y las reacciones generales de una célula de combustible de óxido sólido ("SOFC") se muestran en la figura 1 de la técnica anterior, que es auto-explicativa. El aire y un combustible gaseoso requerido, como el gas natural, se utilizan únicamente para generar electricidad de aproximadamente 800 °C a aproximadamente 1.000 °C. Este tipo de SOFC utiliza unos electrodos de combustible de metal/cerámica 10, un combustible de gas natural reformado gaseoso y cerámica, un electrolito sólido denso 11 y un electrodo de aire cerámico poroso 12. No se usan metales, ya que solo las cerámicas o las cerámicas metálicas pueden soportar estas altas temperaturas. El combustible 13 se muestra con F y el oxidante o aire A se muestra con 14.

- Una publicación enciclopédica de N.Q. Minh, en *Ceramic Fuel Cells*, J. Am. Ceramic Soc., 76[3] 563-588, 1993, describe en detalle una diversidad de diseños de células de combustible, incluyendo configuraciones tubulares, triangulares y de otro tipo, así como los materiales usados y las reacciones electroquímicas que los acompañan. Por ejemplo, ese artículo describe células en serie segmentadas (unidas en campana y espiga), monolíticas (flujo longitudinal y flujo transversal), y diseños de placa plana en detalle sustancial. También se analizan materiales de electrodos de combustible cermet (ánodo), tales como níquel o zirconia estabilizada con cobalto/itrio, así como su coeficiente de problemas de expansión térmica.

- Además de generar energía, las baterías también la almacenan. El almacenamiento de energía eléctrica es crucial para la proliferación eficaz de una economía eléctrica y para la implementación de muchas tecnologías de energía renovable. Durante las últimas dos décadas, la demanda de almacenamiento de energía eléctrica ha aumentado significativamente en las áreas de aplicaciones portátiles, de transporte y de nivelación de carga y copias de seguridad centrales. Los actuales sistemas de almacenamiento de energía electroquímica son simplemente demasiado costosos para introducirse en los principales mercados nuevos, aún se requiere un mayor rendimiento y se prefieren materiales medioambientalmente aceptables. Los cambios transformacionales en la ciencia y la tecnología del almacenamiento de energía eléctrica tienen una gran demanda para permitir un mayor y más rápido almacenamiento de energía a un coste menor y una vida útil más prolongada necesaria para una mayor ampliación del mercado. La mayoría de estos cambios requieren nuevos materiales y/o conceptos innovadores con la demostración de mayores capacidades redox que reaccionen de manera más rápida y reversible con cationes y/o aniones.

- Las baterías son, con diferencia, la forma más habitual de almacenamiento de energía eléctrica, incluyendo: células de plomo-ácido cotidianas estándar, baterías exóticas de hierro-plata para submarinos nucleares enseñadas por *Brown* en la patente de Estados Unidos n.º 4.078.125 y baterías de níquel-hidruro de metal (NiMH) enseñadas por *Venkatesan et al.* en la patente de Estados Unidos n.º 5.856.047, *Kitayama* en la patente de Estados Unidos n.º 6.399.247 B1 y *Young et al.* en la patente de Estados Unidos n.º 7.261.970. También se conocen las células de metal-aire enseñadas en la patente de Estados Unidos n.º 3.977.901 (*Buzzelli*), *Isenberg* en la patente de Estados Unidos n.º 4.054.729, las publicaciones de patente de Estados Unidos 2006/0063051; 2007/0077491; 2007/0259234 (*Jang, Burchardt y Chua et al.*, respectivamente) y las baterías de aire también enseñadas en las publicaciones de

patente de Estados Unidos 2003/0143457 y 2004/0241537 (*Kashino et al.* y *Okuyama et al.*, respectivamente). Las baterías de iones de litio se enseñan por Ohata en la patente de Estados Unidos n.º 7.396.612 B2. Estas últimas células de baterías de metal-aire, níquel-hidruro de metal e iones de litio requieren sistemas de electrolito líquido.

5 Las baterías varían en tamaño desde las células de botón usadas en los relojes a las aplicaciones de nivelación de carga de megavatios. Son, en general, dispositivos de almacenamiento eficientes, con una energía de salida que habitualmente supera el 90 % de la energía de entrada, excepto en las densidades de potencia más altas. Las baterías recargables han evolucionado a lo largo de los años desde el plomo-ácido pasando por el níquel-cadmio y el níquel-hidruro de metal (NiMH) hasta el ion de litio. Las baterías de NiMH fueron el caballo de batalla inicial para dispositivos electrónicos tales como ordenadores y teléfonos móviles, pero han sido casi completamente desplazadas de ese mercado por las baterías de iones de litio debido a la mayor capacidad de almacenamiento de energía de estas últimas. Hoy en día, la tecnología de NiMH es la principal batería usada en los vehículos eléctricos híbridos, pero es probable que sea desplazada ahora por las baterías de iones de litio de mayor potencia y menor coste, si puede mejorarse la seguridad y vida útil de estas últimas. De las baterías avanzadas, la de iones de litio es la fuente de energía dominante para la mayoría de los dispositivos electrónicos recargables.

15 C.A. Vincent y B. Scrosati. "Modern Batteries", 1997, Butterworth-Heinemann, Inglaterra, ISBN: 0340662786 describe células de aire de iones y células de zinc-aire en las que se usa KOH acuoso como electrolito. También describe células halógenas de metal en las que se usa  $ZnCl_2$  acuoso.

El documento US 3.977.901 describe células de metal/aire en las que se usa un electrolito de hidróxido alcalino acuoso.

20 En el documento US 2008/268327 A1 se describe una batería de metal-aire con un electrolito conductor de catión sólido. Se usa una solución de catolito acuosa como almacenamiento de iones para almacenar iones de metales alcalinos.

El documento US 4.042.755 describe un aparato para la generación electroquímica de alimentación de hidrógeno. Una sal fundida se usa en este aparato como electrolito.

25 El documento US 4.054.729 describe una batería electroquímica de alta temperatura recargable en la que una sal de haluro se usa como electrolito. La mezcla de sal de electrolito se funde a la temperatura de operación de la célula.

Lo que se necesita es un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica radicalmente nuevo que pueda descargar y cargar con facilidad una alta capacidad de energía de manera rápida y reversible, según sea necesario. Lo que también se necesita es un dispositivo que sea simple y que pueda operar durante años sin un gran mantenimiento. Lo que también se necesita es un dispositivo que no necesite operar con gases combustibles carbonosos, tales como combustible de gas natural, combustible de hidrocarburos o sus subproductos reformados, como el combustible de  $H_2$ . Este dispositivo debe tener:

- una estructura simple de célula y de módulo;
- en una realización, una temperatura de operación mayor que aproximadamente 400 °C a 500 °C para lograr una cinética fácil para descargar y cargar reacciones interfaciales;
- alta densidad de energía teórica;
- todos los componentes en estado sólido;
- bajo coste de sistema; y
- captación de corriente de baja pérdida de potencia.

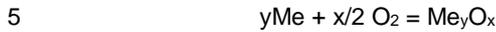
40 Un objeto principal de la presente invención es proporcionar células de batería, bancos de células y configuraciones de módulos que cubran las necesidades anteriores.

#### Sumario de la invención

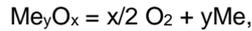
45 Las necesidades anteriores se cubren y el objeto se consigue proporcionando un dispositivo de almacenamiento eléctrico que comprende un electrolito conductor de aniones sólido y dos electrodos, donde hay un anión de transferencia de iones  $O^{2-}$  entre los electrodos a cada lado del electrolito, donde un electrodo es un depósito para aniones y donde pueden transferirse aniones hacia delante y hacia atrás entre los electrodos. En este caso, no se necesitan combustibles gaseosos para la operación. La operación básica se muestra en las figuras 2A y 2B

analizadas a continuación.

Las necesidades anteriores también se cubren y el objeto se consigue proporcionando un banco de células usando electrodos metálicos en combinación con conductores de electrolito de iones óxido, capaz de operar en un modo de carga y de descarga, para almacenar energía eléctrica en los electrodos metálicos, donde el modo de descarga es:



y el modo de carga es:

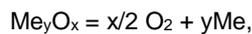


donde  $x/y = 0,5$  a  $3,0$  y  $\text{Me} = \text{metal}$ .

10 La invención también radica en un banco de células que comprende una pluralidad de células tubulares alargadas sólidas o huecas, siendo cada célula capaz de operar en un modo de carga y de descarga, comprendiendo cada célula un material metálico monofásico o bifásico que puede oxidarse para su uso como un primer electrodo que tiene un punto de fusión superior a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , y un segundo material de electrodo que puede transferir aire a un electrolito y un electrolito entre los mismos que puede transferir iones óxido, donde el primer electrodo metálico es un depósito de oxígeno, y donde el modo de descarga es:



y el modo de carga es:



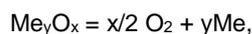
20 donde  $x/y = 0,5$  a  $3,0$ , donde  $\text{Me} = \text{metal}$ , y donde el banco de células almacena energía eléctrica, y tiene una fuente de aire en contacto con el segundo material de electrodo. Preferentemente, una pluralidad del banco de células puede conectarse para proporcionar finalmente un módulo. Preferentemente, el primer electrodo metálico tiene un punto de fusión superior a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Es importante tener en cuenta que no se usan combustibles gaseosos. Además, puede usarse una geometría plana, tal como la mostrada en la figura 18A. Esto puede aplicarse a todos los bancos de células descritos en el presente documento.

25 El término "depósito" tal como se usa en el presente documento se define para significar que especies pertinentes para los aniones pueden capturarse/retenerse en el electrodo y que pueden liberarse. La expresión "células tubulares alargadas huecas" se define a continuación en el texto. Los iones óxido son  $\text{O}^{2-}$ . La expresión "células sólidas" incluye configuraciones geométricas tubulares, triangulares y de cualquier otro tipo, como secciones transversales que son cuadradas, triangulares, etc.

30 La invención radica además en un módulo de almacenamiento que comprende una pluralidad de bancos de células eléctricamente interconectados, comprendiendo cada banco de células una pluralidad de células tubulares alargadas huecas eléctricamente conectadas, siendo cada célula capaz de operar en un modo de carga y de descarga, comprendiendo cada célula un material metálico monofásico o bifásico que puede oxidarse para su uso como un primer electrodo que tiene un punto de fusión superior a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , y un segundo material de electrodo que puede transferir aire a un electrolito, y un electrolito entre los mismos que puede transferir iones de oxígeno, donde el primer electrodo metálico es un depósito de oxígeno, y donde el modo de descarga es:



y el modo de carga es:



40  $x/y = 0,5$  a  $3,0$ , donde  $\text{Me} = \text{metal}$ , y donde el banco de células almacena energía eléctrica, y tiene una fuente de aire en contacto con el segundo material de electrodo. Este módulo de almacenamiento puede operar con eficacia a temperaturas moderadas/altas de  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Breve descripción de los dibujos

Para una mejor comprensión de la invención, puede hacerse referencia a las realizaciones preferidas a modo de ejemplo de la presente invención, mostradas en los dibujos adjuntos en los que:

la figura 1 ilustra los principios de funcionamiento de las SOFC de la técnica anterior;

la figura 2A ilustra el ejemplo más amplio del dispositivo de almacenamiento de energía de la presente invención basado en un conductor de aniones A que utiliza un gas que contiene A y elimina la necesidad de un combustible gaseoso;

- 5 la figura 2B ilustra los principios de funcionamiento de una realización del dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica de la presente invención, que utiliza aire y elimina la necesidad de un combustible gaseoso;

la figura 3 ilustra un ejemplo de ambas reacciones de electrodo del dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica de la presente invención;

- 10 las figuras 4A-C ilustran diversas configuraciones de posibles células tubulares que pueden usarse en la presente invención, incluyendo un sustrato de electrodo de metal interior sólido;

la figura 5 es una gráfica de EMF (frente a aire, tensión) frente a T(K) para diversos materiales de metal y óxido;

la figura 6 es una gráfica de densidad de energía teórica frente a T(K), para diversos materiales de metal y óxido;

la figura 7 es una gráfica de eficiencia eléctrica termodinámica frente a T(K) para diversos materiales de metal y óxido;

- 15 la figura 8 es una gráfica de coste (\$/kWeh) frente a T(K) para diversos materiales de metal y óxido;

la figura 9 es una gráfica de densidad de corriente máxima frente a tiempo, para diversos materiales metálicos;

la figura 10A es una gráfica de amperios hora máximos frente a diversos materiales metálicos con un área activa de célula de 850 cm<sup>2</sup>;

la figura 10B es una gráfica de amperios hora máximos por cm<sup>2</sup> frente a diversos materiales metálicos;

- 20 la figura 11 es un diagrama esquemático de dos mecanismos paralelos de oxidación de metales que se producen en el electrodo de metal durante el proceso de descarga, donde una fase de conducción mezclada solo se considera en la interfaz;

- 25 la figura 12 es un diagrama esquemático de dos mecanismos paralelos de oxidación de metales que se producen en el electrodo de metal durante el proceso de descarga, donde una fase de conducción mezclada se considera en la mayor parte;

la figura 13 es una representación esquemática de partículas de electrodos metálicas contenidas en un esqueleto de interfaz de electrolito de un material conductor mezclado estable en volumen;

la figura 14 es una representación esquemática de un electrodo de metal y un colector de corriente separados con esponjas de metal que se oxidan por fase gaseosa O<sub>2</sub>;

- 30 la figura 15 es una representación esquemática de una estructura de electrodo de metal graduada para controlar/mitigar cualquier problema de expansión de volumen durante la oxidación del metal, para proteger el electrolito;

la figura 16 es una vista en sección esquemática de las unidades de célula de batería de iones óxido de repetición básicas en un módulo tubular basado en sustratos de electrodo de aire porosos;

- 35 la figura 17 es una vista en sección esquemática que muestra la unidad de célula de batería de óxido de repetición básica en un módulo tubular basado en sustratos de metal porosos;

la figura 18A es una vista en sección esquemática de las unidades de célula de batería de iones óxido de repetición básicas en un módulo plano;

- 40 la figura 18B es una vista en sección esquemática de las unidades de célula de batería de iones óxido de repetición básicas en un módulo delta o triangular;

la figura 19 es una representación esquemática de la unidad de repetición básica del módulo de batería de iones

óxido que usa carga química;

la figura 20, que muestra mejor la invención, es una vista esquemática de un banco de células de cada célula soldada en láminas de tubo con las células en paralelo y un banco de células en serie;

5 la figura 21 ilustra una realización en una vista tridimensional de un banco de células conectadas en series eléctricas; y

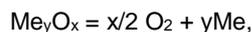
la figura 22 es una vista tridimensional de una realización de un módulo de célula.

Descripción de las realizaciones preferidas

10 El principio de funcionamiento más amplio del dispositivo de almacenamiento eléctrico de la presente invención se muestra en la figura 2A, donde un gas 16 que no contiene combustible entra en contacto con un electrodo de gas A 17 y donde un conductor/electrolito que conduce A 18 está dispuesto junto al electrodo de gas A y un electrodo metálico 19 donde hay un circuito eléctrico, una carga 20 y un suministro de CC 21. En este caso, hay un electrolito conductor de aniones donde hay una transferencia de iones entre los electrodos a cada lado del electrodo, seleccionándose dichos iones entre al menos uno de  $O^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $I^-$ ,  $F^-$  y  $Cl^-$ . El principio de funcionamiento de una realización de la configuración de batería de iones óxido de la presente invención se muestra esquemáticamente en la figura 2B. En el modo de descarga, los aniones de iones óxido migran de la alta presión parcial del lado del oxígeno (lado del aire en este caso) a la baja presión parcial del lado del oxígeno (electrodo de óxido de metal-metal) bajo la fuerza impulsora del gradiente del potencial químico del oxígeno. En el modo de carga, los iones óxido se ven obligados a migrar desde la baja presión parcial del lado del oxígeno a la alta presión parcial del lado del oxígeno bajo la fuerza impulsora del campo eléctrico. En este caso, el aire 16' entra en contacto con el electrodo de aire 17'. El electrolito conductor de iones de oxígeno está entre el electrodo de aire y el electrodo metálico (óxido de metal-metal) 19'. La carga se muestra como 20', y la fuente de alimentación de CC como 21'. Las reacciones de electrodos correspondientes que se producen durante el curso de la carga y la descarga se ilustran en la figura 3. En el modo de descarga, el metal se oxida en óxido de metal con calor exotérmico, mientras que en el modo de carga el óxido de metal se reduce a metal con calor endotérmico. El proceso de descarga es, donde Me = metal:



y el proceso de carga es:



30 donde x/y es preferentemente de 0,5 a 3,0. En este caso, el electrodo de aire se muestra como 17", el electrolito como 18" y el electrodo de metal como 19".

35 Son preferibles las configuraciones de células tubulares y se ilustrarán de principio a fin por simplicidad. Sin embargo, esto no debe interpretarse de ninguna manera como restrictivo, ya que en el presente documento se incluyen otras estructuras de "células tubulares alargadas huecas", como se describe por *Iseberg*, en la patente de Estados Unidos n.º 4.728.584, un diseño corrugado, y por la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2008/0003478 A1 (Greiner et al.), un triángulo, cuadrilátero, óvalo, triángulo escalonado y meandro, todos definidos en el presente documento como células "tubulares alargadas huecas". Una diversidad de diseños de células tubulares alargadas huecas para su uso en la presente invención se muestran en las figuras 4A, 4B y 4C. Además, pueden ser útiles "células tipo delta" triangulares, figura 18B. En las figuras 4A, 4B y 4C el aire u oxidante es 24, el gas inerte purificado (no combustible) es 25, el electrodo de aire es 26, el electrolito es 27, el electrodo de metal es 28, la interconexión cerámica es 29 y el "sustrato" de metal es 30. Debido a la naturaleza compleja de la invención habrá una revisión hacia delante y hacia atrás de las figuras.

45 Una configuración de célula, de una forma tubular, se muestra en la figura 4A, pero no se usa gas combustible, solo aire. Hay un total de cuatro capas funcionales: el sustrato de soporte de metal poroso interno 30, el electrodo de aire 26, el electrolito 27 y el electrodo de metal externo 28. El tubo de sustrato de metal poroso es de "una sola pasada". El aire oxidante se alimenta a la superficie interna del tubo de metal poroso. El electrodo de metal o metálico externo permanece en un entorno cerrado protegido por un gas inerte.

50 El sustrato de metal poroso 30, de la figura 4A, puede estar compuesto de acero inoxidable ferrítico que contiene principalmente metales de Fe, Cr y Mn y aditivos menores tales como Ti, Nb, Zr, Ce, La e Y. La capa de electrodos de aire puede comprender una mezcla bifásica de perovskitas basadas en  $LaMnO_3$  de fase de conducción electrónica y zirconia dopada con scandia de fase de conducción de iones óxido. La capa de electrolito puede comprender una sola fase que comprende zirconia dopada con scandia.

El sustrato de metal poroso también puede sustituirse por un electrodo de aire poroso. El electrodo de aire 26, en la figura 4B, que puede comprender  $\text{LaMnO}_3$  dopado con Ca. En este caso, también se necesita una tira de interconexión cerámica, que comprende  $\text{LaCrO}_3$  dopado con Ca o similares, en la superficie tubular alargada. La figura 4B muestra la vista en sección de esta configuración de batería de iones óxido soportada por electrodo de aire, no usándose, de nuevo, gas combustible.

En la figura 4C se muestra esquemáticamente otra configuración de célula. En la figura 4C se usa un tubo de electrodo de metal o varilla sólida 28 como ejemplo del sustrato de soporte con aire externo a la célula sin usar gas combustible. El electrodo de metal central sólido 28 puede ser circular, cuadrado, irregular o de cualquier forma geométrica, por lo que la expresión "células sólidas" tal como se usa en el presente documento puede ser cualquiera de esas formas. La varilla de electrodo de metal puede ser densa o porosa. Las capas de electrolito y de electrodo de aire se depositan secuencialmente sobre el sustrato de electrodo de metal. En este diseño, ya no es necesario el gas inerte protector. El componente más importante de la célula de la presente invención es el electrodo metálico 28 que sirve como depósito de oxígeno. Además del requisito de tener un punto de fusión superior a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , otros criterios importantes son:

- 15 EMF (fuerza electromotriz) termodinámica;
- densidad de energía teórica (MJ/kg metal);
- eficiencia eléctrica termodinámica;
- coste (\$/kilovatios hora eléctrica eh) [e = electricidad; h = hora];
- densidad de corriente máxima (determina el rendimiento); y
- 20 máximo almacenamiento de carga (amperio hora/cm<sup>2</sup>).

Basándose en estas consideraciones, el electrodo de metal puede estar compuesto de cualquier material metálico monofásico entre Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Ce, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Ta, V, Mo, Pd y W, y de cualquier material bifásico entre Sc- $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , Y- $\text{Y}_2\text{O}_3$ , La- $\text{La}_2\text{O}_3$ , Ti- $\text{TiO}_2$ , Zr- $\text{ZrO}_2$ , Hf- $\text{HfO}_2$ , Ce- $\text{CeO}_2$ , Cr- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Mn- $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , Mn- $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , Mn- $\text{MnO}$ , Fe- $\text{FeO}$ , Fe- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Fe- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Co- $\text{CoO}$ , Co- $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Co- $\text{Co}_2\text{O}_3$ , Ni- $\text{NiO}$ , Cu- $\text{Cu}_2\text{O}$ , Cu- $\text{CuO}$ , Nb- $\text{NbO}$ , Nb- $\text{NbO}_2$ , Nb- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , Ta- $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , V- $\text{V}_2\text{O}_5$ , V- $\text{VO}_2$ , V- $\text{V}_2\text{O}_3$ , V- $\text{VO}$ , Mo- $\text{MoO}_2$ , Mo- $\text{MoO}_3$ , Pd- $\text{PdO}$  y W- $\text{WO}_3$ . En la composición bifásica, la relación de óxido de metal con metal varía de 0:100 a 100:0, y más estrechamente, de 50:50 a 100:0. Sin embargo, para determinar los materiales preferidos, los criterios anteriores se consideraron adicionalmente y los candidatos se muestran en las figuras 5-10A y 10B, todos los cuales son auto-explicativos. La figura 5 muestra valores de EMF elevados en los sistemas de Ti/ $\text{TiO}_2$ , Cr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Mn/ $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , Mo/ $\text{MoO}_2$ , Fe/ $\text{FeO}$ , W- $\text{WO}_3$ . La figura 6 muestra además una alta densidad de energía específica en los sistemas de Ti/ $\text{TiO}_2$ , Cr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Mn/ $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , Mo/ $\text{MoO}_2$ , y Fe/ $\text{FeO}$ . La figura 7 muestra además una alta eficiencia eléctrica termodinámica dentro del intervalo de temperatura de interés en los sistemas de Ti/ $\text{TiO}_2$ , Cr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Fe/ $\text{FeO}$ , Mn/ $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , y Fe/ $\text{FeO}$ . La figura 8 muestra, además, dónde es mejor reducir costes. Los candidatos de coste excelente son W/ $\text{WO}_3$ , Fe/ $\text{FeO}$ , Mn/ $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , Cu/ $\text{Cu}_2\text{O}$ , Ti/ $\text{TiO}_2$  y Cr/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . La figura 9 muestra además que puede lograrse una alta densidad de corriente máxima en los sistemas de W/ $\text{WO}_3$ , Fe/ $\text{FeO}$ , Mn/ $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y Co/ $\text{CoO}$ . Las figuras 10A y 10B muestran además una alta capacidad de almacenamiento máximo en los sistemas de W/ $\text{WO}_3$ , Fe/ $\text{FeO}$  y Mn/ $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Basándose en estos datos y otras consideraciones, el electrodo metálico preferido contendría preferentemente al menos uno de los materiales metálicos monofásicos entre Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo y W y cualquier material bifásico entre Ti- $\text{TiO}_2$ , Cr- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Mn- $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , Fe- $\text{FeO}$ , Co- $\text{CoO}$ , Ni- $\text{NiO}$ , Cu- $\text{Cu}_2\text{O}$ , Mo- $\text{MoO}_2$  y W- $\text{WO}_3$ ; siendo los materiales más preferidos al menos uno de entre Fe/ $\text{FeO}$ , Mn/ $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , W/ $\text{WO}_3$  y Mo/ $\text{MoO}_2$ ; con W/ $\text{WO}_3$ , el principal candidato en este momento. Desde un punto de vista amplio, el electrodo metálico está compuesto por cualquier combinación de una aleación formada por dos y más de dos metales y cualquier combinación de una solución sólida formada por dos y más de dos óxidos. Además, el segundo electrodo de aire puede ser cualquier fase sólida que mantenga una presión parcial fija de oxígeno a una temperatura fija y la alimentación de gas oxidante puede ser cualquier gas que contenga oxígeno.

La oxidación del metal que se produce, que implica la formación de costras de óxido y, como es bien sabido, la expansión en volumen de metal durante el proceso de descarga, puede comprenderse en dos mecanismos químicos paralelos, tal como se muestra en la figura 11. El mecanismo 1 es la oxidación electroquímica en estado sólido del electrodo de metal 32 para formar la costra de óxido de metal 33. La reacción puede escribirse como  $y\text{Me} + x\text{O}_2 = \text{Me}_y\text{O}_x + 2xe'$ , produciéndose preferentemente en el límite de triple fase en la interfaz 35 entre el electrolito ( $\text{O}^{2-}$ ) 34 y la costra de óxido metal/electrónicamente conductora ( $e'$ ). El mecanismo 1 continúa siempre que la costra de óxido conductora formada, es decir,  $e'$ , tenga la capacidad de conducir tanto  $\text{O}^{2-}$  como  $e'$ . El mecanismo 2 implica la oxidación en fase gaseosa del metal, en la que el  $\text{O}_2$  molecular se genera en primer lugar en los poros en los límites de triple fase, cediendo electrones a la costra de óxido de metal y al metal en masa. La reacción electroquímica puede expresarse como  $\text{O}^{2-} = 1/2\text{O}_2 + 2e'$ , seguida de la reacción en fase gaseosa  $y\text{Me} + x/2\text{O}_2 = \text{Me}_y\text{O}_x$ .

La continuación de este proceso de oxidación depende tanto de las propiedades eléctricas como de la microestructura de la costra de óxido formada. El conductor de  $O^{2-}$  y  $e'$  y la estructura porosa mezclados son dos factores favorables para una oxidación en fase gaseosa más rápida. Dos mecanismos simultáneos producen finalmente una cobertura completa de costras de óxido 33 en la superficie de partículas de metal en el electrodo.

5 Para ambos casos, la corriente eléctrica tiene que recogerse a través de las costras de óxido y partículas de metal. Por lo tanto, las propiedades eléctricas de la costra de óxido formada son de vital importancia para que el electrodo de metal funcione bien. Si el óxido formado es un conductor eléctrico deficiente, el flujo o corriente de oxígeno se detendrá rápidamente.

10 La fase de conducción mezclada mostrada en la interfaz de electrolito en la figura 11 también puede extenderse en la mayor parte del electrodo de metal. La figura 12 muestra la representación esquemática de tal disposición. Las áreas de superficie de reacción son considerablemente elevadas para producir una cinética de oxidación más rápida. Además, la fase de conducción mezclada 38 en la figura 12 también puede proporcionar una trayectoria de electrones adicional para la recogida de corriente. En ausencia de la capa de activación de conducción mezclada, solo prevalece el mecanismo 1. En tal circunstancia, la cinética de oxidación está completamente dominada por las propiedades eléctricas de la costra de óxido formada y la cinética de oxidación global es, en general, más lenta. Por 15 lo tanto, una capa de activación localizada en la interfaz del electrodo de metal y electrolito 39 es necesaria para que una célula de batería de iones óxido funcione adecuadamente. El electrodo de metal se muestra como 40 y la costra como 41. Sin embargo, uno de los principales problemas asociados con la descarga de un electrodo de metal es la expansión de volumen a medida que se oxida el metal. En general, la expansión de volumen es de dos a tres veces 20 dependiendo del número de moléculas de oxígeno en el óxido. Tal cambio de volumen dará lugar a una escamadura potencial del electrodo de metal fuera de la capa subyacente, lo que finalmente conducirá a una posible delaminación del electrodo de metal. Cómo eliminar o al menos mitigar el problema de escamadura se convierte en una importante tarea de ingeniería.

25 Uno de los enfoques técnicos eficaces para resolver el problema de escamadura es establecer el "esqueleto" como una extensión del electrolito, donde el esqueleto es de un material que conduce tanto el  $O^{2-}$  como el  $e'$  y son estables en ambos procesos de carga y de descarga. Uno de los materiales candidatos es el conductor de iones óxido basado en  $CeO_2$  que se sabe que es un conductor mezclado a baja presión parcial de oxígeno. Otro buen candidato es la mezcla de material electrolítico y metales notables, en la que ambas fases son verdaderamente estables volumétricamente en los ciclos de redox. La figura 13 demuestra cómo el electrodo de metal 43 está 30 contenido en parte dentro del esqueleto 44 de material conductor mezclado. La costra de óxido de metal se muestra como 45. La funcionalidad del conductor mezclado estructurado esqueléticamente es doble. En primer lugar, la estructura es muy eficaz para controlar las partículas de óxido de metal-metal que se expanden en volumen y para mantener la trayectoria de conducción sin interrupciones. En segundo lugar, los sitios reactivos (áreas) para que se produzcan los procesos de oxidación de los mecanismos 1 y 2 se aumentan significativamente, lo que proporciona 35 una cinética de oxidación mucho más rápida y, por lo tanto, una mayor capacidad de almacenamiento. La corriente eléctrica 46 se recoge tanto a través de la estructura esquelética conductora mezclada como de la fase de óxido de metal/metal, lo que conduce a una resistencia óhmica reducida.

40 Otra manera de resolver la escamadura relacionada con la oxidación es usar un conjunto separado de colector de corriente a distancia del electrodo de metal. La figura 14 muestra la disposición de tal concepto. La oxidación de metal solo se produce a través de la fase gaseosa, no de la trayectoria electroquímica en estado sólido. Las moléculas de  $O_2$  gaseosas desarrolladas a partir de la interfaz del electrolito y el conductor mezclado interfacial oxidan las esponjas de metal durante el proceso de descarga y viceversa durante el proceso de carga. En este caso, el material de esqueleto se muestra como 48, el electrodo de metal como 49, la costra como 50 y la trayectoria de corriente como 51. La corriente eléctrica se recoge solo a través del material de esqueleto 48. Los cambios de 45 volumen en el metal y los óxidos de metal durante el ciclo de carga/descarga tienen lugar en los poros de la estructura esquelética.

Otra manera de resolver la escamadura relacionada con la oxidación es usar una graduación en la concentración de la microestructura en el electrodo de metal. La figura 15 muestra esquemáticamente la disposición del concepto. En la región interfacial 53 cerca del electrolito 54, la concentración de la fase de electrolito de óxido está entre el 70 % 50 en volumen y el 95 % en volumen, por encima de lo cual la fase de óxido se diluye gradualmente, como en la localización 55, por la fase de metal, donde el electrolito llega al 25-70 % en volumen. La estructura completa termina con toda la fase de metal en la superficie externa del electrodo de metal. Con tal estructura, las tensiones de la oxidación se aliviarían en toda la capa funcional.

55 Las técnicas disponibles para formar el esqueleto fino y depositar las partículas de electrodo de metal son críticas para materializar el concepto anterior. Una de las mismas es usar, por ejemplo, un método de esterilización por plasma para formar un esqueleto conductor eléctrico mezclado estructurado fino bien adherido, en el que una matriz de componentes metálicos finos, tales como partículas de electrodos de metal, pueda infiltrarse mediante un método químico húmedo. Unas partículas de metal nano-tamaño de alta área superficial de 0,01 a 1 micrómetro en la matriz 60 aumentarían significativamente la reactividad del electrodo de metal. Por lo tanto, el esqueleto contiene componentes/partículas de metal finos.

Otros componentes de las células de la presente invención, haciendo referencia de nuevo a la figura 2, incluyen un electrodo de aire y un conductor/electrolito de  $O^{2-}$  (ion de oxígeno). El electrodo de aire 17 es un óxido compuesto de aproximadamente 10 micrómetros a 1000 micrómetros de espesor y puede comprender óxidos dopados y no dopados o mezclas de óxidos de la familia de las perovskitas, tales como  $LaMnO_3$ ,  $CaMnO_3$ ,  $LaNiO_3$ ,  $LaCoO_3$ ,  $LaCrO_3$  y óxidos mezclados conductores de tierras raras y/u óxidos de Co, Ni, Cu, Fe, Cr, Mn y sus combinaciones.

El electrolito 18 transfiere iones de oxígeno y es, en general, una capa densa hermética al gas de zirconia estabilizada con itrio sólido de aproximadamente 20 micrómetros a 100 micrómetros de espesor.

Haciendo referencia ahora a las figuras 16 y 17, hay muchas ventajas presentadas por un banco de células para proporcionar una batería de iones óxido consolidada:

- 1) El banco de células y el sistema de módulos pueden simplificarse mucho. Como no se usan combustibles gaseosos, pueden eliminarse los subsistemas pertinentes de las SOFC, como el reformador, el desulfurizador y el circuito de recirculación de combustible agotado, lo que da como resultado una considerable reducción de costes. Además, la combustión habitual de combustible agotado y aire viciado encontrada en una SOFC ya no está presente. Por lo tanto, la fiabilidad del sistema también se mejora en gran medida.
  - 2) El ion óxido cargado doblemente permite la mayor densidad de energía teórica entre los dispositivos de almacenamiento eléctrico existentes.
  - 3) La mayoría de los sistemas de óxido de metal-metal en la batería de iones óxido son superiores en rendimiento a los materiales usados en la batería de iones de litio.
  - 4) Todos los componentes de célula y de módulo están en estado sólido, por lo que el sistema de batería requiere un mantenimiento mínimo.
  - 5) Las velocidades de carga y descarga más rápidas se activan térmicamente mediante una operación a temperatura elevada.
  - 6) Una reacción redox reversible a temperaturas elevadas garantiza una vida útil prolongada y una pérdida de energía mínima durante cada ciclo de almacenamiento.
- En el nivel de banco de células y módulo, la figura 16 ilustra esquemáticamente la unidad de célula de batería de dos iones óxido de repetición básica 60, soportada por el electrodo de aire poroso 61, preferentemente tubular, conectada en serie a través de la interconexión cerámica 62. Los tubos de electrodo de aire son de una sola pasada, es decir, sin tapa de extremo. El electrodo se muestra como 63, un electrolito de película delgada como 64 y la entrada y la salida de gas inerte como 65 y 66, respectivamente. Este diseño elimina el uso de los costosos tubos de alimentación de aire que se usan si el tubo de electrodo de aire está cerrado en un extremo. Además, la figura 17 ilustra esquemáticamente una unidad de célula de batería de dos iones óxido de repetición básica 70 basada en sustratos de metal porosos, preferentemente los tubos 71. La conexión eléctrica entre las dos células se logra uniendo el electrodo de metal de una célula con el sustrato de metal de la otra célula a temperatura ambiente. El uso de sustratos de metal permite un cierre fácil del compartimento del electrodo de metal. Pueden aplicarse fácilmente técnicas de soldadura suave y soldadura fuerte convencionales para sellar la cámara externa de las células de batería.
- La batería de iones óxido de la presente invención también puede construirse en un módulo de geometría plana 80, donde la figura 18A muestra una vista en sección de un diseño como este. Igual que la geometría tubular, no se requiere ningún combustible o sistema de combustible. El sustrato de la célula de batería puede ser un cátodo de electrodo de aire 81, un electrodo de metal 82, un electrolito 83 y una interconexión metálica basada en acero inoxidable ferrítico 84 con unos canales oxidantes/de aire centrales 85. En la figura 17, el electrodo de aire se muestra como 72, el electrodo metálico como 73, el electrolito como una película 74 con la entrada y salida de gas inerte como 75 y 76, respectivamente, y los segmentos de metal denso como 78. En ambas figuras 16 y 17, una cámara cerrada para el gas inerte se muestra como 77 y 77'.
- En la figura 18B, se muestra una célula de muy alta densidad DELTA/triangular, tipo delta, 90. Esa "configuración triangular" se define como una célula que tiene una geometría  $\Delta$  delta en zigzag u ondas y un interior hueco 91, para el oxidante, tal como se establece en la figura 18B que tiene una base plana 92, un paso central de aire 91, un soporte de electrodo de aire cerámico opcional 93, un electrolito sólido 94, un interconector 95, un revestimiento de níquel opcional u otro 96 y un electrodo 97.
- Haciendo referencia de nuevo a las figuras 2 y 3, y reiterando; el proceso de carga es la inversión del proceso de descarga, es decir, los iones óxido en el electrolito se impulsan desde el electrodo de metal al electrodo de aire bajo el campo eléctrico. Las reacciones electroquímicas experimentadas se expresan por:

En el electrodo de metal:  $\text{Me}_y\text{O}_x + 2xe' = y\text{Me} + x\text{O}^{2-}$

En el electrodo de aire:  $x\text{O}^{2-} = x/2\text{O}_2 + 2xe'$

Reacción general:  $\text{Me}_y\text{O}_x = x/2\text{O}_2 + y\text{Me}$

5 Termodinámicamente hablando, los procesos de carga y descarga deben ser reversibles. Sin embargo, la cinética real determina críticamente la capacidad de almacenamiento y la velocidad de ciclo de la batería de iones óxido. Durante el proceso de carga, la cinética de la descomposición de óxidos de metal es deficiente, especialmente bajo campo eléctrico. Así, los procesos de carga y descarga podrían ser irreversibles, conduciendo a una velocidad de carga más lenta, una pérdida de energía más alta en cada ciclo de almacenamiento y, por lo tanto, una reducción de la eficiencia eléctrica. La figura 19 muestra la representación esquemática de un módulo de batería de iones óxido 10 con un concepto de carga química. En dicha configuración, la batería de iones óxido se descarga en primer lugar para permitir la oxidación del metal en el primer electrodo metálico 111. Después de que la batería de iones óxido está totalmente descargada, un gas 115, tal como una mezcla de  $\text{H}_2\text{-N}_2$  al 5 %, se vacía a continuación en la cámara de módulo. Después de que todos los óxidos de metal se transfieren al metal, la batería está lista de nuevo para la siguiente descarga. Se espera que la velocidad de carga química sea mucho más rápida que la carga 15 eléctrica convencional. En este caso, el electrodo interno de aire se muestra como 112, el electrolito de película delgada como 113. Los tubos de metal porosos 114 se muestran soportando los electrodos y el electrolito. El segmento de tubo denso se muestra como 116.

Haciendo referencia ahora a la figura 20, se muestra en detalle un diagrama esquemático general de un grupo de células, formando un banco de células, con al menos dos células.

20 En este sistema, una pluralidad de células de iones óxido están integradas en un banco de energía útil. La figura 20 muestra el concepto mecánico de la integración de las células de iones óxido en un banco de energía útil. Las células 180 se conectarían mecánicamente y eléctricamente a las láminas de tubo 182. Esta conexión podría hacerse soldando las células a las láminas.

25 Las células soportadas de metal 180 se fabricarían para tener un punto de unión de electrodo de aire disponible en un lado de la célula y un punto de unión de electrodo metálico disponible en el extremo opuesto de la célula. Tener electrodos en ambos lados de la célula simplifica las conexiones eléctricas entre las células. Una lámina de tubo conectaría todos los electrodos de aire de la célula juntos mientras la lámina de tubo opuesta conectaría todos los electrodos metálicos juntos. Estas láminas de tubo crean una zona de aislamiento entre las mismas. Esto coloca todas las células de batería en paralelo eléctrico. Las láminas de tubo deben aislarse eléctricamente entre sí a través 30 de juntas. Cada lámina de tubo se convierte en un conductor eléctrico para la corriente de la batería.

El aire fluye a través del centro de la célula de iones óxido que proporciona oxígeno que se ioniza en el modo de descarga. El aire entra en la célula a través de una cámara de aire 184 que proporciona el mismo flujo de aire a cada una de las células. El aire no solo proporciona oxígeno para la reacción electroquímica sino que también proporciona refrigeración a las células ya que la reacción química de descarga libera calor que debe eliminarse de 35 las células. Después de que el aire viciado sale de las células, se recoge en una cámara de escape 186. La cámara de escape también garantiza que cada célula produce la misma cantidad de flujo de escape. El escape caliente se recoge en la cámara y, a continuación, se conduce a las válvulas de mezcla. El aire de escape caliente viciado se mezcla con el aire fresco entrante para precalentar el gas mezclado antes de que entre en la cámara de entrada de aire 184. El aire necesita precalentarse para minimizar el gradiente de temperatura axial a través de las células. La temperatura de precalentamiento se controla por la cantidad de flujo de escape mezclado con el aire entrante que se controla por dos válvulas 188 y un ventilador de recirculación 190. Esta recirculación de escape de electrodo de aire evita la necesidad de un recuperador de aire/escape externo.

Se necesita proporcionar un gas libre de oxígeno al volumen/zona de aislamiento y, por lo tanto, al electrodo metálico de la célula de iones óxido para evitar la oxidación no electroquímica de este electrodo. Podría usarse gas 45 nitrógeno junto con un captador de oxígeno para proporcionar el entorno libre de oxígeno. La cámara de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) 192 proporciona este entorno. La cámara se cargaría inicialmente con nitrógeno. Esta cámara debe ser estanca, pero podría ser necesario reponer nitrógeno si se presentaran pequeñas fugas. El concepto de banco de batería presente requiere que el electrodo metálico se mantenga en un entorno libre de oxígeno para evitar la oxidación no electroquímica del electrodo metálico. Este entorno libre de oxígeno requiere que se construya una cámara separada en el banco de baterías y que esta cámara sea lo más hermética posible. Además, puede ser necesario cargar esta cámara con un gas libre de oxígeno para proteger el electrodo metálico de célula de batería. Esta 50 cámara y el gas complican el diseño del sistema de batería y añaden costes. Una manera de eliminar la necesidad de la cámara y el gas libre de oxígeno sería recubrir el electrodo metálico con una capa estanca a gases que evite que el aire dentro del banco de baterías oxide el electrodo metálico. Por lo tanto, solo el óxido que viaja a través de la capa de electrolito estaría implicado en la oxidación del electrodo metálico. Un ejemplo de este tipo de capa delgada estanca a gases que podría aplicarse al electrodo metálico sería la zirconia dopada con scandia. Este es el mismo material que podría usarse en el electrolito de célula de batería. Esta capa podría aplicarse con un proceso 55

de pulverización de plasma. Un conjunto de células de iones óxido eléctricamente paralelas se agruparán en un banco. El número de células en cada banco se determinará por la corriente eléctrica requerida por el sistema de batería. A continuación, los bancos de células se conectarán en series eléctricas para desarrollar tensiones de batería más altas. A continuación, cada banco de células se conectará eléctricamente a un solo lado del banco anterior. El otro extremo se aislará eléctricamente del banco anterior para garantizar una disposición eléctrica en serie.

La figura 21 muestra un concepto para un banco de células con cada banco conectado en serie eléctrica para construir la tensión de funcionamiento de batería. Cada extremo del banco se conecta eléctricamente al siguiente banco en un lado. Las láminas de tubo actúan como conductores eléctricos que transfieren la corriente eléctrica entre los bancos. El extremo opuesto del banco se aísla eléctricamente del banco anterior. Se muestran tres bancos 210 como un ejemplo donde el flujo de electrones  $e^-$  se muestra por trayectorias.

Otro concepto novedoso sería el uso de un almacenamiento térmico integrado. En el modo de descarga, la reacción de célula de iones óxido es exotérmica y libera calor. En el modo de carga, la reacción de célula es endotérmica y requiere calor. Si la cámara de  $N_2$  192 se llena con un medio de almacenamiento térmico, este medio podría absorber calor mientras que las células se descargan y proporcionar de nuevo este calor a las células durante el modo de carga. Este concepto de almacenamiento de calor podría mejorar en gran medida la eficiencia general del sistema de baterías.

Las ventajas adicionales del banco de células de la presente invención incluyen:

- 1) Es importante destacar que no se usan combustibles gaseosos.
- 2) Una técnica de construcción de configuración de módulo de batería de iones óxido de bajo coste y alta densidad, similar a los intercambiadores de calor de carcasa y tubo producidos en masa.
- 3) El módulo de batería consistirá en bancos de baterías de trayectoria de corriente paralelos que se conectan en serie eléctrica para desarrollar una tensión más alta.
- 4) Un sello de soldadura fuerte de bajo coste entre la célula de batería y la lámina de tubo; este sello permite una conexión mecánica, una conexión eléctrica y el sellado entre el aire ambiente y el entorno libre de oxígeno.
- 5) La lámina de tubo recoge la corriente, soporta el peso de la célula, y facilita la soldadura fuerte de la célula.
- 6) Facilita un entorno inerte en el lado de electrodo metálico de la célula de batería si fuera necesario evitar una oxidación no electroquímica.
- 7) Reciclaje del aire de escape para precalentar el aire entrante fresco.
- 8) Almacenamiento térmico entre el ciclo de carga y de descarga.
- 9) El material de carcasa es el mismo que el sustrato de tubo de batería para adaptarse a la expansión térmica.
- 10) Trayectoria de corriente a través del sustrato de tubo; elimina el agrupamiento de células de batería, lo que aumenta el rendimiento, elimina una etapa de procedimiento costosa y, por lo tanto, reduce el coste.
- 11) Elimina la necesidad de la capa de interconexión depositada en la célula de batería, lo que elimina una etapa de procedimiento costosa, mejora el rendimiento y, por lo tanto, reduce el coste.
- 12) Material de aislamiento de bajo coste entre los electrodos de lámina de tubo.
- 13) Una temperatura de operación de 550 °C a 650 °C permite el uso de materiales de acero inoxidable de bajo coste para la construcción del módulo.
- 14) Diseño de una sola pasada de aire; elimina los tubos de alimentación de aire, simplifica el diseño del módulo, reduce el número de piezas de módulo.
- 15) Posibilidad de usar la configuración para calentar directamente el aire entrante a través de un proceso de intercambio de calor mecánico si fuera necesario.

La figura 22 muestra un módulo 220 que podría usarse para alojar hasta aproximadamente 500 bancos de células. En una realización, las dimensiones del módulo serían 3,4 m de altura x 3,7 m de anchura x 1,9 m de profundidad.

5 Existe una gran necesidad de almacenamiento de energía eléctrica. Los tamaños de almacenamiento necesarios van de milivatios para dispositivos de tarjetas inteligentes a múltiples megavatios para grandes sub-estaciones de nivelación de carga. La batería de iones óxido recargable descrita en el presente documento puede suministrar el almacenamiento de energía necesario para diversos componentes electrónicos, transporte, nivelación de carga, calidad de energía y comercialización de recursos renovables como la energía solar y eólica. Estas fuentes de energía renovables tienden a fluctuar de manera continua, sin embargo, la sociedad requiere un suministro constante y fiable de energía eléctrica. La solución es el desarrollo de una red de almacenamiento de energía eléctrica de baterías de iones óxido eficiente y asequible a escala de red eléctrica, donde la energía pueda almacenarse y distribuirse a nivel local en previsión de la oferta y la demanda. Dicho sistema revolucionaría por completo el negocio de las compañías eléctricas.

10

Aunque las realizaciones específicas de la invención se han descrito en detalle, se apreciará por los expertos en la materia que podrían desarrollarse diversas modificaciones y alternativas a esos detalles en vista de las enseñanzas generales de la divulgación. En consecuencia, las realizaciones específicas desveladas pretenden ser solo ilustrativas y no limitantes del alcance de la invención cuya amplitud completa se proporciona en las reivindicaciones adjuntas.

15

**REIVINDICACIONES**

5 1. Un dispositivo de almacenamiento eléctrico que comprende un electrolito conductor de aniones sólido y dos electrodos, donde hay una transferencia de iones  $O^{2-}$  entre los electrodos a cada lado del electrolito, donde un electrodo es un depósito para iones  $O^{2-}$  y donde pueden transferirse iones  $O^{2-}$  hacia delante y hacia atrás entre los electrodos,  
 en el que uno de los electrodos es un electrodo metálico y el otro es un electrodo de gas, y en el que el electrodo metálico es el depósito para iones  $O^{2-}$ ,  
 en el que el dispositivo de almacenamiento eléctrico comprende además una estructura de esqueleto de material que conduce iones  $O^{2-}$  y electrones, en el que la estructura de esqueleto se extiende desde el electrolito, en el que el electrodo metálico está contenido en parte dentro de la estructura de esqueleto.

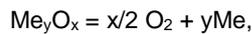
2. El dispositivo de almacenamiento eléctrico de la reivindicación 1, donde se transfieren iones  $O^{2-}$  hacia delante y hacia atrás entre los electrodos, cuando el dispositivo está en los modos de carga y de descarga, y no se usan combustibles gaseosos.

15 3. Un banco de células con una pluralidad de dispositivos de almacenamiento eléctrico conectados eléctricamente de acuerdo con la reivindicación 1.

4. Una célula de batería con un dispositivo de almacenamiento eléctrico de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el electrodo de gas es un electrodo de aire, y en la que la célula es capaz de operar en modos de carga y de descarga, para almacenar energía eléctrica en el electrodo metálico, donde, el modo de descarga es:



20 y el modo de carga es:

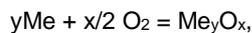


y donde  $x/y = 0,5$  a  $3,0$  y  $Me =$  metal.

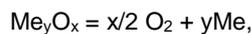
5. La célula de batería de la reivindicación 4, en la que el electrodo metálico se selecciona del grupo que consiste en Fe-FeO, Mn-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, W-WO<sub>3</sub> y Mo-MoO<sub>2</sub>.

25 6. La célula de batería de la reivindicación 4, en la que el electrodo metálico está compuesto de una aleación formada de dos metales y una solución sólida formada de dos óxidos.

7. El banco de células de acuerdo con la reivindicación 3, donde los dispositivos de almacenamiento eléctrico son células tubulares alargadas sólidas o huecas, siendo cada célula capaz de operar en modos de carga y de descarga, comprendiendo el electrodo metálico de cada célula un material metálico monofásico o bifásico que puede oxidarse,  
 30 que tiene un punto de fusión superior a 400 °C, y comprendiendo el electrodo de gas de cada célula un material que puede transferir aire al electrolito de la célula, donde el modo de descarga es:



y el modo de carga es:



35 donde  $x/y = 0,5$  a  $3,0$ ,  $Me =$  metal, y donde el banco de células almacena energía eléctrica, y tiene una fuente de aire en contacto con el material del electrodo de gas.

8. El banco de células de la reivindicación 7, en el que el electrodo metálico tiene un punto de fusión superior a 500 °C, no se usan combustibles gaseosos, y las células tubulares alargadas sólidas puede tener cualquier forma geométrica en sección transversal.

40 9. El banco de células de la reivindicación 7, en el que el electrodo de gas puede ser cualquier fase sólida que mantenga una presión parcial fija de oxígeno a una temperatura fija.

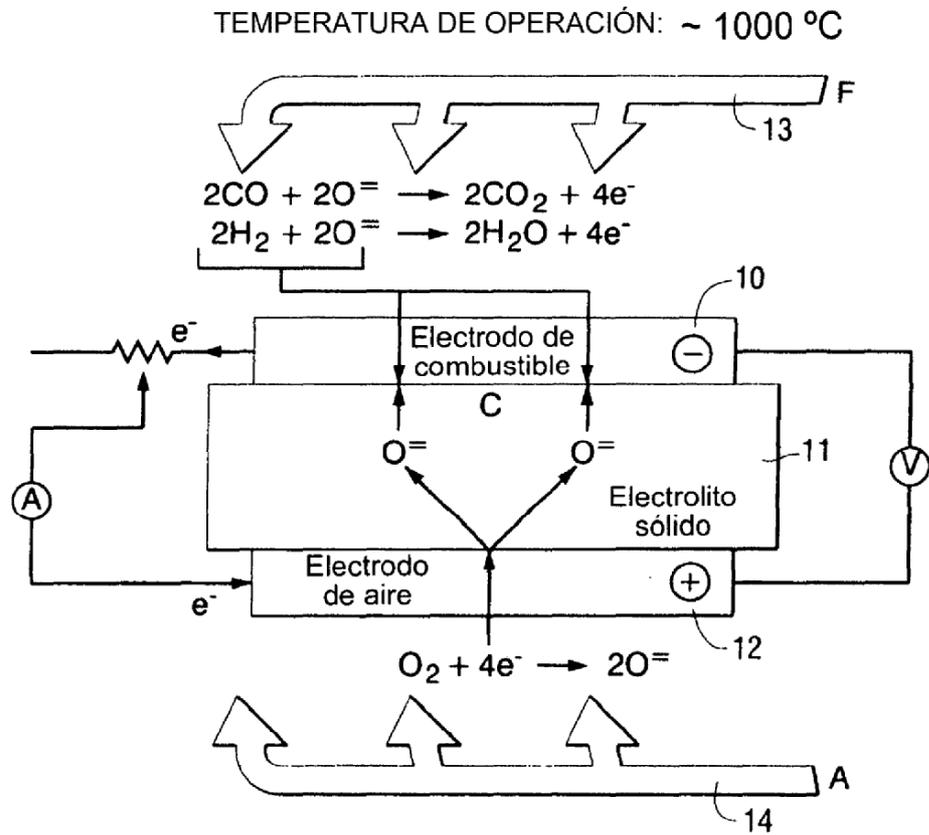
10. La célula de batería de la reivindicación 4 o el banco de células de la reivindicación 7, en la que el electrodo metálico está compuesto de cualquier material metálico monofásico seleccionado del grupo que consiste en Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Ce, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Ta, V, Mo, Pd y W, y de cualquier material bifásico seleccionado del grupo que consiste en Sc-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti-TiO<sub>2</sub>, 2r-2rO<sub>2</sub>, Hf-HfO<sub>2</sub>, Ce-CeO<sub>2</sub>, Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn-

Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn-MnO, Fe-FeO, Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co-CoO, Co-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co-Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-NiO, Cu-Cu<sub>2</sub>O, Cu-CuO, Nb-NbO, Nb-NbO<sub>2</sub>, Nb-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V-VO<sub>2</sub>, V-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V-VO, Mo-MoO<sub>2</sub>, Mo-MoO<sub>3</sub>, Pd-PdO y W-WO<sub>3</sub>.

11. La célula de batería de la reivindicación 10, o el banco de células de la reivindicación 10, en la que en el material bifásico, la relación de óxido de metal a metal varía de 0:100 a 100:0, y no se usan combustibles gaseosos.

5 12. La célula de batería de la reivindicación 4, o el banco de células de la reivindicación 7, en la que el electrodo metálico está compuesto de cualquier material metálico monofásico seleccionado del grupo que consiste en Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo y W, y de cualquier material metálico bifásico seleccionado del grupo que consiste en Ti-TiO<sub>2</sub>, Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe-FeO, Co-CoO, Ni-NiO, Cu-Cu<sub>2</sub>O, Mo-MoO<sub>2</sub> y W-WO<sub>3</sub>.

10 13. La célula de batería de la reivindicación 4, o el banco de células de la reivindicación 7, en la que el electrodo metálico está compuesto de cualquier material metálico monofásico seleccionado del grupo que consiste en Mn, Fe, Mo y W, y de cualquier material metálico bifásico seleccionado del grupo que consiste en Mn-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe-FeO, Mo-MoO<sub>2</sub> y W-WO<sub>3</sub>.



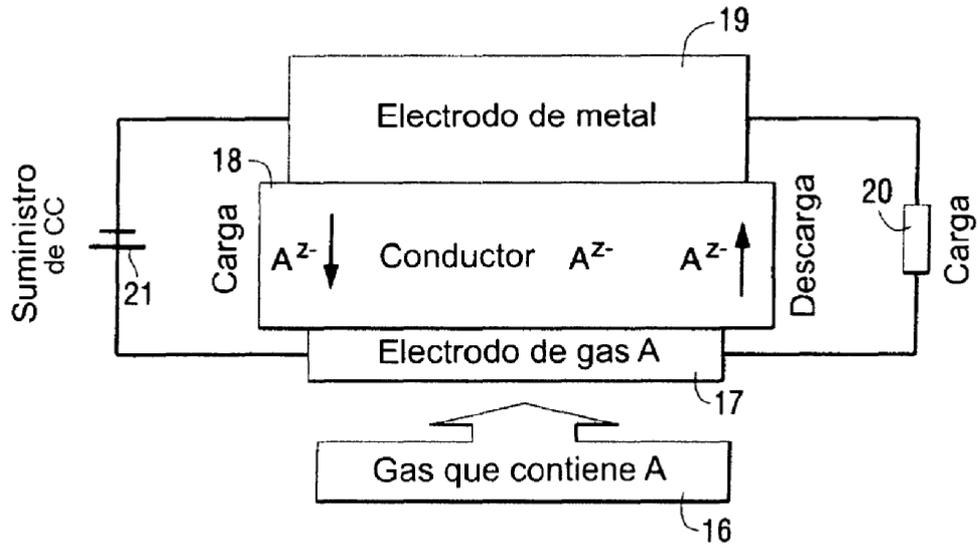


FIG. 2A

TEMPERATURA DE OPERACIÓN: ~ 600°C

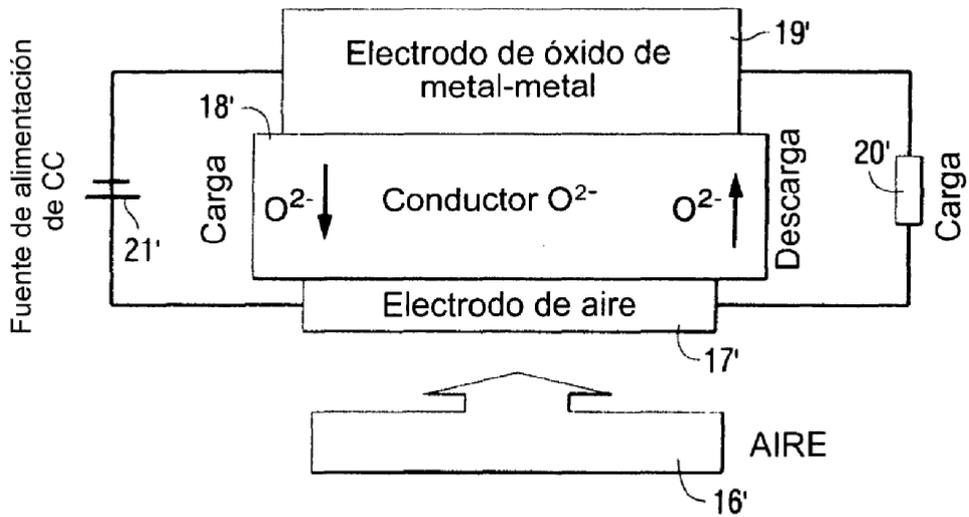
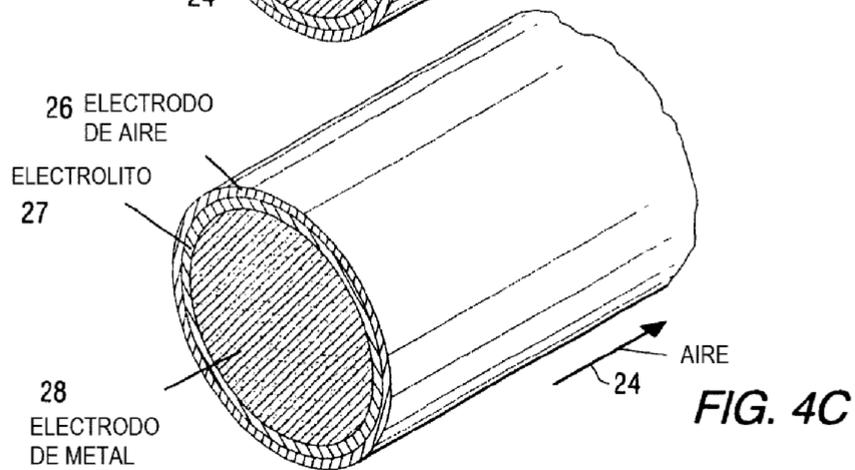
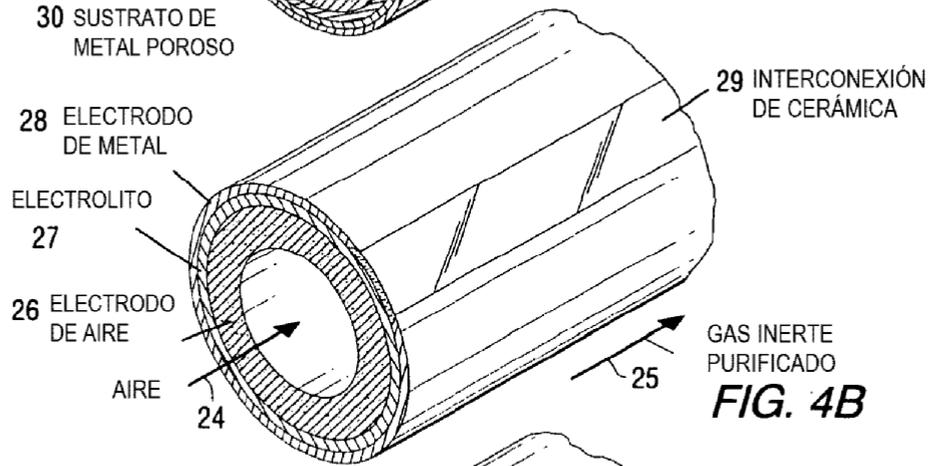
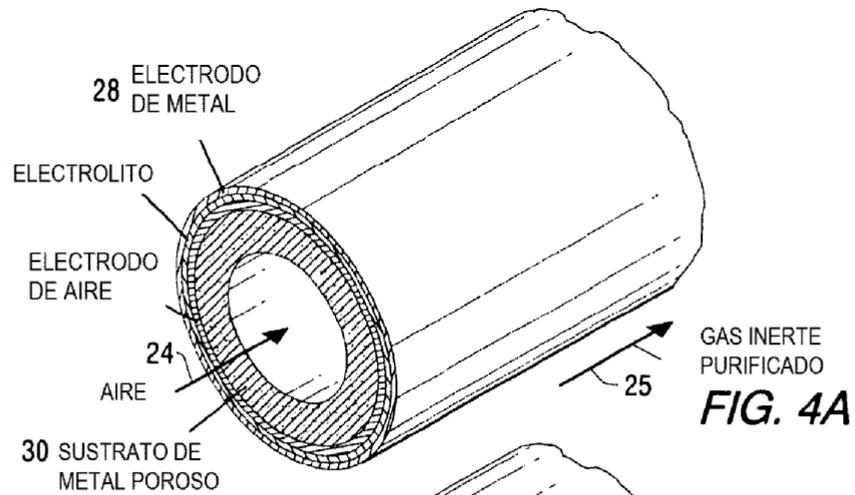


FIG. 2B





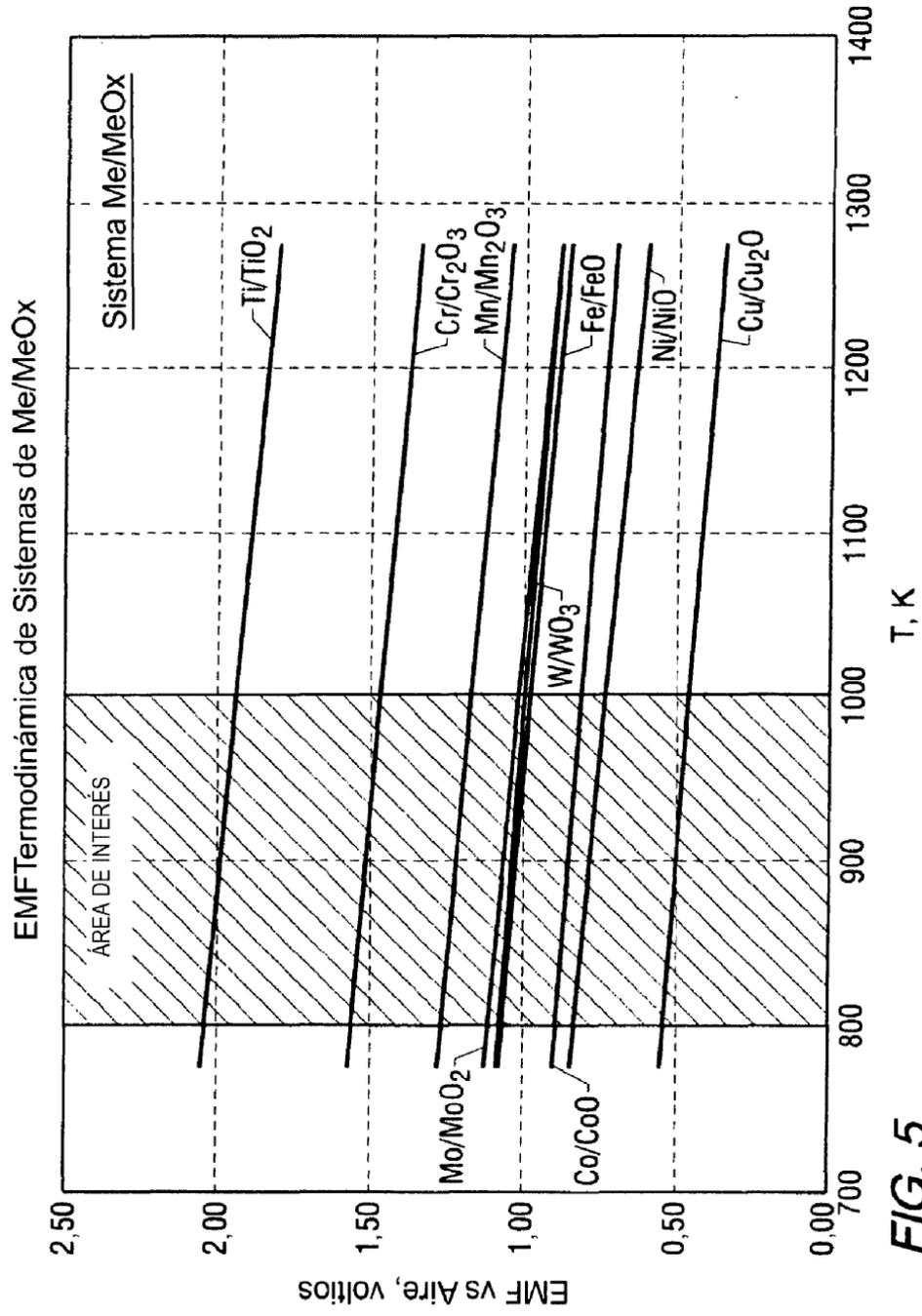


FIG. 5

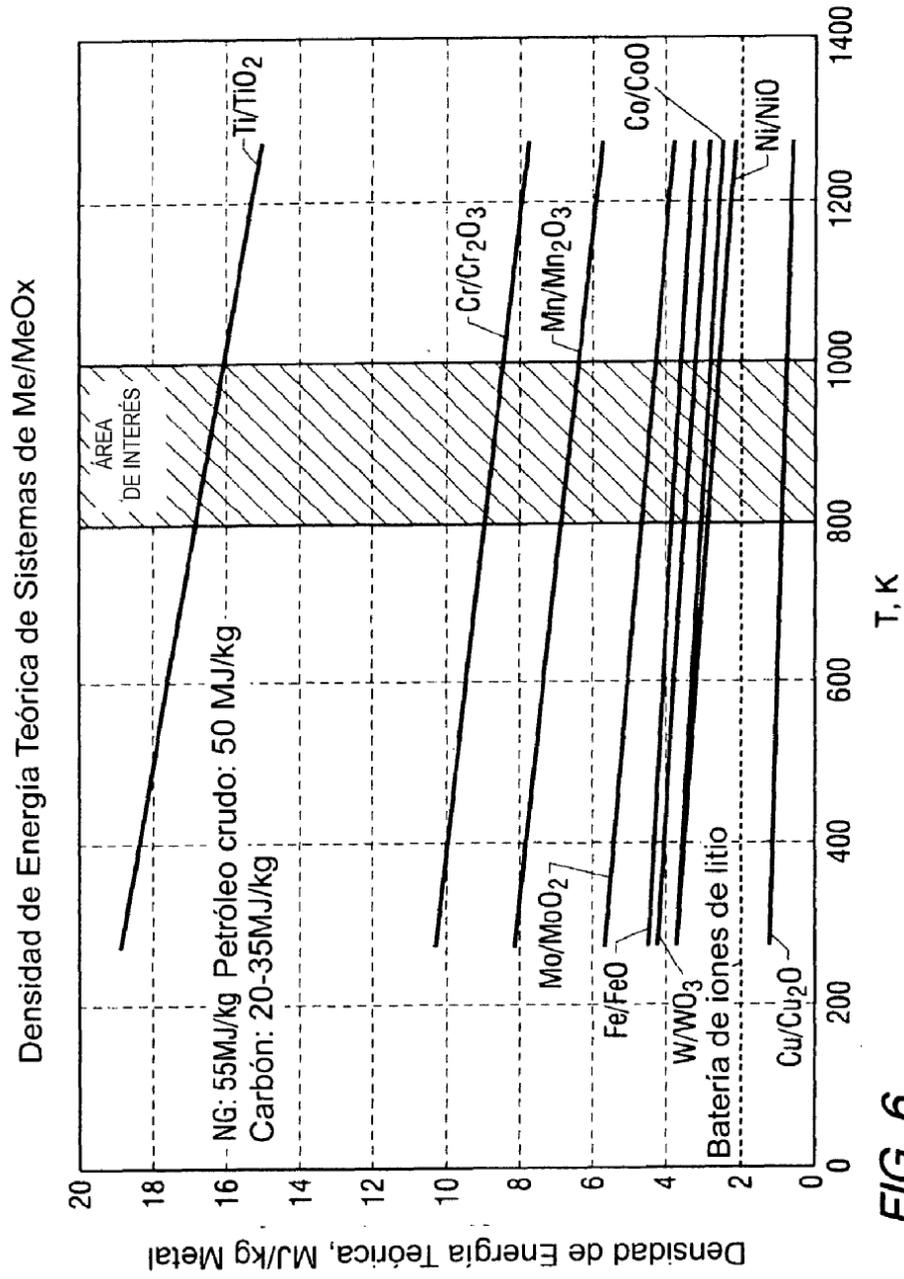


FIG. 6

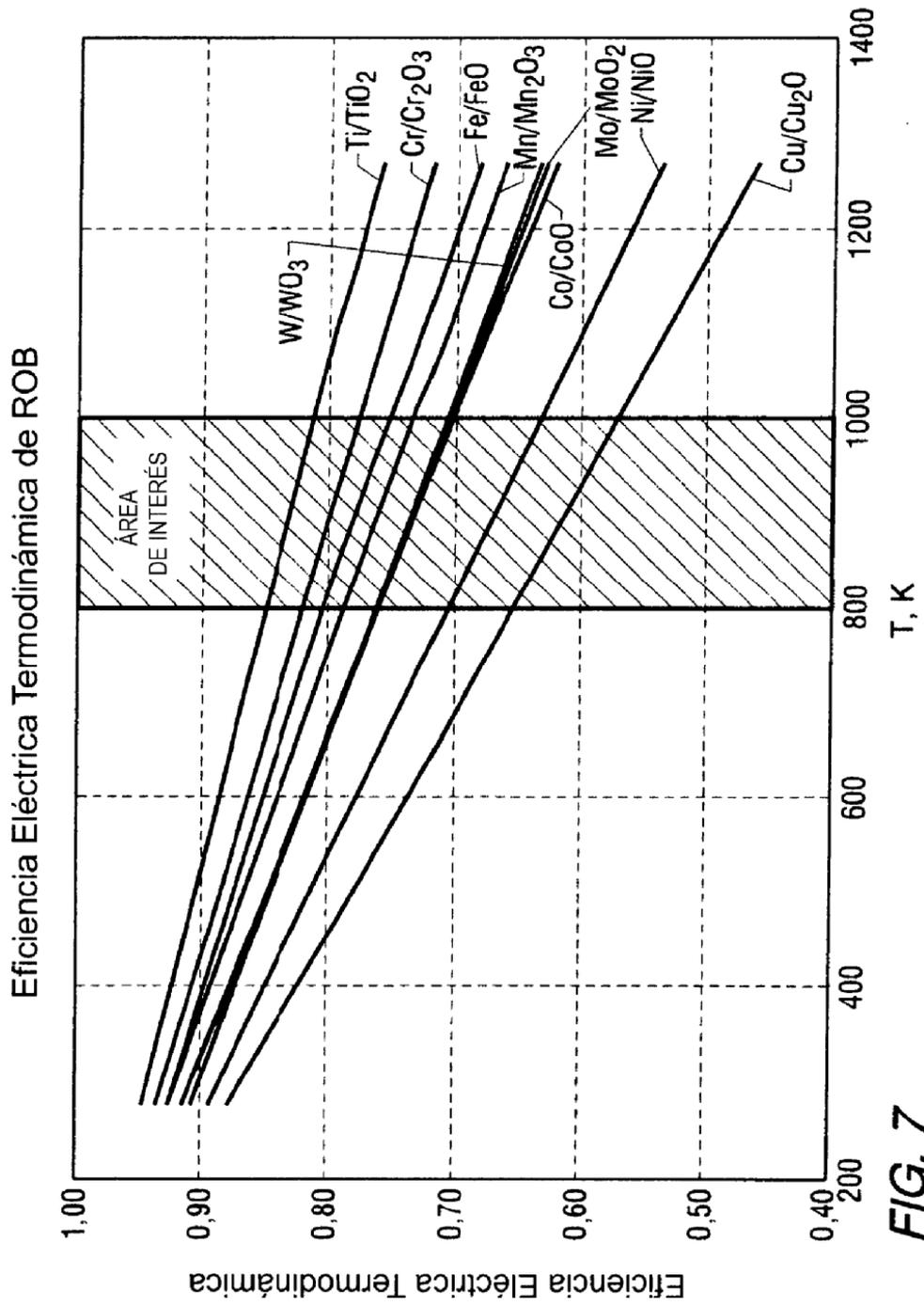


FIG. 7

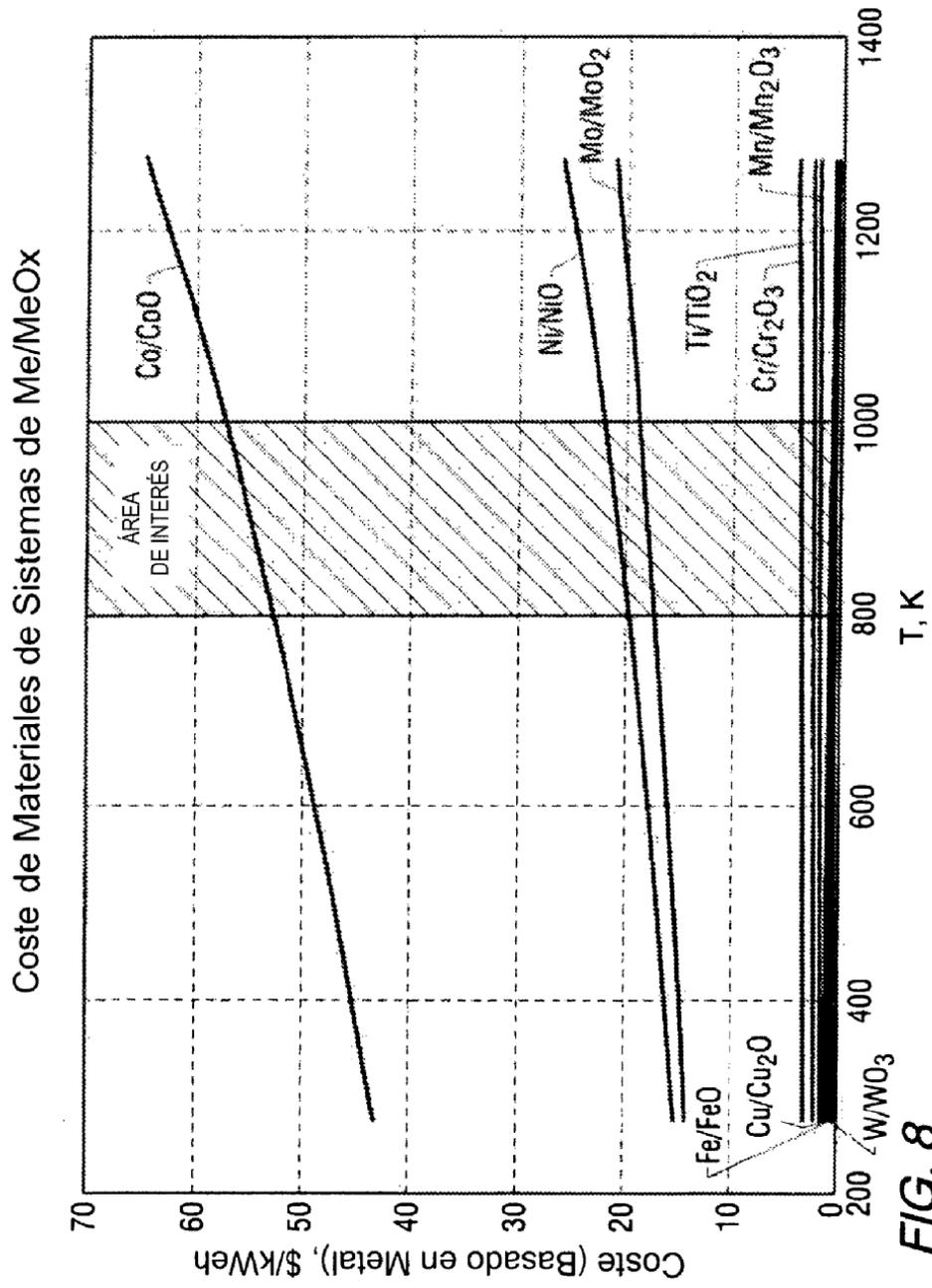


FIG. 8

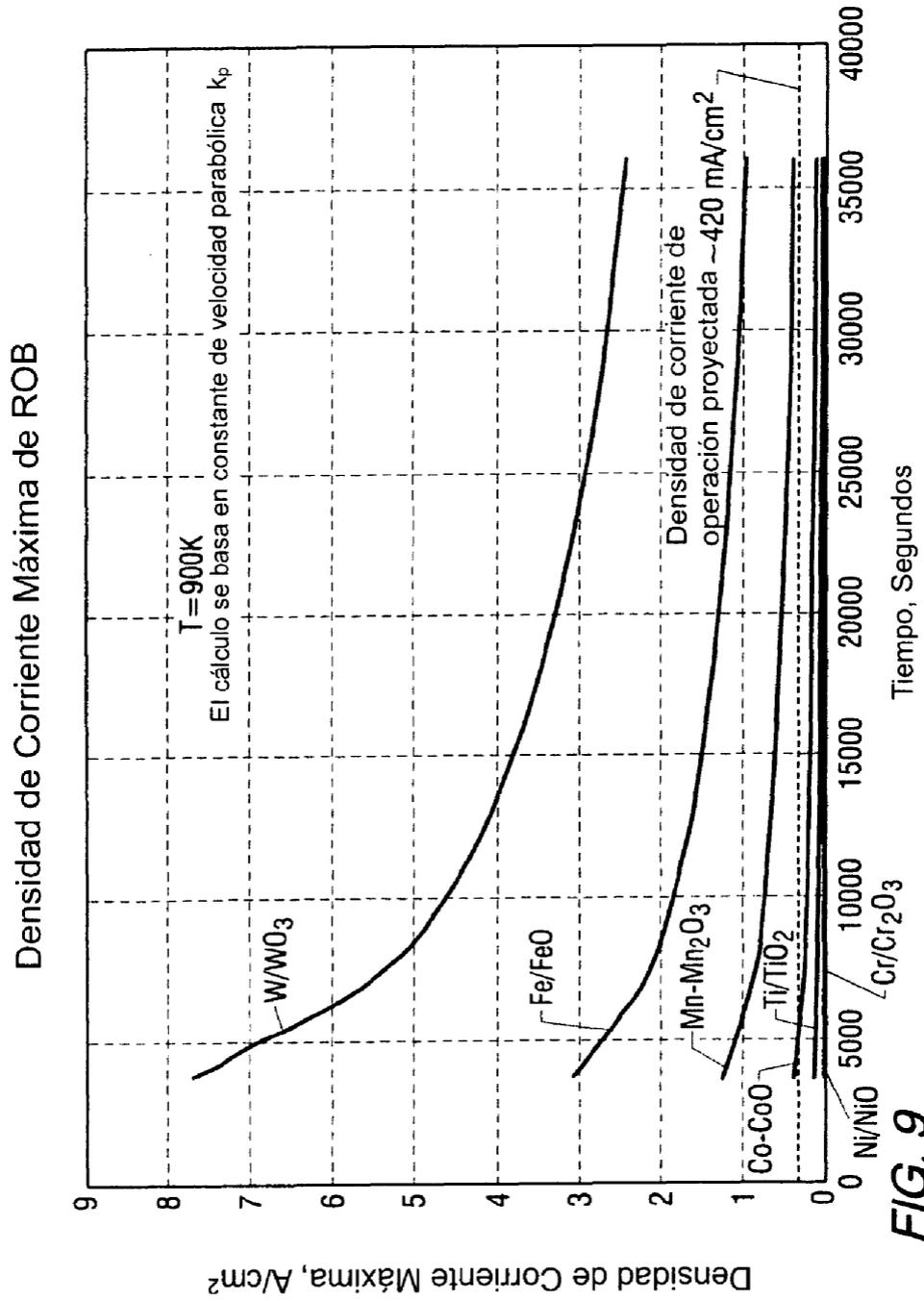


FIG. 9

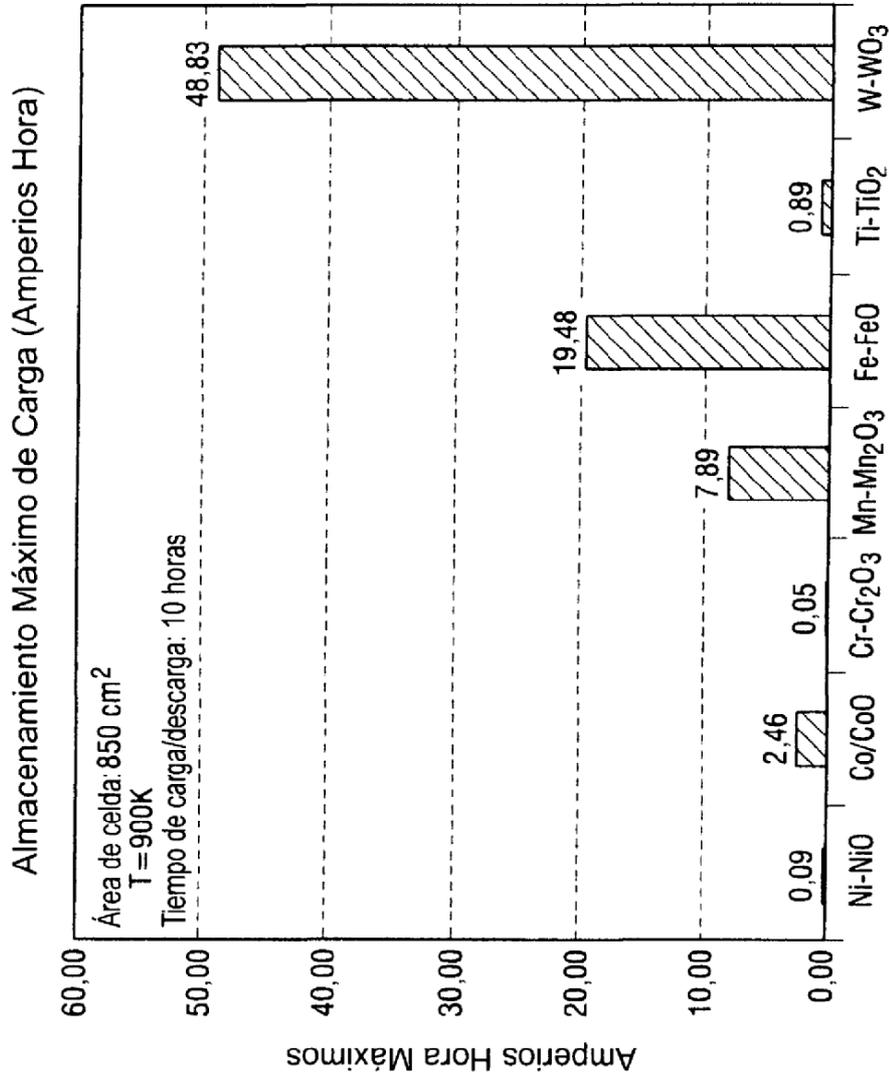


FIG. 10A

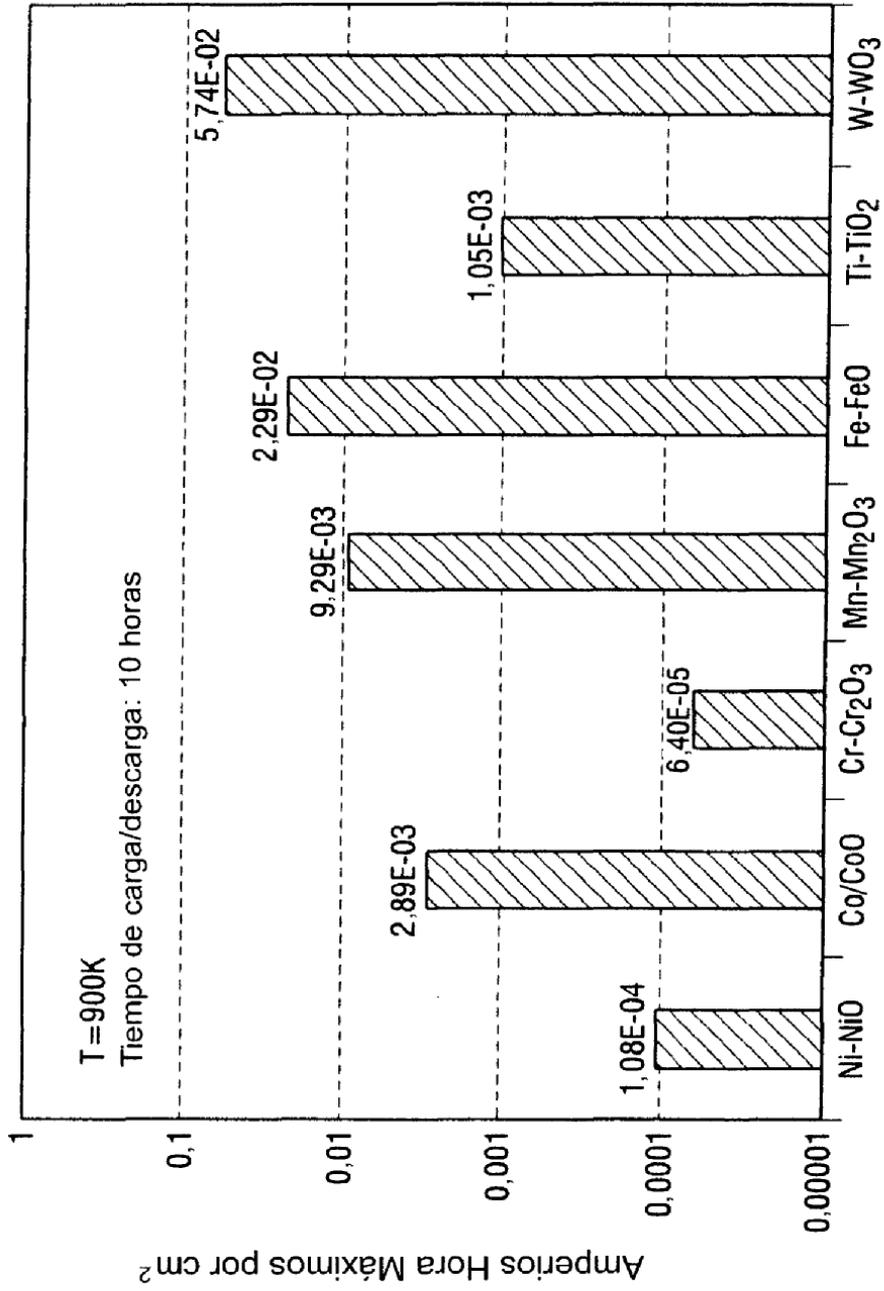
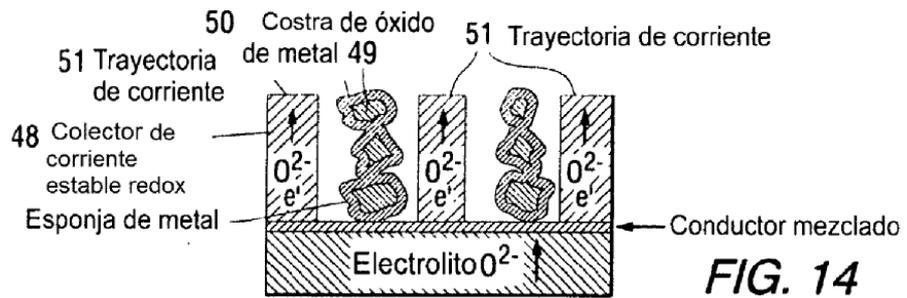
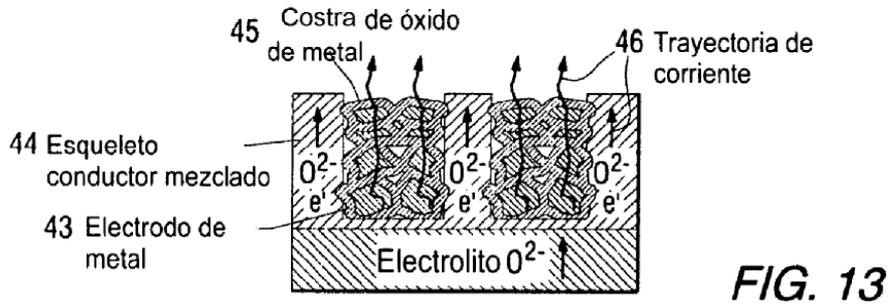
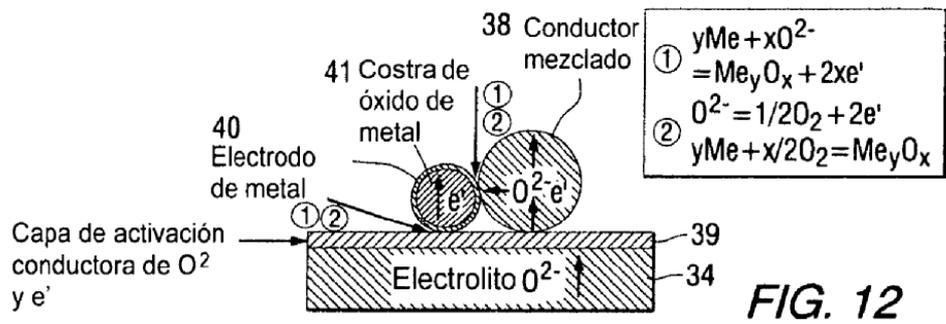
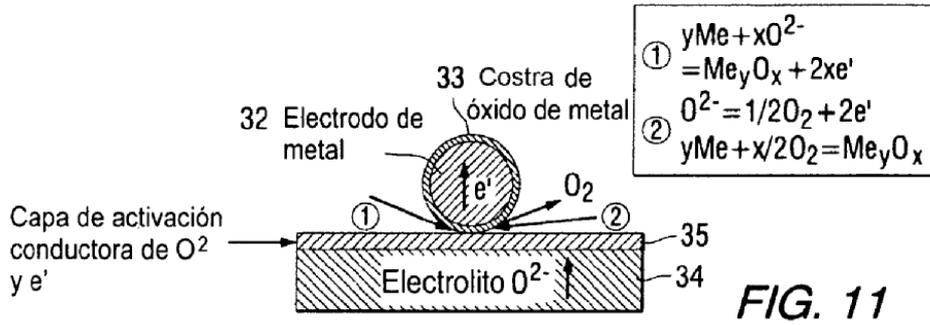


FIG. 10B



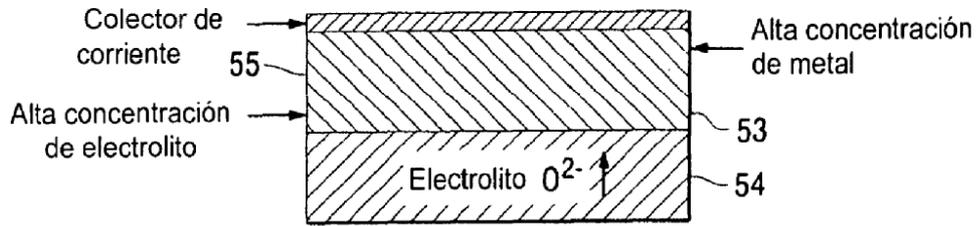


FIG. 15

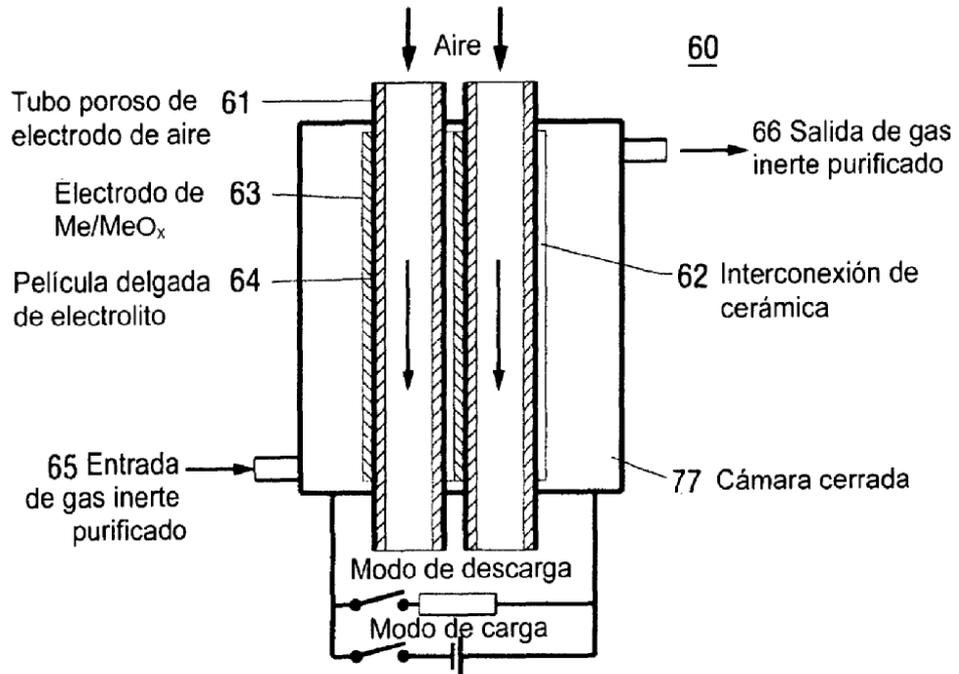


FIG. 16

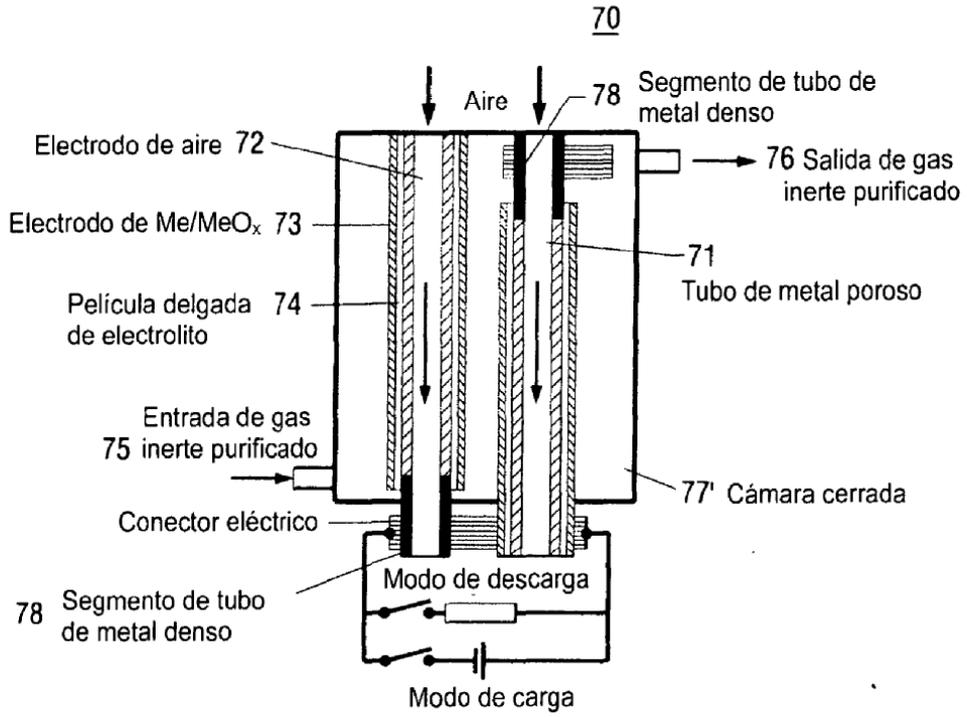


FIG. 17

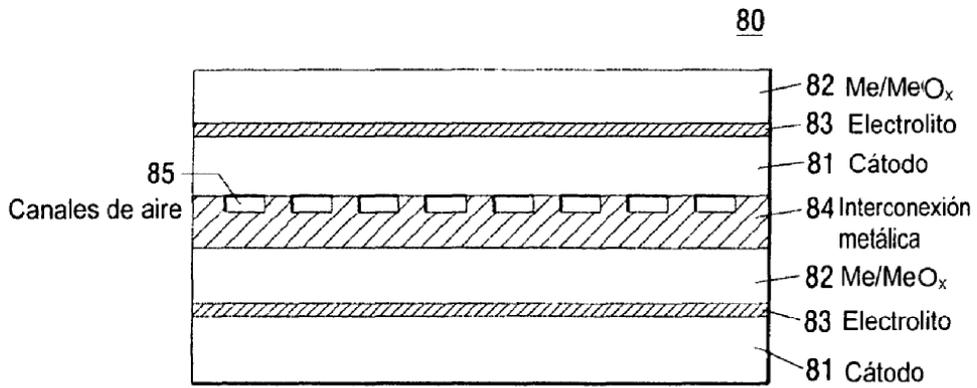
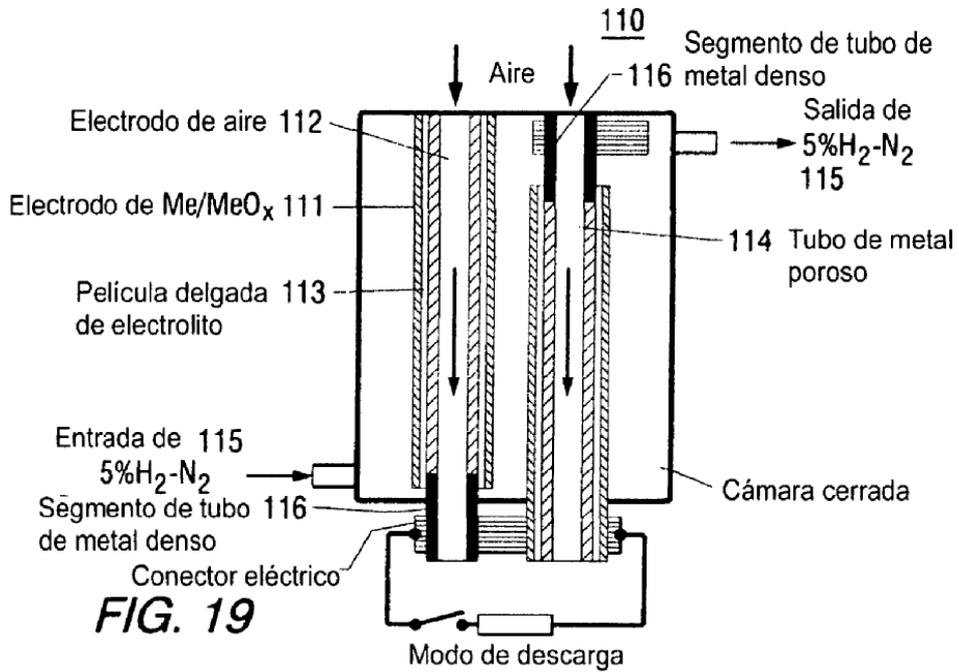
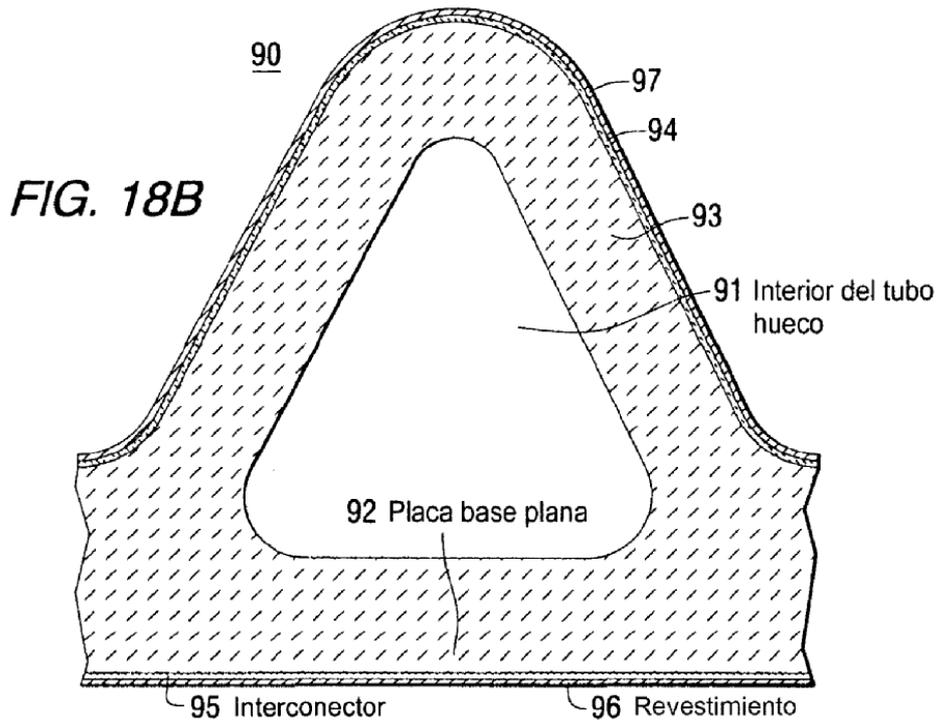


FIG. 18A



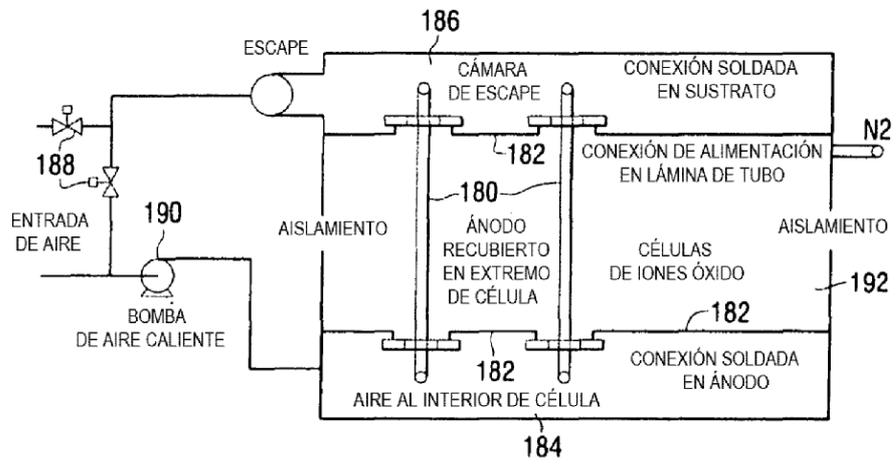


FIG. 20

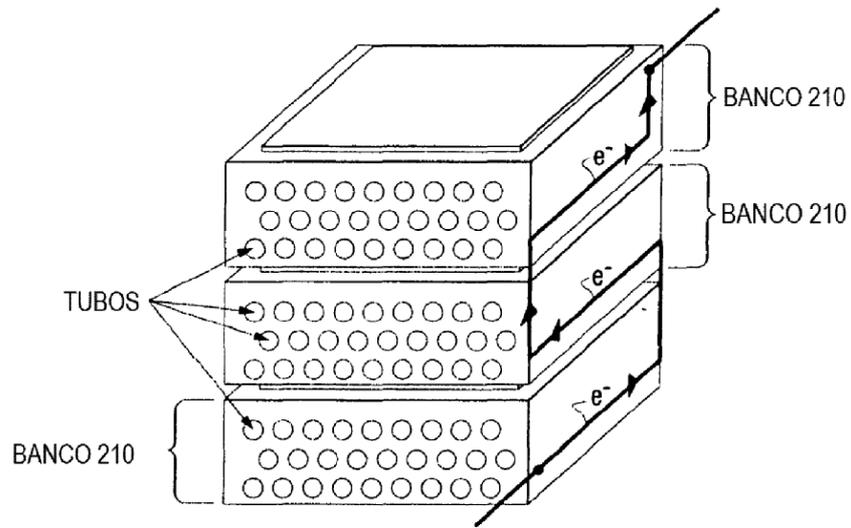
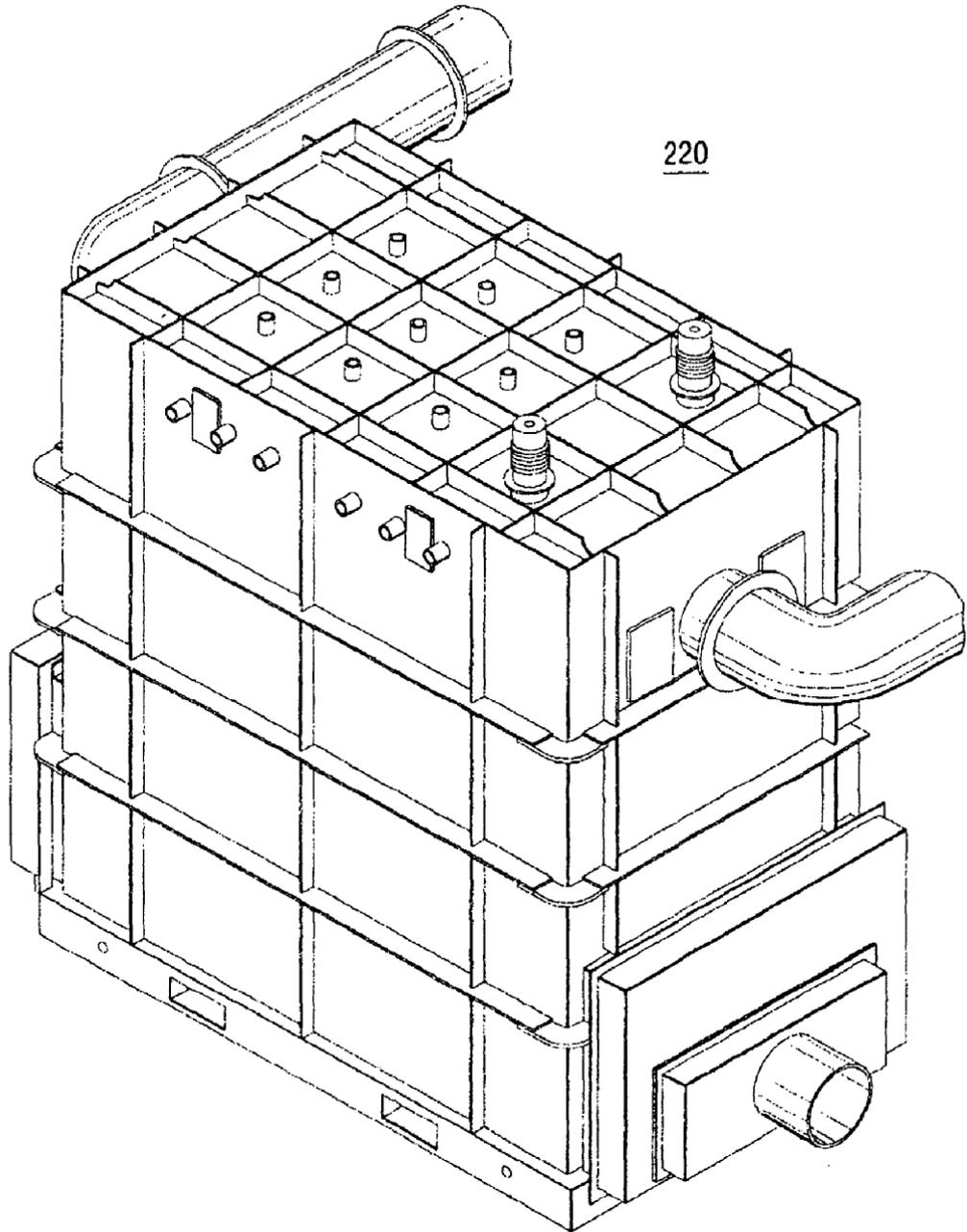


FIG. 21



**FIG. 22**