

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 529**

51 Int. Cl.:

H01M 2/02 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)
H01M 4/42 (2006.01)
H01M 10/36 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01)
H01M 8/18 (2006.01)
H01M 10/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.02.2014 PCT/GB2014/000054**
87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2014 WO14135828**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2014 E 14706658 (3)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019 EP 2965376**

54 Título: **Celda recargable de cobre-zinc**

30 Prioridad:

04.03.2013 GB 201303759

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.05.2020

73 Titular/es:

**CUMULUS ENERGY STORAGE LIMITED (100.0%)
AMP Technology Centre, Advanced
Manufacturing Park, Brunel Way
Rotherham S60 5WG, GB**

72 Inventor/es:

**HURWITZ, MICHAEL DAVID y
BRACKENBURY, DARRON ROLFE**

74 Agente/Representante:

RIZZO, Sergio

ES 2 762 529 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

Celda recargable de cobre-zinc

Campo de la invención

5 [0001] La presente solicitud se refiere a una celda recargable de cobre-zinc que comprende un separador de membrana polimérica útil como conductor de electrones y protones, pero que no es conductor de iones metálicos y es separador de membrana impermeable.

Antecedentes de la invención

10 [0002] Recientemente, se han llevado a cabo muchos experimentos para intentar desarrollar baterías recargables con un compuesto de zinc y electrolito alcalino utilizado como material de electrodo negativo, puesto que esta combinación presentaría muchas características excelentes, como alta densidad energética, alta tensión de funcionamiento, coste de material razonable, rendimiento de servicio de consumo excelente y características de servicio a temperatura baja. Tras muchos esfuerzos tecnológicos, se han encontrado mejoras para obtener operaciones cíclicas de carga y descarga de larga duración. Por ejemplo, se fabricó un electrodo depositando una mezcla de óxido de zinc y/o polvo de zinc y mercurio u óxido de mercurio sobre un colector de corriente donde el óxido de zinc y/o el polvo de zinc comprendían de 15 80 a 90 % en peso de la mezcla y el mercurio y el óxido de mercurio comprendían de 5 a 20 % en peso. Sin embargo, la capacidad de descarga de la batería con este electrodo disminuye gradualmente si la batería se somete a una operación de carga y descarga repetitiva incluso con la densidad de corriente baja de 2 a 3 mA/cm². En esta operación resultó difícil pasar de 50 ciclos, puesto que la capacidad disminuía a la mitad de la capacidad inicial. Las baterías recargables de uso comercial deben mantener más de la mitad de la capacidad inicial incluso después de la carga de 20 batería número 200. Para producir estas baterías, se necesitan nuevas mejoras en el electrodo de zinc, el electrodo positivo, el separador y el electrolito.

25 [0003] Se puede esperar una buena capacidad de recarga de una batería si el producto descargado del electrodo de zinc de la batería no se disuelve en el electrolito durante la descarga. Un electrodo analizado para evitar la disolución fue un electrodo de zinc de tipo lámina que contenía hidróxido de calcio para fijar los productos de descarga como CaZn(OH)₄ sobre el electrodo según informa N.A.Zhulidov en el certificado de autor de invención de la U.R.S.S. n.º 116812 presentado el 7 de marzo de 1958. Sin embargo, este electrodo no puede soportar un alto servicio de descarga de corriente debido a la formación de una película pasiva sobre el polvo de zinc que se denomina fenómeno de pasivación. También se analizó un electrodo negativo de tipo semiseco en el que se restringió la cantidad de electrolito para prevenir la disolución de los productos reactivos en el electrolito, pero también resulto poco satisfactorio.

30 [0004] La patente estadounidense n.º 684,204 da a conocer una batería recargable de cobre/zinc. No obstante, la batería no funcionaba de forma adecuada porque no comprendía una membrana.

[0005] La patente estadounidense n.º 4,037,033 da a conocer una batería recargable de níquel/zinc capaz de soportar muchos ciclos de carga y descarga.

35 [0006] Por consiguiente, se necesita una celda recargable de cobre-zinc que permita muchos ciclos de carga y descarga a una alta velocidad de descarga de corriente.

[0007] Las membranas conductoras de cationes y protones convencionales comprenden normalmente una lámina de un polímero homogéneo, una lámina estratificada de polímeros similares o una mezcla de polímeros.

[0008] Se ha demostrado que una variedad de polímeros son conductores de cationes.

40 [0009] Un ejemplo de este tipo de polímero es una familia de ácidos perfluorosulfónicos (PFSA), que son superácidos orgánicos sólidos, y las membranas se producen como láminas homogéneas.

[0010] Todos esos materiales poliméricos se basan en las funcionalidades de sulfonato (R-SO₃⁻) como la contracarga fija para los cationes móviles (H⁺, Li⁺, Na⁺, etc.), que son en general monovalentes.

45 [0011] Entre las alternativas para los conductores de protones poliméricos se incluyen los conductores de protones de óxido. Una amplia variedad de óxidos metálicos son conductores de protones, en general en su forma hidratada o hídrica. Estos óxidos incluyen óxidos que contienen metales preciosos hidratados, como RuO_x (H₂O)_n y (Ru--Ti)O_x (H₂O), óxidos ácidos de los elementos pesados posteriores a la transición, como óxidos de antimonio ácidos y óxidos de estaño, y los óxidos de los metales de transición temprana más pesados, como Mo, W y Zr. Muchos de estos materiales son útiles también como óxidos mixtos. Algunos óxidos que no encajan en esta descripción pueden resultar útiles también, como la sílice (SiO₂) y la alúmina (Al₂O₃), aunque estos se utilizan generalmente como, o con, modificadores.

50 [0012] El número de óxidos metálicos que pueden servir como conductores de protones es demasiado grande como para analizarse por completo en detalle en el presente documento. Este grupo, que puede resumirse como aquellos

elementos que forman óxidos hidratados insolubles que no son básicos, incluye no solo conductores de protones conocidos, sino también superácidos de óxido que proporcionarán una multitud de protones libres en presencia de un medio acuoso.

5 **[0013]** Se sabe que el fosfato de circonio, específicamente el fosfato de circonio-alfa, es un excelente conductor de protones cuando se prueba como polvo a temperatura ambiente. En estas condiciones, el compuesto se hidrata (Zr(HPO₄)₂·2 H₂O), y la mayor parte de la conductividad es el resultado de la migración de protones sobre la superficie de los cristallitos individuales. Por encima de 120 °C, el agua de hidratación se pierde y la conductividad cae sustancialmente a un valor que representa la conductividad en masa del sólido, que aumenta de 1,42 μS a 200 °C a 2,85 μS a 300 °C. Con esta combinación de propiedades, el fosfato de circonio-alfa es adecuado para su uso en celdas de combustible de baja temperatura (<100 °C) o en celdas de combustible de mayor temperatura (> 150 °C).

[0014] Esta estructura no es exclusiva del fosfato de circonio-alfa. El hafnio, el titanio, el plomo y el estaño tienen fosfatos que se cristalizan en esta estructura. Estos compuestos tienen sustancialmente menos volumen libre en sus estructuras que el compuesto de circonio, y se espera que muestren una menor movilidad de protones.

15 **[0015]** El tungsteno y el molibdeno ofrecen dos grupos de conductores de protones. El primero de estos grupos son los metales simples completamente oxidados, por ejemplo, el trióxido de tungsteno (WO₃). Este compuesto ha sido objeto de mucho interés debido a sus propiedades electrocrómicas. Este óxido puede reducirse electroquímicamente de forma repetida en estado sólido, con un cambio de color de amarillo claro a azul, y volver a oxidarse a la forma amarilla clara. Esta propiedad se ha utilizado para producir ventanas electrocrómicas que pueden aclararse y oscurecerse según se desee. Esta reacción ocurre sin ningún reordenamiento significativo de la red cristalina. Como resultado, mantener la neutralidad de carga requiere que un catión (protón) se disperse en la estructura y resida en un sitio intersticial. Al mantener un sesgo apropiado a través de una película de óxido, se puede mantener un flujo de protones.

20 **[0016]** La segunda familia de compuestos de tungsteno y molibdeno que ha demostrado tener una alta conductividad protónica son los hetero- y homo- polimolibdatos y politungstatos. Esta descripción abarca una amplia gama de compuestos con composiciones muy variadas, todos los cuales se basan en la fusión de grupos de octaedros MO₆ (M=Mo, W) mediante el intercambio de bordes o esquinas. Estos iones (y todos son aniones) tienen una fórmula genérica de (X^{k+} M_n O_(3n+m))^{(2m-k)-} donde k es la carga positiva del heteroátomo, si existe, y m es el número de esquinas octaédricas no compartidas en la estructura.

25 **[0017]** La variedad de compuestos en esta categoría continúa expandiéndose, con nuevos compuestos que se sintetizan y caracterizan regularmente. Algunos de ellos, como el (Mo₁₆ V₁₄ O₈₄)¹⁴⁻ ión, tienen estructuras muy complejas.

30 **[0018]** Se ha demostrado que los compuestos de esta familia tienen conductividades de protones a temperatura ambiente de hasta 0,17 S.cm⁻¹ para H₃W₁₂PO₄₀*29 H₂O y 0,18 S cm⁻¹ para H₃Mo₁₂PO₄₀*29 H₂O (esto es en un orden de magnitud mayor que la conductividad de Nafion.RTM. medido en las mismas condiciones). Estos compuestos tienen la estabilidad térmica para seguir conduciendo protones por encima de 200 °C, aunque con una conductividad reducida. Estos compuestos no solo son conductores de protones por sí mismos, sino que cuando el gel de sílice se dopa con H₃W₁₂PO₄₀*29H₂O mientras se forma a partir de tetraetoxisilano (TEOS) mediante una reacción sol-gel, entonces el producto es un conductor de protones amorfo con una conductividad que varía con la concentración del tungstato, que puede estar presente hasta aproximadamente un 50 % en peso.

35 **[0019]** Otra familia de compuestos que ha demostrado tener una alta conductividad de protones son los oxoácidos de antimonio. Estos compuestos tienen una estructura que consiste en octaedros de SbO₆ con bordes o esquinas compartidas. Los oxígenos no compartidos son protonados (es decir, hidroxilos) y se mantiene la neutralidad de carga mediante cationes externos intercambiables. En estos ácidos, el antimonio puede estar en los estados de oxidación +3 o +5, o en una mezcla de los dos, dependiendo de las condiciones de síntesis y el tratamiento posterior. La etapa clave en la síntesis es la hidrólisis de SbCl₃, con o sin peróxido de hidrógeno, generalmente llevada a cabo a 0 °C. Cuanto más oxidantes sean las condiciones de hidrólisis, mayor será la fracción de antimonio en el estado de oxidación +5 en el producto final, y con una solución de hidrólisis suficientemente oxidante es posible obtener ácidos con todo el antimonio en el estado +5. El ácido precipita como un polvo blanco insoluble que tiene una estructura de marco de tipo pirocloro (basada en la simetría cúbica). El polvo se lava minuciosamente y se seca a temperatura ambiente antes de su uso posterior.

40 **[0020]** Los ácidos antimónicos se deshidratan al calentarlos en aire seco, perdiéndose la mayor parte del agua a unos 140 °C. Siempre que el material no se caliente por encima de 200 °C, reabsorberá agua del aire, incluso en condiciones normales de temperatura, y volverá a su peso original. El calentamiento a temperaturas superiores a 300 °C conduce a la desoxigenación, con el Sb⁺⁵ presente volviendo a Sb⁺³.

45 **[0021]** Se han producido películas delgadas de ácido antimónico sobre superficies conductoras depositando electroforéticamente partículas finas suspendidas en una solución de hidróxido de amonio en acetona. Aunque la

microscopía de exploración electrónica (SEM, por sus siglas en inglés) mostró que las capas resultantes eran lisas, no se proporcionó información sobre si estaban libres de poros, un requisito para esta aplicación.

5 **[0022]** Al igual que el tungsteno y el molibdeno, el tantalio y el niobio forman polianiones complejos altamente cargados. Estos materiales también son intercambiadores de cationes simples capaces de conducir protones y están sujetos a una deshidratación irreversible si se calientan por encima de 100 °C.

10 **[0023]** Estas familias de intercambiadores iónicos inorgánicos presentan diferencias considerables, pero también tienen tres características en común que las convierten en candidatas para utilizarse como electrolitos conductores de protones en celdas de combustible. La primera es que todas tienen protones fácilmente intercambiables. La segunda es que todas tienen estructuras de marco abiertas con canales para proporcionar trayectorias de baja resistencia para que los protones móviles circulen. La tercera es que todas retienen su conductividad de protones a temperaturas superiores a 200 °C y, en la mayoría de los casos, superiores a 300 °C. Parece que esta última característica permite utilizar estos compuestos en celdas de combustible que funcionan a temperaturas ligeramente elevadas, así como a las mismas temperaturas bajas (<100 °C) en las que se utilizan celdas de combustible de PEM (membrana de intercambio de protones) convencionales. Desafortunadamente, todos estos conductores de protones de óxido son materiales cerámicos que son difíciles de fabricar en películas finas sin punteado.

15 **[0024]** Existen otros compuestos inorgánicos con estructuras considerablemente diferentes que también ofrecen un alto grado de movilidad de protones. Estos compuestos inorgánicos incluyen óxidos y superácidos sólidos con superficies muy hidratadas. La conductividad de los protones proviene de los protones que se dispersan sobre la superficie de cristallitos individuales, o partículas en el caso de los materiales amorfos. Este efecto ya se ha descrito para el fosfato de circonio-alfa totalmente hidratado.

20 **[0025]** Los óxidos de rutenio hidratados son uno de los materiales que se sabe que pueden soportar una corriente iónica considerable a través del mecanismo de salto de protones de superficie descrito anteriormente. Sin embargo, el RuOx (H₂O)_n puro no sería aceptable para su uso en membranas de electrolito, debido a que este compuesto es un conductor metálico. Como tal, produciría un cortocircuito eléctrico en cualquier celda en la que se utilizara.

25 **[0026]** Las membranas de Nafion.RTM. «rellenas» de óxido de rutenio se han analizado como membranas de electrolito en celdas de combustible de metanol directo y se demostró que reducían el cruce de metanol. Desafortunadamente, en este caso también se descubrió que reducían la conductividad de protones considerablemente.

30 **[0027]** Se ha demostrado que una síntesis de aerogel dada a conocer recientemente es particularmente efectiva en la generación de materiales conductores de protones, en gran parte debido a que los productos de esta reacción tienen superficies muy altas con un alto grado de terminaciones de hidroxilo y una buena separación eléctrica de los dominios locales de RuOx. (Ru_{0.32}Ti_{0.68})O₂ es un conductor mixto con electrones y protones que actúan como portadores de carga y que fluyen en direcciones opuestas. Cuando se sintetiza normalmente como masa interior, la mayoría de la corriente es transportada por electrones. Cuando el material se sintetiza como un aerogel, con una superficie muy aumentada, la mayoría de la carga es transportada por protones. Esta es una demostración clara de la conductividad protónica superficial de RuO₂ y una ruta clara hacia una forma de utilizarla. La clave del proceso de aerogel es mantener la red de sol-gel muy dispersada, lo que se produce por la hidrólisis de una solución relativamente diluida de alcóxidos metálicos, separada a medida que se elimina el solvente. Se puede aprovechar un efecto similar en la producción de membranas, como se describe en una sección posterior de esta exposición.

35 **[0028]** La zircona sulfatada es un superácido sólido amorfo que recientemente ha recibido una gran atención como catalizador ácido principalmente para su uso en conversiones de hidrocarburos y como soporte ácido para otros catalizadores. Se ha demostrado que los óxidos de titanio y los óxidos de titanio y aluminio tienen propiedades similares, pero este análisis se centrará en los compuestos de zircona más conocidos.

40 **[0029]** Estos materiales se ven generalmente como óxidos metálicos amorfos con grupos sulfato unidos a su superficie. Se producen por una variedad de rutas. El método clásico es la precipitación de Zr(OH)₄ amorfo mediante el tratamiento de una solución acuosa de una sal de circonio con una base seguida de sulfonación del gel con ácido sulfúrico o sulfato de amonio. El Zr(OH)₄ amorfo también puede producirse mediante un método de sol-gel y sulfatarse de la misma manera. Ambos métodos son esencialmente síntesis de dos etapas. Se pueden producir materiales de mayor superficie mediante la reacción directa de ácido sulfúrico con el precursor de alcóxido. El catalizador se activa antes de utilizarse mediante calcinación a temperaturas entre 400 °C y 650 °C. Aunque estos materiales son ácidos fuertes de Bronsted, como los materiales de ácido perfluorosulfónico (PFSA, por sus siglas en inglés), requieren agua para la formación de protones libres.

45 **[0030]** Los sólidos con propiedades similares también se pueden producir con alúmina (Al₂O₃) en lugar de zircona. Estos materiales se producen combinando una sal, como Li₂SO₄ o RbNO₃, con la sal de aluminio correspondiente y sinterizando la mezcla para convertir la sal de aluminio en una matriz de alúmina. La sal del huésped permanece relativamente sin cambios. Estos materiales pueden prensarse para formar tabletas de aproximadamente 1-2 mm de espesor, que se probaron como electrolitos de celda de combustible. Cuando se hicieron funcionar a 400 °C, se

descubrió que producían resultados prometedores, con potenciales de una sola celda tan altos como 0,75 V observados a densidades de corriente de 200 mA/cm². La conductividad se atribuyó a los protones que se desplazaban por los sitios formados por la sal en la matriz de alúmina según la evidencia IR de la coordinación de H--SO₄ en el electrolito que contenía litio. Sin embargo, debido a la alta temperatura requerida para la conductividad, estos materiales no se consideran prometedores para su uso en un sistema unido por polímeros.

[0031] Todos los óxidos descritos anteriormente son potencialmente útiles como conductores de protones, si pudieran fabricarse en láminas lo suficientemente delgadas de forma que la conductividad fuera similar a las membranas poliméricas convencionales. La incapacidad de producir láminas finas es la debilidad principal de los materiales producidos mediante el enfoque o el método utilizado por Nakamura *et al.* (Patente estadounidense n.º 4,024,036.)

[0032] Además de conductores de cationes inorgánicos, las membranas de compuesto inorgánico-orgánico son potencialmente útiles para aplicaciones electroquímicas. Se han cargado membranas de PFSA, como Nafion.RTM., con ácido 12-fosfotúngstico (H₃W₁₂PO₄₀), un conductor de protones inorgánico. Se ha demostrado que estas membranas presentan una mejor retención de agua y, por consiguiente, una conductividad a temperaturas por encima de 100 °C mejor que las mismas membranas en su forma no cargada. El objetivo consistía en desarrollar membranas para celdas de combustible de PEM que pudieran funcionar a temperaturas elevadas para mejorar el problema del envenenamiento por CO para los electrocatalizadores del ánodo. La adición de ácido 12-fosfotúngstico al electrolito polimérico permitió un funcionamiento a temperaturas de hasta 120 °C, pero no se presentó prueba alguna para una tolerancia al CO mejorada.

[0033] En la Patente estadounidense n.º 5,523,181, Stonehart *et al.* describe una membrana de compuesto útil para celdas de combustible de PEM que consiste en una sílice de gran superficie, preferiblemente en forma de fibras, como carga con una variedad de polímeros capaces de intercambiar cationes con soluciones como la matriz. Estas membranas se producen suspendiendo la fase inorgánica en un solvente adecuado para la disolución del polímero y mezclando la suspensión con una solución del polímero en el mismo solvente. Las membranas se forman por evaporación del solvente de forma controlada para producir una película fina del compuesto. La sílice se selecciona para maximizar su afinidad con el agua y su capacidad de retener agua. Demostraron una resistencia eléctrica reducida en las celdas de combustible que funcionaban en condiciones de humidificación baja. El rendimiento mejorado se atribuye a una retención de agua mejorada por la sílice, y una retrodifusión de agua mejorada desde el cátodo hasta el ánodo a lo largo de las fibras de sílice, el agua de retrodifusión sustituyendo el agua eliminada por el transporte electrosmótico. No han atribuido ninguna contribución a la conductividad general de protones a la sílice.

[0034] En la patente estadounidense n.º 5,512,263, McIntyre describe una membrana de compuesto producida utilizando un polímero iónicamente conductor junto con una fase de carga eléctricamente conductora. Esta membrana permite la construcción de una celda de combustible cortocircuitada internamente, que se describe como útil para la síntesis del peróxido de hidrógeno. Puesto que toda la corriente eléctrica fluye internamente dentro de la membrana, no hay un control o una monitorización eléctrica externa de la reacción. Esta falta de control puede contribuir a la eficiencia relativamente baja de su proceso.

[0035] En la patente estadounidense n.º 5,682,261, Takada *et al.* dan a conocer un sistema trifásico para producir una membrana de compuesto. Un ácido de Bronsted, normalmente se adsorbe un ácido mineral fuerte en la superficie de la sílice finamente dividida y esta mezcla se combina con un aglutinante termoplástico para producir una membrana conductora de protones. En esta membrana, la conductividad primaria se debe a protones libres en el ácido. Se ha descubierto que esta membrana es útil como conductor iónico para ventanas electrocrómicas y para celdas de combustible.

[0036] En la patente estadounidense n.º 5,334,292, Rajeshwar *et al.* describen un compuesto que consta de un polímero conductor de electrones (en lugar de un electrolito conductor de iones) y partículas metálicas catalíticamente activas. Los polímeros que utilizan son polipirrol y polianilina, que se polimerizan electroquímicamente sobre una superficie conductora. Este compuesto se describe como útil como electrocatalizador soportado donde se desea suspender partículas electrocatalíticamente activas preciosas (p. ej., Pt, Pd, Ag, Ru, etc.) en una matriz conductora económica para minimizar la cantidad de metal precioso utilizado.

[0037] Las membranas de compuesto inorgánico-orgánico también pueden resultar útiles para otras aplicaciones diversas. Estos compuestos pueden incluir una matriz Nafion.RTM. y una carga semiconductor, donde los semiconductores generalmente seleccionados son los que se sabe que muestran actividad para realizar reacciones fotocatalíticas, como CdS, CdSe, FeS₂, ZnS, TiO₂, y Fe₂O₃. Los compuestos producidos son útiles para llevar a cabo reacciones como la descomposición fotocatalítica y la oxidación de compuestos orgánicos e incluso la fijación de nitrógeno.

[0038] En su artículo titulado "Nafion/ORMOSIL Hybrids via in Situ Sol-Gel Reactions. 3. Pyrene Fluorescence Probe Investigations of Nanoscale Environment," (Chemistry of Materials, 9, 36-44, (1997), Mauritz *et al.* describen compuestos de PFSA-sílice mediante la hidrólisis de tetraetoxisilano (TEOS) dentro de la matriz polimérica. La relación inorgánico-orgánico puede variar en un amplio intervalo, al igual que las propiedades de la fase inorgánica, permitiendo

que las propiedades del compuesto final se adapten a aplicaciones específicas. Se ha demostrado que estos materiales de compuesto presentan una selectividad para separación de gases mejorada al compararse con el polímero sin carga. Mauritz *et al.* También han demostrado la capacidad de producir compuestos de nanofase con fases inorgánicas de aluminosilicato, titaniosilicato y TiO₂.

- 5 [0039] Por consiguiente, se necesita un material separador de membrana que muestre una alta conductividad de protones y electrones y agua y, al mismo tiempo, que no sea conductor de iones metálicos.

Sumario de la invención

[0040] Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una celda recargable bipolar de cobre-zinc con un ciclo de vida largo.

- 10 [0041] También es un objeto de la presente invención proporcionar una celda recargable bipolar de cobre-zinc que comprenda un separador de membrana electroquímica polimérica útil como membrana conductora de electrones y protones. El separador de membrana electroquímica polimérica no es conductor de iones metálicos.

- 15 [0042] Estos objetos se consiguen mediante una combinación de un electrodo bipolar, un electrolito de zinc, un electrolito de cobre y un separador de membrana electroquímica polimérica impermeable a los iones metálicos. El electrolito de zinc y el electrolito de cobre están separados entre sí por el electrodo bipolar en un lado y por el separador de membrana en el otro lado. La descarga implica la electrodeposición de cobre del electrolito de cobre sobre el lado negativo del electrodo bipolar a la vez que se corroe el zinc del lado positivo del electrodo bipolar en el electrolito de zinc. La carga del sistema implica el proceso opuesto, electrodepositar zinc del electrolito de zinc sobre el lado positivo del electrodo bipolar a la vez que se corroe el cobre del lado negativo del electrodo bipolar en el electrolito de cobre.

- 20 [0043] La función primaria del separador de membrana electroquímica polimérica impermeable a los iones metálicos es separar la semicelda de cobre de la semicelda de zinc de manera que los iones de cobre y los iones de zinc permanezcan en sus respectivas semiceldas, pero sigan permitiendo la circulación de los protones y los electrones.

- 25 [0044] El electrodo bipolar puede elaborarse con un único material conductor, o una combinación de más de un material conductor, o capas de material para proporcionar una conductividad, una resistencia a la corrosión, una resistencia mecánica y una adhesión de material electrodepositado adecuadas.

[0045] Se proporciona un separador de membrana electroquímica polimérica impermeable a los iones metálicos que comprende un primer polímero, un segundo polímero y grupos de funcionalización.

- 30 [0046] Preferiblemente, el separador de membrana electroquímica polimérica impermeable a los iones metálicos comprende poliestireno, tereftalato de polietileno y grupos de funcionalización. El separador de membrana aísla el cobre y el zinc a cada lado del separador de membrana con un índice de permeación inferior a 1 μmol/día. Los grupos de funcionalización están unidos químicamente a poliestireno y tereftalato de polietileno y contienen una mezcla de compuestos que puede incluir MePO₃ y EtCO(OH).

- 35 [0047] Las celdas recargables bipolares de cobre-zinc se combinan en baterías, sistemas de extracción electrolítica con un voltaje de 1000 V, 320 KV, 500 KV, 800 KV para corresponder a la red de HVDC. El voltaje de 1000 V permitirá conectar el almacenamiento de energía a la parte de voltaje bajo de la red eléctrica. Una batería comprende al menos una celda.

[0048] Los modos de realización descritos en el presente documento pueden presentar una ventaja de que se elimina la conversión del transformador y CA/CC.

- 40 [0049] Los modos de realización descritos en el presente documento pueden tener otra ventaja de que el mantenimiento de la celda es relativamente sencillo debido a la configuración de «depósito» al compararse con la configuración de electrolizador de celda cerrada.

[0050] Los modos de realización descritos en el presente documento pueden presentar otra ventaja de que la configuración de celda elimina el bombeo y, como resultado, las pérdidas de bombeo parásito.

- 45 [0051] Los modos de realización descritos en el presente documento pueden tener otra ventaja de que se eliminan los colectores y las corrientes de derivación.

[0052] Los modos de realización descritos en el presente documento pueden tener otra ventaja de que la celda es una celda de larga duración.

- 50 [0053] Los modos de realización descritos en este documento pueden tener otra ventaja de que las celdas individuales se pueden quitar, mantener y reemplazar si es necesario sin afectar el funcionamiento general de la batería. La vida útil de la batería se encuentra en el intervalo de 20-30 años.

[0054] Los modos de realización descritos en el presente documento pueden tener otra ventaja de que el separador de membrana tiene una permeabilidad selectiva (no es permeable a los iones metálicos) y es altamente conductor.

[0055] En las reivindicaciones del presente documento se exponen otros aspectos.

Breve descripción de los dibujos

5 [0056] Para comprender mejor la invención y para mostrar la forma de implementación de la misma, a continuación se describirán a modo de ejemplo únicamente modos de realización, métodos y procesos específicos según la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

La figura 1 ilustra una sección transversal de una celda recargable de cobre-zinc

La figura 2 ilustra una vista de perfil de una celda recargable de cobre-zinc

10 La figura 3 ilustra una vista detallada de una celda recargable de cobre-zinc con un separador de membrana electroquímica polimérica impermeable a los iones metálicos.

La figura 4 ilustra un dispositivo de extracción para una celda recargable de cobre-zinc

Descripción detallada de los modos de realización

15 [0057] A continuación, se describirá a título de ejemplo un modo específico contemplado por los inventores. En la siguiente descripción se exponen numerosos detalles específicos con el fin de proporcionar una comprensión completa. No obstante, resultará evidente para los expertos en la materia que la presente invención puede ponerse en práctica sin limitación a estos detalles específicos. En otros casos, no se han descrito con detalle métodos y estructuras conocidas para no complicar innecesariamente la descripción.

20 [0058] A continuación, se describirán varios modos de realización y variaciones diferentes de una celda recargable de cobre-zinc.

[0059] La figura 1 es una sección transversal esquemática de una celda recargable de cobre-zinc según un modo de realización particular de la invención. La celda comprende un depósito (1), con una superficie de sellado (2) y una parte inferior de depósito (1a), un casete (3), un separador de membrana electroquímica polimérica impermeable a los iones metálicos (4), y un marco polimérico (5) del casete (3).

25 [0060] La figura 2 es una vista en sección esquemática de una celda recargable de cobre-zinc según un modo de realización particular de la invención. La celda comprende una parte inferior de depósito (1a), un marco polimérico (5) del casete (3), un separador de membrana electroquímica polimérica impermeable a los iones metálicos (4), un electrodo bipolar (6), un espacio de electrolito de zinc (7) y un espacio de electrolito de cobre (8).

30 [0061] La figura 3 es una vista detallada de una celda recargable de cobre-zinc según un modo de realización particular de la invención. La celda comprende un electrodo bipolar (6), un separador de membrana electroquímica polimérica impermeable a los iones metálicos (4), una parte inferior de depósito (1a), una soldadura polimérica u otro elemento de fijación (9) de un electrodo bipolar (6) un elemento de fijación (10) de un separador de membrana electroquímica polimérica impermeable a los iones metálicos (4) y un espacio de electrolito de zinc (7).

35 [0062] La figura 4 es una representación de modo de realización particular de un dispositivo de extracción para insertar en un depósito (1) uno o más casetes (3) y extraerlos del mismo. Una batería comprende uno o más casetes (3) montados en un depósito (1). Cada casete (3) comprende un electrodo bipolar (6), un espacio de electrolito de zinc (7), un separador de membrana electroquímica polimérica impermeable a los iones metálicos (4) y un marco polimérico (5). Una celda recargable comprende en combinación un electrodo bipolar (6), un electrolito de zinc, un electrolito de cobre y un separador de membrana electroquímica polimérica impermeable a los iones metálicos (4). Una batería comprende al
40 menos una celda recargable. El dispositivo de extracción comprende estructuras de soporte mecánico (11a), (11b) que se insertan en el depósito (1) desde la parte superior y se sujetan a ambos lados del casete (3). Las estructuras de soporte mecánico (11a), (11b) sostienen el casete (3) y evitan la distorsión de un electrodo bipolar (6) y un separador de membrana electroquímica polimérica impermeable a los iones metálicos (4) durante la inserción del casete (3) en el depósito (1) y la extracción del mismo del depósito (1).

45

REIVINDICACIONES

1. Batería que comprende al menos una celda recargable, comprendiendo la batería:
- un depósito (1);
 - uno o más casetes (3) montados de forma extraíble en el depósito (1);
- 5 comprendiendo cada casete (3):
- un electrodo bipolar (6);
 - un espacio de electrolito de zinc;
 - un separador de membrana electroquímica polimérica impermeable a los iones metálicos (4); y
 - un marco polimérico; y
- 10 comprendiendo cada celda recargable de la batería:
- el electrodo bipolar (6);
 - un electrolito de zinc (7);
 - un electrolito de cobre (8); y
 - el separador de membrana electroquímica polimérica (4),
- 15 donde el electrolito de zinc (7) y el electrolito de cobre (8) están separados entre sí por el electrodo bipolar (6) en un lado y por el separador de membrana (4) en el otro lado.
2. Batería de la reivindicación 1, donde el electrodo bipolar (6) se elabora con un material conductor.
3. Batería de la reivindicación 2, donde el material conductor está en forma de capas.
4. Batería de la reivindicación 1, donde el electrodo bipolar (6) se elabora con una combinación de más de un material conductor.
- 20 5. Batería de la reivindicación 4, donde la combinación de más de un material conductor está en forma de capas.
6. Batería de las reivindicaciones 1-5, donde el separador de membrana (4) comprende un primer polímero, un segundo polímero y grupos de funcionalización.
7. Batería de la reivindicación 6, donde el primer polímero es poliestireno y el segundo polímero es tereftalato de polietileno.
- 25 8. Batería de las reivindicaciones 6-7, donde los grupos de funcionalización contienen una mezcla de compuestos que incluye MePO_3 y $\text{EtCO}(\text{OH})$.
9. Batería de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la celda recargable comprende, además:
- un elemento de fijación (9) del electrodo bipolar (6); y
- 30 un elemento de fijación (10) del separador de membrana (4).

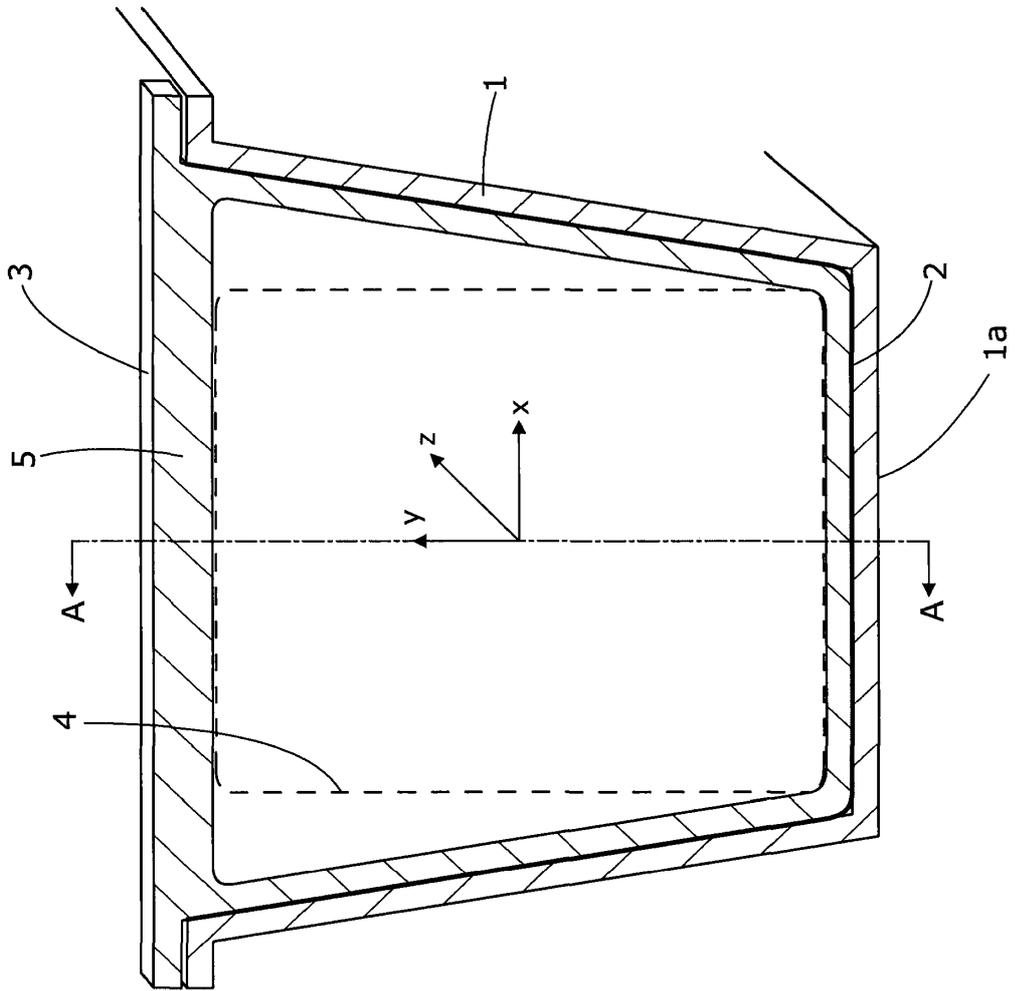


Figura 1

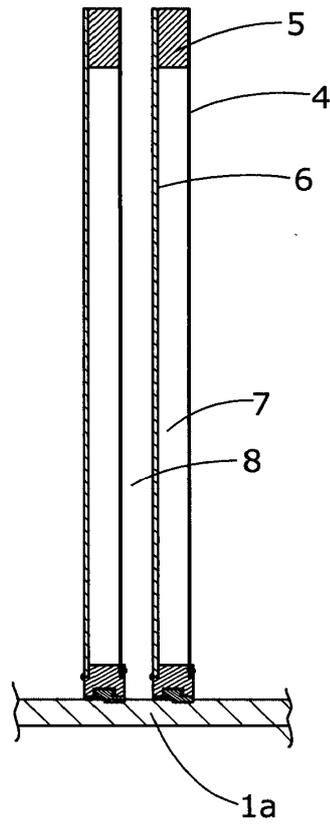


Figura 2

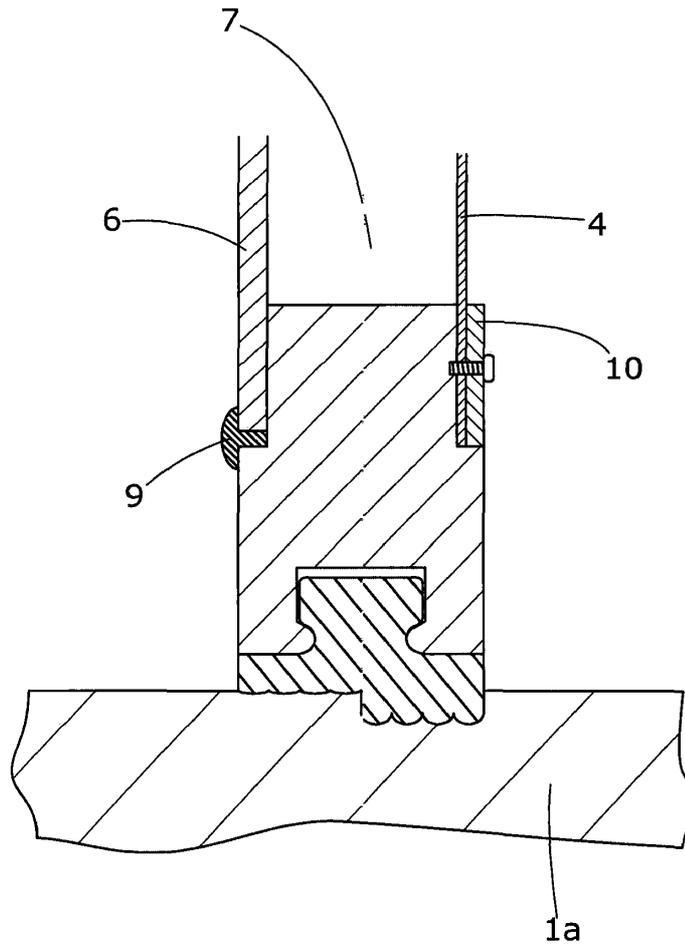


Fig. 3

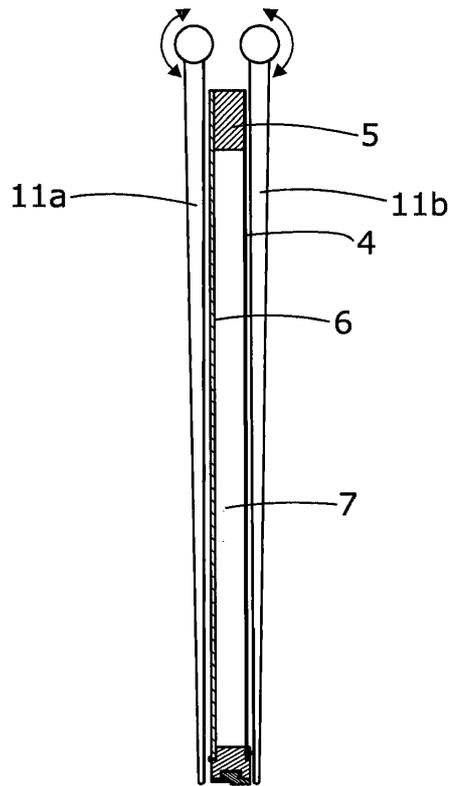


Figura 4