

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 962 921**

51 Int. Cl.:

H01M 8/18

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.07.2020** **PCT/DE2020/100589**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.02.2021** **WO21027988**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2020** **E 20742159 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2023** **EP 4014271**

54 Título: **Unidad de electrodo y célula de flujo redox**

30 Prioridad:

12.08.2019 DE 102019121673

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
21.03.2024

73 Titular/es:

SCHAEFFLER TECHNOLOGIES AG & CO. KG
(100.0%)
Industriestraße 1-3
91074 Herzogenaurach, DE

72 Inventor/es:

DOBRENIZKI, LADISLAUS;
WEGENER, MORITZ;
LANDMANN, JOHANNES y
HOSENFELDT, TIM

74 Agente/Representante:

MORENO NOGALES, Ángeles

ES 2 962 921 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

Unidad de electrodo y célula de flujo redox

- 5 La invención se refiere a una unidad de electrodo de una célula de flujo redox, que comprende al menos un sustrato metálico y un recubrimiento que está aplicado sobre el sustrato. La invención se refiere además a una célula de flujo redox con al menos una unidad de electrodo semejante.
- 10 Son bien conocidas las unidades de electrodo del tipo mencionado al principio, así como las células de flujo redox equipadas con las mismas, en particular baterías de flujo redox o baterías de flujo.
- 15 La batería de flujo redox es un dispositivo de almacenamiento de energía eléctrica, en el que la energía eléctrica está presente almacenada en compuestos químicos líquidos o electrolitos, un llamado anolito y un llamado catolito. Los electrolitos se encuentran en dos espacios de reacción que están separados entre sí mediante una membrana de electrolito polimérico. A través de esta membrana se produce un intercambio iónico entre anolito y catolito, en el que se libera energía eléctrica. La energía eléctrica liberada se aprovecha a través de cada unidad de electrodo que está en contacto con el anolito y el catolito. Los electrolitos se hacen circular respectivamente en los espacios de reacción por medio de bombas y fluyen a lo largo de la superficie enfrentada respectiva de la membrana. Dado que los electrolitos se pueden almacenar en tanques realizados de cualquier tamaño, la cantidad de energía almacenada en la batería de flujo redox sólo depende del tamaño de los tanques usados.
- 20 Los sistemas de baterías de flujo como sistemas de almacenamiento permiten un suministro de energía sostenible para campos de aplicación estacionarios y móviles por medio de energías renovables. Para lograr altas eficiencias y densidades de potencia, se pretende tener pilas de baterías lo más compactas posible. Sin embargo, las altas densidades de potencia representan grandes desafíos para los componentes individuales de una pila de baterías.
- 25 El documento WO 2018/145720 A1 describe una unidad de electrodo del tipo mencionado al principio, así como una batería de flujo redox en la que se utiliza la unidad de electrodo.
- 30 A este respecto, entre otras cosas se describe conformar el sustrato de un material compuesto.
- El documento WO 2018/146342 A1 divulga distintas composiciones de electrolitos a base de lignina para su uso en baterías de flujo redox.
- 35 La publicación "A biomimetic high-capacity phenazine-based anolyte for aqueous organic redox flow batteries", Aaron Hollas *et al.*, Nature Energy, Vol. 3, junio de 2018, páginas 508 - 514, describe anolitos para baterías de flujo redox a base de electrolitos "orgánicos" acuosos o a base de electrolitos acuosos con una especie orgánica activa redox. Estos son cada vez más importantes.
- 40 Actualmente, los compuestos en forma de placas de plástico y grafito se usan a menudo como sustratos resistentes a la corrosión para unidades de electrodo de baterías de flujo redox debido al uso de electrolitos fuertemente básicos o ácidos. Estos sustratos están provistos la mayoría de las veces con un recubrimiento de carbono aplicado en ambos lados o está presente un fieltro de carbono penetrable entre la membrana y la unidad de electrodo. A este respecto, es habitual un espesor de placa total de la unidad de electrodo en el intervalo de aproximadamente
- 45 0,7 - 1,2 mm. Dichas unidades de electrodo se mantienen con frecuencia en un marco de plástico, lo que implica costes adicionales para el marco y el procedimiento de montaje. El tamaño y los requisitos de fabricación de dichas unidades de electrodo obstaculizan actualmente una geometría que ahorre espacio en las células de flujo redox y su producción industrial racional.
- 50 El objetivo de la invención es proporcionar una unidad de electrodo para una célula de flujo redox que sea fácil de fabricar con dimensiones de espesor pequeñas. Además, un objetivo de la invención es proporcionar una célula de flujo redox con dicha unidad de electrodo.
- 55 El objetivo se consigue para la unidad de electrodo de una célula de flujo redox, que comprende al menos un sustrato metálico y un recubrimiento que está aplicado sobre el sustrato, por que el recubrimiento comprende al menos una capa protectora en su lado alejado del sustrato, que está formada de nitruro de titanio-niobio (TiNbN) y/o carburo de titanio-niobio (TiNbC).
- 60 Hasta la fecha, los sustratos metálicos no se han utilizado con éxito para unidades de electrodo de células de flujo redox, ya que no han demostrado ser suficientemente resistentes a la corrosión y, por tanto, estables a largo plazo en los electrolitos usados. De acuerdo con la invención ahora es posible el uso de un sustrato metálico mediante el recubrimiento mencionado. El uso de la unidad de electrodo posibilita distancias pequeñas hasta la membrana y, por lo tanto, una estructura que ahorra espacio de una célula de flujo redox.
- 65 La unidad de electrodo con sustrato metálico es impermeable a los electrolitos, de modo que se garantiza una perfecta separación de los espacios de reacción dentro de una célula de flujo redox. Simultáneamente, tales

unidades de electrodo presentan superficies que, además de los altos requisitos de estabilidad electroquímica, también cumplen los requisitos de una baja resistencia interfacial y una alta actividad catalítica.

Se ha demostrado su eficacia si solo una capa protectora de TiNbN o TiNbC forma el recubrimiento. Pero también se pueden aplicar alternativamente capas individuales de TiNbN y TiNbC sobre el sustrato para formar una capa protectora, o dentro de una capa individual puede estar presente una mezcla de TiNbN y TiNbC como capa protectora.

La capa protectora presenta preferentemente un espesor de capa en el intervalo de 50 - 400 nm, en particular de 200 - 300 nm.

En un modo de realización de una unidad de electrodo, el recubrimiento comprende además al menos una capa promotora de adherencia que está dispuesta entre la capa protectora y el sustrato. La al menos una capa promotora de adherencia está conformada preferentemente de metal. En particular, se ha demostrado la eficacia de una capa promotora de adherencia metálica hecha de titanio-niobio (TiNb). La capa promotora de adherencia presenta preferentemente un espesor de capa en el intervalo de 1 a 100 nm.

Se ha demostrado su eficacia si el sustrato está formado de acero inoxidable, 16MnCr5 o un acero para rodamientos. En particular, se ha demostrado la eficacia de 100Cr6 o acero del tipo 1.4404.

El sustrato metálico está formado preferentemente mediante una chapa metálica o una placa metálica con un espesor de como máximo 1 mm, en particular de como máximo 0,5 mm. El procesamiento industrial de chapas metálicas de gran superficie o placas metálicas finas se puede realizar de forma económica. El sustrato es impermeable a los electrolitos, es decir, no es poroso y se puede realizar como un componente de una sola pieza.

El sustrato presenta preferentemente en un lado o preferentemente en ambos lados al menos por zonas un perfilado tridimensional configurando al menos un campo de flujo. La incorporación de un campo de flujo de este tipo en un sustrato metálico es posible de manera económica mediante estampado o similares. Un campo de flujo de este tipo dirige la circulación del electrolito en trayectorias definidas y equivale a una estructura tridimensional en la zona de la superficie del sustrato. Garantiza una distribución y circulación homogéneas del electrolito sobre y a lo largo de la membrana.

El recubrimiento está formado preferentemente sobre el sustrato por medio de un proceso PVD o un proceso combinado PVD/PACVD. A este respecto, es ventajoso si el recubrimiento está depositado lo más exento de poros posible o que al menos sólo presente poros con un diámetro inferior a 0,1 mm, para evitar un ataque corrosivo del electrolito sobre el sustrato metálico.

Ha demostrado su eficacia que el recubrimiento presente en conjunto un espesor en el intervalo de 200 a 550 nm.

Ha demostrado su eficacia que el recubrimiento cubra el sustrato al menos por un lado, preferentemente por ambos lados o por todos los lados. En particular, en la zona de los bordes de un sustrato en forma de placa pueden estar presentes zonas sin recubrir o zonas con un espesor de capa muy pequeño que, sin embargo, debido a la separación de los espacios del electrolito, normalmente no están en contacto con un electrolito. y por lo tanto no son críticas. Al menos el recubrimiento debe cubrir el sustrato en una zona de contacto con un electrolito de la célula de flujo redox, es decir, en una zona que se usa en contacto directo con un anolito o catolito.

A continuación, se enumeran algunos ejemplos preferidos de recubrimientos sobre sustratos metálicos para conformar unidades de electrodo de acuerdo con la invención:

Ejemplo 1

Sustrato metálico: 16MnCr5

Capa promotora de adherencia: ninguna

Capa protectora: TiNbN o TiNbC

Ejemplo 2

Sustrato metálico: 100Cr6

Capa promotora de adherencia: TiNb

Capa protectora: TiNbN o TiNbC

El objetivo se logra para una célula de flujo redox, en particular una batería de flujo redox, que comprende al menos una unidad de electrodo de acuerdo con la invención. En particular, las aplicaciones preferidas para las unidades de electrodo de acuerdo con la invención son baterías de flujo con electrolitos acuosos que comprenden una especie activa redox en el lado del anolito.

A este respecto, la célula de flujo redox comprende preferentemente al menos dos unidades de electrodo, un primer espacio de reacción y un segundo espacio de reacción, en la que cada espacio de reacción está en contacto con una de las unidades de electrodo y en la que los espacios de reacción están separados entre sí mediante una membrana de electrolito polimérico.

Gracias a los pequeños espesores posibles de las unidades de electrodo se pueden producir baterías de flujo redox de pequeño tamaño, que además presentan un precio de fabricación bajo. Así, para conformar una batería de flujo redox se utilizan preferentemente más de 10, en particular más de 50 células de flujo redox conectadas eléctricamente entre sí.

Aquí se menciona a modo de ejemplo un anolito adecuado para una célula de flujo redox o una batería de flujo redox:

ácido 7,8-dihidroxifenazina-2-sulfónico 1,4 M (abreviado: DHPS)

disuelto en solución 1 molar de hidróxido sódico

Aquí se menciona a modo de ejemplo un catolito adecuado para una célula de flujo redox o una batería de flujo redox:

hexacianoferrato de potasio (II) 0,31 M y hexacianoferrato de potasio (III) 0,31 M

disuelto en solución 2 molar de hidróxido sódico.

Preferentemente se usan combinaciones de electrolitos con electrolitos acuosos con una especie orgánica activa redox en el lado del anolito para formar una célula de flujo redox o una batería de flujo redox.

Las figuras 1 a 6 muestran a modo de ejemplo unidades de electrodo y una célula de flujo redox o una batería de flujo redox. Así, muestra

Figura 1 una unidad de electrodo que comprende un sustrato metálico con un recubrimiento,

Figura 2 una sección transversal a través de la unidad de electrodo de acuerdo con la figura 1,

Figura 3 una sección transversal a través de una unidad de electrodo no de acuerdo con la invención,

Figura 4 una sección transversal a través de otra unidad de electrodo de acuerdo con la invención, y

Figura 5 una unidad de electrodo con un campo de flujo,

Figura 6 una célula de flujo redox o una batería de flujo redox con una célula de flujo redox.

La figura 1 muestra una unidad de electrodo 1 de acuerdo con la invención que comprende un sustrato metálico 2, en particular de chapa de acero de tipo 1.4404 con un espesor menor de 0,5 mm, con un recubrimiento 3 que está aplicado sobre el sustrato 2 en ambos lados. El recubrimiento 3 comprende aquí sólo una capa protectora 4 de TiNbN.

La figura 2 muestra una sección transversal a través de la unidad de electrodo 1 de acuerdo con la figura 1. Los mismos símbolos de referencia de la figura 1 designan los mismos elementos.

La figura 3 muestra una sección transversal a través de una unidad de electrodo 1 no de acuerdo con la invención, que comprende un sustrato metálico 2 y un recubrimiento 3, que está aplicado en un lado sobre el sustrato 2. El recubrimiento 3 comprende aquí una capa promotora de adherencia 5 de TiNb, una capa protectora 4 de TiNbN y una capa superficial 6 de IrC o carbono puro.

La figura 4 muestra una sección transversal a través de otra unidad de electrodo 1 de acuerdo con la invención, que comprende un sustrato metálico 2 y un recubrimiento 3, que está aplicado en ambos lados sobre el sustrato 2. El recubrimiento 3 comprende aquí una capa promotora de adherencia 5 de TiNb y una capa protectora 4 de TiNbC.

La figura 5 muestra una unidad de electrodo 1 en una vista tridimensional que comprende un sustrato y un recubrimiento 3. En el sustrato 2 está marcado en ambos lados un campo de flujo 7, de modo que resulta una estructuración tridimensional de la superficie de la unidad de electrodo 1.

5 La figura 6 muestra una célula de flujo redox 8 o una batería de flujo redox con una célula de flujo redox 8. La célula de flujo redox 8 comprende dos unidades de electrodo 1a, 1b, un primer espacio de reacción 10a y un segundo espacio de reacción 10b, en la que cada espacio de reacción 10a, 10b está en contacto con una de las unidades de electrodo 1a, 1b. Los espacios de reacción 10a, 10b están separados entre sí mediante una membrana de electrolito polimérico 9. Se bombea un anolito líquido 11a desde un tanque 13a a través de una bomba 12a al primer espacio de reacción 10a y se pasa entre la unidad de electrodo 1a y la membrana de electrolito polimérico 9. Se bombea un catolito líquido 11b desde un tanque 13b a través de una bomba 12b al segundo espacio de reacción 10b y se pasa entre la unidad de electrodo 1b y la membrana de electrolito polimérico 9. A través de la membrana de electrolito polimérico 9 se produce un intercambio iónico, en la que se libera energía eléctrica debido a la reacción redox en las unidades de electrodo 1a, 1b.

15 Lista de referencias

1, 1a, 1b	unidad de electrodo
20 2	sustrato metálico
3	recubrimiento
4	capa protectora
25 5	capa promotora de adherencia
6	capa superficial
30 7	campo de flujo
8	célula de flujo redox o batería de flujo redox
9	membrana de electrolito polimérico
35 10a	primer espacio de reacción
10b	segundo espacio de reacción
40 11a	anolito
11b	catolito
12a, 12b	bomba
45 13a, 13b	tanque
D	espesor del recubrimiento

REIVINDICACIONES

1. Unidad de electrodo (1, 1a, 1b) de una célula de flujo redox (8), que comprende al menos un sustrato metálico (2) y un recubrimiento (3) que está aplicado sobre el sustrato (2), **caracterizado por que** el recubrimiento (3) comprende en su lado alejado del sustrato (2) al menos una capa protectora (4), que está formada por nitruro de titanio-niobio (TiNbN) y/o carburo de titanio-niobio (TiNbC).
2. Unidad de electrodo (1, 1a, 1b) de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** el recubrimiento (3) comprende además al menos una capa promotora de adherencia (5), que está dispuesta entre la capa protectora (4) y el sustrato (2).
3. Unidad de electrodo (1, 1a, 1b) de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada por que** la al menos una capa promotora de adherencia (5) está conformada de metal, en particular de titanio-niobio (TiNb).
4. Unidad de electrodo (1, 1a, 1b) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** el sustrato (2) está formado por acero inoxidable, 16MnCr5 o un acero para rodamientos.
5. Unidad de electrodo (1, 1a, 1b) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** el sustrato (2) está formado mediante una chapa metálica o una placa metálica con un espesor de como máximo 1 mm.
6. Unidad de electrodo (1, 1a, 1b) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** el sustrato presenta en uno o ambos lados, al menos por zonas un perfilado tridimensional configurando un campo de flujo (7).
7. Unidad de electrodo (1, 1a, 1b) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por que** el recubrimiento (3) está formado sobre el sustrato (2) por medio de un proceso PVD o un proceso combinado PVD/PACVD.
8. Unidad de electrodo (1, 1a, 1b) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada por que** el recubrimiento (2) presenta un espesor total (D) en el intervalo de 200 a 550 nm.
9. Unidad de electrodo (1, 1a, 1b) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada por que** el recubrimiento (3) cubre el sustrato (2) al menos en una zona de contacto con un electrolito de la célula de flujo redox (8).
10. Célula de flujo redox (8), en particular batería de flujo redox, que comprende al menos una unidad de electrodo (1, 1a, 1b) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Célula de flujo redox (8) de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende al menos dos unidades de electrodo (1a, 1b), un primer espacio de reacción (10a) y un segundo espacio de reacción (10b), en la que cada espacio de reacción (10a, 10b) está en contacto con una de las unidades de electrodo (1a, 1b) y en la que los espacios de reacción (10a, 10b) están separados entre sí mediante una membrana de electrolito polimérico (9).

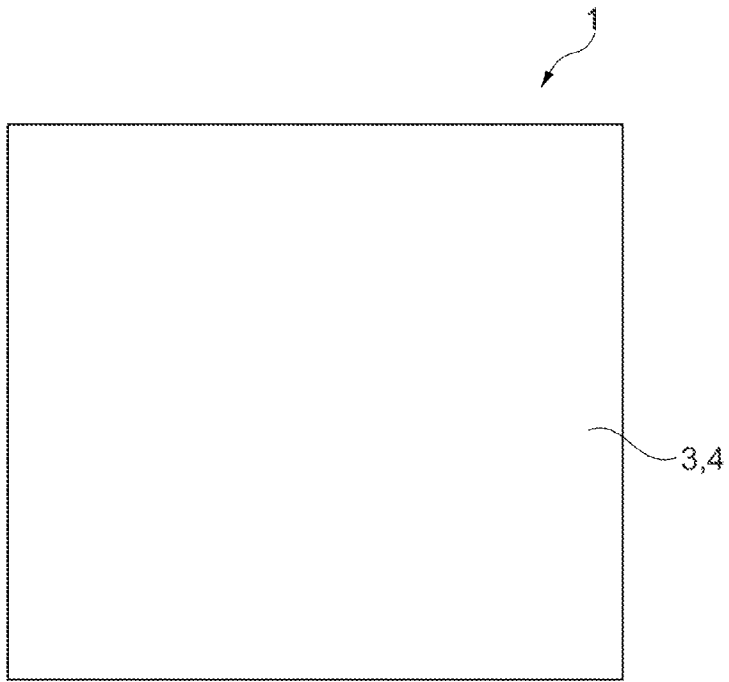


Fig. 1

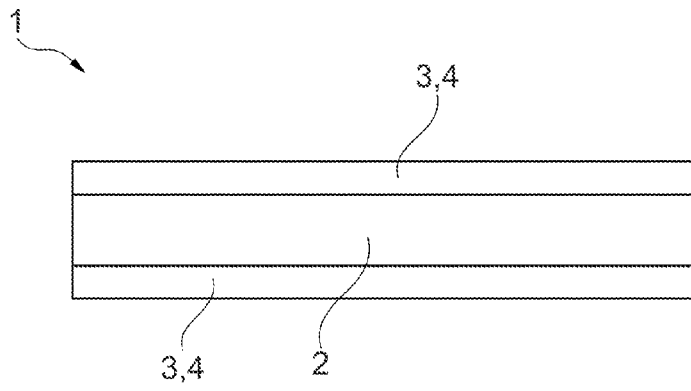


Fig. 2

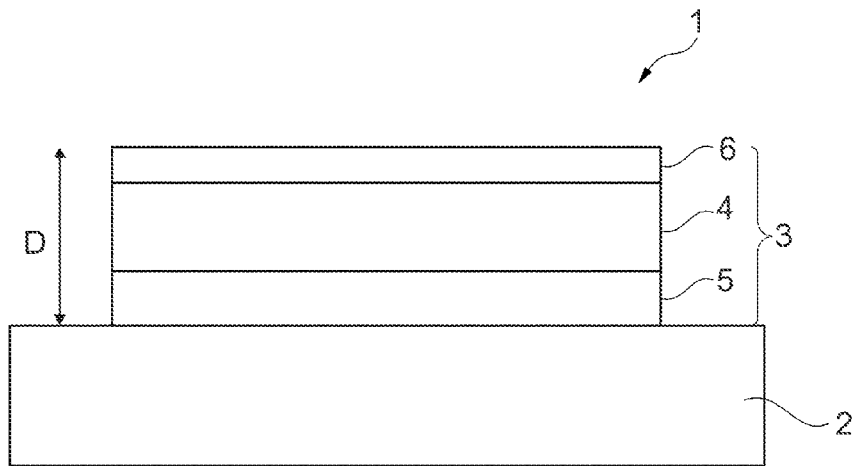


Fig. 3

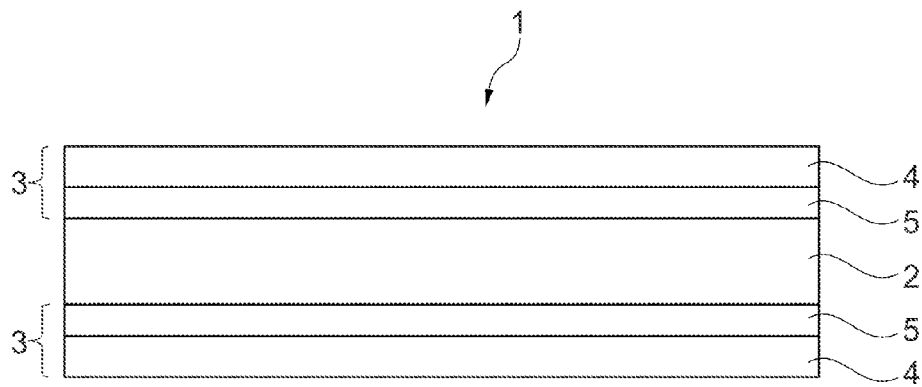


Fig. 4

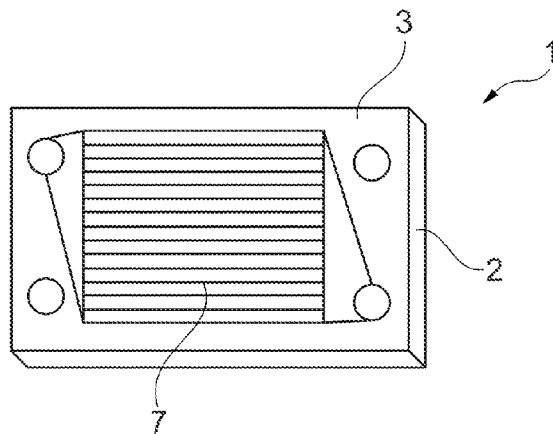


Fig. 5

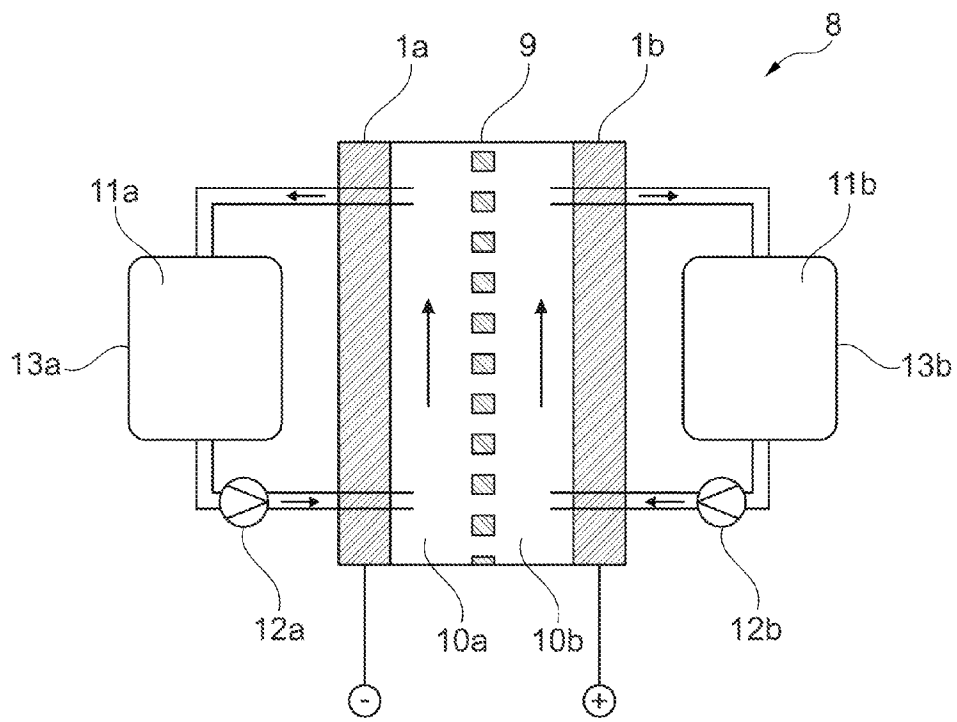


Fig. 6