

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 413 095**

51 Int. Cl.:

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2010 E 10844958 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 2387092**

54 Título: **Batería de flujo redox**

30 Prioridad:

12.03.2010 JP 2010056443

12.03.2010 JP 2010056442

12.03.2010 JP 2010056441

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

15.07.2013

73 Titular/es:

SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.
(100.0%)

5-33 Kitahama 4-chome

Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0041, JP

72 Inventor/es:

DONG, YONGRONG;
SHIGEMATSU, TOSHIO;
KUMAMOTO, TAKAHIRO y
KUBATA, MICHIRU

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 413 095 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

Batería de flujo redox

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una batería de flujo redox. Más particularmente, la presente invención se refiere a una batería de flujo redox capaz de generar una fuerza electromotriz elevada.

10 Técnica anterior

Como modo de combatir el calentamiento global, se ha promovido la introducción de nueva energía tal como la generación de energía solar fotovoltaica y energía eólica en los últimos años en todo el mundo. Debido a que los rendimientos de generación de estas energías están afectados por el tiempo meteorológico, se establece la predicción de que la introducción a gran escala provocará problemas de operación de los sistemas energéticos tales como dificultad para mantener las frecuencias y las tensiones. Como modo de solución de dichos problemas, se espera la instalación de baterías de almacenamiento de gran capacidad para suavizar las variaciones de rendimiento, almacenar el excedente de energía y nivelar la carga.

Una batería de flujo redox es una de las baterías de almacenamiento de gran capacidad. En una batería de flujo redox, se suministran un electrolito de electrodo positivo y un electrolito de electrodo negativo a una célula de batería que tiene una membrana interpuesta entre un electrodo positivo y un electrodo negativo, para cargar y descargar la batería. Se usa representativamente como electrolito una disolución acuosa que contiene un ión metálico que tiene una valencia que varía por medio de oxidación-reducción. Las baterías de flujo redox representativas incluyen una batería de flujo redox basada en hierro-cromo que usa un ión de hierro como electrodo positivo y un ión de cromo como electrodo negativo, y una batería de flujo redox basada en vanadio que usa un ión de vanadio para ambos electrodos (por ejemplo, el Documento de Patente 1).

Documentos de la técnica anterior

30

Documentos de Patente

Documento de Patente 1: Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública N° 2006-147374

35 Sumario de la invención**Problemas a solucionar por medio de la invención**

Se ha comercializado la batería de flujo redox basada en vanadio, y se espera su uso continuado. No obstante, no se puede afirmar que la batería de flujo redox convencional basada en hierro-cromo y la batería de flujo redox basada en vanadio tengan una fuerza electromotriz suficientemente elevada. Con el fin de cumplir con la demanda mundial futura, resulta deseable desarrollar una nueva batería de flujo redox que tenga una fuerza electromotriz más elevada y que use un ión metálico para un material activo que se pueda suministrar de forma estable, y preferentemente que se pueda suministrar de forma estable a bajo coste.

45

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una batería de flujo redox capaz de generar una fuerza electromotriz elevada.

Medios para solucionar los problemas

50

Un modo posible para aumentar la fuerza electromotriz consiste en usar un ión metálico que tenga un potencial de oxidación-reducción normalizado elevado para un material activo. Los iones metálicos $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ para un material activo de electrodo positivo usado en una batería de flujo redox convencional tienen potenciales de oxidación-reducción normalizados de 0,77V y 1,0V, respectivamente. Los presentes inventores estudiaron una batería de flujo redox que usa, como ión metálico para un material activo de electrodo positivo, manganeso (Mn) que es un ión metálico soluble en agua, tiene un potencial de oxidación-reducción normalizado más elevado que el de los iones metálicos convencionales, es relativamente menos costoso que el vanadio, y también se considera más preferible en términos de suministro de recursos. $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ tiene un potencial de oxidación-reducción normalizado de 1,51V y un ión de manganeso tiene propiedades deseables en cuanto a constitución de un par redox que tenga una fuerza electromotriz más elevada.

60

Cuando se usa ión de manganeso como ión metálico para un material activo de electrodo positivo, no obstante, precipita MnO_2 durante la carga y descarga.

65 Mn^{3+} es inestable y produce Mn^{2+} (divalente) y MnO_2 (tetavalente) a través de la siguiente reacción de desproporción en una disolución acuosa de ión de manganeso.

Reacción de desproporción: $2\text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{MnO}_2$ (precipitación) + 4H^+

Se entiende a partir de la expresión anterior de la reacción de desproporción que se puede evitar la precipitación de MnO_2 en cierto modo reduciendo relativamente H_2O , por ejemplo, aumentando la concentración de un ácido (por ejemplo, ácido sulfúrico) en un disolvente de un electrolito cuando se use una disolución acuosa ácida tal como una disolución acuosa de ácido sulfúrico como disolvente de un electrolito. En este caso, para obtener una batería de flujo redox práctica como batería de acumulación de gran capacidad como se ha comentado anteriormente, resulta deseable que el ión de manganeso tenga una solubilidad de no menos de 0,3M, desde el punto de vista de la densidad energética. No obstante, un ión de manganeso tiene la propiedad de que disminuye su solubilidad a medida que aumenta la concentración de ácido (por ejemplo, la concentración de ácido sulfúrico). Concretamente, si aumenta la concentración de ácido con el fin de evitar la precipitación de MnO_2 , no se puede aumentar la concentración de ión de manganeso en el electrolito, dando lugar a una menor densidad energética. Además, dependiendo del tipo de ácido, un aumento de la concentración de ácido puede provocar un aumento de la viscosidad del electrolito, dando lugar a dificultad en cuanto a su uso.

Los presentes inventores además estudiaron una condición en la cual apenas tiene lugar precipitación durante la reacción de desproporción de Mn (trivalente), la reacción de $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ tiene lugar de forma estable y se obtiene una solubilidad práctica incluso cuando se usa ión de manganeso como material activo de electrodo positivo. Como resultado de ello, se ha encontrado que, se puede utilizar como medio apropiado para evitar la precipitación, (1) la incorporación de un ión metálico específico en el electrolito de electrodo positivo, y (2) la operación de una batería de manera que el electrolito del electrodo positivo tenga un estado de carga (SOC) dentro de un intervalo específico.

Como en (1) anterior, aunque el mecanismo concreto no está claro, se ha encontrado que se puede evitar eficazmente la precipitación por medio de la incorporación de un ión de manganeso así como de un ión de titanio en el electrolito de electrodo positivo. En particular, los inventores han encontrado un hecho sorprendente en cuanto a que no se observa sustancialmente precipitación incluso cuando se lleva a cabo la carga con un SOC elevado del electrolito de electrodo positivo tal como un SOC dentro del intervalo de más de un 90% , o incluso adicionalmente no menos de un 130%, cuando se calcula el SOC bajo la suposición de que todas las reacciones de los iones de manganeso son una reacción de un electrón ($\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{e}^-$). Debido a que se puede evitar eficazmente la precipitación por medio de la coexistencia de ión de manganeso y ión de titanio, el ión de manganeso puede tener una solubilidad de un valor suficientemente práctico sin hacer que la concentración de ácido en el disolvente sea innecesariamente elevada. Ellos también han encontrado el hecho novedoso de que no precipita MnO_2 (tetraivalente), cuya formación se considera durante la carga con SOC de no menos de un 100%, sino que se puede reducir a Mn (divalente) durante la descarga. A partir de estos descubrimientos, se espera que las propiedades de las baterías mejoren más por medio del empleo del medio de supresión (1) anterior.

Como en (2) anterior, se ha encontrado que se puede evitar eficazmente la precipitación por medio de la operación de la batería de manera que el electrolito de electrodo positivo tenga un SOC de no más de un 90%. Debido a que se puede evitar la precipitación en la condición de operación específica, el ión de manganeso puede tener una solubilidad de un valor suficientemente práctico sin hacer que la concentración de ácido en el disolvente sea innecesariamente elevada. También han encontrado el hecho novedoso de que en la condición de operación específica, incluso si precipita una pequeña cantidad de MnO_2 , se puede reducir, al menos parcialmente, el MnO_2 (tetraivalente) precipitado durante la carga y descarga hasta Mn (divalente).

También se ha encontrado que las baterías de flujo redox basadas en Ti/Mn, V/Mn, Cr/Mn, Zn/Mn y Sn/Mn que usan un ión de manganeso como material activo de electrodo positivo, y que usan al menos un tipo de ión metálico seleccionado entre un ión de titanio, un ión de vanadio, un ión de cromo, un ión de cinc, un ión de estaño como material activo de electrodo negativo, pueden tener una fuerza electromotriz elevada, y pueden operar bien y de forma estable con el uso de electrolitos en los cuales los iones metálicos están disueltos en concentración elevada. En particular, por medio del uso de un ión de manganeso como material activo de electrodo positivo, un electrolito que contiene un ión de titanio como electrolito de electrodo positivo, un ión de titanio como material activo de electrodo negativo y un electrolito que contiene un ión de manganeso como electrolito de electrodo negativo, es decir, compensando los tipos de iones metálicos de los electrolitos de ambos electrodos unos con otros, se pueden conseguir efectos particulares. Concretamente, (1) se puede evitar eficazmente un fenómeno donde disminuye la capacidad de la batería debido a la reducción relativa de la cantidad de iones metálicos que reaccionarían originalmente en cada electrodo procedente de un movimiento de los iones metálicos hasta el contra electrodo, (2) incluso si tiene lugar transferencia de líquido (fenómeno en el cual un electrolito de un electrodo se mueve hasta el otro electrodo) con el tiempo, durante la carga y descarga, para provocar una diferencia en las cantidades de electrolitos en ambos electrodos, se puede corregir fácilmente la diferencia mezclando los electrolitos de ambos electrodos uno con otro y por otros medios, y (3) se consigue una elevada capacidad de fabricación de los electrolitos. La presente invención está basada en los descubrimientos anteriormente mencionados.

La presente invención se refiere a una batería de flujo redox en la cual se proporcionan un electrolito de electrodo positivo y un electrolito de electrodo negativo a una célula de batería que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y una membrana interpuesta entre estos electrodos, para cargar y descargar la batería. El electrolito de electrodo positivo contiene un ión de manganeso, y el electrolito de electrodo negativo contiene al menos un tipo de

ión metálico seleccionado entre un ion de titanio, un ión de vanadio, un ión de cromo, un ión de cinc y un ión de estaño. La batería de flujo redox incluye un medio de supresión de la precipitación para evitar la precipitación de MnO_2 . Por ejemplo, el medio de supresión de la precipitación puede ser el siguiente:

5 (1) como medio de supresión de la precipitación, el electrolito de electrodo positivo contiene un ión de titanio;
 (2) como medio de supresión de la precipitación, la batería se opera de manera que el electrolito de electrodo positivo tenga un SOC de no más de un 90%, cuando se calcula bajo la suposición de una reacción de un electrón.

10 Además, cuando el electrolito de electrodo positivo contiene un ión de titanio, se puede aplicar la siguiente realización (3):

(3) tanto el electrolito de electrodo positivo como el electrolito de electrodo negativo contienen ambos un ión de manganeso y un ión de titanio.

15 De acuerdo con las características anteriores, se espera obtener una fuerza electromotriz elevada igual o mayor que la de las baterías de flujo redox convencionales, y que se suministren los materiales activos de forma estable debido a que se usa un ión metálico relativamente no costoso al menos como material activo de electrodo positivo. En particular, de acuerdo con la realización (3) anterior, se espera que se suministren de forma apropiada tanto el material activo de electrodo positivo como el material activo de electrodo negativo.

20 Además, de acuerdo con las realizaciones (1) y (3) anteriores, la coexistencia del ión de manganeso y del ión de titanio en el electrolito de electrodo positivo puede evitar la precipitación sustancial de MnO_2 y permite la reacción estable de Mn^{2+}/Mn^{3+} , al tiempo que se usa el ión de manganeso, lográndose de este modo una operación satisfactoria de carga y descarga. Además, no tiene lugar la precipitación de ningún MnO_2 generado y se puede usar como material activo, lográndose de este modo una capacidad de batería más elevada. Además, de acuerdo con la realización (3) anterior, se puede evitar la disminución de la capacidad de la batería debida al movimiento de los iones metálicos hasta el contra electrodo, debido a que los tipos de iones metálicos de los electrolitos de ambos electrodos son iguales unos a otros, quedando garantizada de este modo una capacidad estable de la batería durante un período de tiempo prolongado.

25 De acuerdo con la realización (2) anterior, la condición de operación específica puede evitar eficazmente la precipitación de MnO_2 al tiempo que se usa el ión de manganeso. De este modo, apenas ocurren problemas tales como la disminución de la cantidad de material activo de electrodo positivo debida a la precipitación de MnO_2 , y la reacción de Mn^{2+}/Mn^{3+} puede tener lugar de forma estable, lográndose de este modo una operación satisfactoria de carga y descarga.

30 Además, de acuerdo con las realizaciones anteriores que pueden suprimir la precipitación de MnO_2 , no es necesario que la concentración de ácido en el disolvente sea excesivamente elevada, y por eso puede aumentar la solubilidad del ión de manganeso en el electrolito de electrodo positivo, y la batería de flujo redox puede tener una concentración práctica de ión de manganeso. Por tanto, se espera que la batería de flujo redox de acuerdo con la presente invención se use de forma apropiada para suavizar las variaciones de rendimiento, almacenar el excedente de energía y nivelar la carga de nueva energía.

35 Además, de acuerdo con la realización (3) anterior, debido a que los tipos de iones metálicos de los electrolitos de ambos electrodos son iguales unos a otros, se puede corregir fácilmente la diferencia en las cantidades de electrolitos debido a la transferencia de líquido, consiguiéndose una capacidad elevada de fabricación de los electrolitos.

40 Con respecto a la realización (2) anterior, se controla la operación de forma que el electrolito de electrodo positivo tenga un SOC de no más de un 90% cuando se calcula el SOC bajo la suposición de que todas las reacciones de iones de manganeso son reacciones de un electrón ($Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e^-$). Se ha encontrado que cuanto menor sea SOC, más fácilmente se podría suprimir la precipitación de MnO_2 , y que cuando SOC no es superior a un 70% no se produce precipitación sustancial de MnO_2 , como queda demostrado en los ejemplos experimentales que se describen a continuación. Por tanto, es preferible controlar la operación, representativamente para ajustar una tensión de conmutación dependiendo de la composición de líquido del electrolito, de manera que SOC no sea mayor de un 70%, cuando se calcula sobre la suposición de una reacción de un electrón.

45 En la presente invención cuando se usa un ión de manganeso, se considera que principalmente tiene lugar una reacción de un electrón, y el denominado SOC se calcula sobre la suposición de una reacción de un electrón. Sin embargo, debido a que no solo pueden ocurrir reacciones de un electrón sino también reacciones de dos electrones ($Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+} + 2e^-$), la presente invención permite la reacción de dos electrones. Cuando tiene lugar la reacción de dos electrones, se consigue el efecto de aumentar la densidad energética.

50 En realizaciones específicas del electrolito de electrodo positivo, el electrolito de electrodo positivo contiene, cuando no contiene un ión de titanio, al menos un tipo de ión de manganeso seleccionado entre un ión de manganeso

divalente y un ión de manganeso trivalente, o el electrolito de electrodo positivo contiene, cuando contiene un ión de titanio, al menos un tipo de ión de manganeso seleccionado entre un ión de manganeso divalente, un ión de manganeso trivalente y un ión de manganeso tetravalente. Poniendo en contacto uno de los iones de manganeso, el ión de manganeso divalente (Mn^{2+}) existe durante la descarga y el ión de manganeso trivalente (Mn^{3+}) existe durante la carga, dando lugar a la existencia de ambos iones de manganeso durante la carga y descarga repetidas. El uso de dos iones de manganeso Mn^{2+}/Mn^{3+} para el material activo de electrodo positivo proporciona un potencial de oxidación-reducción normalizado elevado, pudiéndose conseguir una batería de flujo redox que tiene una fuerza electromotriz elevada. En la realización donde existen tanto el ión de manganeso como el ión de titanio tetravalente, se puede suprimir la precipitación de MnO_2 sin la condición de operación específica en la cual SOC esté dentro del intervalo específico que se ha comentado anteriormente. El ión de titanio tetravalente puede estar presente en el electrolito disolviendo sulfato ($Ti(SO_4)_2$, $TiOSO_4$) en el disolvente del electrolito, por ejemplo, y existe representativamente como Ti^{4+} . El ión de titanio tetravalente puede incluir TiO^{2+} o similar. El ión de titanio que existe en el electrodo positivo sirve principalmente para suprimir la precipitación de MnO_2 , y no sirve activamente como material activo.

Aunque la presente invención suprime la precipitación de MnO_2 con un ión de titanio, por ejemplo, como se ha descrito anteriormente, puede existir manganeso tetravalente dependiendo de un estado cargado durante la operación actual. Alternativamente, aunque la presente invención suprime la reacción de desproporción de Mn (trivalente) en la condición de operación específica descrita anteriormente, la reacción de desproporción puede ocurrir ligeramente durante la operación actual. Cuando ocurre la reacción de desproporción, puede existir manganeso tetravalente. Concretamente, la presente invención incluye realizaciones en las cuales está presente manganeso tetravalente, específicamente.

(1) una realización en la cual el electrolito de electrodo positivo contiene al menos un tipo de ión de manganeso seleccionado entre manganeso divalente y un ión de manganeso trivalente, manganeso tetravalente y un ión de titanio tetravalente;

(2) una realización donde el electrolito de electrodo positivo contiene al menos un tipo de ión de manganeso seleccionado entre un ión de manganeso divalente y un ión de manganeso trivalente y manganeso tetravalente.

Se considera que el manganeso tetravalente es MnO_2 , y se considera que este MnO_2 no es una precipitación sólida sino que existe en un estado estable donde parece que MnO_2 se disuelve en el electrolito. Se puede usar este MnO_2 que flota en el electrolito repetidamente por medio de reducción hasta Mn^{2+} (descargado) a través de una reacción de dos electrones durante la descarga, concretamente, sirviendo como material activo, para contribuir a aumentar la capacidad de la batería. Por consiguiente, la presente invención permite la existencia de una pequeña cantidad (no más que aproximadamente un 10% con respecto a la cantidad total (mol) de ión de manganeso) de manganeso tetravalente.

Por otra parte, el electrolito de electrodo negativo puede contener un tipo individual de ión metálico seleccionado entre un ión de titanio, un ión de vanadio, un ión de cromo, un ión de cinc, un ión de estaño, o puede contener una pluralidad de tipos de estos iones metálicos listados. Cada uno de estos iones metálicos es soluble en agua, y se usa de este modo preferentemente ya que se obtiene un electrolito en forma de disolución acuosa. Por medio del uso de dicho ión metálico para el material activo de electrodo negativo y el ión de manganeso para el material activo de electrodo positivo, se puede obtener una batería de flujo redox que tiene una fuerza electromotriz elevada.

En la realización en la cual el electrolito de electrodo negativo contiene un tipo individual de ión metálico seleccionado entre los iones metálicos anteriores, una batería de flujo redox basada en titanio-manganeso que contiene un ión de titanio como material activo de electrodo negativo genera una fuerza electromotriz de aproximadamente 1,4V. De manera sorprendente se ha encontrado que, incluso en una realización en la cual el electrodo positivo no contiene un ión de titanio al comienzo de la operación, si el ión de titanio está presente en el electrolito de electrodo negativo y se introduce en el electrolito de electrodo negativo en cierto modo debido a la transferencia de líquido con el tiempo durante la carga y descarga repetidas, se puede suprimir la precipitación de MnO_2 aunque el mecanismo concreto no esté claro. De manera sorprendente también se ha descubierto que, cuando existe un ión de titanio en el electrolito de electrodo positivo, no precipita nada de MnO_2 generado sino que existe de forma estable en el electrolito para permitir la carga y descarga. De este modo, debido a que se puede suprimir la precipitación de MnO_2 y se puede estabilizar Mn^{3+} para permitir una carga y descarga suficientes, es preferible usar un ión de titanio como material activo de electrodo negativo.

Particularmente, en una realización en la cual el electrolito de electrodo positivo contiene un ión de manganeso así como también un ión de titanio que sirven como materiales activos y el electrolito de electrodo negativo contiene un ión de titanio que sirve como material activo a partir del comienzo de la operación, los tipos de iones metálicos que existen en los electrolitos de ambos electrodos se solapan, y de este modo apenas ocurren desventajas debidas a la transferencia de líquido. Por otra parte, en una realización en la cual el electrolito de electrodo positivo no contiene un ión de titanio y se usa un ión de titanio como material activo para el electrodo negativo desde el comienzo de la operación, es preferible suprimir activamente la precipitación de MnO_2 en la condición de operación específica que se ha comentado anteriormente, debido a que la transferencia de líquido no es un fenómeno esencialmente

preferido.

En las realizaciones en las cuales el electrolito de electrodo negativo contiene un tipo individual de ión metálico seleccionado entre los iones metálicos anteriores, una batería de flujo redox basada en vanadio-manganeso que contiene un ión de vanadio puede tener una fuerza electromotriz de aproximadamente 1,8V, una batería de flujo redox basada en cromo-manganeso que contiene un ión de cromo puede tener una fuerza electromotriz de aproximadamente 1,9V, una batería de flujo redox basada en cinc-manganeso que tiene un ión de cinc puede tener una fuerza electromotriz de aproximadamente 2,2V. Una batería de flujo redox basada en estaño-manganeso que contiene un ión de estaño puede tener una fuerza electromotriz de aproximadamente 1,4V, que es similar a una fuerza electromotriz de una batería de flujo redox basada en titanio-manganeso.

Las realizaciones en las cuales el electrolito de electrodo negativo contiene un tipo individual de ión metálico seleccionado entre los iones metálicos anteriores incluyen realizaciones en las cuales el electrolito de electrodo negativo satisface una cualquiera de las siguientes (1) a (5):

- (1) contiene al menos un tipo de ión de titanio seleccionado entre un ión de titanio trivalente y un ión de titanio tetravalente;
- (2) contienen al menos un tipo de ión de vanadio seleccionado entre un ión de vanadio divalente y un ión de vanadio trivalente;
- (3) contiene al menos un tipo de ión de cromo seleccionado entre un ión de cromo divalente y un ión de cromo trivalente;
- (4) contiene un ión de cinc divalente; y
- (5) contiene al menos un tipo de ión de estaño seleccionado entre un ión de estaño divalente y un ión de estaño tetravalente.

Cuando se satisface (1) anterior, que contiene uno de los iones de titanio, existe un ión de titanio tetravalente (tal como Ti^{4+} , TiO^{2+}) durante la descarga y existe un ión de titanio trivalente (Ti^{3+}) durante la carga, lo que conduce a la existencia de ambos iones de titanio durante la carga y descarga repetidas. También puede existir un ión de titanio divalente. En la presente realización, por tanto, el electrolito de electrodo negativo puede contener al menos un tipo de ión de titanio seleccionado entre un ión de titanio divalente, un ión de titanio trivalente y un ión de titanio tetravalente.

Cuando se satisface (2) anterior, que contiene uno de los iones de vanadio, existe un ión de vanadio trivalente (V^{3+}) durante la descarga y existe un ión de vanadio divalente (V^{2+}) durante la carga, lo que conduce a la existencia de ambos iones de vanadio durante la carga y descarga repetidas. Cuando se satisface (3) anterior, que contiene uno de los iones de cromo, existe un ión de cromo trivalente (Cr^{3+}) durante la descarga y existe un ión de cromo divalente (Cr^{2+}) durante la carga, lo que conduce a la existencia de ambos iones de cromo durante la carga y descarga repetidas. Cuando se satisface (4) anterior, que contiene el ión de cinc divalente (Zn^{2+}), existe un ión de cinc divalente (Zn^{2+}) durante la descarga y existe cinc metálico (Zn) durante la carga, lo que conduce a la existencia del ión de cinc divalente durante la carga y descarga repetidas. Cuando se satisface (5) anterior, que contiene uno de los iones de estaño, existe un ión de estaño tetravalente (Sn^{4+}) durante la descarga y existe un ión de estaño divalente (Sn^{2+}) durante la carga, lo que conduce a la existencia de ambos iones durante la carga y descarga repetidas.

Cuando el electrolito de electrodo negativo contiene una pluralidad de tipos de iones metálicos, es preferible combinar los iones metálicos en consideración de un potencial de oxidación-reducción normalizado de cada metal, de manera que cada ión metálico se vea implicado sucesivamente en la reacción de la batería con un aumento de la tensión durante la carga. De acuerdo con el orden de nobleza de potencial, se combinan Ti^{3+}/Ti^{4+} , V^{2+}/V^{3+} y Cr^{2+}/Cr^{3+} y están presentes en una realización preferida. Además, el electrodo negativo también puede contener un ión de manganeso, y el electrolito de electrodo negativo puede contener un ión de titanio y un ión de manganeso, o un ión de cromo y un ión de manganeso, por ejemplo. El ión de manganeso presente en el electrolito de electrodo negativo no está para funcionar como material activo, sino para provocar principalmente el solapamiento de los tipos de iones metálicos en los electrolitos de ambos electrodos. Más específicamente, cuando el material activo de electrodo negativo contiene un ión de titanio y contiene un ión de manganeso para solaparse o ser igual a un tipo de ión metálico del electrolito de electrodo positivo, por ejemplo, el electrolito de electrodo positivo puede contener al menos un tipo de ión de titanio seleccionado entre un ión de titanio trivalente y un ión de titanio tetravalente, y un ión de manganeso divalente, o puede contener al menos un tipo de ión de titanio seleccionado entre un ión de titanio divalente, un ión de titanio trivalente y un ión de titanio tetravalente, y un ión de manganeso divalente. El electrolito de electrodo positivo puede contener también, además del ión de manganeso que sirve como material activo de electrodo positivo, un ión metálico que no funcione sustancialmente como material activo tal como el ión de titanio anteriormente mencionado. Por ejemplo, el electrolito de electrodo negativo puede contener un ión de cromo y un ión de manganeso (representativamente un ión de manganeso divalente), y el electrolito de electrodo positivo puede contener, además del ión de manganeso anteriormente mencionado y el ión de titanio, un ión de cromo (representativamente un ión de cromo trivalente). Cuando los tipos de iones metálicos de los electrolitos de ambos electrodos se solapan o se vuelven iguales unos a otros de este modo, se pueden conseguir los siguientes efectos. Concretamente, (1) se puede evitar eficazmente un fenómeno donde disminuye la capacidad de la batería debido a

la reducción de la cantidad de iones metálicos que reaccionarían originalmente como material activo en cada electrodo procedentes del movimiento de los iones metálicos de cada electrodo hasta el contra electrodo debido a la transferencia de líquido, (2) incluso si las cantidades de electrolito se desequilibran debido a la transferencia de líquido, se pueden corregir fácilmente las cantidades desequilibradas, y (3) se consigue una elevada capacidad de fabricación de los electrolitos.

Es preferible que todos los iones metálicos presentes en los electrolitos de ambos electrodos para servir como materiales activos tengan una concentración de no menos de 0,3M y no más de 5M ("M": molaridad). De este modo, la presente invención incluye una realización en la cual el ión de manganeso del electrolito de electrodo positivo y los iones metálicos del electrolito de electrodo negativo tienen todos una concentración de no menos de 0,3M y no más de 5M. Además, es preferible que los iones metálicos presentes en los electrolitos de ambos electrodos principalmente para provocar el solapamiento de los tipos de iones metálicos también tengan una concentración de no menos de 0,3M y no más de 5M. Por ejemplo, cuando el electrolito de electrodo positivo contiene un ión de titanio, tanto el ión de manganeso como el ión de titanio del electrolito de electrodo positivo pueden tener una concentración de no menos de 0,3M y no más de 5M. Por ejemplo, cuando ambos electrolitos de electrodo positivo y negativo contienen tanto ión de manganeso como ión de titanio, tanto el ión de manganeso como el ión de titanio pueden tener una concentración de no menos de 0,3M y no más de 5M.

Si los iones metálicos que sirven como materiales activos de ambos electrodos tienen una concentración de menos de 0,3M, es difícil garantizar una densidad energética suficiente (por ejemplo, de aproximadamente 10 kWh/m³) en forma de una batería de almacenamiento de gran capacidad. Con el fin de aumentar la densidad energética, es preferible que los iones metálicos tengan una concentración elevada, y más preferentemente una concentración de no menos de 0,5M, y adicionalmente no menos de 1,0M. En una realización donde el electrolito de electrodo positivo contiene un ión de titanio, incluso si el ión de manganeso del electrolito de electrodo positivo tiene una concentración muy elevada de no menos de 0,5M, o no menos de 1,0M, Mn (trivalente) es estable y se puede suprimir la precipitación, lográndose de este modo una carga y descarga satisfactorias. Si se usa una disolución acuosa de ácido como disolvente para el electrolito, no obstante, el aumento de la concentración de ácido en cierto modo puede suprimir la precipitación de MnO₂ como se ha comentado anteriormente, pero tiene como resultado una menor solubilidad de los iones metálicos debido al aumento de la concentración de ácido. De este modo, se considera que una concentración máxima de iones metálicos es 5M. En una realización en la cual existe un ión de titanio en el electrolito de electrodo positivo, el ión de titanio que no funciona activamente como material activo de electrodo positivo puede suprimir eficazmente la precipitación de MnO₂, cuando tiene una concentración de 0,3M a 5M, y de este modo se puede aumentar en cierto modo la concentración de ácido cuando se usa una disolución acuosa de ácido como disolvente para el electrolito de electrodo positivo como se ha descrito anteriormente. En particular, igualando los tipos y concentraciones de los iones metálicos de los electrodos positivo y negativo unos con otros, se puede corregir fácilmente la disminución de capacidad de la batería debida al movimiento de los iones metálicos hasta el contra electrodo y la transferencia de líquido. En una realización donde existen los mismos tipos de iones metálicos en los electrolitos de los electrodos positivo y negativo, es preferible que los iones metálicos de un electrodo tengan la misma concentración (por ejemplo, la concentración del ión de titanio y la concentración del ión de manganeso) desde el punto de vista de igualar las concentraciones de los iones metálicos del electrodo positivo y negativo unas con otras, e igualar las cantidades de electrolitos de los electrodos positivo y negativo unas con otras.

La presente invención incluye una realización donde cada disolvente de los electrolitos de ambos electrodos es al menos un tipo de disolución acuosa seleccionada entre H₂SO₄, K₂SO₄, Na₂SO₄, H₃PO₄, H₄P₂O₇, K₂PO₄, Na₃PO₄, K₃PO₄, HNO₃, KNO₃ y NaNO₃.

Todos los iones metálicos mencionados anteriormente, concretamente, los iones metálicos que sirven como materiales activos de ambos electrodos, los iones metálicos para suprimir la precipitación, y los iones metálicos que no funcionan activamente como materiales activos son iones solubles en agua, y de este modo se puede usar una disolución acuosa de manera apropiada como disolvente para los electrolitos de ambos electrodos. En particular, cuando la disolución acuosa contiene al menos un tipo de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, sulfato, fosfato y nitrato como se ha mencionado anteriormente, se espera conseguir una pluralidad de efectos. Concretamente, (1) se puede obtener una estabilidad, reactividad y solubilidad mejoradas de los iones metálicos, (2) apenas ocurre reacción secundaria (apenas ocurre descomposición) incluso cuando se usa un ión metálico que tiene un potencial elevado tal como Mn, (3) aumenta la conductividad iónica y se reduce la resistencia interna de la batería, (4) a diferencia de cuando se usa ácido clorhídrico (HCl), no se genera gas de cloro. El electrolito de la presente realización contiene al menos un tipo de anión sulfato (SO₄²⁻), anión fosfato (representativamente PO₄³⁻) y anión nitrato (NO₃⁻). Si la concentración de ácido en el electrolito es demasiado elevada, no obstante, la solubilidad del ion de manganeso puede disminuir y la viscosidad del electrolito puede aumentar. De este modo, se considera preferible que el ácido tenga una concentración de no menos de 5M.

La presente invención incluye una realización donde ambos electrolitos contienen un anión de sulfato (SO₄²⁻). En este caso, es preferible que ambos electrolitos tengan una concentración de ácido sulfúrico de no menos de 5M.

La realización donde ambos electrolitos contienen un anión de sulfato (SO_4^{2-}) es preferible en comparación con los casos donde los electrolitos contienen un anión de fosfato o un anión de nitrato como se ha descrito anteriormente, debido a que se produce una mejora de la estabilidad y la reactividad de los iones metálicos que sirven como materiales activos de ambos electrodos, la estabilidad de los iones metálicos para suprimir la precipitación, y la estabilidad de los iones metálicos que no funcionan activamente como materiales activos, que están presentes con la finalidad de igualar los tipos de iones metálicos de ambos electrodos unos con otros. Para ambos electrolitos que contienen anión sulfato, se puede usar una sal de sulfato que contenga los iones metálicos anteriores, por ejemplo. Además, por medio del uso de una disolución acuosa de ácido sulfúrico como disolvente para el electrolito además del uso de sulfato, se pueden mejorar la estabilidad y la reactividad de los iones metálicos, se pueden suprimir la reacción secundaria, y se puede reducir la resistencia interna, como se ha comentado anteriormente. Si la concentración de ácido sulfúrico es demasiado elevada, no obstante, disminuye la solubilidad como se ha comentado anteriormente. De este modo, es preferible que la concentración de sulfato sea de menos de 5M, y de 1M a 4M para un uso sencillo.

La presente invención incluye una realización donde el electrodo positivo y el electrodo negativo están formados por al menos un tipo de material seleccionado entre los siguientes (1) a (10):

(1) un material compuesto que incluye al menos un tipo de metal seleccionado entre Ru, Ti, Ir, Mn, Pd, Au y Pt, y un óxido de al menos un tipo de metal seleccionado entre Ru, Ti, Ir, Mn, Pd, Au y Pt (por ejemplo, un sustrato de Ti con un óxido de Ir o un óxido de Ru aplicado sobre el mismo); (2) un material compuesto de carbono que incluye el material compuesto anterior; (3) un electrodo dimensionalmente estable (DSE) que incluye el material compuesto anterior; (4) un polímero conductor (por ejemplo, un material polimérico que conduce la electricidad tal como poliacetileno, politiofeno); (5) grafito; (6) carbono vítreo; (7) diamante conductor; (8) carbono conductor de tipo diamante (DLC); (9) un material textil no tejido de fibra de carbono; y (10) un material textil tejido formado por fibra de carbono.

En este caso, cuando el electrolito es una disolución acuosa, debido a que $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ tiene un potencial de oxidación-reducción normalizado más noble que el potencial de generación de oxígeno (aproximadamente 1,0V), se puede generar gas de oxígeno durante la carga. Por el contrario, apenas se genera gas de oxígeno cuando se usa un electrodo formado por un material textil no tejido formado por fibra de carbono (fieltro de carbono), por ejemplo, y no se genera sustancialmente gas de oxígeno con algunos de los electrodos formados por diamante conductor. Escogiendo un material de electrodo como apropiado de esta forma, también se puede reducir o suprimir eficazmente la generación de gas de oxígeno. Además, el electrodo formado por un material textil no tejido formado por fibra de carbono tiene las ventajas de (1) tener una gran área superficial, y (2) tener una circulación excelente del electrolito.

La presente invención incluye una realización donde la membrana es al menos un tipo de membrana seleccionada entre una membrana porosa, una membrana hinchable, una membrana de intercambio catiónico y una membrana de intercambio aniónico. La membrana hinchable se refiere a una membrana formada por un polímero (por ejemplo, celofán) que no tiene un grupo funcional y contiene agua. Las membranas de intercambio iónico tienen las ventajas de (1) conseguir un aislamiento excelente de los iones metálicos que sirven como materiales activos de los electrodos positivo y negativo, y (2) tener una permeabilidad excelente de ión H^+ (portador de carga en el interior de la batería) y se pueden usar de manera apropiada como membrana.

45 Efectos de la invención

La batería de flujo redox de acuerdo con la presente invención puede generar una fuerza electromotriz elevada y suprimir la generación de precipitación.

50 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra los principios de operación de un sistema de batería que incluye una batería de flujo redox de acuerdo con una primera realización, y la Figura 1(II) es un diagrama de bloques funcional del sistema de batería que además incluye un medio de control.

La Figura 2 ilustra los principios de operación de un sistema de batería que incluye una batería de flujo redox de acuerdo con una segunda realización.

La Figura 3 ilustra los principios de operación de un sistema de batería que incluye una batería de flujo redox de acuerdo con una tercera realización.

La Figura 4 muestra gráficos que ilustran las relaciones entre tiempo de ciclo (seg) de carga y descarga y tensión de batería (V) con diferentes membranas, en una batería de flujo redox basada en Ti/Mn fabricada en un segundo ejemplo experimental.

La Figura 5 es un gráfico que muestra la relación entre la concentración de ácido sulfúrico (M) y la solubilidad de ión de manganeso (divalente) (M).

La Figura 6 muestra gráficos que ilustran las relaciones entre un tiempo de ciclo (seg) de carga y descarga y una tensión de batería (V) con diferentes concentraciones de ión de manganeso, en una batería de flujo redox basada en V/Mn fabricada en un cuarto ejemplo experimental.

La Figura 7 muestra gráficos que ilustran las relaciones entre un tiempo de ciclo (seg) de carga y descarga y una tensión de batería (V) con diferentes concentraciones de ácido sulfúrico, en una batería de flujo redox basada en V/Mn fabricada en un quinto ejemplo experimental.

La Figura 8 muestra gráficos que ilustran las relaciones entre un tiempo de ciclo (seg) de carga y descarga y una tensión de batería (V) con diferentes concentraciones de ácido sulfúrico, en una batería de flujo redox basada en V/Mn fabricada en un sexto ejemplo experimental.

La Figura 9 muestra gráficos que ilustran las relaciones entre un tiempo de ciclo (seg) de carga y descarga y una tensión de batería (V) con diferentes cantidades de electrolitos de electrodos o diferentes densidades de corriente, en una batería de flujo redox basada en Ti/Mn fabricada en un séptimo ejemplo experimental.

Modos de llevar a cabo la invención

Haciendo referencia a las Figuras 1 a 3, se describen generalmente a continuación los sistemas de batería que incluyen batería de flujo redox de acuerdo con la primera a tercera realizaciones. Las Figuras 1(II) y 2 muestran tipos de iones ilustrativos. En las Figuras 1 a 3, los mismos signos de referencia indican componentes con los mismos nombres. En las Figuras 1 a 3, la flecha de línea continua indica carga, y la flecha de línea discontinua indica descarga. Además, las Figuras 1 a 3 ilustran iones metálicos en sus formas representativas, y se pueden incluir formas diferentes de las ilustradas. Por ejemplo, aunque las Figuras 1(II), 2 y 3 muestran Ti^{4+} como ión de titanio tetravalente, se puede incluir otra forma de ión de titanio tetravalente tal como TiO^{2+} .

Las batería 100 de flujo redox de acuerdo con la primera a tercera realizaciones tienen estructuras básicas similares, que se describen en primer lugar con referencia a las Figuras 1(II), 2 y 3. La batería 100 de flujo redox está conectada representativamente a una unidad de generación de energía (por ejemplo, un generador de energía solar fotovoltaica, un generador de energía eólica, o una planta energética común) y a un sistema de energía o un dispositivo de consumo a través de un convertidor CA/CC, cargado con la unidad de generación de energía como fuente de suministro energético, y descargado para proporcionar energía al sistema de energía o al dispositivo de consumo. Para la carga y descarga, se construye el siguiente sistema de batería que incluye una batería 100 de flujo redox y un mecanismo de circulación (tanques, conductos, bombas) para hacer circular el electrolito a través de la batería 100.

La batería 100 de flujo redox incluye un célula 102 de electrodo positivo que tiene un electrodo positivo 104 en la misma, una célula 103 de electrodo negativo que tiene un electrodo negativo 105 en la misma, y una membrana 101 que separa las células 102 y 103 una de otra, a través de la cual los iones permean de forma apropiada. La célula 102 de electrodo positivo está conectada a un tanque 106 como electrolito de electrodo positivo a través de conductos 108, 110. La célula 103 de electrodo negativo está conectada a un tanque 107 como electrolito de electrodo negativo a través de los conductos 109, 111. Los conductos 108, 109 incluyen bombas 112, 113 para hacer circular los electrolitos de los electrodos, respectivamente. En la batería 100 de flujo redox, se suministran el electrolito de electrodo positivo del tanque 106 y el electrolito de electrodo negativo 107 a la célula 102 de electrodo positivo (electrodo positivo 104) y a la célula 103 de electrodo negativo (electrodo negativo 105) a través de la circulación, respectivamente, a través de los conductos 108 a 111 y de las bombas 112, 113, para cargar y descargar la batería a través de la reacción de cambio de valencia de los iones metálicos que sirven como materiales activos en los electrolitos de ambos electrodos.

La batería 100 de flujo redox tiene representativamente una forma denominada pila celular, que incluye una pluralidad de células 102, 103 apiladas en la misma. Las células 102, 103 están estructuradas representativamente con un bastidor celular que incluye una placa bipolar (no mostrada) que tiene un electrodo positivo 104 dispuesto sobre una superficie y un electrodo negativo 105 sobre la otra superficie, y un bastidor (no mostrado) que tiene un orificio de suministro de líquido para suministrar los electrolitos y un orificio de drenaje de líquido para drenar los electrolitos, y formado sobre la periferia de la placa bipolar. Por medio de apilado de bastidores celulares, los orificios de suministro de líquido y los orificios de drenaje de líquido forman una trayectoria de fluido para los electrolitos, que está conectada a los conductos 108 a 111 de manera apropiada. La pila celular está estructurada por medio de apilado sucesivo y repetido del bastidor celular, electrodo positivo 104, membrana 101, electrodo negativo 105 y bastidor celular. Se puede usar una estructura conocida de manera apropiada como estructura básica del sistema de batería de flujo redox.

Particularmente, en la batería de flujo redox de acuerdo con una primera realización, el electrolito de electrodo positivo contiene un ión de manganeso, y el electrolito de electrodo negativo contiene al menos un tipo de ión metálico seleccionado entre un ión de titanio, un ión de vanadio, un ión de cromo, un ión de cinc y un ión de estaño (se muestra un ión de titanio como ejemplo en la Figura 1(I)). La batería 100 de flujo redox de acuerdo con la primera realización usa el ión de manganeso como material activo de electrodo positivo y el ión metálico mencionado anteriormente como material activo de electrodo negativo, y se opera de manera que el electrolito de electrodo positivo tenga un SOC de no más de un 90%. En esta realización, es preferible que el sistema de batería de flujo redox incluya un medio de control para controlar el estado de operación tal como que el SOC se encuentre dentro del intervalo específico. Como se describe a continuación, el SOC viene determinado a partir de un tiempo de carga y un tiempo de carga teórico. De este modo, el medio de control 200 puede incluir, por ejemplo, un medio de entrada 201 para introducir previamente los parámetros (tales como corriente de carga, cantidad de electricidad del material

activo) que se usan para calcular el tiempo de carga teórico como se muestra en la Figura 1(II), un medio 202 de operación de tiempo de carga para calcular el tiempo de carga teórico a partir de los parámetros de entrada, un medio de almacenamiento 203 para almacenar los diferentes valores de entrada, un medio temporizador 204 para medir el tiempo de carga de la batería 100, un medio 205 de operación de SOC para operar el SOC a partir del tiempo de carga medido y el tiempo de carga teórico obtenidos por medio de la operación, un medio de determinación 206 para determinar si el SOC se encuentra o no dentro del intervalo específico y un medio de instrucción 207 para indicar la continuidad o finalización de la operación de la batería 100 con el fin de ajustar el tiempo de carga de la batería 100 basándose en los resultados del medio de determinación. Para dicho medio de control se puede usar de manera apropiada un ordenador que incluye un procesador que tiene el medio de operación y similares, y que incluye un medio 201 de entrada directa tal como un teclado. También puede incluir un medio de pantalla 211 tal como un monitor.

Particularmente, en la batería de flujo redox de acuerdo con la segunda realización, el electrolito de electrodo positivo contiene tanto un ión de manganeso como un ión de titanio, y el electrolito de electrodo negativo contiene al menos un tipo de metal seleccionado entre un ión de titanio, un ión de vanadio, un ión de cromo, un ión de cinc, un ión de estaño (se muestra un ión de titanio como ejemplo en la Figura 2). La batería 100 de flujo redox de acuerdo con la segunda realización usa el ión de manganeso como material activo de electrodo positivo y el ión metálico mencionado anteriormente como material activo de electrodo negativo.

Particularmente, en la batería de flujo redox de acuerdo con la tercera realización, tanto el electrolito de electrodo positivo como el electrolito de electrodo negativo contienen por un lado un ión de manganeso y por otro un ión de titanio, el ión de manganeso del electrolito de electrodo positivo sirve como material activo de electrodo positivo y el ión de titanio del electrolito de electrodo negativo sirve como material activo de electrodo negativo.

Los electrolitos y las condiciones de operación de la batería de flujo redox de acuerdo con la primera realización se describen a continuación haciendo referencia a los ejemplos experimentales.

[Primer Ejemplo Experimental]

Se estructuró el sistema de batería de flujo redox mostrado en la Figura 1, se cargó y se descargó con un electrolito que contenía un ión de manganeso como material activo como electrolito de electrodo positivo, y se examinó la relación entre un estado de carga (SOC) del electrolito de electrodo positivo y un fenómeno de precipitación.

Como electrolito de electrodo positivo, se preparó un electrolito que tenía una concentración de ión de manganeso (divalente) de 1M disolviendo sulfato de manganeso (divalente) en una disolución acuosa de ácido sulfúrico (H₂SO₄ ac) que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 4M. Como electrolito de electrodo negativo, se preparó un electrolito que tenía una concentración de ión de vanadio (trivalente) de 1,7M disolviendo sulfato de vanadio (trivalente) en una disolución acuosa de ácido sulfúrico (H₂SO₄ ac) que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 1,75M. Se usó fieltro de carbono para cada electrodo, y se usó una membrana de intercambio iónico para la membrana.

En este experimento, se preparó una célula pequeña en la cual un electrodo tenía un área de 9 cm², se prepararon 6 ml (6 cc) del electrolito para cada electrodo y se llevaron a cabo la carga y descarga con estos electrolitos. Particularmente, en este experimento, se estableció una tensión de batería cuando tiene lugar la conmutación entre la carga y la descarga, es decir, una tensión de conmutación como tensión máxima de carga, y se varió el SOC del electrolito de electrodo positivo tras completar la carga por medio de la modificación de la tensión de conmutación como se muestra en la Tabla 1. Se llevaron a cabo la carga y la descarga con una corriente constante que tenía una densidad de corriente de 70 mA/cm², y se conmutó la carga para descargar cuando se alcanzó la tensión de conmutación mostrada en la Tabla 1. Se calculó el SOC como se indica a continuación, bajo la suposición de que se ha usado completamente una cantidad de electricidad conducida (valor integrado: Axh (tiempo)) para la carga (reacción de un electrón: Mn²⁺ → Mn³⁺ + e⁻). Se midió el SOC usando un tiempo de carga inicial. En el primero y en todos los ejemplos experimentales posteriores, la eficacia de carga fue de casi un 100%, y se consideró que el error fue pequeño incluso bajo la suposición de que se había usado completamente la cantidad de electricidad conducida para la carga.

$$\text{Cantidad de electricidad cargada (A} \cdot \text{segundo)} = \text{tiempo de carga (t)} \times \text{corriente de carga (I)}$$

$$\text{Cantidad de electricidad del material activo} = \text{número de moles} \times \text{constante de Faraday} = \text{volumen} \times \text{concentración} \times 96,485 \text{ (A} \cdot \text{segundo/mol)}$$

$$\text{Tiempo de carga teórico} = \text{cantidad de electricidad del material activo} / \text{corriente de carga (I)}$$

$$\text{Estado de carga} = \text{cantidad de electricidad cargada} / \text{cantidad teórica de electricidad cargada}$$

$$= (\text{tiempo de carga} \times \text{corriente}) / (\text{tiempo de carga teórico} \times \text{corriente})$$

$$= \text{tiempo de carga} \times \text{tiempo de carga teórico}$$

Se repitió tres veces un ciclo de carga y descarga en las siguientes condiciones, y posteriormente se examinó la presencia de precipitación. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

5

[Tabla 1]

Tensión de conmutación (V)	Estado de carga (%)	Presencia de precipitación
1,70	14	No
1,80	47	No
1,82	70	No
1,84	90	No
1,85	104	Si
1,9	139	Si
2,0	148	Si
2,1	159	Si

Como se muestra en la Tabla 1, cuando SOC fue de más de un 90%, se generó precipitación incluso tras tres ciclos de carga y descarga, y fue difícil obtener funcionalidad de una batería después de estos ciclos debido a la precipitación. Se examinó la precipitación y se encontró que era MnO_2 .

10

Por el contrario, cuando SOC no fue de más de un 90%, la reacción de oxidación-reducción de iones de manganeso divalentes y iones de manganeso trivalentes ocurrió reversiblemente, y se pudo obtener funcionalidad de una batería en un grado suficiente. Cuando SOC estuvo próximo a un 90%, aunque se observó una pequeña cantidad de precipitación, se pudo usar la batería sin dificultad ninguna y cuando SOC no fue superior a un 70%, no se observó precipitación sustancial. Además, por medio del uso de electrodos formados por fieltro de carbono, el gas de oxígeno generado fue sustancialmente despreciable.

15

De este modo se muestra que incluso en una batería de flujo redox que usa el electrolito de electrodo positivo que contiene un ión de manganeso como material activo de electrodo positivo, se puede suprimir eficazmente la generación de una precipitación de MnO_2 , y se puede cargar y descargar la batería bien por medio de la operación de manera que el electrolito de electrodo positivo tenga un SOC no mayor de un 90%. En particular, la batería de flujo redox basada en vanadio-manganeso mostrada en el siguiente ejemplo experimental puede tener una fuerza electromotriz elevada de aproximadamente 1,8V.

20

Cuando se usan sulfato de cromo (trivalente), sulfato de cinc (divalente) o sulfato de estaño (tetavalente) en lugar del sulfato de vanadio (trivalente), se puede suprimir la generación de precipitación por medio de la operación de la batería de manera que el electrolito de electrodo positivo tenga un SOC de no más de un 90% tras completar la carga.

25

30 [Segundo Ejemplo Experimental]

Se estructuró un sistema de batería de flujo, se cargó y se descargó de la misma forma que en el primer ejemplo experimental y se examinaron las propiedades de la batería (eficacia de corriente, eficacia de tensión, eficacia energética).

35

En este experimento, el material activo de electrodo negativo contenía un ión metálico diferente del primer ejemplo experimental. Específicamente, como electrolito de electrodo negativo, se preparó un electrolito que tenía una concentración de ión de titanio (tetavalente) de 1M disolviendo sulfato de titanio (tetavalente) en una disolución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4 ac) que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 3,6M. El electrolito de electrodo positivo usado fue el mismo que en el primer ejemplo experimental (concentración de ácido sulfúrico: 4M, se usó sulfato de manganeso (divalente), concentración de ión de manganeso (divalente): 1M). Se usó fieltro de carbono para cada electrodo, y se usó una membrana de intercambio aniónico o una membrana de intercambio catiónico como membrana.

40

45 Como en el primer ejemplo experimental, se preparó una célula pequeña en la cual un electrodo tenía un área de 9 cm^2 , se prepararon 6 ml (6 cc) del electrolito para cada electrodo y se llevaron a cabo la carga y descarga con estos electrolitos y una corriente constante que tenía una densidad de corriente de 70 mA/cm^2 , como en el primer ejemplo experimental. En este experimento, se terminó la carga y se conmutó a descarga cuando la tensión de conmutación alcanzó 1,60V como se muestra en la Figura 4, de manera que el electrolito de electrodo positivo tenía un SOC de no más de un 90% tras completar la carga.

50

Como resultado de ello, aunque se observó una pequeña cantidad de precipitación (MnO_2) en ambos casos donde se usaron la membrana de intercambio aniónico y la membrana de intercambio catiónico, se confirmó que la reacción de oxidación-reducción de los iones de manganeso divalente y de los iones de manganeso trivalente ocurrió reversiblemente, y se pudo obtener funcionalidad de una batería sin ninguna dificultad como en el primer ejemplo experimental, como se muestra en la Figura 4.

Además, para ambos casos donde se usó la membrana de intercambio aniónico y la membrana de intercambio catiónico, se examinaron la eficacia de corriente, la eficacia de tensión, y la eficacia energética de carga y descarga descritas anteriormente. La eficacia de corriente se expresa como cantidad de electricidad descargada (C) / cantidad de electricidad cargada (C), la eficacia de tensión se expresa como tensión de descarga (V) / tensión de carga (V) y la eficacia energética se expresa como eficacia de corriente x eficacia de tensión. Se calculó cada eficacia midiendo el valor integrado de la cantidad de electricidad conducida ($A \times t$ (tiempo)), la tensión media durante la carga y la tensión media durante la descarga, y usando estos valores medidos. Además, se determinó el SOC de la misma forma que en el primer ejemplo experimental.

Como resultado de ello, cuando se usó la membrana de intercambio aniónico, la eficacia de corriente fue de un 97,8%, la eficacia de tensión fue de un 88,6% y la eficacia energética fue de un 86,7%, la capacidad descargada fue de 12,9 min (relación con respecto a la capacidad descargada teórica : 84%) y el SOC fue de un 86% (13,2 min), y cuando se usó la membrana de intercambio catiónico, la eficacia de corriente fue de un 98,2%, la eficacia de tensión fue de un 85,1% y la eficacia energética fue de un 83,5%, la capacidad descargada fue de 12,9 min (relación con respecto a la capacidad descargada teórica : 84%) y el SOC fue de un 90% (14 min), y se confirmó que se obtuvieron propiedades de batería excelentes en ambos casos.

[Tercer Ejemplo Experimental]

Se examinó la solubilidad de un ión de manganeso (divalente) en ácido sulfúrico (H_2SO_4). Los resultados se muestran en la Figura 5. Como se muestra en la Figura 5, se puede observar que la solubilidad del ión de manganeso (divalente) disminuye a medida que aumenta la concentración de ácido sulfúrico, y la solubilidad es de 0,3M cuando la concentración de ácido sulfúrico es de 5M. Por el contrario, se puede observar que se obtiene una solubilidad elevada de 4M en un área de baja concentración de ácido sulfúrico. Los resultados muestran que, con el fin de aumentar la concentración de ión de manganeso en el electrolito, particularmente con el fin de obtener una concentración prácticamente deseada de no menos de 0,3M, cuando se usa una disolución acuosa de ácido sulfúrico como disolvente para el electrolito, es preferible tener una concentración de ácido sulfúrico baja de menos de 5M.

[Cuarto Ejemplo Experimental]

Se estructuró un sistema de batería de flujo redox basado en vanadio-manganeso, se cargó y se descargó de la misma manera que en el primer ejemplo experimental y se examinó el estado de precipitación.

En este experimento, como electrolito de electrodo positivo, se prepararon los tres tipos siguientes de electrolitos de electrodo positivo (I) a (III) que tenían concentraciones diferentes de ácido sulfúrico y ión de manganeso (divalente) disolviendo sulfato de manganeso (divalente) en una disolución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4 ac). Como electrolito de electrodo negativo, se preparó un electrolito que tenía una concentración de ión de vanadio (trivalente) de 1,7M disolviendo sulfato de vanadio (trivalente) en una disolución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4 ac) que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 1,75M. Las otras condiciones diferentes de los electrolitos fueron las mismas que para la batería de flujo redox de acuerdo con el primer ejemplo experimental (membrana: membrana de intercambio aniónico, electrodo: fieltro de carbono, área del electrodo: 9 cm^2 , cantidad de electrolito: 6 ml).

- (I) Concentración de ácido sulfúrico : concentración de ión de manganeso (divalente) = 1M : 4M
- (II) Concentración de ácido sulfúrico : concentración de ión de manganeso (divalente) = 2M : 3M
- (II) Concentración de ácido sulfúrico : concentración de ión de manganeso (divalente) = 4M : 1,5M

Se llevaron a cabo la carga y descarga con una corriente constante que tenía una densidad de corriente de 70 mA/cm^2 , y se llevó a cabo repetidamente de manera que la carga se terminó y se conmutó a la descarga cuando la tensión de la batería (tensión de conmutación) alcanzó 2,10V, como se muestra en la Figura 6.

Como resultado de ello, cuando se usaron los electrolitos (I) y (II) de electrodo positivo, el SOC no fue de más de un 90% y aunque se observó una pequeña cantidad de precipitación (MnO_2), se pudieron llevar a cabo la carga y la descarga bien y sin dificultad, como se describe a continuación. Por el contrario, cuando se usó electrolito (III) de electrodo positivo, el SOC fue de más de un 90% (122%) y se observó una gran cantidad de MnO_2 precipitado después de unos pocos ciclos. Como tal, puede observarse que una composición líquida diferente tiene como resultado un SOC diferente, incluso con la misma tensión de conmutación. De este modo, cuando se opera la batería durante un largo período de tiempo con el electrolito de electrodo positivo que tiene un SOC de más de un 90%, es necesario adoptar medidas para suprimir la precipitación de MnO_2 .

Se examinaron las propiedades de la batería de flujo redox usada en el presente experimento de la misma forma que en el segundo ejemplo experimental. La batería de flujo redox que usaba el electrolito (I) de electrodo positivo tuvo una eficacia de corriente de 84,2%, una eficacia de tensión de 81,4%, una eficacia energética de 68,6%, una capacidad descargada de 18,2 min (relación con respecto a la capacidad descargada teórica: 30%) y un SOC de un 44% (26,8 min), la batería de flujo redox que usaba el electrolito (II) de electrodo positivo tuvo una eficacia de corriente de 94,2%, una eficacia de tensión de 87,6%, una eficacia energética de 82,6%, una capacidad descargada de 25,7 min (relación con respecto a la capacidad descargada teórica: 56%) y un SOC de un 60% (27,4 min) y la batería de flujo redox que usaba el electrolito (III) de electrodo positivo tuvo, cuando se midió en una operación de etapa temprana, una eficacia de corriente de 97,1%, una eficacia de tensión de 89,4%, una eficacia energética de 86,7%, una capacidad descargada de 25,6 min (relación con respecto a la capacidad descargada teórica: 111%) y un SOC de un 122% (28,1 min). Puede observarse que se consiguen excelentes propiedades de batería cuando se usan electrolitos (I), (II) de electrodo positivo. Además, a partir de estos resultados se puede decir que las propiedades de las baterías tienden a ser mejores cuando aumenta la concentración de ácido sulfúrico, y al disminuir la concentración de ión de manganeso (divalente) cuando la concentración no es menor de 0,3M y no más de 5M.

[Quinto Ejemplo Experimental]

Se estructuró un sistema de batería de flujo redox basada en vanadio-manganeso, se cargo y se descargó de la misma forma que se explica en el cuarto ejemplo experimental, y se examinó el estado de precipitación.

En este experimento, se prepararon tres tipos de electrolitos de electrodo positivo que tenían una concentración de ión de manganeso (divalente) fija de 1M y concentraciones de ácido sulfúrico diferentes de 2M, 3M, 4M (denominados como electrolitos (I), (II), (III), respectivamente), y las otras condiciones fueron las mismas que las del cuarto ejemplo experimental (concentración de ácido sulfúrico en el electrolito de electrodo negativo: 1,74M, concentración de ión de vanadio (trivalente) en el electrolito de electrodo negativo: 1,7M, membrana: membrana de intercambio aniónico, electrodo: fieltro de carbono, área del electrodo: 9 cm², cantidad de cada electrolito: 6 ml). Se llevaron a cabo la carga y descarga repetidamente en las mismas condiciones que en el cuarto ejemplo experimental (tensión de conmutación: 2,1V, densidad de corriente: 70 mA/cm²). Las Figuras 7 muestran las relaciones entre un tiempo de ciclo de carga y descarga y la tensión de la batería cuando se usaron los electrolitos (I) a (III).

Como resultado de ello, se pudo cargar y descargar bien y sin ninguna dificultad la batería de flujo redox que usaba los electrolitos (I) y (II) y que pudo operarse de manera que SOC no fuera de más de un 90%, aunque se observó una pequeña cantidad de precipitación (MnO₂), como se describe a continuación. Por el contrario, se pudo operar la batería de flujo redox que usaba el electrolito (III) que tenía un SOC de no más de un 90% durante aproximadamente tres ciclos, pero se observó una gran cantidad de precipitación tras unos pocos ciclos de operación, dando como resultado dificultad para continuar la operación.

Se examinaron las propiedades de la batería de flujo redox de la misma forma que en el segundo ejemplo experimental. La batería de flujo redox que usaba el electrolito (I) tuvo una eficacia de corriente de 86,1%, una eficacia de tensión de 84,4%, una eficacia energética de 72,6%, una capacidad descargada de 7,3 min (relación con respecto a la capacidad descargada teórica: 48%) y un SOC de un 63% (9,7 min) y la batería de flujo redox que usaba el electrolito (II) tuvo una eficacia de corriente de 89,1%, una eficacia de tensión de 87,3%, una eficacia energética de 77,7%, una capacidad descargada de 11,8 min (relación con respecto a la capacidad descargada teórica: 77%) y un SOC de un 90% (13,7 min), lo que indicó propiedades de batería excelentes. Por el contrario, la batería de flujo redox que usaba el electrolito (III) tuvo, cuando se midió en una etapa de operación temprana, una eficacia de corriente de 96,9%, una eficacia de tensión de 88,5%, una eficacia energética de 85,7%, una capacidad descargada de 19,3 min (relación con respecto a la capacidad descargada teórica: 126%) y un SOC de un 159% (24,3 min).

En este caso, la capacidad descargada teórica (tiempo de descarga) de la reacción de un electrón de un electrolito que tiene un volumen de 6 ml y una concentración de ión de manganeso (divalente) de 1M es de 15,3 minutos. Por el contrario, cuando se usó el electrolito (III) que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 4M en este experimento, sorprendentemente se obtuvo una capacidad descargada de 19,3 min. La razón para este incremento de la capacidad descargada puede ser debido a que el MnO₂ (tetavalente) generado por medio de la reacción de desproporción se redujo hasta ión de manganeso (divalente) a través de una reacción de dos electrones. De este modo, se considera que se puede utilizar el fenómeno procedente de la reacción de dos electrones (tetavalente → divalente) para aumentar la densidad energética, obteniéndose de este modo una capacidad de la batería más elevada.

A continuación se describirá la batería de flujo redox de acuerdo con la segunda realización haciendo referencia a un ejemplo experimental.

[Sexto Ejemplo Experimental]

Se estructuró el sistema de batería de flujo redox mostrado en la Figura 2 de acuerdo con la segunda realización, se cargó y se descargó con un electrolito que contenía tanto un ión de manganeso como un ión de titanio como

electrolito de electrodo positivo, y se examinaron el estado de precipitación y la propiedades de la batería.

En este experimento, se prepararon, como electrolito de electrodo positivo, dos tipos de disoluciones acuosas de ácido sulfúrico (H_2SO_4) que tenían diferentes concentraciones de ácido sulfúrico, y se disolvieron sulfato de manganeso (divalente) y sulfato de titanio (tetavalente) en cada una de las disoluciones acuosas de ácido sulfúrico, para preparar electrolitos que tenían una concentración de ión de manganeso (divalente) de 1M y una concentración de ión de titanio (tetavalente) de 1M. El electrolito de electrodo positivo que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 1M será denominado electrolito (I), y el electrolito de electrodo positivo que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 2,5M será denominado electrolito (II). Como electrolito de electrodo negativo, se preparó un electrolito que tenía una concentración de ión de vanadio (trivalente) de 1,7M disolviendo sulfato de vanadio (trivalente) en una disolución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 1,75M. Se usó un fieltro de carbono para cada electrodo, y se usó una membrana de intercambio aniónico como membrana.

En este experimento, se preparó una célula pequeña en la cual un electrodo tenía un área de 9 cm^2 , se prepararon 6 ml (6 cc) de electrolito para cada electrodo y se llevaron a cabo la carga y la descarga con estos electrolitos. Particularmente, en este experimento, se estableció una tensión de batería cuando tiene lugar la conmutación entre la carga y la descarga, es decir, una tensión de conmutación como tensión máxima de carga, y se estableció la tensión de conmutación en 2,1V en ambos casos cuando se usaron los electrolitos (I) y (II). Se llevaron a cabo la carga y la descarga con una corriente constante que tenía una densidad de corriente de 70 mA/cm^2 , y se conmutó la carga para descargar cuando se alcanzó la tensión de conmutación.

Para la batería de flujo redox que usaba los electrolitos (I), (II), se midieron los SOC en una etapa temprana de tiempo de carga. Se calculó el SOC de la misma forma que en el primer ejemplo experimental, bajo la suposición de que se había usado completamente una cantidad de electricidad conducida (valor integrado: Axh (tiempo)) para la carga (reacción de un electrón: $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e^-$). En este experimento, la eficacia de carga fue de casi un 100% y se consideró que el error fue pequeño incluso bajo la suposición de que se había usado completamente la cantidad de electricidad conducida para la carga.

Las Figuras 8(I) y 8(II) muestran las relaciones entre el tiempo de ciclo de carga y descarga y la tensión de la batería cuando se usaron los electrolitos (I) y (II), respectivamente. La batería de flujo redox que usaba el electrolito (I) tuvo un SOC de un 118% (18 min) y la batería de flujo redox que usaba el electrolito (II) tuvo un SOC de un 146%. Se confirmó que, incluso se llevó a cabo la carga hasta después de que el electrolito de electrodo positivo tuvo un SOC de no más de un 100%, y de manera adicional más de un 130% tras completar la carga de este modo, no se observó sustancialmente precipitación (MnO_2) en modo alguno, y la reacción de oxidación-reducción de los iones de manganeso divalentes y de los iones de manganeso trivalentes ocurrió reversiblemente, permitiendo la funcionalidad de una batería sin ninguna dificultad. Se asume a partir de estos resultados que por medio de la incorporación de un ión de titanio en el electrolito de electrodo positivo, se estabiliza Mn^{3+} , y no precipita nada de MnO_2 generado sino que existe de forma estable en el electrolito, actuando sobre la reacción de carga y descarga.

Además, para ambos casos en los cuales se usaron los electrolitos (I) y (II), se examinaron la eficacia de corriente, la eficacia de tensión y la eficacia energética de la carga y la descarga descritas anteriormente. La eficacia de corriente, la eficacia de tensión y la eficacia energética se calcularon de la misma manera que en el segundo ejemplo experimental.

Como resultado de ello, cuando se usó el electrolito (I), la eficacia de corriente fue de un 98,4%, la eficacia de tensión fue de un 85,6% y la eficacia energética fue de un 84,2%, y cuando se usó el electrolito (II), la eficacia de corriente fue de un 98,3%, la eficacia de tensión fue de un 87,9% y la eficacia energética fue de un 86,4%, y se confirmó que se obtuvieron propiedades de batería excelentes en ambos casos.

En este caso, la capacidad descargada teórica (tiempo de descarga) de una reacción de un electrón en un electrolito que tiene un volumen de 6 ml y una concentración de ión de manganeso (divalente) de 1M es de 15,3 minutos, como se ha descrito anteriormente. Por el contrario, cuando se usaron los electrolitos (I) y (II), las capacidades descargadas fueron de 16,8 min y 19,7 min, respectivamente, lo que se corresponde con un 110% y un 129% con respecto a la capacidad descargada teórica, respectivamente. El motivo para este aumento de la capacidad descargada puede ser por que MnO_2 (tetavalente) generado durante la carga se redujo a ión de manganeso (divalente) a través de una reacción de dos electrones. De este modo, se considera que se puede utilizar el fenómeno procedente de la reacción de dos electrones (tetavalente \rightarrow divalente) que se ha descrito anteriormente para aumentar la densidad energética, obteniéndose de este modo una capacidad de la batería más elevada.

De este modo, se muestra que incluso en una batería de flujo redox que usa el electrolito de electrodo positivo que contiene un ión de manganeso como material activo de electrodo positivo, se puede suprimir eficazmente la generación de precipitación de MnO_2 , y la batería se puede cargar y descargar bien por medio de la incorporación de un ión de titanio. En particular, la batería de flujo redox basada en vanadio-manganeso mostrada en el presente ejemplo experimental puede tener una fuerza electromotriz elevada de aproximadamente 1,8V. Además, por medio del uso de electrodos formados por fieltro de carbono, el gas de oxígeno generado fue sustancialmente

despreciable.

5 Cuando se usan sulfato de titanio (tetavalente), sulfato de cromo (trivalente), sulfato de cinc (divalente) o sulfato de estaño (tetavalente) en lugar del sulfato de vanadio (trivalente) anterior, se puede suprimir la generación de precipitación por medio de la incorporación de un ión de manganeso y de un ión de titanio (tetavalente) en el electrolito de electrodo positivo.

10 A continuación se describirá la batería de flujo redox de acuerdo con la tercera realización haciendo referencia a un ejemplo experimental.

[Séptimo Ejemplo Experimental]

15 Se estructuró el sistema de batería de flujo redox mostrado en la Figura 3 de acuerdo con la tercera realización, se cargó y se descargó con un electrolito que contenía tanto un ión de manganeso como un ión de titanio como electrolito de electrodo positivo y electrolito de electrodo negativo, y se examinaron el estado de precipitación y la propiedades de la batería.

20 En este experimento, para el electrolito de electrodo positivo y para el electrolito de electrodo negativo con el fin de incorporar los mismos tipos de iones metálicos, se preparó un electrolito que tenía una concentración de ión de manganeso (divalente) de 1,2M y una concentración de ión de titanio (tetavalente) de 1,2M, disolviendo sulfato de manganeso (divalente) y sulfato de titanio (tetavalente) en una disolución acuosa de ácido sulfúrico (H₂SO₄ac) que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 2M. Se usó un fieltro de carbono para cada electrodo, y se usó una membrana de intercambio aniónico como membrana.

25 En este experimento, se preparó una célula pequeña en la cual un electrodo tenía un área de 9 cm², se prepararon 6 ml (6 cc) de electrolito para cada electrodo en la Realización (I), 6 ml (6 cc) de electrolito de electrodo positivo y 9 ml (9 cc) de electrolito de electrodo negativo en las Realizaciones (II) y (III), y se llevaron a cabo la carga y la descarga con estos electrolitos. Particularmente, en este experimento, se estableció una tensión de batería cuando tiene lugar la conmutación entre la carga y la descarga, es decir, una tensión de conmutación como tensión máxima de carga, y se estableció la tensión de conmutación en 1,7V en las Realizaciones (I) a (III). Se llevaron a cabo la carga y la descarga con una corriente constante que tenía una densidad de corriente de 50 mA/cm² en las Realizaciones (I) y (III) y con una corriente constante que tenía una densidad de corriente de 70 mA/cm² en la Realización (II,) y se conmutó la carga para descargar cuando se alcanzó la tensión de conmutación.

35 Para la batería de flujo redox de las Realizaciones (I), (II) y (III), se midieron los SOC en una etapa temprana de tiempo de carga. Se calculó el SOC de la misma forma que en el primer ejemplo experimental, bajo la suposición de que se había usado completamente una cantidad de electricidad conducida (valor integrado: Axh (tiempo)) para la carga (reacción de un electrón: Mn²⁺ → Mn³⁺ + e⁻). En este experimento, la eficacia de carga fue de casi un 100% y se consideró que el error fue pequeño incluso bajo la suposición de que se había usado completamente la cantidad de electricidad conducida para la carga.

45 Las Figuras 9(I), 9(II) y 9(III) muestran las relaciones entre el tiempo de ciclo de carga y descarga y la tensión de la batería de las Realizaciones (I), (II) y (III), respectivamente. El SOC de la Realización (I) fue de un 101% (26 min) y haciendo que la cantidad de electrolito de electrodo negativo fuera mayor que la cantidad de electrolito de electrodo positivo para aumentar el SOC, el SOC de la Realización (II) fue de un 110% (20,2 min). Además, disminuyendo la densidad de corriente desde 70 mA/cm² hasta 50 mA/cm² con el fin de aumentar SOC con las mismas cantidades de electrolitos de ambos electrodos que en la Realización (II), el SOC de la Realización (III) fue de un 139% (35,6 min). Se confirmó que, incluso si se llevó a cabo la carga hasta después de que el electrolito de electrodo positivo tuviera un SOC de no más de un 100%, y de manera adicional más de un 130% tras completar la carga de esta manera, no se observó sustancialmente precipitación (MnO₂) en modo alguno, y la reacción de oxidación-reducción de los iones de manganeso divalentes y de los iones de manganeso trivalentes ocurrió reversiblemente, permitiendo la funcionalidad de una batería sin ninguna dificultad. Se asume a partir de estos resultados que por medio de la incorporación de un ión de titanio en el electrolito de electrodo positivo, se estabiliza Mn³⁺, y no precipita nada de MnO₂ generado sino que existe de forma estable en el electrolito, actuando sobre la reacción de carga y descarga.

55 Además, para las Realizaciones (I), (II) y (III), se examinaron la eficacia de corriente, la eficacia de tensión y la eficacia energética de la carga y la descarga descritas anteriormente. La eficacia de corriente, la eficacia de tensión y la eficacia energética se calcularon de la misma manera que en el segundo ejemplo experimental.

60 Como resultado de ello, la eficacia de corriente fue de un 98,8%, la eficacia de tensión fue de un 88,9% y la eficacia energética fue de un 87,9% en la Realización (I), la eficacia de corriente fue de un 99,8%, la eficacia de tensión fue de un 81,6% y la eficacia energética fue de un 81,4% en la Realización (II) y la eficacia de corriente fue de un 99,6%, la eficacia de tensión fue de un 85,3% y la eficacia energética fue de un 85,0% en la Realización (III), y se confirmó que se obtuvieron propiedades de batería excelentes en todos los casos.

65

En este caso, la capacidad descargada teórica (tiempo de descarga) de una reacción de un electrón ($Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+}$) en un electrolito que tiene un volumen de 6 ml y una concentración de ión de manganeso (divalente) de 1,2M es de 25,7 minutos (50 mA/cm^2). Por el contrario, las capacidades descargadas de las Realizaciones (I) a (III) fueron de 24,2 min (50 mA/cm^2), 20,1 (70 mA/cm^2) y 33,5 min (50 mA/cm^2), respectivamente. El motivo para este aumento de la capacidad descargada puede ser por que MnO_2 (tetavalente) generado durante la carga se redujo a ión de manganeso (divalente) a través de una reacción de dos electrones. De este modo, se considera que se puede utilizar el fenómeno procedente de la reacción de dos electrones (tetavalente \rightarrow divalente) que se ha descrito anteriormente para aumentar la densidad energética, obteniéndose de este modo una capacidad de la batería más elevada.

De este modo, se muestra que incluso en una batería de flujo redox que usa el electrolito de electrodo positivo que contiene un ión de manganeso como material activo de electrodo positivo, se puede suprimir eficazmente la generación de precipitación de MnO_2 , y la batería se puede cargar y descargar bien por medio de la incorporación de un ión de titanio. En particular, la batería de flujo redox basada en titanio-manganeso mostrada en el presente ejemplo experimental puede tener una fuerza electromotriz elevada de aproximadamente 1,4V. Además, debido a que los tipos de iones metálicos que existen en los electrolitos de los electrodos positivo y negativo son iguales unos a otros en la presente batería de flujo redox, se pueden conseguir efectos excelentes. Concretamente, (1) no ocurre sustancialmente la disminución de la capacidad de la batería debida al movimiento de iones metálicos hasta el contra electrodo, (2) incluso si tiene lugar la transferencia de líquido para provocar una diferencia de las cantidades de electrolitos de ambos electrodos, se puede corregir fácilmente la diferencia, y (3) se pueden producir fácilmente los electrolitos. Además, por medio del uso de los electrodos formados por fieltro de carbono, el gas de oxígeno generado fue sustancialmente despreciable.

Se pueden modificar las realizaciones descritas anteriormente de manera apropiada sin apartarse de la sustancia de la presente invención, y no están limitadas a la descripción proporcionada anteriormente. Por ejemplo, se pueden modificar de manera apropiada la concentración de ión de manganeso y la concentración de ión de titanio en el electrolito de electrodo positivo, la concentración de ácido en el disolvente del electrolito de electrodo positivo, el tipo y la concentración de ión metálico como material activo de electrodo negativo, el tipo y la concentración del disolvente en el electrolito de cada electrodo, el material de los electrodos, el material de la membrana y similares.

Susceptibilidad de aplicación industrial

Se puede usar de manera apropiada la batería de flujo redox de acuerdo con la presente invención como batería de almacenamiento de gran capacidad para estabilizar las variaciones de rendimiento de generación de energía, almacenar el excedente de energía generada y nivelar la carga de la generación de nueva energía tal como la generación de energía solar fotovoltaica y la generación de energía eólica. También se puede usar de manera apropiada la batería de flujo redox de acuerdo con la presente invención como batería de almacenamiento de gran capacidad unida a una planta de energía común para evitar las caídas de tensión y los fallos de funcionamiento energético y para nivelar la carga.

Descripción de los signos de referencia

100 batería de flujo redox, 101 membrana; 102 célula de electrodo positivo, 103 célula de electrodo negativo, 104 electrodo positivo; 105 electrodo negativo; 106 tanque para electrolito de electrodo positivo, 107 tanque para electrolito de electrodo negativo; 108, 109, 110, 111 conducto; 112, 113 bomba; 200 medio de control; 201 medio de entrada; 202 medio de operación de tiempo de carga; 203 medio de almacenamiento; 204 medio temporizador; 205 medio de operación SOC; 206 medio de determinación; 207 medio de instrucción; 210 medio de entrada directa; 211 medio de pantalla.

REIVINDICACIONES

1. Una batería de flujo redox en la cual se suministran un electrolito de electrodo positivo y un electrolito de electrodo negativo a una célula de batería que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y una membrana interpuesta entre los electrodos, para cargar y descargar la batería, conteniendo dicho electrolito de electrodo positivo un ión de manganeso, conteniendo dicho electrolito de electrodo negativo al menos un tipo de ión metálico seleccionado entre un ión de titanio, un ión de vanadio, un ión de cromo, un ión de cinc y un ión de estaño, y conteniendo dicho electrolito de electrodo positivo un ión de titanio como medio de supresión de precipitación para suprimir la precipitación de MnO_2 .
2. La batería de flujo redox de acuerdo con la reivindicación 1, donde tanto el electrolito de electrodo positivo como el electrolito de electrodo negativo contienen ambos un ión de manganeso y un ión de titanio.
3. La batería de flujo redox de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde tanto dicho ión de manganeso como dicho ión de titanio tienen una concentración de no menos de 0,3M y no más de 5M.
4. La batería de flujo redox de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde tanto dicho ión de manganeso como cada ión metálico de dicho electrolito de electrodo negativo tienen una concentración de no menos de 0,3M y no más de 5M.
5. La batería de flujo redox de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde ambos electrolitos citados contienen anión sulfato, y ambos electrolitos citados tienen una concentración de ácido sulfúrico de no menos de 5 M.
6. La batería de flujo redox de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho electrolito de electrodo positivo contiene al menos un tipo de ión de manganeso seleccionado entre un ión de manganeso divalente y un ión de manganeso trivalente, y un ión de manganeso tetravalente, y dicho electrolito de electrodo negativo satisface una cualquiera de:
- (1) contener al menos un tipo de ión de titanio seleccionado entre un ión de titanio trivalente y un ión de titanio tetravalente;
 - (2) contener al menos un tipo de ión de vanadio seleccionado entre un ión de vanadio divalente y un ión de vanadio trivalente;
 - (3) contener al menos un tipo de ión de cromo seleccionado entre un ión de cromo divalente y un ión de cromo trivalente;
 - (4) contener un ión de cinc divalente; y
 - (5) contener al menos un tipo de ión de estaño seleccionado entre un ión de estaño divalente y un ión de estaño tetravalente.
7. La batería de flujo redox de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho electrolito de electrodo positivo contiene al menos un tipo de ión de manganeso seleccionado entre un ión de manganeso divalente y un ión de manganeso trivalente, manganeso tetravalente, y un ión de titanio tetravalente, y dicho electrolito de electrodo negativo satisface una cualquiera de:
- (I) contener al menos un tipo de ión de titanio seleccionado entre un ión de titanio divalente, un ión de titanio trivalente y un ión de titanio tetravalente;
 - (II) contener al menos un tipo de ión de vanadio seleccionado entre un ión de vanadio divalente y un ión de vanadio trivalente;
 - (III) contener al menos un tipo de ión de cromo seleccionado entre un ión de cromo divalente y un ión de cromo trivalente;
 - (IV) contener un ión de cinc divalente; y
 - (V) contener al menos un tipo de ión de estaño seleccionado entre un ión de estaño divalente y un ión de estaño tetravalente.
8. La batería de flujo redox de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho electrolito de electrodo positivo contiene además un ión de cromo trivalente, y dicho electrolito de electrodo negativo contiene un ión de cromo y un ión de manganeso divalente.
9. La batería de flujo redox de acuerdo con la reivindicación 2, donde dicho electrolito de electrodo positivo contiene al menos un tipo de ión de manganeso seleccionado entre un ión de manganeso divalente y un ión de manganeso trivalente, y un ión de titanio tetravalente, y dicho electrolito de electrodo negativo contiene al menos un tipo de ión de titanio seleccionado entre un ión de titanio trivalente y un ión de titanio tetravalente, y un ión de manganeso divalente.

10. La batería de flujo redox de acuerdo con la reivindicación 2, donde dicho electrolito de electrodo positivo contiene al menos un tipo de ión de manganeso seleccionado entre un ión de manganeso divalente y un ión de manganeso trivalente, manganeso tetravalente, y un ión de titanio tetravalente, y dicho electrolito de electrodo negativo contiene al menos un tipo de ión de titanio seleccionado entre un ión de titanio divalente, un ión de titanio trivalente, y un ión de titanio tetravalente, y un ión de manganeso divalente.
- 5
11. La batería de flujo redox de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde dicho electrodo positivo y dicho electrodo negativo están formados por al menos un tipo de material seleccionado entre
- 10 un material compuesto que incluye al menos un tipo de metal seleccionado entre Ru, Ti, Ir, Mn, Pd, Au y Pt, y un óxido de al menos un tipo de metal seleccionado entre Ru, Ti, Ir, Mn, Pd, Au y Pt, un material compuesto de carbono que incluye dicho material compuesto, un electrodo dimensionalmente estable (DSE) que incluye dicho material compuesto,
- 15 un polímero conductor, grafito, carbono vítreo, diamante conductor, carbono conductor de tipo diamante (DLC), un material textil no tejido formado por fibra de carbono, y
- 20 un material textil tejido formado por fibra de carbono, y dicha membrana es al menos un tipo de membrana seleccionada entre una membrana porosa, una membrana hinchable, una membrana de intercambio catiónico y una membrana de intercambio aniónico.
12. La batería de flujo redox de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde
- 25 un disolvente para cada uno de los citados electrolitos de electrodo es una disolución acuosa de al menos una especie seleccionada entre H_2SO_4 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , H_3PO_4 , K_2PO_4 , Na_3PO_4 , K_3PO_4 , $H_4P_2O_7$, HNO_3 , KNO_3 y $NaNO_3$.

FIG.1

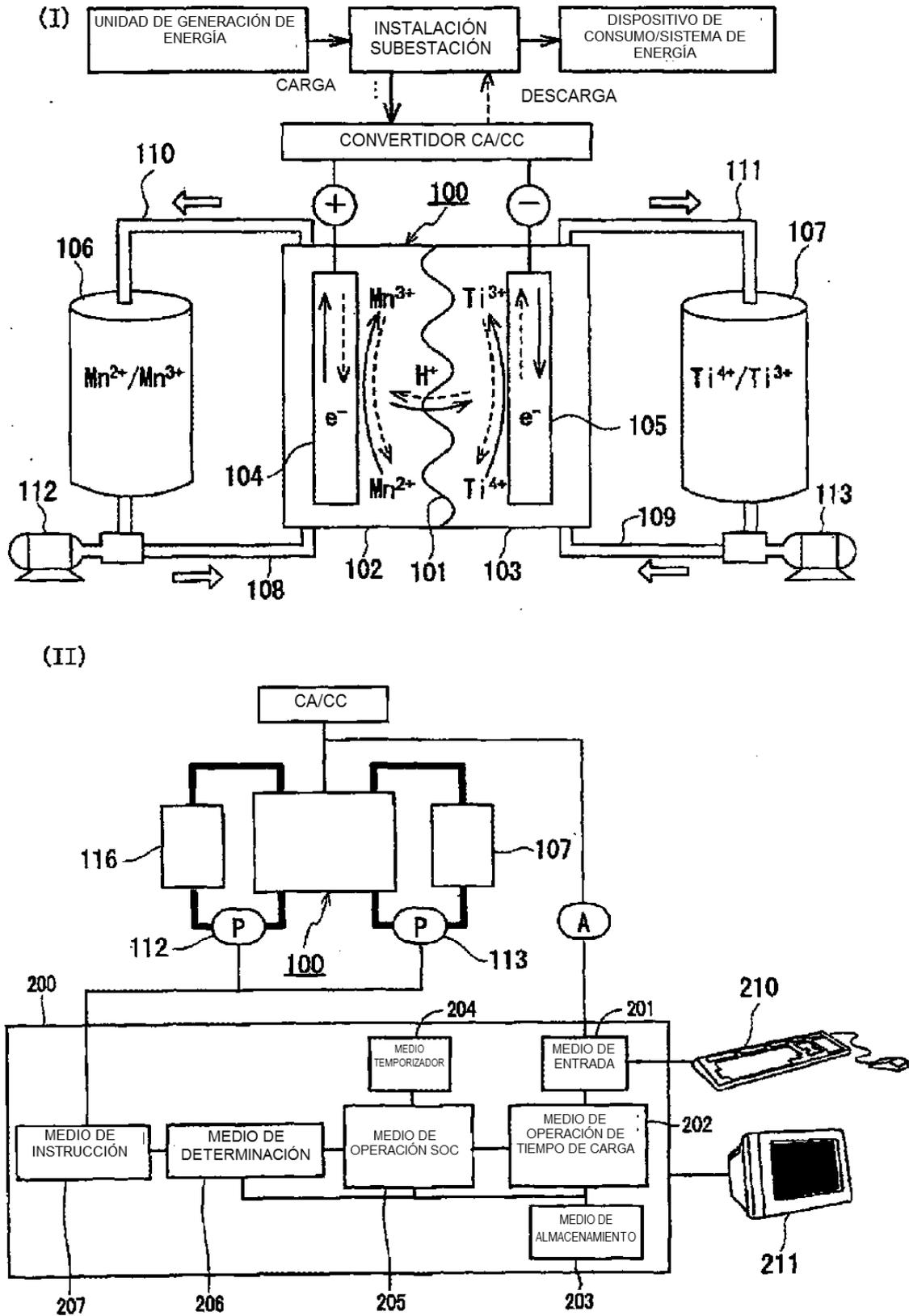


FIG.2

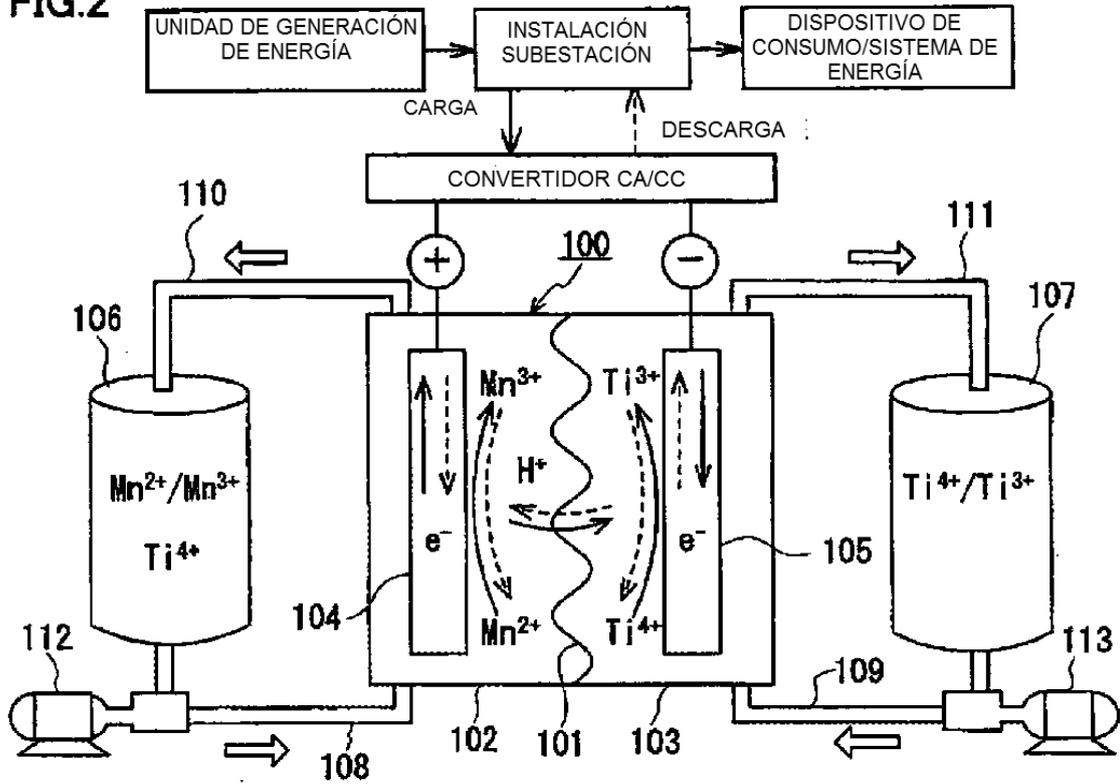


FIG.3

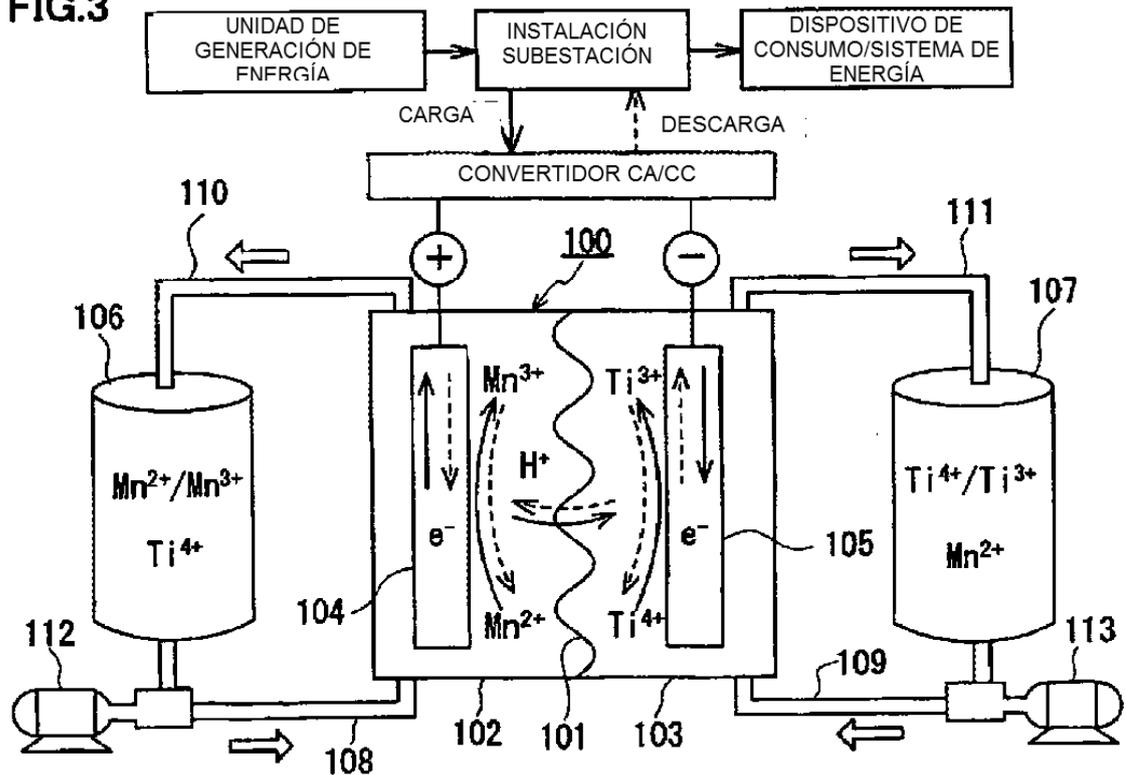
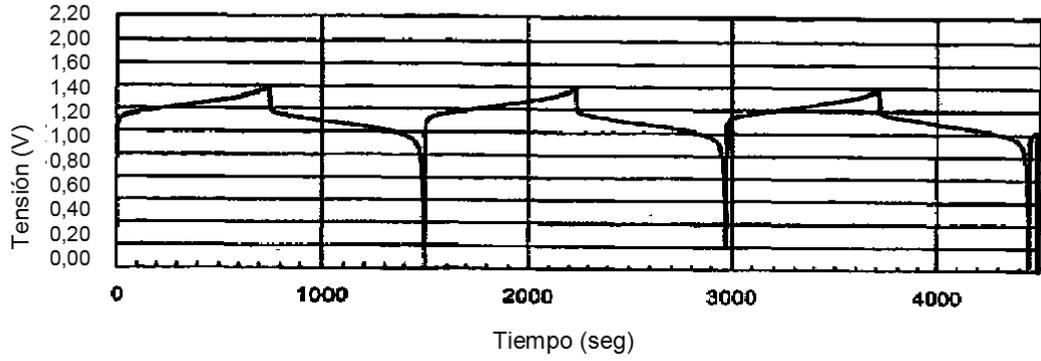


FIG.4

(I) MEMBRANA DE INTERCAMBIO ANIÓNICO



(II) MEMBRANA DE INTERCAMBIO CATIONICO

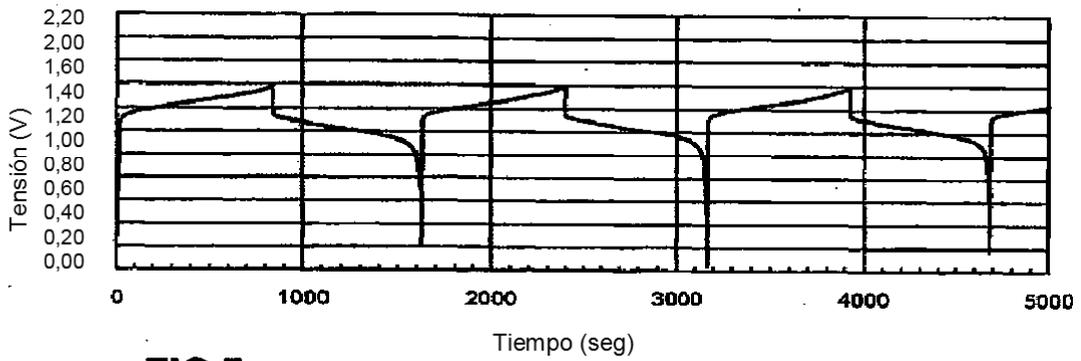


FIG.5

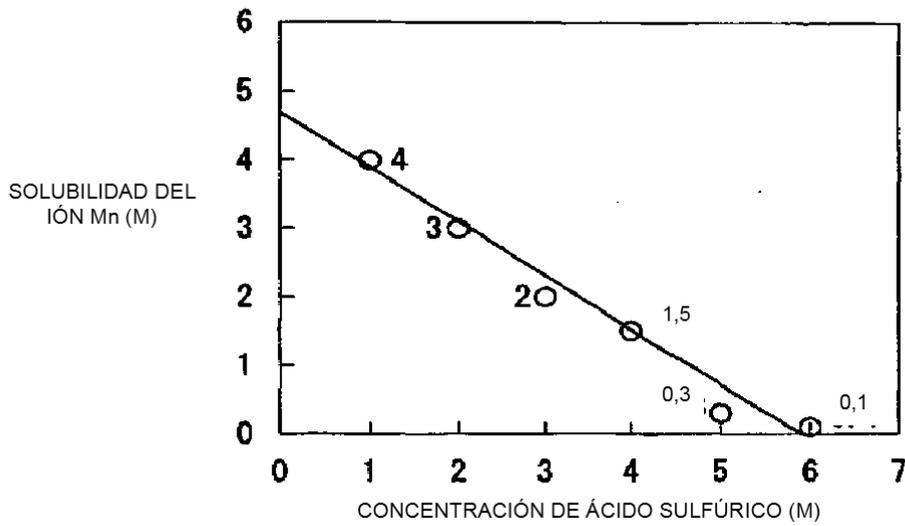
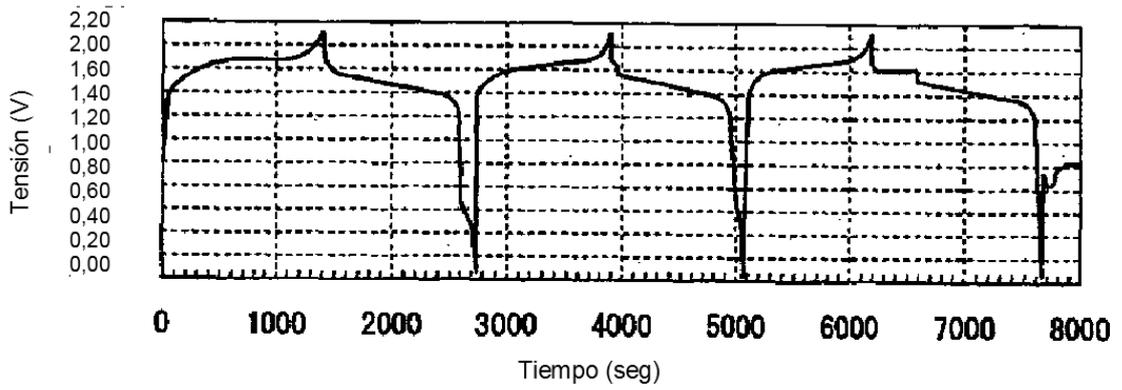
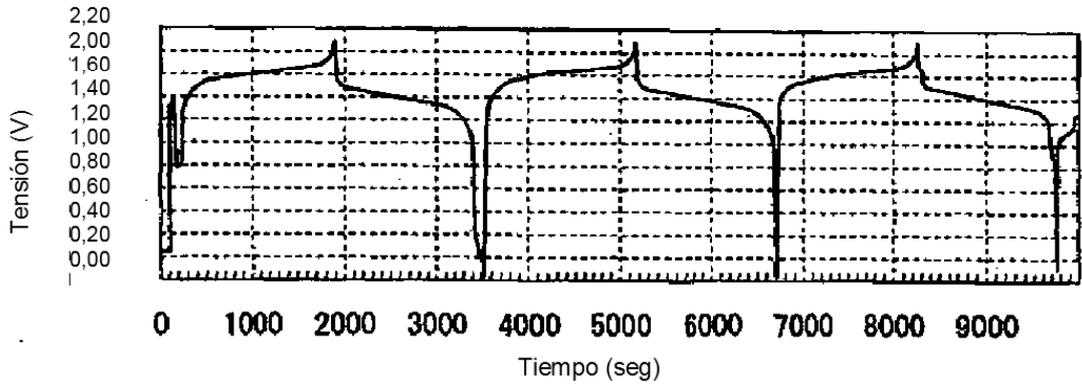


FIG.6

(I) CONCENTRACIÓN DE IÓN MANGANESO : 4M



(II) CONCENTRACIÓN DE IÓN MANGANESO : 3M



(III) CONCENTRACIÓN DE IÓN MANGANESO : 1,5M

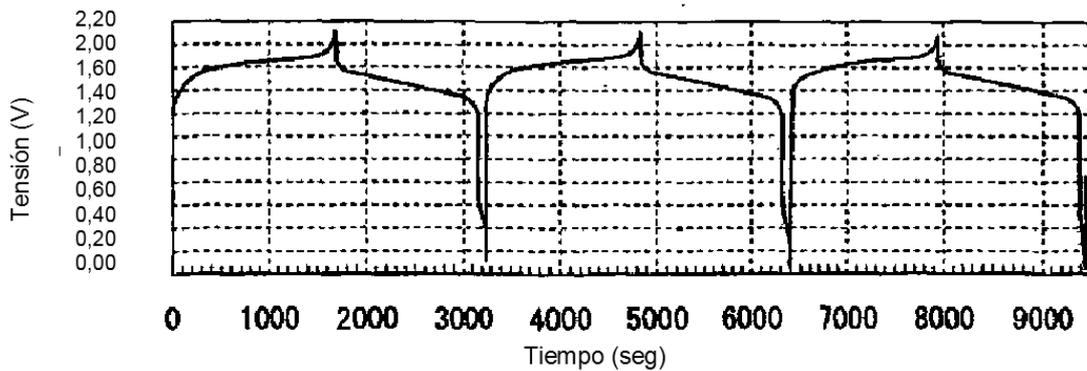
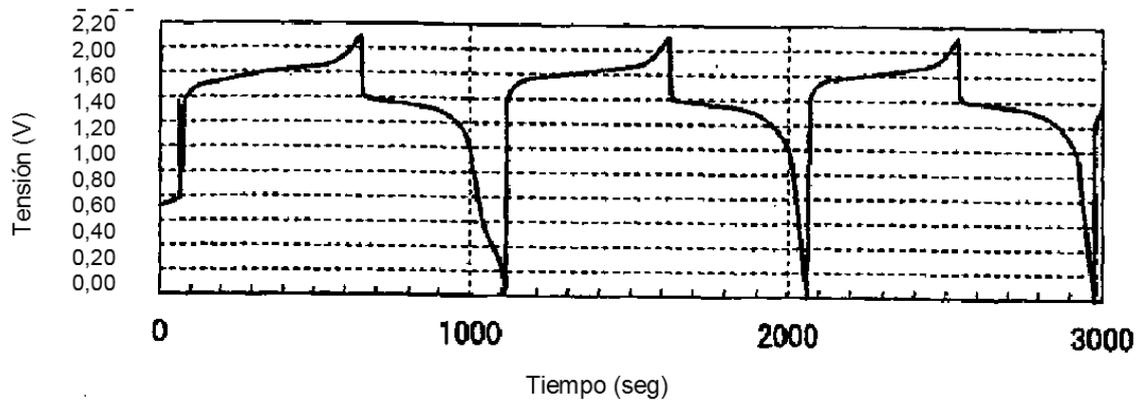
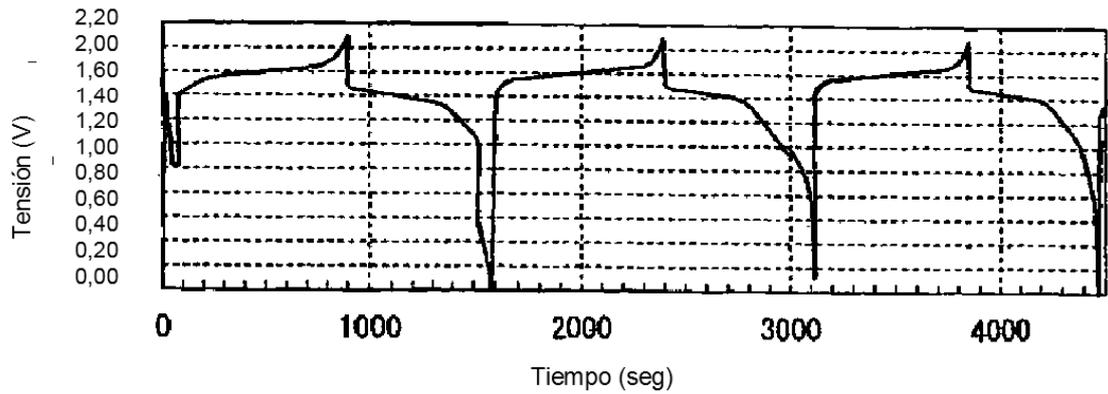


FIG.7

(I) CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO : 2M



(II) CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO: 3M



(III) CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO: 4M

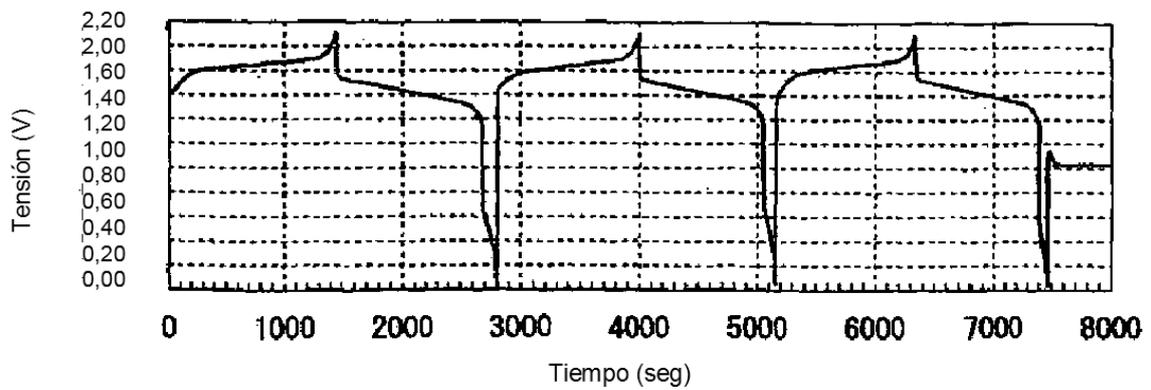
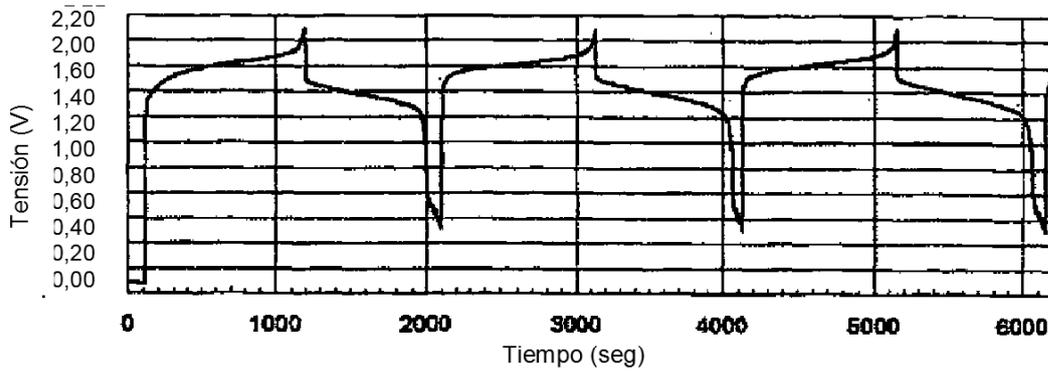


FIG.8

(I) CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO : 1M



(II) CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO: 2,5M

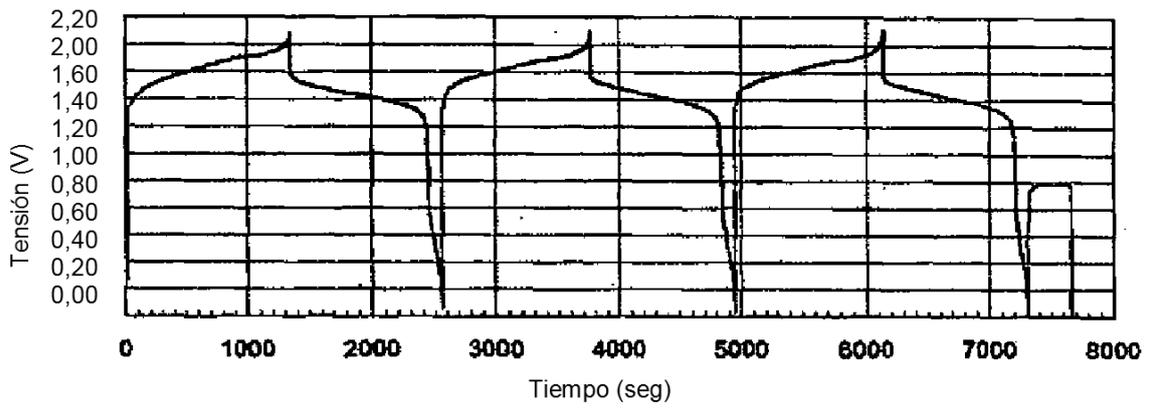
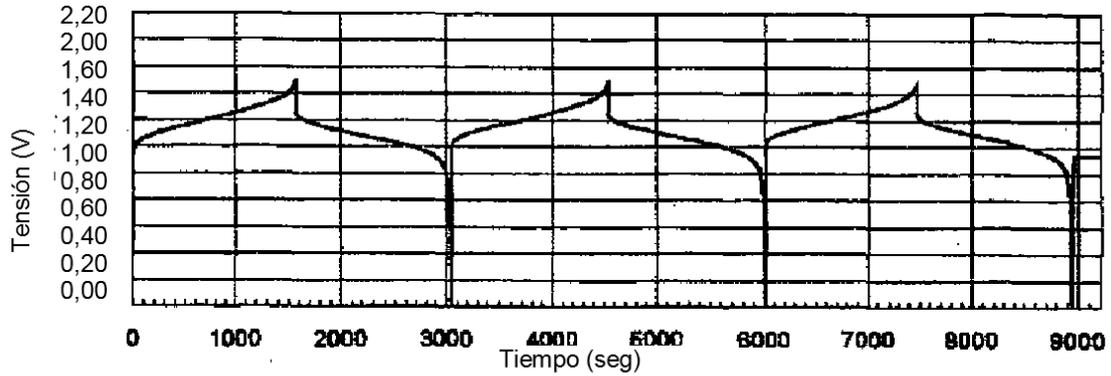
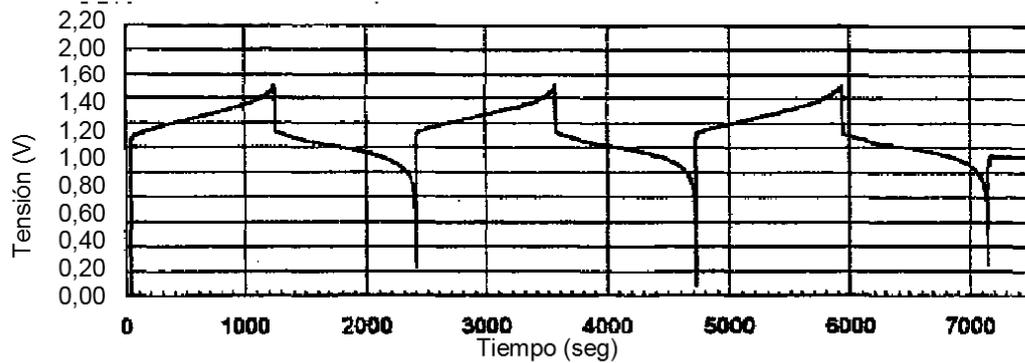


FIG.9

(I) CANTIDADES DE ELECTROLITO DE ELECTRODO POSITIVO Y NEGATIVO: 6 ml
 DENSIDAD DE CORRIENTE 50 mA/cm²



(II) CANTIDAD DE ELECTROLITO DE ELECTRODO POSITIVO: 6 ml
 CANTIDAD DE ELECTROLITO DE ELECTRODO NEGATIVO: 9 ml
 DENSIDAD DE CORRIENTE 70 mA/cm²



(III) CANTIDAD DE ELECTROLITO DE ELECTRODO POSITIVO: 6 ml
 CANTIDAD DE ELECTROLITO DE ELECTRODO NEGATIVO: 9 ml
 DENSIDAD DE CORRIENTE 50 mA/cm²

