

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 775 279**

51 Int. Cl.:

C25B 9/00	(2006.01) H01M 8/0221	(2006.01)
C25B 9/08	(2006.01) H01M 8/0228	(2006.01)
C25B 9/20	(2006.01) H01M 8/0276	(2006.01)
B32B 1/08	(2006.01)	
B32B 3/26	(2006.01)	
B32B 3/30	(2006.01)	
B32B 15/08	(2006.01)	
B32B 27/18	(2006.01)	
B32B 27/28	(2006.01)	
H01M 8/0206	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2014 PCT/GB2014/052133**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2015 WO15008043**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2014 E 14744899 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019 EP 3022334**

54 Título: **Equipo físico compuesto para una celda electroquímica**

30 Prioridad:

17.07.2013 GB 201312803

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

24.07.2020

73 Titular/es:

**ITM POWER (RESEARCH) LIMITED (100.0%)
22 Atlas Way Sheffield
South Yorkshire S4 7QQ, GB**

72 Inventor/es:

MARCHAL, FREDERIC ANDRE

74 Agente/Representante:

PADIAL MARTÍNEZ, Ana Belén

ES 2 775 279 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

Equipo físico compuesto para una celda electroquímica

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un equipo físico de celda electroquímica.

5 Antecedentes de la invención

El equipo físico de celda de electrolizador que comprende solo un polímero presenta dificultades en la retención de presión, la estabilidad dimensional y la resistencia a la tensión circunferencial. Es deseable operar un electrolizador a altas presiones, autopresurizándolo usando el efecto de bomba de protones para ahorrar energía en la compresión del gas producto. Típicamente, la presión asociada con los umbrales que permiten una reducción en el número de etapas del compresor y los costes asociados son de 15, 30, 80 bares.

A 15 bares y 60 °C, para una celda de electrolizador dada hecha de polímero solo, que tiene un diámetro interno de 230 mm y un diámetro externo de 320 mm, con un material relleno de vidrio de sulfuro de polifenileno (PPS), las tensiones circunferenciales promedio estarían en la región de 4,3 MPa. Esto se calcula fácilmente con la fórmula de tensión circunferencial, conocida por los expertos en la materia.

$$\sigma = \left(\frac{d}{2t} \right) P_{\text{eff}} \quad (1)$$

σ : tensión circunferencial

d: diámetro medio = 275 mm

t: espesor de pared anular = 45 mm

20 P_{eff} : presión efectiva $P_{\text{eff}} = P_{\text{atm}} - P_{\text{atm}} = 1,5 - 0,1 = 1,4 \text{ MPa}$

$$\sigma = \left(\frac{275}{90} \right) 1,4 = 4,3 \text{ MPa} \quad (2)$$

200 MPa es la resistencia máxima del material previsto en el modo de realización preferente (sulfuro de polifenileno). No se espera que los electrolizadores de alta presión retengan presión continuamente. Dependiendo del porcentaje de uso y del perfil de entrada de energía cíclica (a menudo una entrada de energía renovable), el electrolizador estará sujeto a una carga cíclica correspondiente. Se despresurizará muy lentamente después de que se detenga la generación de gas, mientras que se evitará que el gas acumulado en el almacén contiguo fluya de regreso usando válvulas de retención y de control de presión.

Por lo tanto, para poner a prueba un conjunto de celdas de acuerdo con estas condiciones de alta presión, se debe realizar una prueba que consiste en una serie de ciclos de presión de 0 a una presión que incluye un factor de seguridad. La presión de prueba debe ser 1,43 veces el valor de la configuración de la presión de alivio, típicamente establecida en 18 bares para una presión de trabajo de 15 bares. Por lo tanto, la presión a la que se somete la celda es de 26 bares G; esto calificaría un conjunto de retención de presión a una presión de trabajo de 15 bares. 5000 ciclos corresponden a aproximadamente 4,5 años de funcionamiento, suponiendo 3 ciclos de presión completos por día. A 15 bares, los niveles de tensión son modestos con respecto a la geometría y los materiales considerados.

Dado que son deseables presiones más altas (30 y 80 bares), el ejemplo de cálculo anterior muestra que es imperativo fortalecer las piezas. Esto plantea mayores desafíos.

Una construcción comúnmente presente es una construcción de anillo de acero completo. Esto es costoso cuando se usa acero inoxidable, si se puede usar acero inoxidable. Si se debe usar titanio, es prohibitivo.

Una alternativa a este último es un recipiente de contención secundario usado como una camisa de presión externa, para contrarrestar las tensiones circunferenciales desde el exterior. Esto es satisfactorio para una instalación individual (herramientas de investigación), pero industrialmente, no es propicio para la fabricación, ni es rentable.

También puede ser posible aplicar una carga axial significativa en las caras de la placa de celda para aumentar su matriz de rigidez. Esto tiene poco o ningún efecto para contrarrestar la acción resultante de la presión interna, ya que las direcciones de carga no se oponen entre sí. El reemplazo del polímero por otro polímero más tenaz se realiza invariablemente a expensas del alargamiento; siendo este último importante

para prevenir fracturas catastróficas. El alargamiento es, en sí mismo, negativo ya que afecta el ajuste del diámetro interno de la membrana a la celda.

También en la técnica anterior se encuentra el documento EP 1 225 032, que divulga un componente compuesto construido a partir de una base hecha de material de alta resistencia, y una pieza plástica de material termoplástico moldeado sobre la base.

También en la técnica anterior se encuentra el documento DE 102 43 405, que divulga un componente de construcción que comprende un elemento metálico y un elemento plástico inyectado.

También en la técnica anterior se encuentra el documento WO 01/38063, que divulga una unidad compuesta, que comprende una serie de piezas de trabajo planas interconectadas hechas de materiales tales como metal y plástico.

También en la técnica anterior se encuentra el documento US 4 253 932, que divulga un conjunto que comprende una membrana situada entre dos miembros de marco.

También en la técnica anterior se encuentra el documento US 2009/294283, que divulga un marco de celda para un electrolizador de agua a alta presión, donde el marco de celda comprende una serie de aberturas radiales.

También en la técnica anterior se encuentra el documento US 2008/0268319, que divulga una pila de celdas de combustible que incluye una serie de separadores, fijados entre sí con clips de resina y provistos de receptores de carga en sus extremos externos.

También en la técnica anterior se encuentra el documento JP 2008 016361, que divulga una pila de celdas de combustible que incluye un conjunto de electrodo de membrana en el que un electrodo de combustible y un electrodo de aire están unidos a ambos lados de una membrana de electrolito polimérico.

Sumario de la invención

Se pusieron a prueba varias soluciones para tratar de reducir la tensión circunferencial en una celda electroquímica de polímero. Una solución de solo acero (es decir, una placa de celda completa hecha de acero) dio como resultado un aumento prohibitivo en el coste y el peso debido a la complejidad de los canales de flujo que tienen que ser mecanizados. También excluye el moldeo por inyección como un proceso de fabricación en masa para servir a la implantación de la economía del hidrógeno. También se pusieron a prueba insertos integrales de acero para un polímero moldeado por inyección y no tuvieron éxito. Eran muy difíciles de implementar debido a que estaban anidados dentro de una pared muy delgada de polímero. Esto lleva a un conjunto conflictivo de objetivos de adelgazar la pieza, por un lado, y agrandar el refuerzo por el otro. Las velocidades de expansión diferencial y la velocidad de enfriamiento añaden defectos al ya complejo proceso de moldeo. Esto no es práctico.

También se previeron remaches externos que unían la placa de celda y la placa de celda polimérica, pero añaden una cantidad considerable de piezas y hacen que el proceso de ensamblaje sea más complicado.

Ninguna de esas soluciones es práctica para la producción a gran volumen y la rentabilidad en lo que respecta a la unidad de equipo físico más repetitiva de la llamada economía del hidrógeno.

Con las soluciones anteriores descartadas, se descubrió que tener una placa de celda metálica elástica trabada lateralmente y acoplada con una placa de celda polimérica, daba como resultado una placa de celda compuesta que era sorprendentemente resistente a las tensiones circunferenciales. Los resultados presentados en el presente documento demuestran esto.

Por lo tanto, de acuerdo con un primer aspecto, una celda electroquímica comprende un conjunto de electrodo de membrana situado entre dos placas de celda compuestas, en el que cada placa de celda compuesta es circular y comprende un elemento polimérico emparejado lateralmente y trabado, en una pluralidad de puntos de acoplamiento, con un elemento metálico elástico, en el que el elemento polimérico tiene forma de anillo hueco.

Descripción de los modos de realización preferentes

Como se usa en el presente documento, el término "polímero de ingeniería" tiene su significado ordinario en la técnica y es un polímero con propiedades mecánicas excepcionales tales como rigidez, tenacidad y baja fluencia. Ejemplos de polímeros de ingeniería son acetales, poliamidas, poliiimidias, poliacrilatos, policarbonatos y poliésteres.

El elemento metálico elástico comprende, preferentemente, acero. De forma alternativa, comprende titanio. Es, preferentemente, una estructura sustancialmente plana, es decir, bidimensional. Es, preferentemente, circular. Más preferentemente, tiene forma de anillo.

- El elemento metálico elástico comprende una pluralidad de aberturas, de modo que puede emparejarse con un elemento (placa de celda) de polímero (preferentemente moldeado por inyección) que incluye una pluralidad de protuberancias coincidentes. Preferentemente, estas protuberancias son espigas, más preferentemente, espigas de corte. Las protuberancias se acoplan con las aberturas, trabando y emparejando las dos partes. El modo de carga biaxial en el que incurre la presión de trabajo interna en la celda compuesta que forma este conjunto de celdas apiladas es resistido mejor, por lo tanto, mediante una transferencia de tensiones circunferenciales desde el anillo de polímero al anillo de acero y de una manera que minimiza las posibilidades de que tenga lugar una distorsión, reduce la deformación del polímero a un máximo de la correspondiente a la deformación real del anillo de acero.
- Como se usa en el presente documento, el término "espiga" significa una clavija o un taco que es integral a la placa de celda, preferentemente la placa de celda moldeada por inyección. En un modo de realización preferente, se coloca una pluralidad de espigas a lo largo de la circunferencia de la placa de celda.
- En un modo de realización preferente, la protuberancia/espiga está hecha de un polímero. Preferentemente, el polímero es un polímero técnico o de ingeniería, por ejemplo, plástico relleno de vidrio (lo que lo convierte en un conjunto muy resistente de "características de anclaje"). Un polímero "técnico" o "de ingeniería" es un término que el experto entenderá y se refiere a una calidad de polímero que tiene propiedades mecánicas superiores a la media, es decir, superiores a las de los "productos básicos". Un polímero de ingeniería preferente para su uso en la invención es sulfuro de polifenileno. Otro polímero de ingeniería preferente es poliéter éter cetona (PEEK).
- En un modo de realización preferente, el polímero (que es, preferentemente, un polímero de ingeniería) se rellena con fibra de carbono. Una ventaja de PEEK, especialmente PEEK rellena de fibra de carbono, es que permite que la placa terminal compuesta tenga una mayor resistencia máxima a la tracción. También permite que una celda electroquímica que incorpora una placa terminal de este tipo funcione a presiones más altas. También puede permitir el funcionamiento a un diámetro mayor (debido a la alta resistencia a la tracción).
- Se cree que los aditivos de fibra de carbono promueven la estabilidad dimensional de piezas mecánicas de precisión bajo gradientes térmicos. Los aditivos de fibra de carbono tienen un coeficiente de expansión térmica extremadamente bajo.
- La diferencia entre el diámetro interno de una celda que comprende una placa compuesta de la invención y el diámetro externo del electrodo interno de un electrolizador debe mantenerse al mínimo, mientras permita el ensamblaje inicial, para evitar la extrusión y el daño costoso a las membranas.
- La selección de un material de ingeniería como se describe en el presente documento que contiene una calidad de fibra de carbono detiene, realmente, el aumento de la diferencia. Esta puede reducirse a medida que aumenta la temperatura si se usa PEEK reforzada con fibra de carbono, ya que se expande menos rápidamente que los electrodos internos metálicos.
- En un modo de realización preferente, el porcentaje de fibra de carbono en el polímero, que es, preferentemente, un polímero de ingeniería, por ejemplo, PEEK, es de hasta el 40 %. Los límites inferiores preferentes son 1, 2, 3, 4, 5 y 10 %, y los límites superiores preferentes son 30, 35 y 40 %. En un modo de realización, la cantidad de fibra de carbono es aproximadamente del 30 %.
- En un modo de realización preferente, la espiga es integral con la placa de celda. Preferentemente, ambas están hechas del mismo polímero (por ejemplo, polímero de ingeniería). Preferentemente, están moldeadas por inyección.
- Cuando estas se emparejan con un componente de metal que se ajusta herméticamente y que contiene características de "agujero" correspondientes, el resultado es un diseño económico y capaz de alta presión que también contiene todas las características requeridas para un funcionamiento de celda electroquímica.
- En un modo de realización preferente, el diseño del elemento polimérico/placa de celda confiere una integridad estructural a corto plazo, cuando se considera como una sola pieza, con respecto a las tensiones circunferenciales y el elemento metálico emparejado le proporciona un elemento adicional de resistencia a la fluencia a largo plazo. Las dos partes están separadas y son esencialmente bidimensionales, por lo que la fabricación y el montaje son simples.
- En un modo de realización preferente, los puntos de acoplamiento están separados alrededor de la circunferencia de la placa de celda compuesta. Preferentemente, hay al menos 2, 3, 4, 5 o 6 puntos de acoplamiento. Preferentemente, el elemento polimérico y el elemento metálico tienen forma de anillo hueco.
- En un modo de realización preferente, el polímero comprende una pluralidad de protuberancias, que se acoplan y se traban con las aberturas correspondientes en el elemento metálico en los puntos de acoplamiento. Preferentemente, hay una pluralidad de aberturas, que son circulares o elípticas. Más

preferentemente, hay una combinación de aberturas tanto circulares como elípticas. Preferentemente, hay al menos 2, 3, 4, 5 o 6 protuberancias y aberturas correspondientes.

Preferentemente, el componente polimérico está hecho de sulfuro de polifenileno o poliéter éter cetona.

- 5 Por lo tanto, el elemento metálico cumple la función de un retenedor de deformación a largo plazo. Evita la aparición de una deformación total excesiva en el polímero y, por lo tanto, permite el uso seguro de polímeros de ingeniería rígidos y de bajo alargamiento. La formulación de polímero y sus aditivos minimizan los efectos de relajación de la tensión sobre el anillo de polímero en la ubicación de la espiga. Además, el elemento metálico minimiza la distorsión. En el modo de realización preferente del elemento metálico que tiene forma de anillo, se minimiza la cantidad de metal costoso. Además, el único procesamiento adicional es hacer
- 10 aberturas en la placa de metal, lo que no es laborioso. Por lo tanto, varios problemas asociados con el equipo físico y los materiales de la celda moldeada por inyección se abordan en un diseño ajustado.

Las pruebas han demostrado que el ajuste adecuado de las propiedades de expansión térmica de los dos componentes de emparejamiento a la temperatura de funcionamiento del sistema no da lugar a distorsiones.

- 15 Un análisis de elementos finitos indica que el equipo físico de la celda capaz de una presión de 80 bares puede ser diseñado de acuerdo con la presente invención para producir una deformación en el polímero que es menor que si no se refuerza y que, por lo tanto, es propicio para mantener la deformación a largo plazo de manera segura. El nivel de deformación alcanzado está dentro de los estándares y códigos para resinas de recipientes de plástico reforzado con vidrio, con un factor de seguridad de 10 en la ruptura por deformación. Dicho estándar y los códigos de práctica se consideran suficientes para el sistema de resina y vidrio sujeto a
- 20 una deformación sin restricciones (en otras palabras, sin un refuerzo dúctil). Una serie de pruebas que incluyen la medición de la deformación de las muestras, el ensayo de rotura y la prueba cíclica han confirmado esas predicciones.

- 25 La placa de celda y el anillo de acero también pueden estar conectados por una junta plana. El uso de juntas es significativo con respecto a la seguridad inherente en este sistema de presión que contiene potencialmente una mezcla de productos detonantes. Las juntas adecuadas, por ejemplo los materiales y el tamaño de esas juntas, son conocidas por los expertos en la materia.

- 30 La pila de celdas y anillos de acero está siendo inherentemente protegida por el hecho de que la junta tendrá fugas en caso de sobrepresión y, con una cantidad finita de presión axial. Por lo tanto, el riesgo de que se desarrolle una condición de presión catastrófica es mínimo. En un modo de realización preferente, se construye una junta de modo que el conjunto tenga fugas de manera segura. En amplio contraste, las ranuras de la junta tórica y, de hecho, la placa de equipo físico ranurada por igual darán lugar a un mayor aumento de presión, almacenamiento de energía, abultamiento y potencialmente un fallo más catastrófico. Esto se debe a la deformación progresiva de la pila y la junta tórica o los medios de sellado que tienen una tendencia a autosellarse, lo que da como resultado un aumento de presión.

- 35 Un conjunto de electrodo de membrana que comprende una placa de celda compuesta de acuerdo con la invención es inherentemente seguro.

- 40 El documento WO2011/128705 describe una pila de celdas que comprende una celda electroquímica, o una pluralidad de celdas electroquímicas dispuestas axialmente, con una placa terminal en cada extremo de la pila, comprendiendo cada celda un área activa rodeada por un área periférica, en la que el área activa comprende el conjunto de electrodo de membrana, y el área periférica o placa de celda incluye canales para reactivos, y en la que la pila comprende medios para aplicar presión axialmente al área activa para contactar con la membrana y los electrodos, y medios separados para aplicar presión axialmente al área periférica o placas de celdas. Una celda electroquímica hecha con esta especificación da como resultado una presión de
- 45 área activa uniforme, que puede ajustarse finamente, independientemente de la fuerza de sellado. La presente invención puede proporcionar una mejora a la celda divulgada en el documento WO2011/128705, ya que el área periférica tradicional se puede reemplazar por una placa terminal compuesta de acuerdo con la invención.

- 50 Una ventaja adicional es la posibilidad de encajar juntos dos subconjuntos de 3 componentes (anillo de acero, junta y anillo de polímero) a través de las espigas proporcionadas para obtener un subconjunto antes del ensamblaje final de una celda que actualmente comprende 16 elementos, reduciendo así la manipulación en el ensamblaje final en un 25 %. Una reducción considerable para el elemento más repetido en un electrolizador de agua. También garantiza una división del trabajo más efectiva teniendo en cuenta la fabricación ajustada. La reducción en el número de componentes durante el ensamblaje final es de 16 componentes a 12 componentes.

- 55 En un modo de realización preferente, la presente invención es un polímero técnico/de ingeniería compuesto y la matriz externa de acero correspondiente para un equipo físico de placa de celda de electrolizador de presión de filtro, en el que los dos elementos están emparejados y trabados.

Preferentemente, se interpone una junta que proporciona seguridad inherente.

Preferentemente, un material compuesto de la invención se forma mediante un procedimiento para expandir una pluralidad de espigas de tamaño inferior para insertarse y emparejarse estrechamente con un conjunto correspondiente de agujeros anulares de acero.

- 5 El material compuesto de la invención presenta mejoras en la susceptibilidad a los niveles de tensión, de lo contrario inalcanzables con el polímero técnico no reforzado solo. También presenta una mejora considerable en la susceptibilidad a la deformación a largo plazo del polímero.

10 Es importante destacar que un material compuesto de la invención reduce el recuento de componentes en el ensamblaje final y permite el desarrollo y la implementación de una estrategia de subensamblaje eficiente (acorta el tiempo de ensamblaje hasta en un 25 %).

La invención se describirá ahora con referencia a los dibujos adjuntos, que muestran un modo de realización preferente de la presente invención, es decir, una placa de celda compuesta, que tiene forma de anillo. La simetría permite simplificar el modelo y, como resultado, solo se representa la mitad del anillo.

15 La figura 1 muestra un anillo de titanio o acero, mayormente bidimensional, es decir, sustancialmente llano o sustancialmente plano, con una pluralidad de características de orificio de paso, emparejado con una placa de celda moldeada por inyección con una tensión de tracción final de 200MPa, que incluye una pluralidad de espigas de corte coincidentes, trabando las dos partes. Por lo tanto, el modo de carga biaxial en el que incurre la presión de trabajo interna en la celda compuesta que forma este conjunto de celdas apiladas se resiste mejor, mediante una transferencia y una conversión de las tensiones circunferenciales desde el anillo
20 de polímero al anillo de acero, y de tal manera que minimiza las posibilidades de que tenga lugar una distorsión, reduciendo la deformación del polímero a un máximo de la correspondiente a la deformación real del anillo de titanio o acero.

La invención se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

25 Se construyó una placa terminal compuesta de acuerdo con la figura 1. La tensión del anillo en la placa de celda fue de aproximadamente 12 a 14 MPa. De acuerdo con la fórmula de tensión circunferencial, la tensión del anillo cuando se usa una estructura simple en forma de anillo debe ser de 24 MPa a 80 bares. Esto demuestra que la estructura de la placa de celda compuesta, que tiene el polímero y el metal emparejados y acoplados, reduce la tensión circunferencial y aumenta la vida útil de una celda electroquímica.

Ejemplo 2

30 La placa terminal compuesta del ejemplo 1 se sometió a una prueba cíclica de más de 50000 ciclos de 0 a 30 bares. No hubo fallo de la placa terminal. Esto equivale a aproximadamente 19 años de vida útil, lo que ilustra que una placa terminal de la invención es muy duradera.

REIVINDICACIONES

1. Una celda electroquímica que comprende un conjunto de electrodo de membrana situado entre dos placas de celda compuestas, en la que cada placa de celda compuesta es circular y comprende un elemento polimérico emparejado lateralmente y trabado, en una pluralidad de puntos de acoplamiento, con un elemento metálico elástico, en la que el elemento polimérico tiene forma de anillo hueco.
5
2. La celda electroquímica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el elemento polimérico comprende una pluralidad de protuberancias, que se acoplan y se traban con aberturas correspondientes en el elemento metálico, en los puntos de acoplamiento.
3. La celda electroquímica de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que los puntos de acoplamiento están separados alrededor de la circunferencia de la placa.
10
4. La celda electroquímica de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el elemento metálico tiene forma de anillo hueco.
5. La celda electroquímica de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el elemento metálico comprende acero, titanio, níquel o una aleación de níquel.
6. La celda electroquímica de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que se interpone una junta entre el elemento polimérico y el elemento metálico.
15
7. La celda electroquímica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en la que las protuberancias son integrales con el elemento polimérico.
8. La celda electroquímica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en la que cada protuberancia es una espiga de polímero.
20
9. La celda electroquímica de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en la que el elemento polimérico comprende un polímero de ingeniería, en la que el polímero de ingeniería es poliéter éter cetona o sulfuro de polifenileno.
10. La celda electroquímica de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el polímero de ingeniería es poliéter éter cetona.
25
11. La celda electroquímica de acuerdo con la reivindicación 10, en la que la poliéter éter cetona está reforzada con fibra de carbono.

