(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 773 859**

(51) Int. CI.:

H01M 4/38 (2006.01)
H01M 10/39 (2006.01)
H01M 4/52 (2010.01)
H01M 4/80 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.09.2012 PCT/EP2012/067157**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **04.04.2013 WO13045225**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2012 E 12756441 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019 EP 2751858**

(54) Título: **Elemento de almacenamiento para una batería de electrolito sólido**

(30) Prioridad:

27.09.2011 DE 102011083540
07.10.2011 DE 102011084181

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.07.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

SOLLER, THOMAS;
BENKERT, KATRIN y
SCHUH, CARSTEN

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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

Elemento de almacenamiento para una batería de electrolito sólido

La invención se refiere a un elemento de almacenamiento para una batería de electrolito sólido según el preámbulo de la reivindicación 1.

Las baterías de electrolito sólido están estructuradas según el tipo de una célula de combustible con un electrolito de cuerpo sólido. El electrolito está dispuesto entre dos electrodos, de los cuales uno es un electrodo de aire, que está constituido por un material que disocia el oxígeno del aire y conduce los iones oxígeno producidos a este respecto hacia el electrolito. El electrolito está fabricado igualmente de un material que puede conducir iones de oxígeno. En su lado opuesto al electrodo de aire está dispuesto el segundo electrodo, que está constituido por un metal o bien óxido de metal que va a oxidarse y que va a reducirse. La batería se descarga oxidándose el metal por medio de iones oxígeno del oxígeno del aire, y se carga reduciéndose, con aplicación de una tensión, el óxido de metal con emisión de iones oxígeno, migrando los iones oxígeno entonces por el electrolito hacia el electrodo de aire, desde donde se emiten como oxígeno molecular al ambiente. Desarrollos más novedosos en el campo de las baterías de electrolito sólido han conducido a que ya no se use el segundo electrodo incluso como medio de almacenamiento, sino que se prevea un medio de almacenamiento adicional que está formado por el par redox de un primer metal o bien óxido de metal. Entonces está previsto un par redox fluídico, adicional que transporta los iones oxígeno entre el segundo electrodo por un lado y el medio de almacenamiento por otro lado. La batería se hace funcionar a este respecto a temperaturas relativamente altas de hasta 900 ºC.

El diseño hasta ahora de los elementos de almacenamiento parte de una estructura a modo de esqueleto con porosidad abierta alta. Para la reducción de la tendencia a la sinterización a las temperaturas de funcionamiento que imperan en las baterías de electrolito sólido se usan las denominadas partículas de metal o bien de óxido de metal reforzadas ODS (*oxide dispersion strenghthened*). Además se separan una de otra las partículas de metal o bien de óxido de metal mediante una matriz cerámica.

Durante el proceso de descarga, o sea en el transcurso del proceso de oxidación, se introducen mediante difusión iones oxígeno en las partículas de metal del elemento de almacenamiento. Por otro lado tiene lugar en el contexto del proceso de oxidación también una difusión de los átomos de metal hacia la fuente de oxígeno de la batería. Esto es desventajoso para la estabilidad estructural del medio de almacenamiento. Para garantizar un aprovechamiento a ser posible completo de la capacidad de almacenamiento con cinética de carga o bien de descarga al mismo tiempo óptima, es de especial importancia concretamente que las partículas de metal se encuentren en el elemento de almacenamiento distribuidas a ser posible de manera fina, es decir con gran superficie activa en la que pueden tener lugar los procesos de oxidación o bien de reducción. Mediante la tendencia a la difusión del metal en dirección del gradiente de iones oxígeno se produce sin embargo a medio plazo una disgregación de la estructura de almacenamiento y con ello se produce un aumento de los contactos interparticulares entre los granos de metal o bien de óxido de metal. Esto último conduce debido a la alta temperatura de funcionamiento a una sinterización de las partículas y con ello a una disminución de la superficie activa de las partículas metálicas contenidas. Esto impide el proceso de carga o bien de descarga y empeora la respectiva cinética. Además se reduce mediante esto la capacidad de almacenamiento que puede usarse de manera eficaz del almacenador.

Por consiguiente, la presente invención se basa en el objetivo de facilitar un elemento de almacenamiento según el preámbulo de la reivindicación 1, que sea especialmente estable frente a la disgregación condicionada por la difusión de su estructura fina. Este objetivo se soluciona mediante un elemento de almacenamiento con las características de la reivindicación 1.

De manera correspondiente a esto es objeto de la presente invención un elemento de almacenamiento para una batería de electrolito sólido, con un cuerpo base de una matriz cerámica porosa, en la que se han incorporado partículas de un primer metal y/o un óxido de metal, que forman juntos un par redox, en el que el elemento de almacenamiento comprende partículas de otro metal y/o un óxido de metal asignado, en el que el otro metal en las condiciones de funcionamiento del elemento de almacenamiento para una batería de electrolito sólido es electroquímicamente más noble que el primer metal, en el que una proporción en volumen de las partículas del primer metal y/o el óxido de metal asciende a más del 50 % en volumen del volumen de sólido del elemento de almacenamiento, en el que el cuerpo de almacenamiento comprende capas alternantes de matriz cerámica con partículas incorporadas del metal y/u óxido de metal y capas de partículas del otro metal y/o un óxido de metal asignado.

Un elemento de almacenamiento de este tipo para una batería de electrolito sólido comprende un cuerpo base de una matriz cerámica porosa, en la que se han incorporado partículas de un primer metal y/o un óxido de metal correspondiente, que forman juntos un par redox.

De acuerdo con la invención está previsto a este respecto que el elemento de almacenamiento comprende partículas de otro metal y/o un óxido de metal correspondiente, que es electroquímicamente más noble que el primer metal. Debido a la posición del otro metal en la serie electromotriz no se oxida conjuntamente éste durante el ciclo de oxidación-reducción del primer metal y por tanto se encuentra de manera estable en forma metálica o bien se forma durante el primer ciclo de reducción del óxido del otro metal y se encuentra a partir de este momento de manera estable en forma

metálica. Si se facilita el primer metal en el transcurso de la carga de la batería de electrolito sólido mediante reducción del óxido de metal, entonces puede formar el primer metal con el otro metal una aleación. Mediante esto se posibilita que se compensen gradientes de concentración casualmente formados del primer metal mediante difusión del cuerpo sólido. Mediante esto se impide claramente la disgregación del elemento de almacenamiento, de modo que éste conserva durante más tiempo la estructura deseada. Con ello se garantiza una capacidad de almacenamiento estable a largo plazo así como una cinética de carga y descarga estable a largo plazo del elemento de almacenamiento.

Para ello es especialmente conveniente cuando el otro metal en la aleación formada del primer y del otro metal tiene una velocidad de difusión distinta, en particular una velocidad de difusión más baja en cuerpos sólidos que el primer metal, de modo que se evita de manera especialmente eficaz la disgregación.

La composición del elemento de almacenamiento comprende de manera conveniente una proporción en volumen de las partículas del primer metal y/o el óxido de metal de más del 50 % en volumen del volumen de sólido del elemento de almacenamiento así como una proporción en volumen de las partículas del otro metal inferior al 50 % en volumen del volumen de sólido del elemento de almacenamiento. Para posibilitar una introducción por difusión especialmente buena de los iones oxígeno, el elemento de almacenamiento presenta preferentemente un volumen de poros inferior al 50 % en volumen de su volumen total.

Un sistema especialmente sencillo y estable puede crearse cuando se usa hierro para el primer metal. Los correspondientes óxidos que se encuentran en el estado descargado de la batería son entonces por ejemplo FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3.

En el caso de elementos de almacenamiento a base de hierro/óxido de hierro es especialmente conveniente usar níquel como otro metal. Lógicamente son posibles también otros metales más nobles, tal como por ejemplo cobre, plata, oro, platino o paladio, ofreciéndose níquel en primer lugar por motivos económicos. El uso de níquel permite también la construcción de un sistema especialmente homogéneo, dado que por ejemplo se usan también electrodos de derivación en forma de redes de níquel en el lado del ánodo.

Como material de matriz se usa de manera conveniente una cerámica oxídica de los metales de grupos principales o secundarios. Es especialmente ventajoso el uso de óxido de aluminio, óxido de magnesio u óxido de titanio. Pueden usarse también óxidos mixtos de ytrio, escandio y zirconio o de gadolinio y cerio, igualmente óxidos mixtos complejos con una primera proporción de metal del grupo lantano, estroncio, calcio, bario, cerio y una segunda proporción metálica del grupo hierro, titanio, cromo, gadolinio, cobalto o manganeso. Es especialmente importante a este respecto tanto que los óxidos usados sean estables térmicamente en el intervalo de temperatura de funcionamiento de la batería de electrolito sólido –o sea hasta 900 ºC–, como que no tiendan a la reducción en las condiciones electroquímicas en el elemento de almacenamiento.

Para la estructuración del elemento de almacenamiento existen igualmente varias posibilidades. Por un lado es posible disponer las partículas del primer metal y/o el óxido de metal así como las partículas del otro metal y/u óxido de metal distribuidas de manera homogénea en la matriz. Esto es desde el punto de vista técnico de fabricación una variante especialmente sencilla, dado que pueden fabricarse elementos de almacenamiento de este tipo de la manera más sencilla mediante prensado, extrusión, colada en cinta o similares de las barbotinas correspondientemente preparadas y mezcladas.

Son posibles también estructuras más complejas, siendo concebible así por ejemplo construir el cuerpo de almacenamiento mediante capas alternas de matriz cerámica con partículas incorporadas del metal y/u óxido de metal y capas de partículas del otro metal. Las capas intermedias puramente metálicas forman a este respecto barreras de difusión especialmente eficaces para el metal en una dirección preferente.

También es posible una estructura de esqueleto coherente, que se forma del otro metal dentro de la matriz. También en este caso se producen barreras de difusión eficaces, que no presentan ninguna dirección preferente a diferencia de una estructura estructurada en capas.

A continuación se explican en más detalle la invención y sus formas de realización por medio del dibujo. Muestran:

la figura 1 una representación en corte esquemática mediante un ejemplo de realización de un elemento de almacenamiento no de acuerdo con la invención con distribución de partículas homogénea e isotrópica;

la figura 2 una representación en corte esquemática mediante un ejemplo de realización de un elemento de almacenamiento de acuerdo con la invención con estructura de capa; y

la figura 3 una representación en corte esquemática mediante otro ejemplo de realización de un elemento de almacenamiento no de acuerdo con la invención con una microestructura a modo de esqueleto.

Un elemento de almacenamiento designado en total con 10 para una batería de electrolito sólido comprende una matriz 12 cerámica, en la que se han incorporado una primera clase de partículas 14 de un metal o bien un óxido de metal asignado, así como una segunda clase de partículas 16 de otro metal y/o un correspondiente óxido de metal.

En el funcionamiento de carga de una batería de electrolito sólido con un elemento de almacenamiento 10 de este tipo se hace funcionar una célula de combustible de electrolito sólido asignada al elemento de almacenamiento 10 en el modo de electrolisis, reduciéndose mediante el agente de reducción producido las partículas de óxido de metal 14 para dar el correspondiente metal. En el funcionamiento de descarga se oxidan las partículas de metal 14 mediante iones oxígeno de nuevo para dar el correspondiente óxido, pudiéndose extraer eléctricamente la energía que se libera.

Para garantizar una capacidad de almacenamiento grande así como una cinética de carga o bien descarga buena, deben tener las partículas 14 del metal o bien óxido de metal una gran superficie activa. Durante el proceso de oxidación tienden los átomos de metal de las partículas 14 sin embargo a difundirse en dirección del gradiente de iones oxígeno creciente. Esto conduce a una disgregación de la microestructura del elemento de almacenamiento 10, de manera que se reduce la superficie activa de las partículas 14 y con ello se ve influida de manera correspondiente la capacidad de almacenamiento o bien la cinética de carga y descarga.

Para evitar esto se incorporan adicionalmente partículas 16 de otro metal y/o un óxido de metal asignado en la matriz 12 cerámica. Esto puede realizarse, tal como se muestra en la figura 1, en forma de una distribución homogénea e isotrópica. Durante la reducción de los óxidos de metal de las partículas 14 para dar el correspondiente metal pueden alearse estos átomos de metal con el metal de las partículas 16. Es importante a este respecto que en la aleación producida tengan los átomos de la partícula de metal 16 una velocidad de difusión más baja que los átomos de las partículas de metal 14. Además ha de tenerse en cuenta que el metal de las partículas 16 debe ser químicamente más noble que el metal de las partículas 14, de modo que durante el ciclo de oxidación-reducción no contraigan las partículas 16 ninguna reacción.

Para la aplicación práctica se recomienda por tanto el uso de hierro o bien óxidos de hierro para las partículas 14 así como de níquel para las partículas 16. La matriz 12 cerámica puede ser una cerámica oxídica discrecional de los elementos de grupos principales o secundarios, siempre que la cerámica correspondiente sea inerte desde el punto de vista redox así como suficientemente estable desde el punto de vista térmico en las condiciones de funcionamiento electroquímicas, para soportar temperaturas de funcionamiento de aproximadamente 900 ºC. En el caso más sencillo puede usarse a este respecto óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de zirconio o similares, sin embargo es posible también el uso de óxidos mixtos más complejos, por ejemplo óxidos mixtos de ytrio, escandio, zirconio, óxidos mixtos de gadolinio, cerio, óxidos mixtos complejos con una primera proporción metálica del grupo lantano, estroncio, calcio, bario, cerio y una segunda proporción metálica del grupo hierro, titanio, cromo, gadolinio, cobalto, manganeso.

Como alternativa a la distribución homogénea e isotrópica de las partículas 14, 16 en la matriz 12 son posibles también estructuras más complejas. La figura 2 muestra una forma de realización de acuerdo con la invención del elemento de almacenamiento 10, en la que el elemento de almacenamiento 10 está estructurado por capas 18, 20 alternantes. Las capas 18 están formadas a este respecto de matriz 12 cerámica, en la que se han incorporado únicamente partículas 14 del metal o bien óxido de metal, que participa en el proceso redox. Las capas 20 están constituidas por el contrario exclusivamente por partículas 16 del agente formador de aleación. Las capas 20 forman a este respecto una barrera de difusión para los átomos de las partículas 14, de modo que también en este caso se contrarresta la difusión, o bien se posibilita una nueva homogeneización durante el funcionamiento de carga. La nueva homogeneización puede controlarse de manera dirigida en todos los casos mediante las condiciones de carga seleccionadas, en particular mediante la elección de temperatura, tiempo e intensidad de corriente.

La figura 3 muestra finalmente otra forma de realización de un elemento de almacenamiento 10 no de acuerdo con la invención, en el que en la matriz 12 cerámica se han distribuido de manera homogénea las partículas 14 del sistema de metal-óxido de metal que participa en el proceso redox. Dentro de la matriz 12 está prevista además una estructura de esqueleto 22 de partículas 16 del agente formador de aleación. También en este caso se forma una barrera de difusión eficaz o bien una estructura de soporte para la nueva homogeneización, que sin embargo a diferencia de una estructura de capas de acuerdo con la figura 2 no presenta ninguna dirección de preferencia.

La fabricación de estructuras de este tipo es posible dependiendo de la microestructura del elemento de almacenamiento 10 con una pluralidad de métodos de fabricación cerámicos, tal como por ejemplo el prensado, extrusión, colada en hojas y posterior apilamiento de las hojas y similares, de modo que se garantice una fabricación segura de procedimiento y con capacidad de producción en gran volumen.

REIVINDICACIONES

1. Elemento de almacenamiento (10) para una batería de electrolito sólido, con un cuerpo base de una matriz (12) cerámica porosa, en la que se han incorporado partículas (14) de un primer metal y/o un óxido de metal, que forman juntos un par redox, en el que el elemento de almacenamiento (10) comprende partículas (16) de otro metal y/o un óxido de metal asignado, en el que el otro metal en las condiciones de funcionamiento del elemento de almacenamiento para una batería de electrolito sólido es electroquímicamente más noble que el primer metal, en el que una proporción en volumen de las partículas (14) del primer metal y/o el óxido de metal asciende a más del 50 % en volumen del volumen de sólido del elemento de almacenamiento (10),
caracterizado porque el cuerpo de almacenamiento comprende capas (18) alternantes de matriz (12) cerámica con partículas (14) incorporadas del metal y/u óxido de metal y capas (20) de partículas (16) del otro metal y/o un óxido de metal asignado.

2. Elemento de almacenamiento (10) según la reivindicación 1, caracterizado porque el otro metal en una aleación del primer metal y del otro metal tiene una velocidad de difusión distinta que el primer metal.

3. Elemento de almacenamiento (10) según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque una proporción en volumen de las partículas (16) del otro metal asciende a menos del 50 % en volumen del volumen de sólido del elemento de almacenamiento (10).

4. Elemento de almacenamiento (10) según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el elemento de almacenamiento (10) presenta un volumen de poros inferior al 50 % en volumen de su volumen total.

5. Elemento de almacenamiento (10) según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el primer metal es Fe.

6. Elemento de almacenamiento (10) según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el otro metal es Ni.

7. Elemento de almacenamiento (10) según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la matriz (12) cerámica es una cerámica oxídica, en particular del grupo $(Y,Sc,Zr)O_2$, $(Gd,Ce)O_2$, Al_sO_3, MgO, TiO_2, $(La,Sr,Ca,Ba,Ce)(Fe,Ti,Cr,Ga,Co,Mn)O_3$.

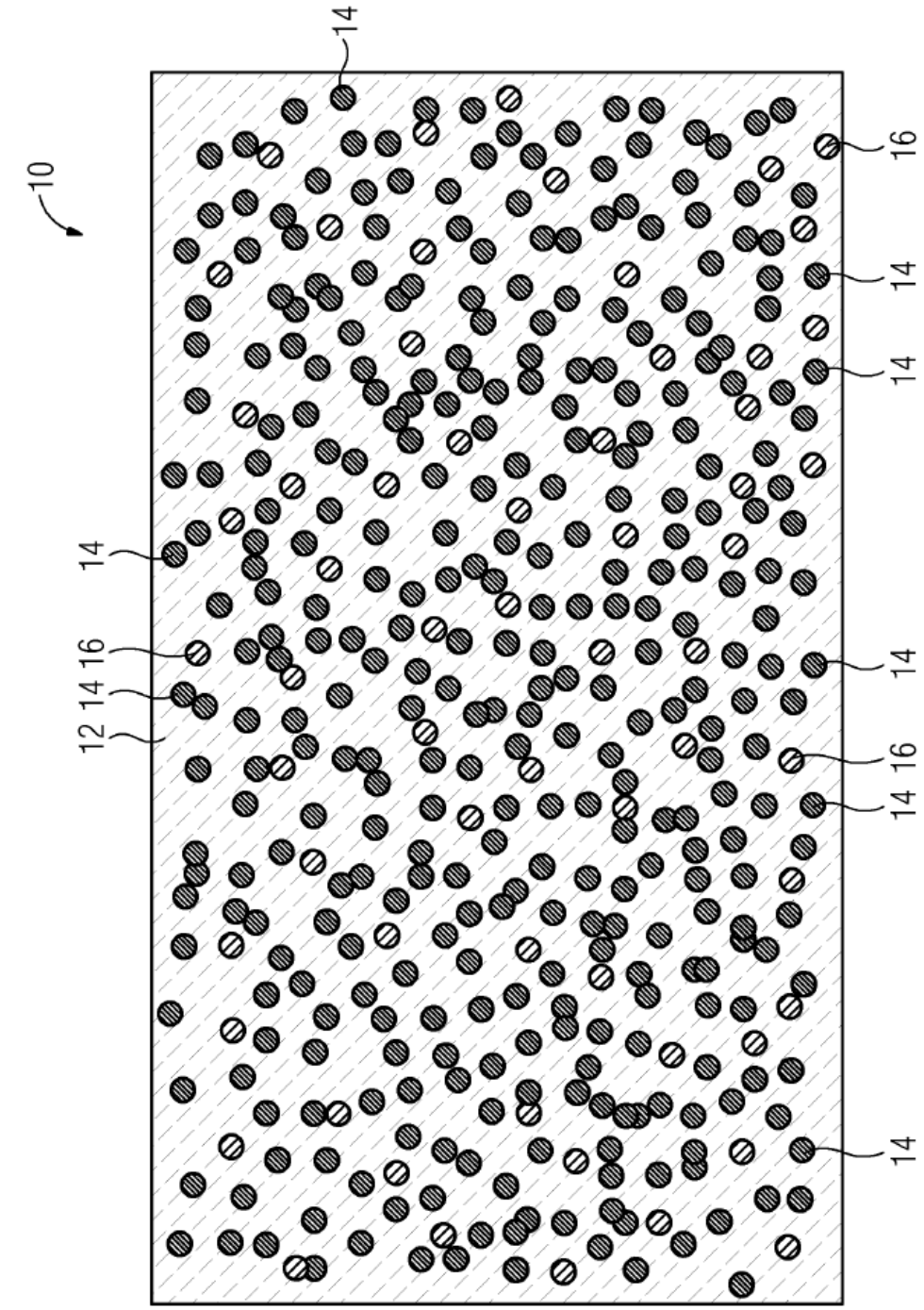
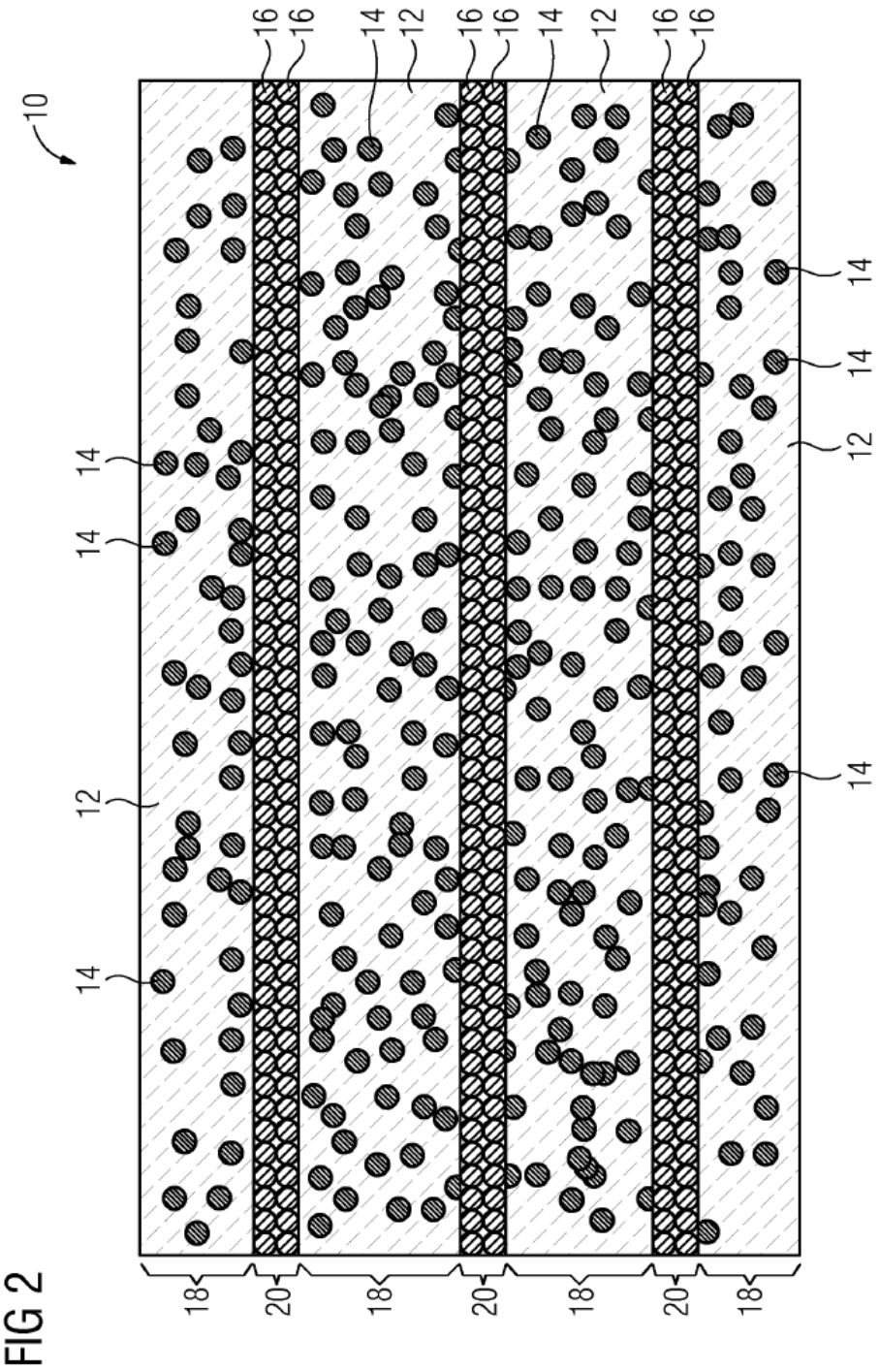


FIG 1

FIG 2


10
16
16
14
12
16
16
14
12
16
16
14
14
14
12
14
14
14
12
14
18
20
18
20
18
20
18

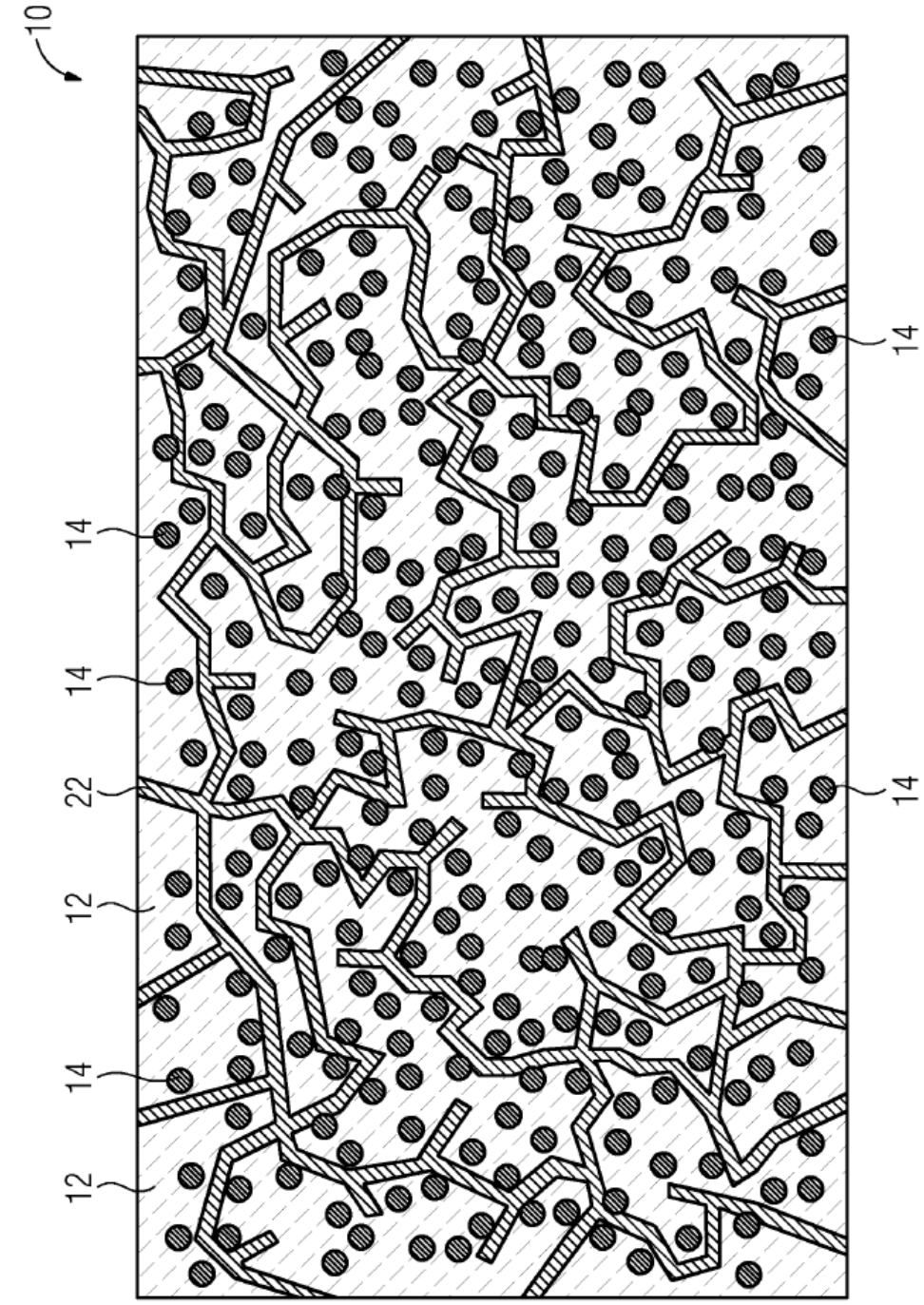


FIG 3