

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 944 935**

51 Int. Cl.:

C23C 4/08	(2006.01)	C25D 11/02	(2006.01)
C23C 4/18	(2006.01)		
C23C 8/10	(2006.01)		
C23C 28/00	(2006.01)		
C25D 11/26	(2006.01)		
H01M 4/02	(2006.01)		
H01M 8/18	(2006.01)		
H01M 8/0245	(2006.01)		
C25B 9/23	(2011.01)		
C25B 11/091	(2011.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2013** **PCT/US2013/027630**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.08.2013** **WO13126883**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2013** **E 13751835 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2023** **EP 2823079**

54 Título: **Superficie de metal resistente a la corrosión y eléctricamente conductora**

30 Prioridad:

23.02.2012 US 201261602253 P
05.02.2013 US 201361760767 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.06.2023

73 Titular/es:

TREADSTONE TECHNOLOGIES, INC. (100.0%)
201 Washington Road
Princeton, NJ 08543, US

72 Inventor/es:

WANG, CONGHUA

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 944 935 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

Superficie de metal resistente a la corrosión y eléctricamente conductora

5 **CAMPO DE LA INVENCIÓN**

10 [0001] Las formas de realización de la invención se refieren a la mejora de la conductividad eléctrica de la superficie metálica, la resistencia a la corrosión y la actividad de reacción del electrodo para aplicaciones electroquímicas. Más específicamente, las formas de realización descritas en este documento se refieren al uso de aleaciones de titanio y un óxido de titanio eléctricamente conductor para modificar una superficie metálica para aplicaciones electroquímicas que normalmente necesitan la superficie altamente resistente a la corrosión y eléctricamente conductora de los componentes metálicos.

15 **ANTECEDENTES**

20 [0002] Los materiales metálicos se usan ampliamente en varios dispositivos electroquímicos, incluido el electrodo en un proceso de cloro-álcali y las placas separadoras en células de combustible. Los componentes metálicos también se utilizan en baterías, electrolizadores y dispositivos electroquímicos de separación de gases. En la mayoría de estas aplicaciones, la superficie de los componentes metálicos debe tener una alta conductancia eléctrica (o baja resistencia eléctrica) para reducir las pérdidas eléctricas internas de los dispositivos electroquímicos, o una alta actividad para las reacciones de los electrodos a fin de reducir la polarización de los electrodos, para lograr una alta eficiencia operativa. El mayor desafío para esta aplicación es que el componente metálico también debe tener una alta resistencia a la corrosión mientras mantiene su alta conductancia eléctrica. En aplicaciones que usan metal como electrodo, la superficie metálica debe tener una alta actividad catalítica para una reacción de electrodo altamente eficiente.

25 [0003] La patente de EE. UU. 6.649.031 describe placas bipolares de metal para células de combustible que están recubiertas con una capa de carbono resistente a la corrosión y eléctricamente conductora que tiene una subcapa entre el sustrato metálico y la capa de recubrimiento. Para mejorar aún más la resistencia a la corrosión, la capa de revestimiento se trata con un sellado de revestimiento que sella los poros de la capa de carbono.

30 [0004] La patente de EE. UU. 6.689.213 describe una placa bipolar de metal de pila de combustible que tiene un revestimiento de superficie multifase. Una fase es metal y la otra fase es una fase compuesta que consta de nitruro, óxido, carburo o boruro metálico.

35 [0005] La publicación de solicitud de patente de EE. UU. 2006/0134501 describe una placa separadora de metal de célula de combustible que tiene una capa superficial eléctricamente conductora y resistente a la corrosión sobre un sustrato de metal. La capa superficial comprende carburos metálicos, boruros metálicos y óxidos metálicos. Hay una capa de metal entre la capa superficial y el sustrato metálico para mejorar la adhesión de la capa superficial y el sustrato metálico. Tiene una película pasiva de superficie rica en cromo.

40 [0006] La publicación de solicitud de patente de EE. UU. 2009/0269649 describe una placa separadora de acero inoxidable para células de combustible que tiene una capa superficial eléctricamente conductora y resistente a la corrosión que comprende nitruro metálico, carburo y boruro metálico. La capa superficial se deposita sobre la superficie de acero inoxidable modificado.

45 [0007] La publicación de solicitud de patente de EE. UU. 2008/0107928 describe una placa bipolar de célula de combustible que tiene una capa superficial de oro (Au) o platino (Pt) y una capa de interfaz que contiene oxígeno.

50 [0008] La publicación de solicitud de patente de EE. UU. 2009/0015029 divulga placas bipolares de células de combustible que están recubiertas con una capa eléctricamente conductora. La capa conductora podría ser de carbono, óxido de indio dopado con molibdeno, nitruro de cromo o una capa de MoSi₂. La publicación '029 no describe específicamente una capa inferior entre la capa de revestimiento conductora y la capa de sustrato.

55 [0009] La publicación de solicitud de patente de EE. UU. n.º 2005/014066 describe un proceso para fabricar un electrodo que comprende depositar sobre un sustrato de electrodo una dispersión de aglomerante que comprende un precursor de un óxido conductor o semiconductor, formando un revestimiento de óxido conductor o semiconductor a partir del precursor sobre el electrodo. sustrato, depositar un óxido de titanio electroconductor y partículas de electrodo sobre el revestimiento de óxido conductor o semiconductor, adherir el óxido de titanio electroconductor y las partículas de electrodo al revestimiento de óxido conductor o semiconductor formado.

60 [0010] La solicitud de patente n.º EP2107137 describe un proceso de fabricación de electrodos para electrólisis, caracterizado por el proceso para formar una capa de revestimiento de revestimiento de iones de arco que comprende metal de válvula o aleación de metal de válvula que contiene un componente de tantalio cristalino y un componente de titanio cristalino en la superficie del sustrato de electrodo que comprende metal de válvula o aleación de metal de válvula mediante el método de revestimiento de iones de arco, el proceso de sinterización por calor en el que la solución de compuesto metálico que contiene metal de válvula como elemento principal se recubre en la superficie de la capa de

revestimiento de revestimiento de iones de arco, seguido de sinterización por calor para transformar el componente de tantalio solo de la capa de recubrimiento de revestimiento de iones de arco que comprende el metal de válvula o la aleación de metal de válvula que contiene un componente de tantalio cristalino y un componente de titanio cristalino en una sustancia amorfa y formar una capa intermedia de óxido que comprende un componente de óxidos de metal de válvula como elemento principal en la superficie del arco una capa base de metalizado iónico que contiene un componente de tantalio amorfo transformado y un componente de titanio cristalino, y el proceso para formar una capa de catalizador de electrodo sobre la superficie de dicha capa intermedia de óxido.

[0011] La publicación de solicitud de patente de EE. UU. 2007/0003813 describe el uso de óxido conductor que incluye TiO_2 dopado como capa de revestimiento superficial en células de combustible. El proceso de deposición incluye la deposición física de vapor.

[0012] Sigue existiendo la necesidad de un método que produzca componentes metálicos para dispositivos electroquímicos que necesitan actividades de reacción de electrodo, resistencia a la corrosión y conductancia eléctrica elevadas para un funcionamiento a largo plazo a bajo coste.

BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

[0013]

La Figura 1 es el dibujo esquemático de las placas de metal con titania eléctricamente conductora que crece sobre la capa continua de aleación de Ti que se deposita sobre la superficie de la placa de metal.

La Figura 2 es el dibujo esquemático de las placas de metal con titania eléctricamente conductora que crece sobre las partículas de aleación de Ti que se depositan en la superficie de la placa de metal.

La Figura 3 es un dibujo esquemático de una pila de combustible bipolar.

La Figura 4 es un ejemplo de célula de electrolizador en la que se pueden utilizar las formas de realización descritas en el presente documento.

La Figura 5 es una batería de ejemplo en la que se pueden utilizar las formas de realización descritas en el presente documento.

La Figura 6 es una batería de ejemplo en la que se pueden utilizar las formas de realización descritas en el presente documento.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0014] En la siguiente descripción detallada, se expone una pluralidad de detalles específicos, tales como tipos de materiales y dimensiones, para proporcionar una comprensión completa de las formas de realización preferidas discutidas a continuación. Los detalles discutidos en relación con las formas de realización preferidas no deben entenderse como limitantes de la presente invención. Además, para facilitar la comprensión, ciertos pasos del método se describen como pasos separados; sin embargo, estos pasos no deben interpretarse como necesariamente distintos ni dependientes del orden en su ejecución.

[0015] Un objeto de las formas de realización descritas en el presente documento es proporcionar una superficie metálica que tiene una capa de aleación de titanio depositada y que puede hacer crecer un óxido de titanio dopado eléctricamente conductor sobre la superficie de la aleación **como se define en las reivindicaciones 1 y 5**. Las posibles aplicaciones de las formas de realización descritas incluyen el uso en dispositivos electroquímicos, incluidas pilas de combustible, baterías, electrolizadores y dispositivos de separación de gases. Debe apreciarse que hacer crecer el óxido de titanio dopado es una técnica mucho mejor ya que proporciona mejores cualidades (por ejemplo, mejores cualidades adhesivas) que los métodos de deposición.

[0016] Una ventaja de los métodos descritos es que pueden producir componentes metálicos para dispositivos electroquímicos que necesitan alta conductancia eléctrica, resistencia a la corrosión y actividades de reacción de electrodos para un funcionamiento a largo plazo a bajo coste. Como se explica a continuación, estos dispositivos incluyen células de combustible, baterías, electrolizadores y dispositivos de separación de gases.

[0017] El óxido de titanio normal (titania) es un aislante eléctrico en forma de TiO_2 en el que el titanio se encuentra en el estado de valencia de Ti^{+4} . A través de ciertos procesos, algunos Ti^{+4} se pueden convertir en valencias químicas más bajas, como Ti^{+3} y Ti^{+2} . La coexistencia de múltiples valencias de Ti en el óxido puede hacer que el óxido de titanio sea un excelente conductor eléctrico (es decir, titania eléctricamente conductora).

[0018] Una forma de convertir Ti^{+4} a valencias químicas más bajas es reducir TiO_2 a alta temperatura y apagarlo a temperatura ambiente para "congelar" el Ti^{+3} y el Ti^{+2} . La formulación final del óxido de titanio reducido (es decir, titania reducida) es TiO_x , donde x es menor que 2.

[0019] Una forma más confiable es dopar óxidos de elementos de alta valencia (por ejemplo, M_2O_5 o MO_3) en TiO_2 para formar una solución sólida del óxido dopante y TiO_2 (es decir, titania dopada, $\text{M}:\text{TiO}_x$). La alta valencia del dopante estabilizará el titanio de baja valencia (+2 y +3) en la estructura cristalina de óxido de titanio, lo que hará que la titania

dopada sea eléctricamente conductora. Los dopantes según la invención son niobio (Nb) y tantalio (Ta).

[0020] Se sabe que depositar óxidos directamente sobre una superficie metálica tiene el riesgo de una mala adhesión de los óxidos a la superficie metálica. Este problema se supera en las formas de realización descritas en este documento mediante el crecimiento de óxido de titanio sobre una aleación de titanio para una mejor adhesión.

[0021] Las formas de realización descritas en el presente documento utilizan titanio eléctricamente conductora que crece sobre una aleación de titanio que se recubre sobre una superficie de sustrato metálico para mejorar la resistencia eléctrica superficial, la resistencia a la corrosión y la actividad de reacción del electrodo del metal para aplicaciones electroquímicas. Las formas de realización también forman la titanio dopada en la superficie de las aleaciones de titanio.

[0022] Según los principios descritos, la aleación de titanio podría depositarse mediante diversas técnicas de depósito, incluidas, por ejemplo, depósito de vapor (físico o químico) y pulverización térmica. A continuación, la titanio eléctricamente conductora podría crecer sobre una superficie de aleación de titanio. La aleación de titanio tiene la concentración adecuada de los elementos dopantes como los elementos de la aleación. La concentración está dentro del rango de 1%-30%, preferiblemente entre 5%-10%. La aleación de titanio se puede depositar sobre una superficie de sustrato de metal de menor costo. Puede cubrir toda la superficie del sustrato o una superficie parcial del sustrato metálico.

[0023] El sustrato metálico podría ser un metal resistente a la corrosión, como titanio, niobio, circonio, tantalio, cromo, níquel y sus aleaciones, o acero al carbono de bajo costo, acero inoxidable, cobre, aluminio y sus aleaciones con un tratamiento superficial resistente a la corrosión.

[0024] Según la invención, la aleación de titanio contiene un elemento de alta valencia (superior a +4), a saber, niobio (Nb) o tantalio (Ta). La capa de titanio dopada puede crecer naturalmente sobre la superficie de la aleación durante su aplicación. También puede crecer a través de un paso de tratamiento especial, como oxidación térmica, anodizado y oxidación por plasma.

[0025] En la Figura 1 se muestra un dibujo esquemático de una primera forma de realización. Una aleación de titanio 32 se recubre en toda la superficie de un sustrato de metal 31. La capa superficial de titanio dopada 33 crece sobre la superficie de la aleación de Ti.

[0026] En otra forma de realización, la aleación de titanio se deposita para cubrir parcialmente la superficie del sustrato metálico. Con referencia a la figura 2, las partículas de aleación de titanio 42 se depositan sobre la superficie de un sustrato de metal 41, cubriendo solo parcialmente la superficie. La capa superficial de titanio dopada 43 se cultiva sobre la superficie de partículas de aleación de Ti.

[0027] Debe apreciarse que las formas de realización de las Figuras 1 y 2 no se limitan a las características específicas discutidas anteriormente. Por ejemplo, aunque no se muestra, para evitar la contaminación de la aleación del sustrato durante el procesamiento y para mejorar la adhesión de la aleación al sustrato, se puede proporcionar una capa de interfaz sobre el sustrato. Además, las condiciones de crecimiento enumeradas aquí son meros ejemplos y debe apreciarse que el crecimiento puede ocurrir antes de que el sustrato se coloque dentro del dispositivo o después. El proceso exacto utilizado (es decir, oxidación térmica, anodizado, oxidación por plasma) dependerá del tipo de aplicación o costos de procesamiento.

[0028] En la figura 3 se muestra un ejemplo de pila de células de combustible 10 dispuesta en un contenedor 19. La pila de células de combustible 10 incluye tres MEA (ensamblaje de electrodo de membrana)/GDL (capa de distribución de gas), cada uno de los cuales comprende una membrana de intercambio de protones (PEM) 11 con un ánodo 12 y un cátodo 13 en lados opuestos del PEM 11 para formar MEA, y capas de difusión de gas 14 adyacentes a los MEA en lados opuestos. Las placas separadoras 15 están dispuestas entre MEA/GDL adyacentes, y las placas de extremo 16 están presentes en extremos opuestos de la pila de combustible 10 formada por los tres MEA/GDL. Las placas separadoras 15 se denominan placas separadoras bipolares ya que tienen un ánodo 12 en un lado y un cátodo 13 en el otro. Las pilas de células de combustible con placas separadoras monopolares en las que el ánodo y el cátodo se intercambian en MEA contiguos también se conocen en la técnica como se discutió anteriormente. Cualquiera de estos tipos de pilas de células de combustible puede combinarse con componentes adicionales (colectores, etc., no mostrados) para formar dispositivos de células de combustible como es bien conocido en la técnica.

[0029] Según la invención, se deposita una capa delgada de aleación de Ti15Nb (p. ej., 85 % en peso de Ti, 15 % en peso de aleación de Nb) sobre una superficie de sustrato de titanio, por ejemplo, mediante un proceso físico de deposición de vapor. El espesor de la capa de Ti15Nb es de 0,5 µm. A continuación, el sustrato de titanio revestido se oxida térmicamente a 600°C para obtener la capa superficial estable de titanio dopada con Nb. Este sustrato de titanio revestido se puede usar como componentes en células de electrolizadores de agua. Específicamente, el sustrato de titanio revestido podría usarse como una placa bipolar de una sola pieza y/o una capa de difusión de oxígeno gaseoso en una célula de electrolizador, cuyo ejemplo se muestra en la figura 4. La figura 4 ilustra un diagrama esquemático simplificado de una membrana de intercambio de protones. (PEM) o un módulo de célula de electrolizador de membrana de intercambio alcalino (AEM), denominado simplemente módulo de célula de electrolizador 600 en lo sucesivo. La pila de electrolizadores está construida con varios módulos de células repetidos 600, que incluyen el electrolito 621, el catalizador

de cátodo 622 para la generación de hidrógeno, la capa de difusión de hidrógeno gaseoso 623, el catalizador de ánodo 624 para la generación de oxígeno, la capa de difusión de oxígeno gaseoso 625 y una placa bipolar separada. 626, cuyo funcionamiento es bien conocido en la técnica.

5 **[0030]** Según la invención, se depositan partículas de aleación de Ti20Ta (p. ej., 80 % en peso de Ti, 20 % en peso de Ta) sobre un sustrato de titanio mediante un proceso de pulverización térmica. A continuación, el sustrato de titanio revestido se oxida térmicamente a 450°C en aire para obtener la capa superficial de titania dopada con Ta sobre las partículas de aleación Ti20Ta. Esta placa de Ti revestida se puede utilizar como electrodo de baterías de flujo de ácido de plomo solubles, como la batería 722 que se muestra en la Figura 5. La batería 722 incluye una pluralidad de electrodos 10 724, 726 y varios elementos de célula provistos en compartimentos separados. Los materiales activos del electrodo de la batería pueden estar en forma sólida y unidos en la superficie de la placa del electrodo 724, 726. De manera similar, las partículas de óxido de titanio dopadas podrían usarse en una batería de ácido de plomo convencional.

15 **[0031]** En otra aplicación más que no está de acuerdo con la presente invención, se usa una aleación de Ti20Nb como placa separada y/o electrodo para baterías de flujo redox de vanadio. Una vez que el sustrato tiene la forma deseada, se anodiza a alto voltaje para hacer crecer una capa de, por ejemplo, titania dopada con Nb. A continuación, el sustrato de aleación de Ti con la titania dopada se trata térmicamente a alta temperatura para formar una estructura mejor cristalizada. El área superficial alta de la titania conductora tendrá la actividad de reacción de electrodo alta necesaria para las reacciones redox de iones de vanadio en la batería de flujo redox de vanadio, como la batería 800 de ejemplo que se muestra en la Figura 6. La batería 800 comprende electrodos 801 y tanques externos 806 y 807 para almacenar una solución electrolítica y una célula electrolítica CE, mientras que las bombas 808 y 809 envían la solución electrolítica que contiene un material activo desde los tanques externos 806 y 807 a la célula electrolítica CE. Los electrodos 801 20 incorporados en la célula electrolítica CE realizan la conversión electroquímica (es decir, carga-descarga).

25 **[0032]** La batería de flujo típica es la batería de flujo totalmente líquido en la que todos los reactivos y productos de la reacción del electrodo son líquidos, pueden entrar y salir de la célula CE. Otro tipo es la batería de semi-flujo, la reacción de al menos un electrodo es de líquido a sólido. Este tipo de batería de flujo incluye batería Zr-Br (incluye reacción de iones de zinc a metal de zinc) y batería de hierro (incluye reacción de iones de hierro a metal de hierro). La placa de metal se puede utilizar como electrodo.

30 **[0033]** Como se mencionó anteriormente, debe apreciarse que las formas de realización descritas en este documento no se limitan a las características específicas discutidas anteriormente. Por ejemplo, aunque no se muestra, en las formas de realización de las Figuras 1 y 2, para evitar la contaminación de la aleación del sustrato durante el procesamiento y para mejorar la adhesión de la aleación al sustrato, se puede proporcionar una capa de interfaz sobre el sustrato. Además, las condiciones de crecimiento enumeradas aquí son meros ejemplos y debe apreciarse que el crecimiento puede ocurrir antes de que el sustrato se coloque dentro del dispositivo o después. El proceso exacto utilizado (es decir, oxidación 35 térmica, anodizado, oxidación por plasma) dependerá del tipo de aplicación o costos de procesamiento. Además, la concentración de **niobio o tantalio** puede estar dentro del rango de 1%-30%, preferiblemente 1%-10%.

40 **[0034]** Los ejemplos anteriores se proporcionan meramente con fines explicativos y de ningún modo deben interpretarse como limitativos. Si bien se hace referencia a varias formas de realización, las palabras utilizadas en este documento son palabras de descripción e ilustración, en lugar de palabras de limitación. Además, aunque se muestra la referencia a medios, materiales y formas de realización particulares, no hay limitación a los detalles descritos en este documento.

45 **[0035]** Además, el propósito del Resumen es permitir que la oficina de patentes y el público en general, y especialmente los científicos, ingenieros y profesionales en la técnica que no están familiarizados con términos o fraseología legales o de patentes, determinen rápidamente a partir de un resumen inspección la naturaleza de la divulgación técnica de la solicitud. El Resumen no pretende ser limitativo en cuanto al alcance de las presentes invenciones de ninguna manera.

50

REIVINDICACIONES

1. Un método para recubrir una superficie de un sustrato metálico, comprendiendo dicho método:

- 5 - proporcionar el sustrato metálico,
- depositar una aleación de titanio sobre la superficie del sustrato metálico que **consiste en titanio y 1% -30% en peso de un dopaje elemento elegido entre niobio o tantalio; y**
- 10 - hacer crecer un material de óxido de titanio **conductor** dopado sobre una primera superficie de la aleación de titanio de **forma natural o** usando un proceso seleccionado entre oxidación térmica, anodizado y oxidación por plasma, en el que el material de óxido de titanio dopado está dopado con niobio o tantalio, de modo que la aleación de titanio está entre la superficie de óxido de titanio dopado y el sustrato de metal.

2. El método de la reivindicación 1, en el que la aleación de titanio se deposita sobre una parte fraccionada del sustrato metálico.

3. El método de la reivindicación 1, en el que el material de óxido de titanio dopado crece usando un proceso de oxidación térmica.

4. El método de la reivindicación 1, que comprende además una capa de interfaz sobre el sustrato metálico.

5. Un dispositivo electroquímico que comprende:

- un componente metálico que tiene una primera superficie;
- 25 - una aleación de titanio en la primera superficie del componente metálico **que consiste en titanio y 1% -30% en peso de un elemento dopante elegido entre niobio o tantalio; y**
- un material de óxido de titanio **conductor** dopado que crece sobre una primera superficie de la aleación de titanio de **forma natural o** usando un proceso seleccionado entre oxidación térmica, anodizado y oxidación por plasma, en el que dicho material de óxido de titanio **conductor** dopado está dopado con niobio o tantalio, de modo que el titanio la aleación se encuentra entre la superficie de óxido de titanio dopado y el sustrato metálico.

6. El dispositivo de la reivindicación 5, en el que la aleación de titanio se deposita sobre un área completa de la primera superficie del componente metálico.

7. El dispositivo de la reivindicación 5, en el que el dispositivo es una célula de electrolizador y el componente metálico es una placa separadora o capa de difusión de gas.

8. El dispositivo de la reivindicación 5, donde el dispositivo es una batería de flujo y el componente metálico es una placa separadora o un electrodo de la batería.

9. El dispositivo de la reivindicación 5, en el que el dispositivo es una célula de combustible de membrana de intercambio de protones y dicho componente metálico es una placa separadora de la batería.

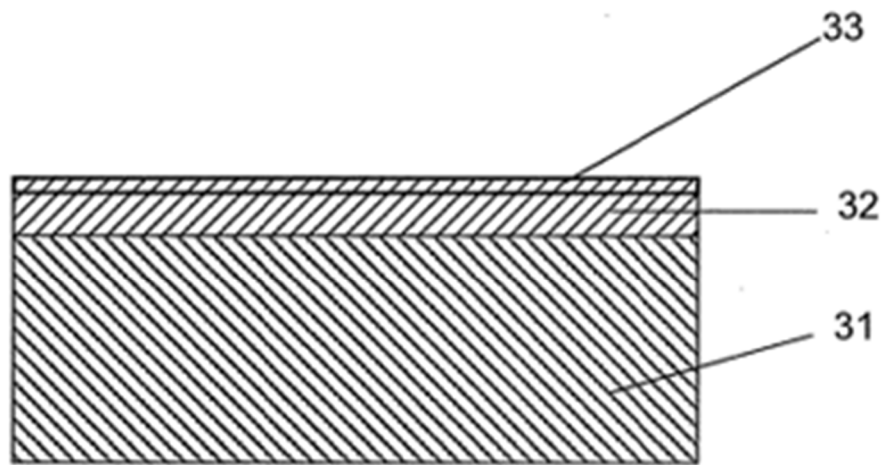


Figura 1

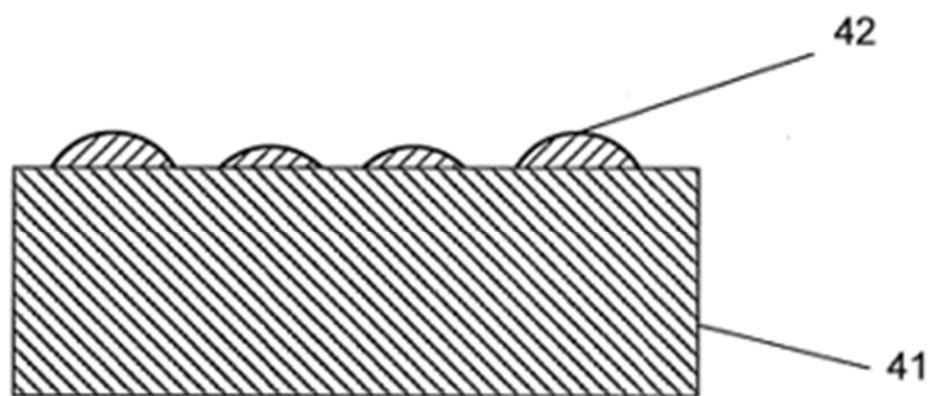


Figura 2

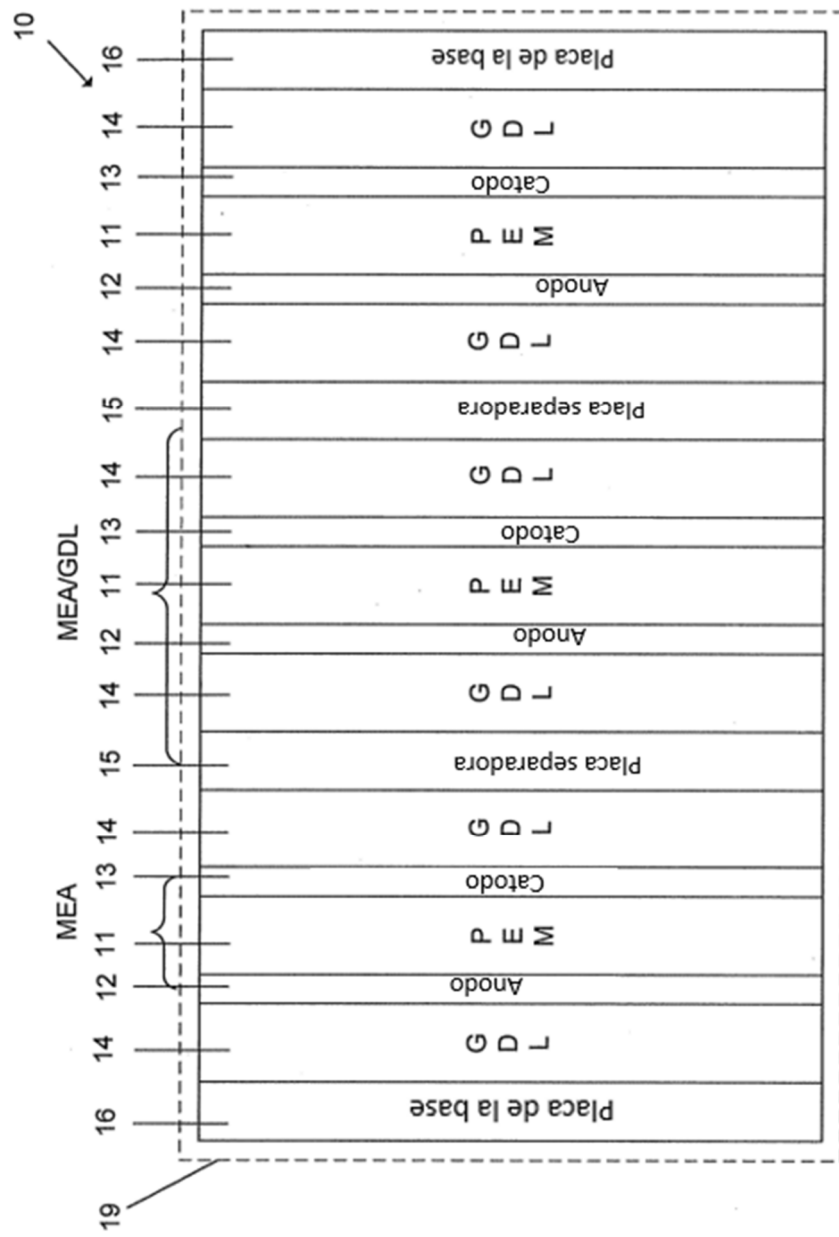


Figura 3

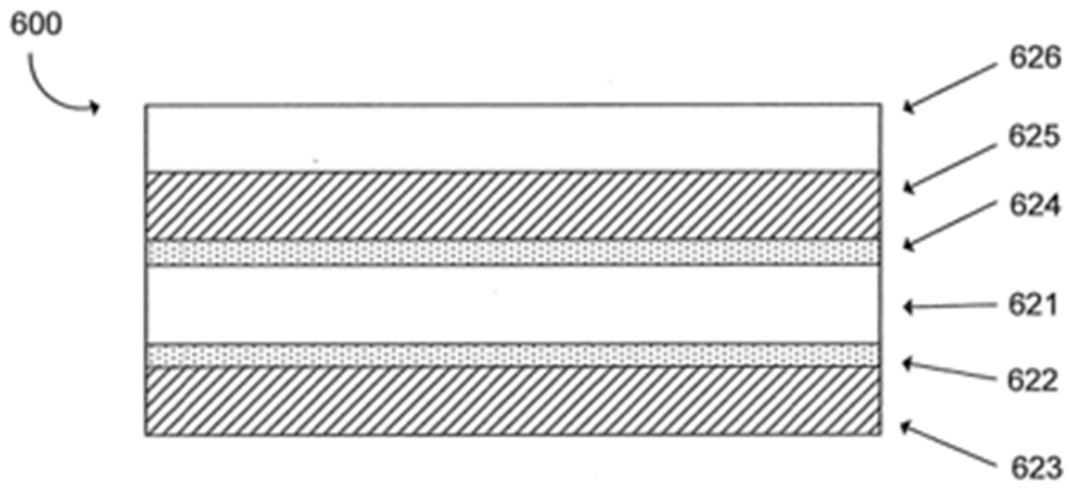


Figura 4

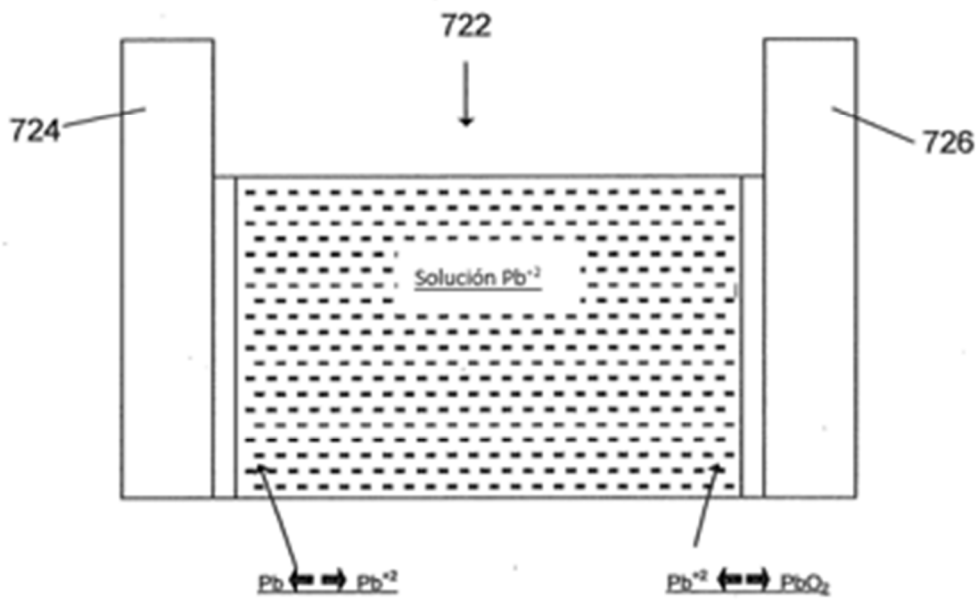


Figura 5

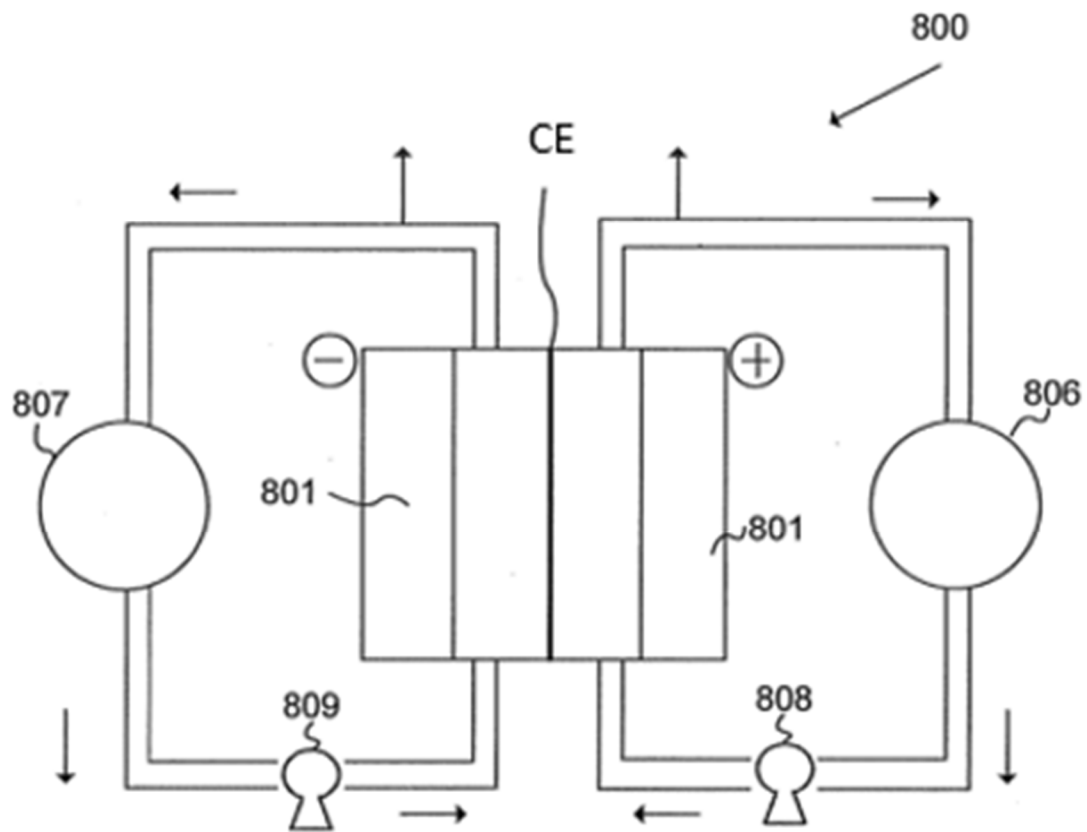


Figura 6