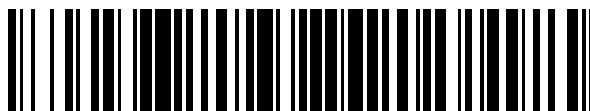


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 532**

51 Int. Cl.:

H01M 8/18 (2006.01)
H01M 8/20 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)
H01M 4/92 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01)
C25B 11/04 (2006.01)
C25B 1/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2015** **PCT/EP2015/080355**
87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016** **WO16097217**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2015** **E 15816148 (9)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018** **EP 3235040**

54 Título: **Electrodo para celdas electroquímicas y composición de las mismas**

30 Prioridad:

19.12.2014 US 201462094206 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.02.2019

73 Titular/es:

INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (100.0%)
Via Bistolfi 35
20134 Milano, IT

72 Inventor/es:

ALLEN, CHRISTOPHER, J.;
ABRAHAM, SOBHA y
HARDEE, KENNETH, L.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 698 532 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

Electrodo para celdas electroquímicas y composición de las mismas

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un electrodo para celdas y sistemas electroquímicos que se utilizarán, por ejemplo, en baterías recargables para el almacenamiento de energía.

10 Antecedentes de la invención

Las celdas y sistemas electroquímicos, por ejemplo, baterías recargables y pilas de combustible, desempeñan un papel crucial en varias aplicaciones tales como el almacenamiento, la conversión y gestión de energía; en particular, pueden emplearse para abordar problemas de estabilidad de la red junto con fuentes de energía tanto renovables como no renovables.

Entre las baterías recargables, las baterías de flujo representan una solución particularmente ventajosa para las aplicaciones anteriores debido a sus costes limitados, alta eficiencia, modularidad y fácil transportabilidad.

Las baterías de flujo normalmente comprenden una pluralidad de celdas electroquímicas y proporcionan almacenamiento de energía a través de uno o más compuestos electroactivos disueltos en electrolitos líquidos. En las baterías de flujo de zinc y bromo, por ejemplo, una solución acuosa de bromuro de zinc se almacena en dos tanques y puede circular a través del sistema. Durante el ciclo de carga de la batería, el zinc metálico es galvanizado desde la solución de electrolito en la superficie del electrodo negativo, mientras se forma bromo en el electrodo positivo. Al momento de la descarga ocurre el proceso inverso: el bromo se reduce a bromuro, mientras que el zinc metálico se disuelve en la solución, donde permanece disponible para el siguiente ciclo de carga de la batería.

Ventajosamente, las baterías de flujo de zinc y bromo se pueden dejar completa e indefinidamente descargadas sin daño; no tienen limitaciones prácticas de vida útil, y proporcionan un alto voltaje de celda y densidad de energía en comparación con otros tipos de baterías de flujo.

El creciente interés en las celdas y sistemas electroquímicos descritos anteriormente se traduce en esfuerzos continuos dirigidos a optimizar estos dispositivos en términos de coste, eficiencia y tiempo de vida, y también con respecto a su impacto potencial en relación con cuestiones ambientales y de salud y seguridad.

En este sentido, la optimización de los electrodos donde se produce la reacción electroquímica es clave para mejorar el rendimiento general de los sistemas que los implementan. Un parámetro que puede emplearse de manera útil para evaluar la eficiencia de las celdas electroquímicas recargables es la eficiencia del voltaje, definida como la relación entre el voltaje de descarga promedio y el voltaje de carga promedio de la celda, expresado en porcentaje. La eficiencia del voltaje es, por lo tanto, una función de la energía requerida por el sistema para cargarlo durante las operaciones de almacenamiento, por un lado, y de la energía liberada por el sistema durante la descarga, por el otro. Cuanto mayor sea la eficiencia de voltaje de la celda, más conveniente será en términos de costes operativos y rendimiento energético.

En una batería de flujo de zinc y bromo, es posible alcanzar y mantener una eficiencia de voltaje superior al 66 % usando un electrodo metálico recubierto con una composición catalítica que comprende altos porcentajes molares de uno o de ambos iridio y platino, por ejemplo el 70 % y el 23 % respectivamente, junto con otros metales catalíticos. Como se cree que el platino fomenta la reacción de reducción de bromo, no es sorprendente que un recubrimiento con un contenido de platino relativamente alto muestre rendimientos satisfactorios en términos de eficiencia de voltaje, ya que impacta favorablemente sobre la energía del proceso de descarga de la celda.

Sin embargo, tanto el iridio como el platino son materiales particularmente costosos y su precio tiene un gran impacto en los costes de producción de los electrodos.

Además, los riesgos de la exposición ocupacional a determinados compuestos que contienen platino incluyen afecciones respiratorias y de la piel que requieren límites de exposición estrictos y/o limitan la capacidad de fabricación diaria de una instalación de producción. En el campo de los convertidores catalíticos para su uso en la conversión de contaminantes automotrices, el platino normalmente es el metal noble abundante en la formulación del catalizador. Por lo tanto, un recubrimiento concentrado de platino bajo pero eficaz, que aumenta el rendimiento de la reacción redox de bromo en baterías de flujo de zinc y bromo, y limita la exposición al platino y las afecciones asociadas durante la manipulación, es un beneficio adicional.

Además, cualquier batería o proceso de electrólisis que emplee galvanizado/desgalvanización metálica sobre una superficie de electrodo (como una batería de Zn-halógeno) se beneficia de los bajos niveles de impurezas metálicas. Dichas impurezas incorporadas en el proceso electroquímico pueden dar lugar a un recubrimiento metálico no uniforme, el crecimiento de dendritas metálicas y una vida celular acortada. El electrolito contaminado con metal

puede derivarse de la disolución del sustrato revestido de óxido de metal mezclado, que ha demostrado ser particularmente frecuente en el caso de ciertos recubrimientos que contienen platino. Por ejemplo, las primeras investigaciones sobre recubrimientos de óxido metálico mixto de Pt-Ir (70:30 % en peso) para la extracción electrolítica revelaron una disolución preferencial de platino sobre el iridio (D. Wensley y I.H. Warren, "Progressive Degradation of Noble Metal Coated Titanium Anodes in Sulfuric Acid and Acidic Copper Sulfate Electrolytes", Hydrometallurgy, 1 (1976), pp. 259-276; D. Wensley y I.H. Warren, "Corrosion and Passivation Behavior of Noble Metal Coated Anodes in Copper Electrowinning Applications," Metall. Trans. B, diciembre de 1979, Volumen 10, Número 4, pp. 503-511). La corrosión de óxido metálico mixto también puede acelerarse con aditivos orgánicos. Los complejantes orgánicos a menudo se introducen en electrolitos que contienen bromo para controlar la solubilidad de este componente volátil. El mantenimiento de relaciones de peso de platino bajas pero efectivas en la matriz de óxido metálico mixto minimiza los riesgos potenciales relacionados con la liberación de impurezas de platino en el electrolito. Esto es beneficioso para un sistema de batería que se espera que requiera poco o ningún mantenimiento a lo largo de su vida útil y que proporcione un rendimiento constante durante más de 10 años.

Por lo tanto, los parámetros que deben tenerse en cuenta en el diseño de electrodos para celdas electroquímicas, por ejemplo en aplicaciones de almacenamiento de energía, son los que definen el rendimiento del electrodo (como la eficiencia de tensión, densidad de corriente, la estabilidad y la vida útil) y aquellos que impactan en los costes y cuestiones de seguridad (como los costes de las materias primas que constituyen el electrodo y los costes relacionados con la gestión y eliminación de posibles materiales peligrosos empleados en el proceso de fabricación). Todos estos parámetros afectan la economía general del sistema y deben optimizarse globalmente.

Por lo tanto, es deseable producir un electrodo para celdas electroquímicas provisto de una composición de recubrimiento catalítico adecuada que permita alcanzar eficiencias de alto voltaje, posiblemente por encima del 70 % y preferiblemente por encima del 73 %, y buena estabilidad para tiempos de vida útil superiores a 10 años. Dicha composición de recubrimiento catalítico también debería minimizar los costes de las materias primas y la cantidad de sustancias peligrosas empleadas para su preparación, sin comprometer, y posiblemente mejorar, la eficacia y la duración del electrodo.

La patente US 2005/211569 describe un electrodo para la oxidación de amoníaco en el que un recubrimiento catalítico que comprende una mezcla del 85 % de rutenio y el 15 % de platino se deposita sobre un sustrato metálico. También se mencionan mezclas catalíticas de rutenio, platino e iridio.

La patente US 2004/126631 describe un electrodo de pila de combustible hecho de una aleación que comprende platino y rutenio. Por lo tanto, se considera que este documento desvela el preámbulo de la reivindicación 1.

La patente DE 26 58 852 describe un electrodo para la conversión anódica de etilenglicol en el que el rutenio es el material electroquímicamente activo con metales del grupo del Pt que se añaden opcionalmente.

El artículo "Composition and activity of high surface area PtRu catalysts towards adsorbed CO and methanol electrooxidation - A DEMS study" de JUSYS Z ET AL, publicado en Electrochimica Acta, (2002) páginas 3693-3706, describe electrodos de pila de combustible que implementan catalizadores de PtRu con relaciones variables de Pt/Ru.

La patente US 4 540 639 describe una celda de flujo de zinc-bromo con un catalizador de flotación libre que comprende rutenio.

La patente US 2003/143443 describe una celda de flujo de hidrogeno/borohidruro de sodio en donde se usa un catalizador bimetalico de platino-rutenio dispersado en un soporte de carbono.

Sumario de la invención

Varios aspectos de la invención se exponen en las reivindicaciones adjuntas.

En un aspecto, la presente invención se refiere a un electrodo para su uso en celdas electroquímicas que comprende un sustrato metálico y un recubrimiento catalítico aplicado sobre el sustrato. El recubrimiento catalítico comprende una mezcla de metales nobles u óxidos de metales nobles según la siguiente composición: 70-80 % de rutenio, 17-25 % de iridio y 1-5 % de platino, expresándose las cantidades en porcentaje molar referidas a los elementos, y sumando hasta el 100 %.

El recubrimiento catalítico puede aplicarse sobre el sustrato metálico directamente sobre la superficie metálica o sobre una o más capas intermedias de diferente composición, carga y espesor con respecto al recubrimiento catalítico. El recubrimiento se puede aplicar usando cualquier método de aplicación apropiado conocido tal como, por ejemplo, cepillado, rodillo, electrolgalvanizado, inmersión, grabado, métodos de pulverización o deposición de vapor química o física.

Los inventores observaron que el recubrimiento catalítico reivindicado, a pesar de sus relaciones de Ir/Ru y Pt/Ru

relativamente bajas, exhibe eficiencias de voltaje sorprendentemente altas, normalmente superiores al 70 %, cuando el electrodo revestido catalíticamente se usa en pilas electroquímicas tales como baterías recargables. Dicha composición de recubrimiento puede ser ventajosa en términos de los costes de las materias primas debido al contenido relativamente bajo de iridio y platino. Además, una composición que contiene platino en cantidades iguales o inferiores al 5 % (en porcentaje en moles) puede proporcionar la ventaja de reducir los problemas de disolución del platino que podrían dar lugar a la contaminación del electrolito. También puede proporcionar la ventaja de reducir el riesgo de exposición ocupacional a compuestos precursores que contienen platino usados en el proceso de fabricación de la composición de recubrimiento. En una realización, la carga de rutenio, iridio y platino del recubrimiento catalítico se selecciona entre 5 y 30 g/m² referida a los elementos. Este intervalo asegura que el electrodo ofrezca los rendimientos requeridos en términos de eficiencia de voltaje, en particular cuando se utiliza en conexión con baterías de flujo para aplicaciones de almacenamiento de energía, como baterías de flujo de zinc y bromo, mientras mantiene relativamente baja la cantidad total de platino e iridio.

El recubrimiento catalítico comprende una mezcla de metales nobles u óxidos de metales nobles que consiste en el 70-80 % de rutenio, el 17-25 % de iridio y el 1-5 % de platino expresado en porcentaje molar referido a los elementos. El electrodo con dicha composición de recubrimiento sorprendentemente presenta eficiencias de voltaje mejoradas, por encima del 73 %, y puede ser particularmente conveniente en términos de coste, estabilidad y duración. Además, el contenido de platino particularmente bajo puede ser ventajoso para reducir los problemas de disolución de platino y el riesgo de exposición ocupacional.

En otra realización, el sustrato metálico del electrodo está hecho de un material de titanio. El material de titanio puede ser cristalino, amorfo o contener cristallitos; puede ser compacto o poroso. Los electrodos basados en titanio pueden presentar ventajas en relación con la capacidad del material para resistir en ambientes químicamente agresivos, sus buenas propiedades de conducción y estabilidad mecánica, y finalmente porque se puede trabajar fácilmente en varias formas, como redes, láminas, tubos y alambres.

En otra realización, el sustrato metálico del electrodo es poroso y exhibe una porosidad media del 40 al 60 %, en el que por porosidad media se entiende la fracción del volumen de vacíos sobre el volumen total del material expresado en porcentaje. Los valores especificados se miden utilizando el método de punto único de Brunauer, Emmett y Teller (BET). La porosidad reivindicada puede tener la ventaja de proporcionar una mayor área específica y una densidad de corriente disminuida en la superficie del electrodo, lo que da como resultado un voltaje de la celda mejorado. Además, la porosidad del sustrato metálico puede hacer que el material sea permeable a al menos una de las soluciones electrolíticas que circulan dentro de la celda electroquímica. Esta característica puede explotarse ventajosamente en sistemas sin membrana, en particular en baterías de flujo sin membrana, tales como baterías de flujo de zinc y bromo sin membrana.

Entre el recubrimiento catalítico y el sustrato a base de titanio de un electrodo poroso, puede resultar beneficioso interponer una o más capas intermedias que comprenden titanio. Esto puede tener la ventaja de inhibir la humectación del recubrimiento y controlar su distribución a través de la sección transversal del electrodo durante la deposición. Dependiendo de la configuración de flujo de la celda, el aislamiento de la concentración de recubrimiento en la superficie del electrodo más cercano al área de reacción puede ayudar a maximizar la exposición del catalizador y, a su vez, minimizar los requisitos de carga.

Como una alternativa rentable y de rendimiento efectivo al titanio poroso, el sustrato metálico del electrodo puede comprender subóxidos de titanio. Estas fases de Ti_xO_y, donde x e y normalmente están en el intervalo de 2-10 y 3-19, respectivamente, ofrecen una ventaja inherente de coste y de producción. Se pueden producir mediante la reducción de precursores básicos como óxido de titanio con un aporte de energía razonable y también ofrecen una estabilidad y resistencia a la corrosión mejoradas en electrolitos que contienen cloruro y bromuro de bajo pH, como los que se encuentran normalmente en la superficie del electrodo de la batería de flujo. Específicos para la reacción del bromo, los subóxidos seleccionados también ofrecen beneficios catalíticos en relación con el titanio tradicional.

Según otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para la producción del electrodo como se ha descrito anteriormente. El método comprende los siguientes pasos secuenciales: primero, se aplica una solución precursora que contiene una mezcla de rutenio, platino y opcionalmente compuestos de iridio en una o más capas sobre el sustrato metálico; segundo, el sustrato metálico se seca después de cada recubrimiento a una temperatura de 80 °C a 150 °C; finalmente, el sustrato de metal seco se trata térmicamente a una temperatura de 350 °C a 600 °C. La solución precursora puede aplicarse sobre el sustrato metálico, en 3 a 8 recubrimientos, directamente sobre el sustrato o sobre una o más capas intermedias depositadas sobre el sustrato metálico.

Según otro aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para el almacenamiento de energía que hace uso de al menos una celda electroquímica que contiene una solución electrolítica de bromuro de zinc y está equipada con al menos un electrodo según la presente invención. En correspondencia con dicho electrodo, durante el ciclo de carga y descarga de la celda electroquímica, tiene lugar la reacción reversible $\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$. El proceso de carga y descarga de la celda electroquímica puede ejecutarse en ciclos periódicos por medio de un circuito eléctrico externo conectado a la celda. Durante dichos ciclos periódicos, en la celda electroquímica elemental, tiene lugar el desprendimiento/reducción alternativa del bromo en el electrodo de la presente invención, mientras que en un

segundo electrodo contenido dentro de la celda se produce el galvanizado/desgalvanización periódica del zinc.

Según otro aspecto, la presente invención se refiere a una batería de flujo que comprende al menos un electrodo según la presente invención. Ventajosamente, la batería de flujo puede ser una batería de flujo de zinc y bromo, una batería de flujo de hidrógeno/bromo o una batería de flujo de especies redox/bromo orgánico y el electrodo puede usarse para el desprendimiento/reducción alternativa de bromo. Las baterías de flujo según la invención pueden emplearse de manera rentable en aplicaciones de almacenamiento de energía debido a su eficacia mejorada de voltaje, densidad de potencia, estabilidad y duración. La atención al tipo y cantidad de materiales utilizados en la composición del recubrimiento catalítico del electrodo o electrodos, empleados en la batería de flujo reivindicada, pueden proporcionar beneficios adicionales en términos de reducción del coste del electrodo y minimización de los riesgos laborales.

Según otro aspecto, el electrodo como se describe anteriormente en este documento puede emplearse para la electrólisis de electrolitos bromados para la producción de bromo como un producto químico básico.

Los siguientes ejemplos se incluyen para demostrar realizaciones particulares de la invención, cuya viabilidad ha sido ampliamente verificada en el intervalo de valores reivindicado.

Los expertos en la materia apreciarán que las composiciones y técnicas descritas en los ejemplos que siguen representan composiciones y técnicas descubiertas por los inventores que funcionan bien en la práctica de la invención; sin embargo, los expertos en la materia deberían apreciar, a la luz de la presente descripción, que se pueden hacer muchos cambios en las realizaciones específicas que se describen y aún obtener un resultado parecido o similar sin apartarse del alcance de la invención.

Ejemplo 1

Se preparó una solución de recubrimiento disolviendo los siguientes compuestos en 17 ml de HCl 0,1 M y 1 ml de solución de t-octilfenoxipolietoxietanol comercializada por Dow Chemicals con el nombre comercial Triton® X-100:

0,641 g de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$;
0,395 g de $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$;
0,038 g de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Esta solución se revistió con brocha sobre un sustrato de titanio poroso de 2,0 mm de espesor (4 cm² de área de sombra), con un volumen medio de poro igual al 50 %, montado en un bastidor de lámina de titanio. La muestra se secó a 110 °C durante 10 minutos y luego se coció a 470 °C durante 10 minutos. Se aplicaron un total de tres capas para proporcionar un recubrimiento de RuO_2 , IrO_2 y Pt con una composición nominal del 75 % de Ru, 23 % de Ir y 2 % de Pt por porcentaje en moles. La muestra revestida se puso en una celda electroquímica opuesta a un electrodo de lámina de titanio. La celda se puso en un circuito abierto durante 30 segundos y luego se descargó a 532 mA hasta que se eliminó por completo el zinc. El voltaje de la celda se controló durante la prueba. La eficiencia de voltaje medida fue del 79 %. La estabilidad a corto plazo se ha evaluado realizando 50 ciclos de carga/descarga y controlando el voltaje de la celda; después de cada experimento, la eficiencia del voltaje se mantuvo por encima del 99,0 % de la eficiencia inicial. La estabilidad a largo plazo se ha evaluado realizando 5000 ciclos de carga/descarga y controlando el voltaje de la celda; la eficiencia del voltaje ha demostrado mantenerse por encima de 95.

Ejemplo 2 (no según la invención)

Se prepara una solución de recubrimiento disolviendo los siguientes compuestos en 17 ml de HCl 0,1 M y 1 ml de solución de octilfenoxipolietoxietanol comercializada por Dow Chemicals con el nombre comercial Triton® X-100:

0,7815 g de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$;
0,30489 g de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Esta solución se revistió con brocha sobre un sustrato de titanio poroso de 2,0 mm de espesor (4 cm² de área de sombra) montado en un bastidor de lámina de titanio. La muestra se secó a 110 °C durante 10 minutos y luego se coció a 470 °C durante 10 minutos. Se aplicaron un total de cuatro capas para proporcionar un recubrimiento de RuO_2 y Pt con una composición nominal del 85 % de Ru y el 15 % de Pt en porcentaje molar referido a los elementos. La muestra revestida se puso en una celda electroquímica opuesta a un electrodo de lámina de titanio. Una solución electrolítica compuesta de ZnBr_2 , ZnCl_2 , Br_2 con agente complejante MEP se hizo circular a través de la celda con una bomba. El electrolito se mantuvo a una temperatura de 40-45 °C. Se aplicó una corriente de 200 mA a la celda durante 10 minutos para desprender bromo y galvanizar zinc sobre el electrodo de lámina de titanio. La celda se puso en un circuito abierto durante 30 segundos y luego se descargó a 532 mA hasta que se eliminó por completo el zinc. El voltaje de la celda se controla durante la prueba. Se encontró que la eficiencia de voltaje resultante era del 78,5 %. La estabilidad a corto plazo se ha evaluado realizando 50 ciclos de carga/descarga y controlando el voltaje de la celda; después de cada experimento, se encontró que la eficiencia del voltaje era superior al 99,0 % de la eficiencia inicial. La estabilidad a largo plazo se evaluó realizando 4500 ciclos de

carga/descarga y controlando el voltaje de la celda; la eficiencia del voltaje se mantuvo por encima de 95.

Contraejemplo 1

- 5 Se preparó una solución de recubrimiento disolviendo los siguientes compuestos en 17 ml de HCl 0,1 M y 1 ml de solución de octilfenoxipoliétoxietanol comercializada por Dow Chemicals con el nombre comercial Triton® X-100:

RuCl₃: 0,641195 g

H₂IrCl₆: 0,429062 g

- 10 Esta solución se revistió con brocha sobre un sustrato de titanio poroso de 2,0 mm de espesor (4 cm² de área de sombra) montado en un bastidor de lámina de titanio. La muestra se secó a 110 °C durante 10 minutos y luego se coció a 470 °C durante 10 minutos. Se aplicaron un total de cuatro capas para proporcionar un recubrimiento de RuO₂ e Ir con una composición nominal del 75 % de Ru y el 25 % de Ir en porcentaje molar referido a los elementos.
- 15 La muestra revestida se puso en una celda electroquímica opuesta a un electrodo de lámina de titanio. Una solución electrolítica compuesta de ZnBr₂, ZnCl₂, Br₂ con agente complejante MEP se hizo circular a través de la celda con una bomba. El electrolito se mantuvo a una temperatura de 40-45 °C. Se aplicó una corriente de 200 mA a la celda durante 10 minutos para desprender bromo y galvanizar zinc sobre el electrodo de lámina de titanio. La celda se puso en un circuito abierto durante 30 segundos y luego se descargó a 532 mA hasta que se eliminó por completo el zinc.
- 20 El voltaje de la celda se controla durante la prueba. La eficiencia de voltaje resultante fue del 71 %. La estabilidad a corto plazo se ha evaluado realizando 50 ciclos de carga/descarga y controlando el voltaje de la celda; después de cada experimento, se encontró que la eficiencia del voltaje era superior al 99,0 % de la eficiencia inicial. La estabilidad a largo plazo se evaluó realizando 4500 ciclos de carga/descarga y controlando el voltaje de la celda; la eficiencia del voltaje se mantuvo por encima de 95.

- 25 La descripción anterior no debe ser considerada como limitante de la invención, que puede usarse según diferentes formas de realización sin apartarse de los alcances de la misma, y cuya extensión está únicamente definida por las reivindicaciones adjuntas.

- 30 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de la presente solicitud, el término "comprender" y variaciones del mismo tales como "que comprende" y "comprende" no pretenden excluir la presencia de otros elementos, componentes o pasos de proceso adicionales.

- 35 La discusión de documentos, actos, materiales, dispositivos, artículos y similares se incluye en esta memoria descriptiva únicamente con el fin de proporcionar un contexto para la presente invención. No sugiere o representa que alguno o todos estos objetos formaban parte de la base de la técnica anterior o eran conocimientos generales comunes en el campo relevante para la presente invención antes de la fecha de prioridad de cada reivindicación de esta solicitud.

40

REIVINDICACIONES

1. Electrodo para su uso en celdas electroquímicas, que comprende:

- 5 - un sustrato de metal;
 - un recubrimiento catalítico que comprende una mezcla de metales nobles u óxidos de los mismos, **caracterizado por que** dicha mezcla comprende el 70-80 % de rutenio, el 17-25 % de iridio y el 1-5 % de platino en un porcentaje molar referido a los elementos.

10 2. El electrodo según la reivindicación 1, en el que la carga de rutenio, iridio y platino es de 5 a 30 g/m² referida a la suma de los elementos.

 3. El electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho sustrato metálico consiste en un material de titanio.

15 4. El electrodo según la reivindicación 3, que comprende además una capa intermedia que contiene material de titanio aplicado entre dicho sustrato metálico y dicho recubrimiento catalítico.

20 5. El electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho sustrato tiene una porosidad media del 40 % al 60 %.

 6. El electrodo según la reivindicación 4, en el que dicho material de titanio comprende subóxidos de titanio según la fórmula Ti_xO_y, en la que x está en el intervalo de 2 a 10 e y está en el intervalo de 3 a 19.

25 7. Método para la producción de un electrodo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende los siguientes pasos secuenciales:

- aplicar una solución precursora que comprende una mezcla de compuestos de rutenio, iridio y platino en una o más capas sobre dicho sustrato de metal;
 30 - secar dicho sustrato de metal después de cada recubrimiento a una temperatura de 80 °C a 150 °C;
 - tratar térmicamente dicho sustrato de metal seco a una temperatura de 350 °C a 600 °C.

 8. El método según la reivindicación 7, en el que la solución precursora se aplica a dicho sustrato metálico en 3 a 8 capas.

35 9. Proceso de almacenamiento de energía que comprende los siguientes pasos:

- hacer circular una solución de bromuro de zinc dentro de al menos una celda electroquímica;
 - realizar la electrólisis de dicha solución dentro de dicha celda electroquímica;

40 estando dicha celda electroquímica equipada con al menos un electrodo que comprende un sustrato metálico y un recubrimiento catalítico que comprende una mezcla de metales nobles u óxidos de los mismos, en donde dicha mezcla comprende el 60-85 % de rutenio, el 0-25 % de iridio y el 1-15 % de platino en porcentaje molar referido a los elementos, en donde dicho electrodo desprende y reduce alternativamente bromo.

45 10. El proceso según la reivindicación 9, en el que dicho electrodo es un electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 6.

50 11. El proceso según una de las reivindicaciones 9 o 10 que comprende además la ejecución de un ciclo periódico de carga y descarga eléctrica en dicha celda electroquímica por medio de un circuito eléctrico externo.

 12. Batería de flujo que comprende al menos un electrodo según la reivindicación 1.

55 13. La batería de flujo según la reivindicación 12, en la que dicho electrodo es un electrodo según una de las reivindicaciones 2 a 6.

60 14. Batería de flujo que comprende al menos un electrodo que desprende y reduce alternativamente bromo que comprende un sustrato metálico y un recubrimiento catalítico que comprende una mezcla de metales nobles u óxidos de los mismos, en donde dicha mezcla comprende el 60-85 % de rutenio, el 0-25 % de iridio y el 1-15 % de platino en porcentaje molar referido a los elementos, en donde dicha batería de flujo es una batería de flujo de zinc/bromo, una batería de flujo de hidrógeno/bromo o una batería de flujo de especies redox orgánicas/bromo.