

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 781 083**

51 Int. Cl.:

H01M 4/86 (2006.01)
H01M 12/08 (2006.01)
H01M 4/34 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/54 (2006.01)
B01J 23/38 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2016 E 16201937 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2020 EP 3331073**

54 Título: **Célula secundaria, batería que comprende una o múltiples células secundarias y procedimiento de carga y descarga**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.08.2020

73 Titular/es:
**DEUTSCHES ZENTRUM FÜR LUFT- UND
RAUMFAHRT E.V. (50.0%)
Linder Höhe
51147 Köln, DE y
CIDETEC (50.0%)**

72 Inventor/es:
**WITTMAYER, DENNIS;
WAGNER, NORBERT;
KUBE, ALEXANDER;
BLÁZQUEZ, ALBERTO y
RAMOS, AROA**

74 Agente/Representante:
GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 781 083 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Célula secundaria, batería que comprende una o múltiples células secundarias y procedimiento de carga y descarga

La presente invención se refiere a una célula secundaria en forma de un sistema híbrido hecho de una batería de zinc-aire y una batería de óxido de plata-zinc, el cual comprende un ánodo, un cátodo y un electrolito.

5 La invención se refiere además a una batería que comprende una o más células secundarias.

Además, la invención se refiere a un procedimiento para cargar y un procedimiento para descargar una célula secundaria o una batería.

10 Las baterías de metal-aire se caracterizan por una densidad de energía gravimétrica y volumétrica significativamente mayor en comparación con la mayoría de los otros tipos de baterías, lo cual se debe particularmente al hecho de que solo uno de los dos reactivos contribuye al peso inicial de la célula, mientras que el oxígeno se suministra desde el aire del ambiente. Por esta razón, las baterías de metal-aire son de gran importancia práctica, en particular para aplicaciones móviles, por ejemplo, para almacenamiento de energía en vehículos eléctricos. Las más comunes en este campo son las baterías de litio-aire o los acumuladores de litio-aire, que tienen la ventaja adicional de que la oxidación electroquímica del litio es en principio reversible, y que este sistema también puede usarse en la práctica
15 como una célula secundaria con una gran cantidad de ciclos de carga y descarga.

Por otro lado, el uso de litio también se asocia con desventajas, que se deben en particular a la disponibilidad limitada, el alto costo y la alta reactividad del litio (que hace necesario el uso de un electrolito orgánico). El zinc, en particular, es un metal alternativo para el lado del ánodo de una batería de metal-aire, que es relativamente económico y está disponible en cantidades suficientes. Además, cuando se elimina, el zinc conduce a un menor impacto ambiental que el litio.
20

Las baterías de zinc-aire son conocidas del estado de la técnica, pero tienen la desventaja decisiva en comparación con las baterías de litio-aire de que no pueden funcionar en la práctica, o al menos no económicamente, como células secundarias, porque la recarga está asociada con problemas considerables. Las razones para esto son, entre otras, los materiales del cátodo utilizados en las baterías de zinc-aire, que tienen solo una baja actividad catalítica para la formación electroquímica de oxígeno. Además, los cátodos contienen carbono para garantizar la conductividad eléctrica, que, sin embargo, se corroe en las condiciones de formación de oxígeno incluso a potenciales justo por encima del voltaje de la célula abierta. Esto conduce a un deterioro de la función y finalmente a una descomposición estructural del cátodo.
25

El objeto fundamental de la invención es, por lo tanto, proporcionar una célula secundaria recargable con base en una batería de zinc-aire.
30

Este objetivo se logra según la invención con la célula secundaria del tipo mencionado al principio en la cual el ánodo contiene zinc (Zn) y/u óxido de zinc (ZnO_2) y en la cual el cátodo está formado como un electrodo de difusión de gas que contiene una mezcla de plata (Ag) y/u óxido de plata (Ag_2O/AgO) con un catalizador para la formación electroquímica de oxígeno, caracterizada porque el catalizador contiene óxido de cobalto, (Co_3O_4),

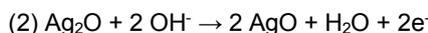
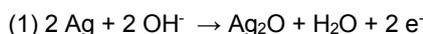
35 La composición del cátodo (electrodo de difusión de gas) en la célula secundaria de acuerdo con la invención tiene varias ventajas que, entre otras, conducen a una alta reversibilidad de las reacciones en la célula. Por un lado, el Ag elemental tiene una alta actividad catalítica, principalmente para la reducción electroquímica de oxígeno (ORR, oxygen reduction reaction) que transcurre en el cátodo cuando se descarga la célula. Al mismo tiempo, el Ag asegura la conductividad del cátodo de modo que puede prescindirse de una adición de carbono. Para que la formación electroquímica de oxígeno (OER, oxygen evolution reaction) también pueda tener lugar de manera efectiva cuando se está cargando la célula secundaria, la mezcla contiene el otro catalizador que se selecciona de los materiales mencionados y principalmente cataliza la formación electroquímica de oxígeno.
40

Por lo tanto, el cátodo de la célula secundaria según la invención no solo tiene una alta actividad catalítica, tanto para la formación de oxígeno como para la reducción de oxígeno, sino que también es resistente a la corrosión debido a su composición y tiene una alta estabilidad.
45

Sin embargo, la plata y/o el óxido de plata contenidos en el cátodo (dependiendo del estado de carga de la célula) no solo son importantes para la actividad catalítica y la conductividad del cátodo, sino que también cumplen otra función esencial en la célula secundaria de acuerdo con la invención al hacer una contribución a la capacidad de la célula según el principio de una batería de zinc-óxido de plata. Por lo tanto, como ya se mencionó al principio, hay un sistema híbrido que consiste en una batería de zinc-aire y una batería de zinc-óxido de plata.
50

Este sistema híbrido según la invención es particularmente ventajoso porque las reacciones electroquímicas con la participación de plata y óxido de plata tienen una sobretensión cinética más baja que la reducción y la formación de oxígeno, de modo que las reacciones anteriores transcurren preferentemente cuando la célula se carga y descarga.

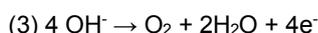
Cuando se carga la célula secundaria, por lo tanto, primero se efectúa una oxidación de Ag a Ag₂O y luego otra oxidación adicional de Ag₂O a AgO según las siguientes ecuaciones de reacción:



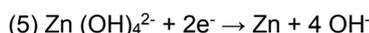
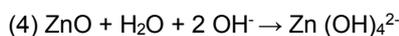
5 Estas reacciones tienen lugar muy rápidamente debido a la baja sobretensión y también porque no hay fenómenos de difusión de gas involucrados.

En consecuencia, cuando la célula se descarga, el primer paso es reducir los óxidos de plata en la dirección opuesta de estas reacciones.

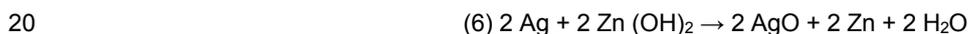
10 Si la capacidad del sistema de plata / óxido de plata se agota cuando la célula se está cargando o descargando, o si la corriente de descarga excede un valor determinado cuando la célula se está descargando, se proporciona una mayor capacidad adicional de la célula secundaria gracias a la formación o a la reducción de oxígeno del aire del ambiente, según la siguiente ecuación de reacción (para la operación de carga):



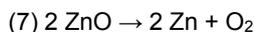
15 En el ánodo, la reducción de óxido de zinc (durante la operación de carga) se realiza a través del hidróxido de zinc de la etapa intermedia según las siguientes ecuaciones de reacción:



Esto da como resultado la siguiente reacción en bruto para la primera fase de la operación de carga (correspondiente a una batería de óxido de plata y zinc):



La reacción en bruto para la segunda fase de la operación de carga (correspondiente a una batería de zinc-aire) es:



25 El uso de una mezcla de plata y un catalizador para la formación electroquímica de oxígeno en un electrodo de difusión de gas ya se conoce por la publicación WO 2015/124713 A1, pero no en relación con un ánodo que contiene zinc/óxido, sino principalmente para una batería de litio-aire. En contraste con la presente invención, la plata según este estado de la técnica solo sirve como un material conductor y catalíticamente activo sin que allí se efectúe una oxidación de la plata cuando la batería se está cargando. La publicación US2012/003549 divulga una célula secundaria en forma de un sistema híbrido que consiste en una batería de zinc-aire y una batería de óxido de plata y zinc con ZrO₂ como catalizador.

30 En la presente invención, como componente el catalizador contiene Co₃O₄. En una forma ventajosa de realización, el catalizador contiene Co₃O₄ como único componente.

35 El cátodo contiene ventajosamente una fracción de 5 a 20% en peso del catalizador, más preferiblemente de 10 a 15% en peso. Si la fracción del catalizador es demasiado baja, la actividad catalítica del electrodo de difusión de gas no es lo suficientemente alta para la formación de oxígeno. Si la fracción del catalizador es demasiado alta, la fracción de plata cae hasta tal punto que la conductividad ya no es suficiente.

El cátodo también contiene ventajosamente un aglutinante que se selecciona de politetrafluoroetileno (PTFE), polipropileno (PP), polifluoruro de vinilideno (PVDF) y/o polietileno (PE). El PTFE se usa preferiblemente como aglutinante. El aglutinante es hidrófugo y asegura que los poros del electrodo de difusión de gas no se inundan completamente por el electrolito, de modo que se pueda formar un límite trifásico.

40 El cátodo contiene preferiblemente del 5 al 15% en peso del aglutinante, más preferiblemente del 8 al 12% en peso.

La fracción de plata/óxido de plata en el cátodo es preferiblemente de al menos 65% en peso, más preferiblemente al menos 75% en peso.

45 El cátodo de la célula secundaria según la invención está hecho ventajosamente de partículas de plata, es decir que el sistema de plata/óxido de plata se encuentra en el estado cargado de la célula después de la producción. El cátodo se produce preferiblemente usando partículas de plata con un diámetro de partícula en el intervalo de 5 a 30 μm, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 20 μm.

Cuando se prepara el cátodo, el catalizador para la formación electroquímica de oxígeno también está presente en forma de partículas. El cátodo se prepara preferiblemente usando partículas del catalizador cuyo diámetro de partícula es inferior a 100 nm, preferiblemente inferior a 50 nm.

El cátodo tiene preferiblemente una porosidad en un intervalo de 40% a 80%, más preferiblemente en un intervalo de 50% a 65%.

El cátodo preferiblemente no contiene carbono. Por lo tanto, es resistente a la corrosión y mantiene su estabilidad incluso después de una gran cantidad de ciclos de carga y descarga.

- 5 El cátodo o el electrodo de difusión de gas tiene preferiblemente un espesor en un intervalo de 350 a 700 μm , preferiblemente en un intervalo de 400 a 500 μm .

10 El cátodo de la célula secundaria según la invención se puede preparar preferiblemente mediante un procedimiento como se describe en la publicación WO 2015/124713 A1 mencionada anteriormente. Las partículas de plata, las partículas del catalizador y, opcionalmente, las partículas aglutinantes se mezclan y presan a alta presión. La mezcla se puede calentar luego a una temperatura por encima del punto de fusión del aglutinante para unir las partículas entre sí mediante fusión parcial o total del aglutinante.

15 En la célula secundaria según la invención, la cantidad total de plata en el cátodo en forma de Ag, Ag⁺ y Ag³⁺ es preferiblemente menor que la cantidad total de sustancia de zinc en el ánodo en forma de Zn y Zn²⁺, en cuyo caso la relación Ag/Zn está preferiblemente en el intervalo de 1:5 a 1:10. La cantidad de sustancia de zinc que excede la cantidad de sustancia de plata se correlaciona con la cantidad de sustancia de oxígeno que se forma durante un ciclo de carga o se reduce durante un ciclo de descarga.

En la célula secundaria según la invención, el electrolito es preferiblemente una solución acuosa alcalina, principalmente una solución de hidróxido de potasio (KOH). Debido a la menor reactividad del zinc, en contraste con las baterías de litio-aire, no se debe utilizar electrolito orgánico.

20 La presente invención se refiere además a una batería que comprende una o más células secundarias según la invención. Las células individuales están conectadas en serie. La batería preferiblemente comprende además una carcasa en la que están dispuestas una o más células secundarias, así como un contacto anódico y un contacto catódico, que están conectados entre sí cuando se descargan por parte de un consumidor y cuando se cargan a través de una fuente de voltaje.

25 Además, la invención se refiere a un procedimiento para cargar y un procedimiento para descargar la célula secundaria según la invención o la batería según la invención.

En el procedimiento de carga según la invención, en una primera fase de la operación de carga en el cátodo, esencialmente solo se efectúa la oxidación de la plata, que está presente, en óxido de plata y en una segunda fase, adicional o exclusivamente, se efectúa la formación electroquímica de oxígeno.

30 En el procedimiento de descarga según la invención, en una primera fase de la operación de descarga en el cátodo, esencialmente se efectúa solo la reducción del óxido de plata, que está presente, en plata y, adicional o exclusivamente, en una segunda fase se efectúa la reducción electroquímica de oxígeno.

Al descargarse se efectúa una transición de la primera fase a la segunda fase, preferiblemente cuando ya no está presente el óxido de plata en el cátodo o cuando la corriente de descarga excede un valor determinado.

35 Las células secundarias según la invención y la batería según la invención pueden emplearse ventajosamente en diferentes campos. De particular interés son aquí las aplicaciones móviles en las que es importante una alta densidad de energía, por ejemplo, vehículos eléctricos, pero también aplicaciones como dispositivos auditivos, en los cuales es importante un volumen tan bajo como sea posible. Las posibles aplicaciones estacionarias son, por ejemplo, baterías para el almacenamiento de energía eólica y solar y, en general, para suavizar los picos de potencia en las redes eléctricas.

40 Estas y otras ventajas de la invención se explican con más detalle por medio de los siguientes ejemplos de realización. Las figuras muestran en detalle:

Figura 1: una representación esquemática de una célula secundaria según la invención; y

45 Figura 2: voltamogramas cíclicos de un electrodo de difusión de gas con una mezcla de Ag y Co₃O₄ y un electrodo de níquel puro.

50 En la figura 1 se representa esquemáticamente el montaje de una célula secundaria, designada globalmente con el número de referencia 10, según la presente invención. La célula secundaria 10 está diseñada en forma de un sistema híbrido 12 que comprende una batería de zinc-aire y una batería de óxido de plata-zinc. Comprende un ánodo 14 que está en contacto con un electrolito 16. Un cátodo 18 de la célula secundaria 10 también está en contacto con el electrolito 16.

El ánodo 14 contiene zinc y/u óxido de zinc 20, dependiendo del estado de carga de la célula secundaria 10, en cuyo caso solo zinc está presente en el estado completamente cargado y solo óxido de zinc en el estado completamente descargado.

El electrolito 16 puede ser principalmente un electrolito alcalino acuoso. Por ejemplo, se puede usar una solución de KOH 7-molar.

5 El cátodo 18 está diseñado como un electrodo de difusión de gas 22 con una estructura porosa para permitir las reacciones electroquímicas con la participación de oxígeno (O_2) en un límite trifásico sólido/líquido/gaseoso. Según la invención, el cátodo 18 contiene una mezcla 24 de plata y/u óxido de plata con un catalizador para la formación electroquímica de oxígeno como, por ejemplo, Co_3O_4 . Opcionalmente, el cátodo 18 puede estar dispuesto sobre un soporte de cátodo 26, el cual permite el paso del oxígeno. El soporte 26 puede estar formado, por ejemplo, como una espuma metálica, como una malla metálica o como metal expandido, principalmente de acero inoxidable, níquel o plata.

10 Opcionalmente, la célula secundaria 10 (o una batería que comprende varias células secundarias) puede comprender una carcasa 28 desde la cual sobresale un contacto anódico 30, que está conectado eléctricamente al ánodo 14. De manera análoga, un contacto de cátodo 32, que resalta del alojamiento 28, puede conectarse al cátodo 18 eléctricamente por conducción.

15 El contacto de ánodo 30 se puede conectar a un consumidor 36 a través de un conducto de conexión 34 y al contacto de cátodo 32 a través de otra línea de conexión 38, para provocar un flujo de corriente desde el cátodo 18 hacia el ánodo 14. Los electrones fluyen desde el ánodo 14 al cátodo 18. En esto se descarga la célula secundaria 10. Al cargar la célula secundaria 10, la corriente y los electrones fluyen en la respectivamente otra dirección.

20 Según un ejemplo de realización, para preparar un cátodo 18 para una célula secundaria 10 según la invención, se usan 70% en peso de polvo de plata con un tamaño de partícula de 10 a 30 μm , 20 % de polvo de óxido de cobalto con un tamaño de partícula de menos de 50 nm y 10% en peso de partículas de PTFE con un tamaño de partícula de aproximadamente 4 μm mezcladas y preferiblemente molidas en un molino de cuchillas para obtener una mezcla homogénea. Al mezclar, se generan hilos a partir del aglutinante, que mantienen la mezcla unida como una telaraña. Los ingredientes se muelen durante unos 2 segundos.

25 Después de la molienda, la mezcla 24 se envasa en un marco flexible, se cubre con una red de acero inoxidable y se prensa para dar lugar a un material combinado sólido, preferiblemente con una prensa hidráulica a una presión de aproximadamente 2,5 bares. La temperatura durante el prensado es de aproximadamente 25 °C. La malla de acero inoxidable sirve como soporte de cátodo 26, por un lado, para mejorar la estabilidad mecánica del cátodo 18 y, por otro lado, como colector de corriente.

30 De la manera descrita, los electrodos de difusión de gas 22 se produjeron como cátodos 18 para una célula secundaria 10 con un espesor en el intervalo de 450 μm .

Se midió un voltamograma cíclico para la caracterización electroquímica de estos electrodos de difusión de gas, para lo cual se utilizó un electrodo de hidrógeno reversible (RHE) como electrodo de referencia y un electrodo de platino como contraelectrodo. Como electrolito se usó una solución de KOH de 7 moles y oxígeno puro como gas de prueba.

35 En la figura 2 se representa el voltamograma cíclico del electrodo de difusión de gas con Ag/Co_3O_4 que se ha descrito anteriormente (línea continua), así como el voltamograma cíclico de un electrodo de níquel puro (línea de puntos) que se ha medido en las mismas condiciones para la comparación. La densidad de corriente se representa en mA/cm^2 sobre el voltaje de potencial con respecto al RHE en V.

40 El trazado en la parte inferior del diagrama para la operación de descarga del electrodo Ag/Co_3O_4 muestra claramente un primer pico a aproximadamente 1,3 V para la reducción de AgO a Ag_2O y un segundo pico a aproximadamente 0,8 V para la reducción de Ag_2O a Ag . La reducción de oxígeno (ORR) se efectúa por debajo de este voltaje. En la parte superior del diagrama para la operación de carga también se pueden ver los picos correspondientes, a aproximadamente 1,4 V para la oxidación de Ag a Ag_2O y a aproximadamente 1,7 V para la oxidación de Ag_2O a AgO ; este último está pronunciado débilmente. La formación de oxígeno (REA) ocurre por encima de este voltaje.

Lista de referencias

- 45 10 célula secundaria
12 sistema híbrido
14 ánodo
16 electrolito
18 cátodo
50 20 zinc/óxido de zinc
22 electrodo de difusión de gas

	24	mezcla de Ag/Ag ₂ O/AgO y catalizador
	26	soporte del cátodo
	28	carcasa
	30	contacto del ánodo
5	32	contacto del cátodo
	34	ducto de conexión
	36	consumidor
	38	ducto de conexión

REIVINDICACIONES

- 5 1. Célula secundaria (10) en forma de un sistema híbrido (12) hecho de una batería de zinc-aire y una batería de óxido de plata-zinc, que comprende un ánodo (14), un cátodo (18) y un electrolito (16), en donde el ánodo (14) contiene zinc (Zn) y/u óxido de zinc (ZnO), y en donde el cátodo (18) está diseñado como un electrodo de difusión de gas (22) que contiene una mezcla (24) de plata (Ag) y/u óxido de plata (Ag₂O/AgO) con un catalizador para la formación electroquímica de oxígeno,
caracterizada porque el catalizador contiene óxido de cobalto, Co₃O₄.
2. Célula secundaria (10) según la reivindicación 1, en la que el catalizador contiene Co₃O₄ como un único componente.
- 10 3. Célula secundaria (10) según las reivindicaciones 1 o 2, en la que el cátodo (18) contiene una fracción del 5 al 20 % en peso del catalizador, preferiblemente del 10 al 15 % en peso.
4. Célula secundaria (10) según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el cátodo (18) contiene además un aglutinante que se selecciona de politetrafluoroetileno (PTFE), polipropileno (PP), polifluoruro de vinilideno (PVDF) y/o polietileno (PE), en donde el aglutinante es preferiblemente PTFE.
- 15 5. Célula secundaria (10) según la reivindicación 4, en la que el cátodo contiene del 5 al 15 % en peso del aglutinante, preferiblemente del 8 al 12 % en peso.
6. Célula secundaria (10) según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el cátodo (18) se prepara utilizando partículas de plata con un diámetro de partícula en el intervalo de 5 a 30 µm, preferiblemente en el intervalo de 10 a 20 µm.
- 20 7. Célula secundaria (10) según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el cátodo (18) se prepara utilizando partículas del catalizador, cuyo diámetro de partícula es inferior a 100 nm, preferiblemente inferior a 50 nm.
8. Célula secundaria (10) según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el cátodo (18) tiene una porosidad en un intervalo del 40 % al 80 %, preferiblemente en un intervalo del 50 % al 65 %.
9. Célula secundaria (10) según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el cátodo (18) no contiene carbono.
- 25 10. Célula secundaria (10) según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el cátodo (18) tiene un espesor en un intervalo de 350 a 700 µm, preferiblemente en un intervalo de 400 a 500 µm.
11. Célula secundaria (10) según una de las reivindicaciones anteriores, en la que toda la cantidad de sustancia de plata en el cátodo en forma de Ag, Ag⁺ y Ag³⁺ es menor que toda la cantidad de sustancia de zinc en el ánodo en forma de Zn y Zn²⁺, y la relación Ag/Zn se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1: 5 a 1:10.
- 30 12. Célula secundaria (10) según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el electrolito (16) es una solución acuosa alcalina, en especial una solución de hidróxido de potasio (KOH).
13. Batería que comprende una o más células secundarias (10) según una de las reivindicaciones anteriores.
- 35 14. Procedimiento para cargar una célula secundaria (10) según una de las reivindicaciones 1 a 12 o una batería según la reivindicación 13, en el que, en una primera fase de la operación de carga en el cátodo (18), esencialmente solo se efectúa la oxidación de la plata, que está presente, en óxido de plata; y en una segunda fase, de modo adicional o exclusivo, se efectúa la formación electroquímica de oxígeno.
- 40 15. Procedimiento para descargar una célula secundaria (10) según una de las reivindicaciones 1 a 12 o una batería según la reivindicación 13, en el que, en una primera fase de la operación de descarga en el cátodo (18), esencialmente solo se efectúa la reducción del óxido de plata, que está presente, en plata; y en una segunda fase, de modo adicional o exclusivo, se efectúa la reducción electroquímica de oxígeno.

FIG.1

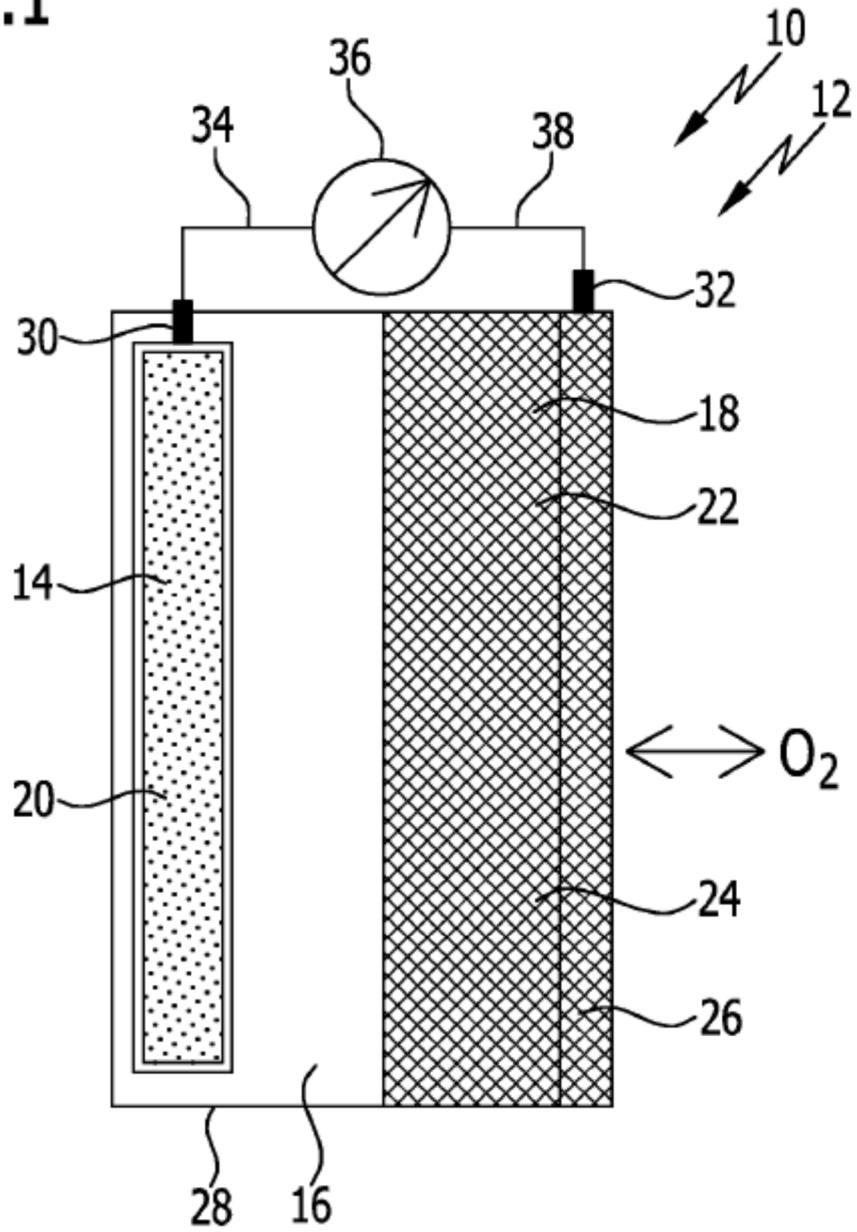


FIG.2

