

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 977**

51 Int. Cl.:

H01M 8/1213 (2006.01)

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 12/06 (2006.01)

H01M 8/0232 (2006.01)

H01M 12/08 (2006.01)

H01M 8/0245 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2014** **PCT/EP2014/053523**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014** **WO14154406**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2014** **E 14707711 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017** **EP 2956981**

54 Título: **Célula de conversión de energía con unidad de conversión electroquímica**

30 Prioridad:

27.03.2013 DE 102013205407

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

07.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BENKERT, KATRIN;
KOSSE, SYLVIO y
SOLLER, THOMAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 657 977 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

Célula de conversión de energía con unidad de conversión electroquímica

5 Las baterías recargables de electrolito sólido-metal-aire, aunque también las células de combustible del tipo SOFC tienen elementos de base cerámicos como una capa de electrolito de óxido de circonio, así como cerámicas de
 10 óxido como cátodos y ánodos y/o como electrodos positivos o negativos. El conjunto de electrodos cerámicos de óxido, así como electrolitos sólidos, se denomina además como ensamble membrana - electrodo (del inglés: membrane electrode assembly, MEA) y posibilita la transformación de la energía eléctrica en química y viceversa. Para almacenar la energía en dicha batería de electrolito sólido-metal-aire es útil un par redox de metal y óxido
 15 metálico como por ejemplo hierro y óxido de hierro en diferentes estados de oxidación y/o níquel y óxido de níquel. En este contexto, el oxígeno se lleva a través de un par redox, en el caso más simple H_2/H_2O , desde el electrodo negativo hasta la superficie del medio de almacenamiento. Un problema subyacente de tales baterías descritas aunque también en otras células de conversión de energía, que dependen de las estructuras MEA de cerámica de óxido bastante frágiles, es en cada caso el contacto eléctrico de estas estructuras MEA, pues la capa de electrolito
 20 cerámica de óxido posee sólo baja conductividad y capacidad de conducción de corriente. Además, estos MEA son estructuras relativamente frágiles, donde durante el montaje de varias células de conversión de energía para formar pilas, para pequeñas tolerancias de fabricación, pueden producirse altas tensiones internas en el MEA. Sin embargo, la estructura descrita sólo puede comprobarse eléctricamente respecto a sus propiedades eléctricas en estado ensamblado.

20 El objeto de la invención consiste en proporcionar una célula de conversión de energía, particularmente una célula de almacenamiento de energía, que, en comparación con el estado actual de la técnica, tenga un coste de fabricación reducido, donde sea posible un montaje sin carga del MEA, cuyas propiedades eléctricas puedan comprobarse de nuevo antes del montaje.

La solución del objeto consiste en una célula de conversión de energía con una unidad de conversión electroquímica según la reivindicación 1.

25 La célula de conversión de energía conforme a la invención con una unidad de conversión electroquímica tiene una cara eléctricamente positiva con una alimentación del gas de proceso, así como una cara eléctricamente negativa. Entre ambas caras se dispone la unidad de conversión electromecánica. Esta unidad de conversión electroquímica presenta un sustrato autoportante y varias capas funcionales. La unidad de conversión se caracteriza porque
 30 presenta un electrodo positivo y un electrodo negativo y porque el electrodo negativo comprende un sustrato metálico poroso autoportante.

35 La unidad de conversión aquí descrita tiene su origen en sus aspectos fundamentales en el ensamble membrana - electrodo (MEA) ya descrito, aunque se distingue de los MEAs convencionales esencialmente en que el sustrato autoportante, que presenta también un MEA, está formado en este caso por un cuerpo poroso autoportante. Como material para ello han demostrado ser apropiadas particularmente una aleación a base de hierro o una aleación a
 40 base de níquel. Pueden emplearse asimismo otras aleaciones que sean correspondientemente resistentes a la temperatura y a la oxidación. En este contexto se trata de una estructura portadora, o sea un sustrato autoportante, que sea al mismo tiempo eléctricamente conductor, lo que conlleva que se elimine un contacto del MEA, como era necesario en el estado actual de la técnica. Los electrones se disipan lateralmente a través del sustrato metálico poroso autoportante y se introducen lateralmente a través de una derivación de flujo lateral en un circuito. En este
 45 contexto, por consiguiente, se trata de una integración de la derivación de flujo en un ensamble membrana - electrodo.

La unidad de conversión electroquímica presenta, a diferencia de una MEA convencional, por consiguiente, al mismo tiempo un contacto integrado, de forma que, también antes del montaje de toda la célula de conversión de energía, puedan comprobarse la bondad de contacto y las propiedades eléctricas de la unidad de conversión. Como el
 50 contacto en esta estructura no tiene que realizarse mediante piezas de carcasa inflexibles de la célula de conversión de energía, es además posible un montaje sin carga de la unidad de conversión. Además, la fragilidad de la unidad de conversión se reduce frente a una MEA convencional en la medida en que como sustrato portador para las demás capas funcionales puede aplicarse un sustrato metálico, que, frente a los sustratos a base de cerámica convencionales, tiene una mayor ductilidad.

55 En otra ejecución de la invención, el electrodo positivo presenta una capa de contacto, con la que se produce el contacto con una capa eléctricamente conductora autoportante. Se ha demostrado como apropiado que no sólo el electrodo negativo comprenda un sustrato autoportante, sino que también brinde una ventaja que el electrodo positivo esté provisto de una capa autoportante, que puede estar configurada monolíticamente por ejemplo en forma de una chapa, aunque también puede estar configurada asimismo como en el electrodo negativo en forma de un material metálico poroso. Por consiguiente, también a través del electrodo positivo puede realizarse un flujo de

salida lateral de los electrones, donde el contacto con el circuito puede llevarse a cabo lateralmente desde la unidad de conversión diseñada plana.

Además, puede ser apropiado que la capa eléctricamente conductora autoportante del electrodo positivo esté provista de una capa protectora adicional contra la oxidación. Además, es apropiado que el sustrato autoportante del electrodo negativo y las capas funcionales, así como opcionalmente la capa autoportante del electrodo positivo, estén unidas por adherencia de materiales. Por consiguiente, los sustratos forman alrededor de las capas mencionadas una unidad cerrada y cohesiva, que puede probarse en cuestión de capacidades eléctricas y mecánicas fundamentalmente antes de la instalación en una célula de conversión de energía.

La unidad de conversión electroquímica presenta preferentemente un compuesto estratificado configurado como sigue. Sobre el sustrato metálico poroso autoportante se disponen las siguientes capas funcionales en la secuencia indicada: Primero sigue una capa funcional del electrodo negativo, una capa de electrolito, particularmente un electrolito sólido por ejemplo a base de óxido de circonio reforzado por itrio, a esto le sigue una capa funcional del electrodo positivo, así como la capa de contacto y, a continuación, la capa eléctrica autoportante del electrodo positivo, que, como ya se ha indicado, puede estar configurada en forma de una chapa, de una red o también en forma de un sustrato poroso análogo al sustrato en el electrodo negativo. Entre la capa de electrolito y la capa funcional del electrodo positivo se dispone también aún una capa de barrera de difusión, que evita que los iones se difundan de la capa de electrolito a la capa funcional del electrodo positivo. La enumerada secuencia de las capas representa una ejecución favorable, aunque pueden ser apropiadas aún otras capas funcionales, que aquí no se citan. La lista no tiene, por consiguiente, ninguna pretensión de exhaustividad.

Se ha encontrado además apropiado que una pila multicapa, que está formada por el sustrato autoportante, así como por las capas funcionales y, opcionalmente, por la capa autoportante eléctricamente conductora del electrodo positivo y que es componente fundamental de la unidad, tenga una ranura al menos parcialmente circunferencial, en la que durante un montaje de la unidad de conversión pueda insertarse un sello, que sobresalga por encima de la ranura descrita. Esta está alojada en otra ranura de la célula de conversión de energía en una placa interconectora; por consiguiente, se reduce una carga mecánica de la unidad de conversión.

Otras ejecuciones favorables, así como otras características de la invención se describen a fondo en base a las siguientes Figuras, las mismas características en las diferentes ejecuciones están provistas además de los mismos símbolos de referencia. Las características del estado actual de la técnica, que llevan la misma denominación, están provistas de los mismos símbolos de referencia que los utilizados para describir la invención, y se añade una barra adicional a estos símbolos de referencia.

Además muestran:

Figura 1 la estructura esquemática de una batería electrolito sólido-metal-aire,

Figura 2 una unidad de conversión electroquímica,

Figura 3 una unidad de conversión electroquímica,

Figura 4 una célula de conversión de energía con una unidad de conversión electroquímica en posición de montaje y

Figura 5 una representación ampliada del fragmento V en la Figura 4.

En referencia a la Figura 1 (que pertenece al estado actual de la técnica) debería describirse primero esquemáticamente el modo de acción de una batería electrolito sólido-metal-aire (también batería de óxido recargable del inglés Rechargeable Oxide Batterie (ROB)), en la medida en que esto sea necesario para la presente descripción de la invención. Una estructura habitual de una ROB consiste en que en un electrodo positivo 12', denominado también como electrodo de aire, se insufla un gas del proceso, particularmente aire, a través de una alimentación de gas 8', donde durante la descarga (circuito en el lado derecho del dibujo) del aire se retira oxígeno. El oxígeno pasa en forma de iones de oxígeno O_2^- a través de un electrolito sólido 32' (capa de electrolito) aplicado al electrodo positivo, a un electrodo negativo 14'. Este está conectado a través de un par redox gaseoso, por ejemplo, una mezcla hidrógeno-vapor de agua con el medio de almacenamiento poroso. Si en el electrodo negativo 14' hubiera una capa densa del material de almacenamiento activo, la capacidad de carga de la batería se agotaría rápidamente.

Por este motivo es apropiado emplear en el electrodo negativo como medio de almacenamiento de energía una estructura de almacenamiento 2 de material poroso, que contenga un material funcional oxidable como un medio de almacenamiento 44', preferentemente en forma de hierro y óxido de hierro.

A través de un par redox, gaseoso en el estado de operación de la batería, por ejemplo, H_2/H_2O , se transportan los iones de oxígeno transportados por el electrolito sólido 32' tras su descarga en el electrodo negativo en forma de vapor de agua a través de los canales de poros del medio de almacenamiento 44'. Dependiendo de si existe un proceso de descarga o de carga, el metal y/o el óxido metálico (hierro/óxido de hierro) se oxida o reduce y el oxígeno necesario para ello es suministrado por el par redox gaseoso H_2/H_2O o se transporta de vuelta al electrolito sólido. Este mecanismo del transporte de oxígeno a través de un par redox se denomina mecanismo Shuttle (lanzadera).

La ventaja del hierro como material oxidable, o sea como medio de almacenamiento 44', consiste en que en su proceso de oxidación presenta aproximadamente la misma tensión de reposo de aproximadamente 1 V, que el par redox H_2/H_2O a una razón de presiones parciales de 1, de lo contrario se origina una elevada resistencia para el transporte del oxígeno a través de los componentes difusores de este par redox.

La difusión de los iones de oxígeno a través de la capa de electrolito 32' necesita una alta temperatura de operación de 600 a 800°C del ROB descrito, aunque también para la composición óptima del par redox H_2/H_2O en equilibrio con el material de almacenamiento es favorable este intervalo de temperatura. En este contexto no sólo la estructura de los electrodos 12', 14' y la capa de electrolito 32' se exponen a una alta carga térmica, sino también el medio de almacenamiento 44'. En los ciclos continuos de oxidación y reducción, el material de almacenamiento activo tiende a sinterizar, es decir, que los granos individuales se amalgaman cada vez más juntos mediante procesos de difusión, la superficie reactiva decrece y la estructura de poro continuamente abierta necesaria para el transporte del gas desaparece. En una estructura de poro cerrada, el par redox H_2/H_2O no puede seguir alcanzando la superficie activa del medio de almacenamiento 44', de forma que ya tras una descarga parcial del acumulador, la resistencia interna de la batería se vuelve muy alta, lo que evita otra descarga técnicamente conveniente.

Una ventaja del ROB consiste en que puede ampliarse modularmente de manera casi ilimitada mediante su unidad más pequeña, o sea la célula de memoria. Por consiguiente, una pequeña batería para el uso doméstico estacionario puede representarse asimismo como una instalación a gran escala para el almacenamiento de la energía de una central térmica.

En la Figura 1 se indica únicamente una representación esquemática muy simplificada respecto al electrodo positivo 12', la estructura del electrolito 32' y el electrodo negativo 14'. Habitualmente se trata en este contexto en el estado actual de la técnica de una estructura estratificada, que presenta un sustrato cerámico, que consiste por ejemplo en óxido de zinc reforzado por itrio. Este sustrato muy quebradizo se tiene que contactar eléctricamente tanto por la cara positiva 6' como también por la cara negativa 8' de la célula de conversión de energía. Por la cara negativa 8' se lleva a cabo el contacto por ejemplo a través de una red eléctricamente conductora aquí no representada, insertada entre el electrodo negativo 14' y el medio de almacenamiento 44'. Por la cara positiva 6' se lleva a cabo el contacto mediante trabillas 7', que separan canales del dispositivo de suministro de. Estos métodos de contacto son una carga mecánica multi-estática indeterminada, que actúa sobre la estructura del electrodo, se trata además de una estructura de contacto, que sólo puede comprobarse eléctricamente en el estado ensamblado de la célula de conversión de energía, aquí en la forma de la batería metal-aire.

Para prevenir estos dos inconvenientes fundamentales se presenta según la Figura 2 ejemplarmente una unidad de conversión 4 electroquímica (denominada en adelante unidad de conversión 4), que como sustrato autoportante 16, que es componente de un electrodo negativo 14, presenta una estructura metálica porosa. Esta estructura cerámica porosa que forma el sustrato 16, puede estar configurada por ejemplo en forma de una espuma metálica. En este contexto, se presenta como material por ejemplo una aleación a base de níquel o de hierro, que son considerablemente inertes a las altas temperaturas de proceso descritas de la batería metal-aire.

Sobre este sustrato 16 se aplica una capa funcional 30 del electrodo negativo 14. La capa funcional 30 junto con el sustrato 16 forma el electrodo negativo 14. Sobre esta capa 30 sigue una capa de electrolito 32, que contiene un electrolito sólido a base de óxido de circonio reforzado por itrio. Para prevenir la difusión de iones de la capa de electrolito se prevé una capa de barrera de difusión 36 dispuesta entre la capa de electrolito 32 y una capa funcional 34 del electrodo positivo 12. Sobre esta capa funcional 34 del electrodo positivo 12 se aplica una capa de contacto 18, que establece el contacto con una capa autoportante 20 del electrodo positivo 12. La capa autoportante 20 conforme a la Figura 2 es una estructura metálica monolítica, por ejemplo, en forma de una chapa metálica. Esta capa autoportante 20 puede estar opcionalmente rodeada por una capa protectora 22, que es útil particularmente como capa protectora frente a la oxidación.

La capa autoportante 20, si fuera necesario, su capa protectora 22, la capa de contacto 18, así como la capa funcional 34 del electrodo positivo 12 forman juntas, según esta representación, el electrodo positivo 12. En esta forma de ordenación, la capa autoportante 26 está configurada de tal forma, que se formen canales, que son parte de la alimentación del gas de proceso 8. A través de estos canales, el oxígeno llega a la capa funcional del electrodo positivo 12 y después a través de la capa de electrolito 32 al electrodo negativo 14, tal y como esto ya se ha descrito inicialmente.

5 La capa funcional 34 del electrodo positivo 12, la capa de electrolito 32, la capa de difusión 36, así como la capa funcional 30 del electrodo negativo 14, forman juntas las capas funcionales ya citadas, cada una de las cuales comprende en sí misma un espesor relativamente pequeño, que asciende habitualmente a entre 10 mm y 50 mm. Dado que estas capas en sí no son autoportantes, se aplican sobre el sustrato autoportante 16. Este sustrato metálico, poroso, eléctricamente conductor autoportante 16 se distingue del estado actual de la técnica en que allí en cada caso se usa un sustrato de base cerámica, no eléctricamente conductor monolítico. Mediante la estructura descrita pueden los electrodos fluir de manera plana a través del sustrato 16 y alimentarse a través de una derivación lateral de corriente 46 en un circuito.

10 La estructura conforme a la Figura 3 se distingue de la estructura conforme a la Figura 2 únicamente en que como capa autoportante 20 del electrodo positivo se utiliza un cuerpo metálico poroso 24, que puede tener fundamentalmente propiedades similares a las del sustrato 16 del electrodo negativo. Este cuerpo metálico poroso 24 es diferente que el cuerpo metálico monolítico 26 conforme a la Figura 2, permeable al aire, lo que conlleva que pueda prescindirse de los canales de suministro de aire 8. El cuerpo metálico poroso 24 puede, por consiguiente, aplicarse continuamente sobre la capa de contacto 18, los recesos en forma de canales no son aquí necesarios.

15 La estructura estratificada mostrada en las Figuras 2 y 3 de las capas funcionales individuales, así como sustratos, que forman juntos la unidad de conversión 4 electroquímica conectada por adherencia de materiales, puede calificarse también como pila multicapa 38. Esta pila multicapa 38 puede configurarse de tal forma que diversas capas, representadas aquí ejemplarmente la capa de contacto 18, la capa de difusión 36, así como la capa funcional 34 del electrodo positivo 12 posiblemente también zonas de la capa autoportante 20, así como el sustrato 16
20 presentan una menor superficie con mayor expansión que las capas corrientes, lo que conlleva que se origine una ranura circunferencial 40, particularmente apropiada para insertar allí un sello 42.

25 En la Figura 4 se representa una posición de instalación de una pila multicapa 38 de las Figuras 2 ó 3 en una célula de conversión de energía 2, particularmente una célula de una batería metal-aire. Esta célula 2 presenta además placas de la carcasa 50 y 50' (también placas interconectoras), que tienen recesos correspondientes para la unidad de conversión electroquímica 4, Además, en estos recesos hay también alojado un medio de almacenamiento 44, donde la disposición exacta no se discutirá en este punto en más detalle. Sin embargo, debería discutirse aquí sobre la disposición del sello 42, que se inserta por un lado entre las partes de carcasa 50 y 50' de la celda 2, y a su vez sobresale en la ranura 40 de la unidad de convertidor. La unidad de conversión 4 la porta, por consiguiente, el sello 42 insertado en la ranura 40, donde en este contexto debe mencionarse como ventajoso que apenas actúen
30 tensiones mecánicas sobre la unidad de conversión 4, se asegure mediante el contacto lateral 46 ya descrito conforme a las Figuras 2 y 3 con la pieza de carcasa 50 y 50'. Por consiguiente, puede realizarse un considerable desacoplamiento mecánico del MEA de la célula 2 con al mismo tiempo buen contacto. En la Figura 5 hay una representación ampliada del fragmento V en la Figura 4, donde la distribución del sello 42 puede identificarse más claramente, ya que sobresale en la ranura 40 de la unidad de conversión 4. Si fuera necesario, podría preverse una
35 junta 48, por ejemplo, un cordón de soldadura o una unión soldada entre la unidad de conversión 4 y la pieza de carcasa 50, 50'.

Además de la verificabilidad separada ya citada de la unidad de conversión 4 integrada, que se relaciona particularmente con la bondad de contacto de los componentes individuales y el montaje libre de carga que una estabilidad mecánica claramente mejorada de toda la estructura, debería mencionarse también, que mediante la
40 célula descrita y la unidad de conversión 4 descrita se reduce muy fuertemente el coste de fabricación de una pila, que consista en varias células 2. Esto conlleva de nuevo un diseño claramente más simple de las piezas de la carcasa 50, 50', o sea las llamadas placas interconectoras. De este modo aumenta el volumen disponible para el medio de almacenamiento 44, lo que conduce de nuevo a una mayor densidad de energía, así como a la disminución de los costes por pila.

45

REIVINDICACIONES

- 5 1. Célula de conversión de energía (2) con una unidad de conversión electroquímica (4), donde la célula de conversión de energía (2) comprende una cara eléctricamente positiva (6) con una alimentación de gas de proceso (8) y una cara eléctricamente negativa (10) y entre ambas caras está dispuesta la unidad de conversión electroquímica (4), que presenta un sustrato autoportante y varias capas funcionales (28), caracterizada porque la unidad de conversión electroquímica (4) presenta un electrodo positivo (12) y un electrodo negativo (14) y porque el electrodo negativo (14) comprende un sustrato metálico poroso autoportante (16) y porque la unidad de conversión electroquímica (4) presenta un conjunto de sucesión estratigráfica, que sobre el sustrato metálico poroso autoportante (16) comprende aún las siguientes capas funcionales (28) en la secuencia indicada: una capa funcional (30) del electrodo negativo (14), una capa de electrolito (32), una capa funcional (34) del electrodo positivo (12), la capa de contacto (18) y la capa autoportante eléctricamente conductora (20) del electrodo positivo (12), donde entre la capa de electrolito (32) y la capa funcional (34) del electrodo positivo (12) está dispuesta una capa de barrera de difusión (30).
- 10
- 15 2. Célula de conversión de energía según la reivindicación 1, caracterizada porque el electrodo positivo (12) comprende una capa de contacto (18) y una capa autoportante (20) eléctricamente conductora.
3. Célula de conversión de energía según la reivindicación 2, caracterizada porque la capa autoportante (20) del electrodo positivo (12) presenta una capa protectora (22).
4. Célula de conversión de energía según la reivindicación 2 ó 3, caracterizada porque la capa autoportante (20) del electrodo positivo (12) comprende un cuerpo (24) metálico poroso.
- 20 5. Célula de conversión de energía según la reivindicación 2 ó 3, caracterizada porque la capa autoportante (20) del electrodo positivo (12) comprende un cuerpo (26) metálico monolítico plano.
6. Célula de conversión de energía según una de las anteriores reivindicaciones, caracterizada porque el sustrato autoportante (16) y las capas funcionales (18) están unidos por adherencia de materiales.
- 25 7. Célula de conversión de energía según una de las anteriores reivindicaciones, caracterizada porque el sustrato autoportante (16) y las capas funcionales (28), así como la capa autoportante (20), se superponen de manera plana para dar una pila multicapa (38), caracterizada porque la pila multicapa (38) presenta, al menos parcialmente, una ranura circunferencial (40).
8. Célula de conversión de energía según una de las anteriores reivindicaciones, caracterizada porque el sustrato metálico poroso autoportante (16) del electrodo negativo (14) consiste en una aleación a base de hierro o de níquel.

FIG 1
Estado del Arte

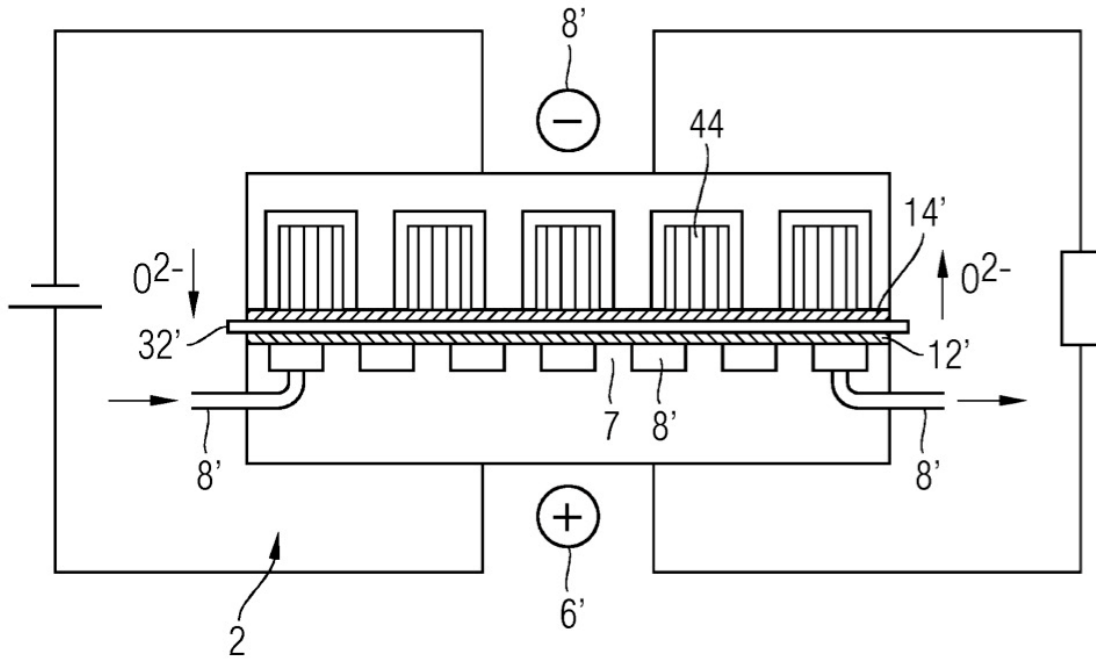


FIG 2

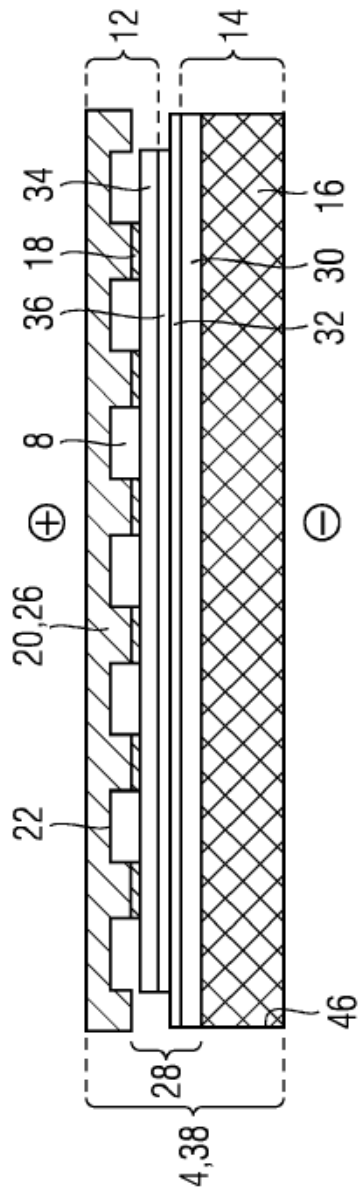


FIG 3

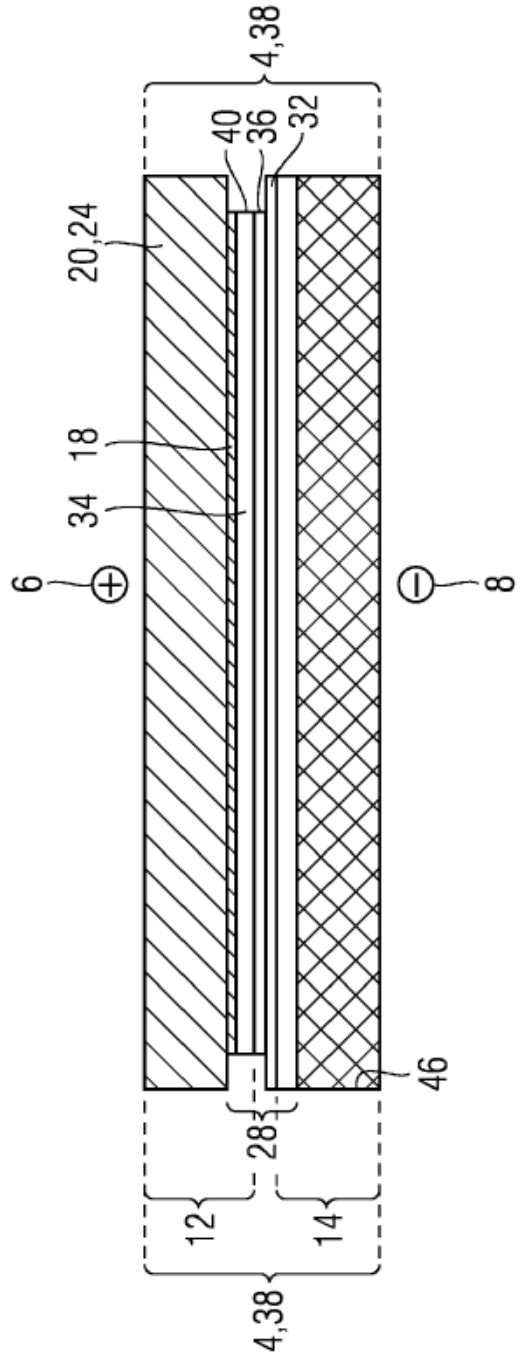


FIG 4

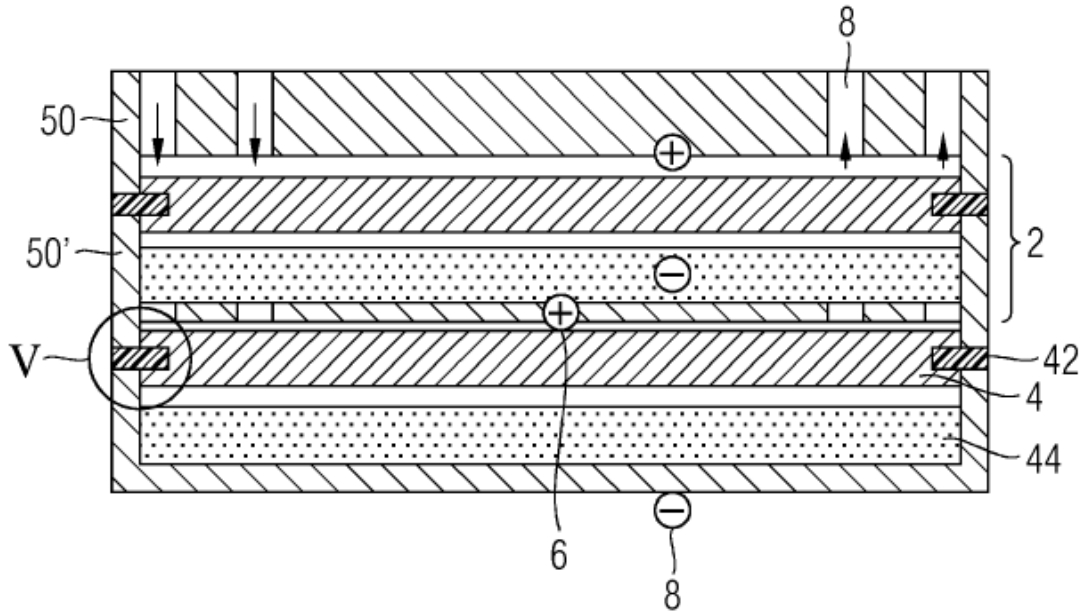


FIG 5

