

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 946**

51 Int. Cl.:

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 8/04 (2006.01)

H01M 8/20 (2006.01)

H01M 8/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2003** **E 03717670 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013** **EP 1551074**

54 Título: **Procedimiento de funcionamiento de una batería de flujo redox y pila de células de baterías de flujo redox**

30 Prioridad:

23.04.2002 JP 2002120165

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

10.10.2013

73 Titular/es:

SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD. (50.0%)
5-33 Kitahama 4-chome, Chuo-ku
Osaka-shi, Osaka 541-0041, JP y
THE KANSAI ELECTRIC POWER CO., INC.
(50.0%)

72 Inventor/es:

KUMAMOTO, TAKAHIRO y
TOKUDA, NOBUYUKI

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 424 946 T3

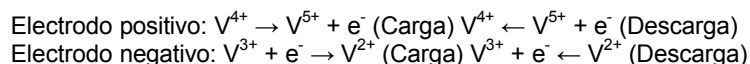
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Procedimiento de funcionamiento de una batería de flujo redox y pila de células de baterías de flujo redox

La presente invención se refiere a un procedimiento de funcionamiento de una batería de flujo redox y a una pila de células de la misma. Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento de funcionamiento de una batería de flujo redox capaz de captar constantemente el estado de carga para estabilizar una capacidad de salida de manera más adecuada, y a una pila de células de baterías de flujo redox más adecuada para este procedimiento de funcionamiento.

En general, las baterías de flujo redox se utilizan para la nivelación de carga o de contramedida a la caída de tensión (caída momentánea de tensión). La figura 3 muestra una vista explicativa que muestra un principio de funcionamiento de una batería secundaria de flujo redox. Esta batería tiene una célula 100 que está separada en una célula de electrodo positivo 100A y una célula de electrodo negativo 100B mediante una membrana 103 de una membrana de intercambio iónico. Un electrodo positivo 104 y un electrodo negativo 105 están contenidos en la célula de electrodo positivo 100A y la célula de electrodo negativo 100B, respectivamente. Un tanque de electrodo positivo 101 para la alimentación y la descarga del electrolito del electrodo positivo hacia y desde la célula de electrodo positivo 100A está conectado a la célula de electrodo positivo 100A a través de tubos de conducto 106, 107. Del mismo modo, un depósito de electrodo negativo 102 para la alimentación y la descarga del electrolito del electrodo negativo hacia y desde la célula de electrodo negativo 100B está conectada a la célula de electrodo negativo 100B a través de tubos de conducto 109, 110. Una solución acuosa que contiene iones que cambian de valencia, tales como iones de vanadio, se utiliza para los respectivos electrolitos y se hace circular mediante el uso de bombas 108, 111, para cargar o descargar con una reacción de cambio de valencia iónica sobre los electrodos positivo y negativo 104, 105. Por ejemplo, cuando se utiliza el electrolito que contiene los iones de vanadio, se producen las siguientes reacciones en la célula durante la carga o la descarga de electricidad:



La figura 4 es un diagrama de bloques esquemático de una pila de células utilizada para la batería. Una estructura que comprende una pluralidad de sub-pilas 201 apiladas en capas, comprendiendo cada una una pluralidad de células apiladas en capas, lo que se llama una pila de células 200, se utiliza para la batería descrita anteriormente. Cada célula tiene el electrodo positivo 104 hecho de fieltro de carbono y el electrodo negativo 105 hecho de fieltro de carbono, que están dispuestos en ambos lados de la membrana 103. Unos marcos de célula 210 están dispuestos en el exterior del electrodo positivo 104 y en el exterior del electrodo negativo 105, respectivamente. Cada marco de célula 210 comprende una placa bipolar 211 hecha de un carbono plástico y un marco 212 que rodea la placa bipolar.

El marco 212 tiene una pluralidad de orificios, que son llamados colectores, formados en el mismo. Cada marco de la célula tiene, por ejemplo, ocho colectores en total, cuatro en un lado inferior del mismo y cuatro en un lado superior del mismo. Dos de los cuatro colectores en el lado inferior del marco de la célula se utilizan para el suministro del electrolito del electrodo positivo, y los dos restantes se utilizan para el suministro del electrolito del electrodo negativo. Dos de los cuatro colectores en el lado superior del bastidor de la célula se utilizan para la descarga del electrolito del electrodo positivo, y los dos restantes se utilizan para la descarga del electrolito del electrodo negativo. Los colectores están formados en canales de flujo para que los electrolitos pasen a través mediante el apilamiento de un número de células en capas y, a su vez, están conectados a tuberías de circuito 106, 107, 109, 110 en la figura 3. Los electrolitos son suministrados y descargados en cada una de las sub-pilas 201. Como se muestra en la figura 2, los tubos de suministro de los electrolitos 220, 221 para suministrar el electrolito del electrodo positivo y el electrolito del electrodo negativo y los tubos de descarga de los electrolitos 222, 223 para la descarga del electrolito del electrodo positivo y del electrolito del electrodo negativo están conectados a cada una de las sub-pilas 201.

Las sub-pilas 201 están interconectadas eléctricamente a través de placas conductoras 224, tales como placas de cobre, interpuestas entre sub-pilas adyacentes. Cada sub-pila 201 tiene terminales eléctricos (no mostrados) previstos en un lado de la misma diferente de los lados en la que se proporcionan los tubos de suministro de electrolitos 220, 221 y los tubos de descarga de electrolitos 222, 223. La totalidad de la pila de células 200 se conecta normalmente a un convertidor de CC/CA 225 a través de los terminales eléctricos.

Para la nivelación de carga, esta batería de flujo redox funciona comúnmente para interrumpir la carga y la descarga sobre la base de un límite superior y un límite inferior de una tensión de distribución predeterminada. La parada de la carga y la parada de la descarga se determinan con referencia a la tensión de distribución (una tensión de la célula cuando la batería está en funcionamiento). Además, el estado de carga (índice de carga) del electrolito en la célula se capta comúnmente con referencia a una tensión del circuito (una tensión de la célula cuando la batería no está en funcionamiento).

La batería de flujo redox convencional tiene los siguientes problemas, sin embargo.

(1) Cuando la parada de la carga y de la descarga se determinan con referencia a la tensión de distribución, se pueden provocar variaciones en el índice de carga de la célula.

Las condiciones de funcionamiento de la batería varían en función de los cambios en la resistencia de la batería causados por la degradación de la batería, la variación en el entorno, tales como la variación de la temperatura, y similares. Por ejemplo, en términos generales, cuanto mayor es la temperatura, más eficazmente puede cargarse y descargarse la batería. Cuando la parada de la carga y la parada de la descarga se determinan con referencia a la tensión de distribución, las variaciones en la condición de funcionamiento pueden provocar variaciones en el índice de carga de la célula, es decir, variaciones en la capacidad de salida de la célula (kWh), en la parada de la carga y la descarga.

(2) Es difícil para la batería de flujo redox convencional captar constantemente el índice de carga de la célula.

La medición de la tensión del circuito requiere la interrupción del funcionamiento de la batería. En consecuencia, tratando de captar el estado de carga (índice de carga) de la célula constantemente con referencia a la tensión del circuito usualmente requiere la interrupción del funcionamiento continuo de la batería. Por lo tanto, esto no es una manera realista. Como es conocido en los últimos años, la batería de flujo redox se combina a menudo con un sistema de generación de energía eólica o un sistema de generación de energía solar, para proporcionar una capacidad de salida estabilizada. En esta combinación, el índice de carga de la pila no se puede modificar adecuadamente sin captar el índice de carga del electrolito y, como resultado, la batería puede fallar para cargar y descargar la electricidad suficientemente. En consecuencia, se desea la captación del índice de carga de la célula de manera constante.

El documento WO 90/03666 se refiere al estado de cambio de una célula redar.

Es un objeto principal de la invención proporcionar un procedimiento de funcionamiento de una batería de flujo redox capaz de captar un índice de carga de la batería aún más fiable para estabilizar una capacidad de salida de la batería, y proporcionar una pila de células óptima para este procedimiento de funcionamiento.

La presente invención cumple el objeto dicho anteriormente mediante la provisión de una célula auxiliar, incorporada integralmente en una pila de células, para la monitorización de una tensión del circuito.

La presente invención proporciona un procedimiento de funcionamiento de una batería de flujo redox de acuerdo con la reivindicación 1 de las reivindicaciones adjuntas a la misma. La presente invención está dirigida a un procedimiento de funcionamiento de una batería de flujo redox que comprende una pila de células que comprende una pluralidad de células. Al menos una parte de las células en la pila de células a y desde la que se suministran y se descargan el electrolito del electrodo positivo y el electrolito del electrodo negativo y que no están conectadas normalmente a un convertidor de CC/CA es en forma de una célula auxiliar utilizada para la medición de un índice de carga del electrolito. Además, al menos uno de una parada de la carga de la batería y una parada de la descarga de la batería se controla de acuerdo a una tensión del circuito obtenida a partir de la célula auxiliar.

En la presente invención, una(s) célula(s) seleccionada(s) de las células en la pila de células que se construyen para compartir el electrolito entre sí es/son en forma de una célula auxiliar utilizada para la medición de un índice de carga. Esta célula auxiliar sirve como una célula que normalmente no carga y descarga, pero trabaja para poner simplemente el electrolito en circulación a través de la pila de células. Las células restantes sirven como las células (célula principal) utilizadas para la carga y la descarga de la electricidad. La parada de la carga de la célula principal y la parada de la descarga de la pila principal pueden realizarse cuando la tensión del circuito medida a partir de la célula auxiliar alcanza un cierto valor. La provisión de esta célula auxiliar permite que la tensión del circuito sea monitorizada y medida sustancialmente constante sin ninguna necesidad de detener la operación de carga/descarga de la batería, como usualmente. Cuando se utiliza la tensión del circuito medida para las señales para detener la carga y las señales para detener la descarga, la batería se puede utilizar en sustancialmente el mismo estado de carga, asegurando así la capacidad de salida estabilizada de la batería.

Puede ser concebible que en la batería de flujo redox convencional se añada una pila de células diseñada específicamente para la monitorización a la pila de células para la carga y la descarga de electricidad. Sin embargo, la adición de la pila de células diseñada específicamente para la monitorización resulta en la ampliación del equipo y conduce a un aumento del coste. En contraste con esto, en la presente invención, como una parte de la pila de células para la carga y la descarga de electricidad es en forma de la célula auxiliar de una construcción unitaria, no se necesita ningún equipo especial para la monitorización, ofreciendo no sólo la ventaja en la productividad, sino también en la reducción en la escala del equipo y en el coste.

Además, la presente invención proporciona un procedimiento de funcionamiento en el que al menos una parte de las células en la pila de células que normalmente no se conectan a un convertidor de CC/CA es en forma de una pila auxiliar, como es el caso anterior, y la célula auxiliar se carga o se descarga de acuerdo a la tensión del circuito obtenida a partir de la célula auxiliar, para cambiar un índice de carga del electrolito.

En la invención como se ha mencionado anteriormente, la parada de la carga de la célula principal y la parada de la descarga de la pila principal se controlan con referencia a la tensión del circuito medida a partir de la célula auxiliar, y la célula auxiliar se usa exclusivamente para la medición de la tensión del circuito sustancialmente constante. En contraste con esto, en esta invención, cuando la tensión del circuito de medida a partir de la célula auxiliar está en un nivel constante, la célula auxiliar se detiene para la monitorización y se utiliza temporalmente para la carga y la descarga de la electricidad, además de ser utilizada para la medición de la tensión del circuito. Este procedimiento de funcionamiento es óptimo para la combinación de la batería de flujo redox con un sistema de generación de energía eólica o un sistema fotovoltaico solar, y también es óptimo para cualquier operación de la batería que pueda proporcionar una capacidad de producción inestable, incluyendo un control de la demanda. En este procedimiento de funcionamiento, el índice de carga de la célula principal, que usualmente funciona para recargar y descargar puede captarse con seguridad mediante la célula auxiliar. Además de esto, incluso cuando se disminuye o aumenta excesivamente el índice de carga de la célula principal, la célula principal se puede permitir que se cargue y descargue continuamente poniendo la célula auxiliar en funcionamiento para cargar y descargar. Esto puede producir una capacidad de salida estabilizada.

Para la carga y la descarga de la pila auxiliar, una fuente de alimentación se puede conectar adicionalmente a la célula auxiliar.

Para este procedimiento de funcionamiento de la presente invención, se utiliza preferentemente la siguiente pila de células, que es una pila de células de una batería de flujo redox que comprende una pluralidad de células, incluyendo la pila de células la combinación de una célula principal y una célula auxiliar que se combinan integralmente entre sí como se indica a continuación:

La célula principal a y desde la cual se alimentan y se descargan el electrolito del electrodo positivo y el electrolito del electrodo negativo y que está conectada a un convertidor de CC/CA; y

La célula auxiliar para la medición de un índice de carga del electrolito, que está conectada a la célula principal de una manera tal como para compartir los electrolitos con la célula principal y que no está normalmente conectada al convertidor de CC/CA.

La célula auxiliar puede formarse para tener la misma construcción que la sub-pila que forma la célula principal y puede formarse mediante el apilamiento de una pluralidad de células en capas. Un número más pequeño de células auxiliares que el número de células que forman la sub-pila se utiliza preferiblemente porque se puede conseguir una reducción en la escala de las instalaciones, así como en el coste.

La figura 1 es una ilustración esquemática de una pila de células utilizada en el procedimiento de la presente invención. La figura 2 es una ilustración esquemática de una pila de células convencional. La figura 3 es una vista explicativa de un principio de funcionamiento de la batería de flujo redox. La figura 4 es una ilustración esquemática de la construcción de la pila de células utilizada para la batería de flujo redox.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

A continuación se explicará una realización de la presente invención.

(Ejemplo de prueba 1)

Se produjo una batería de flujo redox de CA de 170 kW x 8 horas y se monitorizaron los cambios de la capacidad de la batería con la variación de la temperatura. Para la prueba, se fabricó el sistema de baterías de flujo redox, como se muestra en las figuras 3 y 4. Se tomó como la muestra de prueba N° 1-1 una batería de flujo redox utilizando la pila de células 1, que comprende un total de cinco conjuntos de células, a saber, cuatro conjuntos de sub-pilas 201 (célula principal 3), cada una comprendiendo veinticinco células apiladas en capas, no mostradas, y un conjunto de pila auxiliar 2 que comprende la misma célula 1, como se muestra en la figura 1. Se tomó como la muestra de prueba N° 1-2 una batería de flujo redox utilizando la pila de células 200 que comprende cuatro conjuntos de sub-pilas 201 y que no tiene pila auxiliar (la pila de células que comprende la célula principal solamente), como se muestra en la figura 2. Las condiciones de funcionamiento para la prueba se muestran a continuación. Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 1.

Muestra de prueba N° 1-1: La tensión del circuito se mide constantemente mediante la célula auxiliar, de manera que la parada de carga de la célula principal y la parada de la descarga de la misma se controlan con referencia a la tensión del circuito como medida constantemente mediante la célula auxiliar. La batería se recarga hasta una tensión del circuito de 1,46 V/célula y se descarga hasta una tensión del circuito de 1,33 V/célula.

Muestra de prueba N° 1-2: La tensión de distribución se mide constantemente de manera que la parada de la carga de la célula principal y la parada de la descarga de la misma se controlan con referencia a la tensión de distribución. La batería se hace funcionar con una tensión de carga de 1,55 V/célula y una tensión de descarga de 1 V/célula.

TABLA 1

Temperatura	Muestra de prueba Nº 1-1	Muestra de prueba Nº 1-2.
25°C	8 horas	6,4 horas
35°C	8 horas	8 horas

Como se muestra en la Tabla 1, las dos muestras de prueba mostraron una capacidad de salida de descarga nominal de 8 horas a una temperatura relativamente alta de 35°C. Sin embargo, la muestra de prueba Nº 1-2, en la que la parada de carga y de descarga de la célula principal fue controlada con referencia a la tensión de distribución exhibió sólo una capacidad menor que la capacidad de salida de descarga nominal a una temperatura relativamente baja de 25°C. En contraste con esto, la muestra de prueba Nº 1-1, en la que la parada de carga y de descarga de la célula principal se controló con referencia a la tensión del circuito exhibió la capacidad de salida de descarga nominal de 8 horas a la temperatura relativamente baja de 25°C.

Se puede observar a partir de los resultados de las pruebas que el procedimiento de la presente invención, en el que la tensión del circuito se mide por la célula auxiliar, de manera que la parada de la carga de la célula principal y la parada de la descarga de la misma se controlan con referencia a la tensión del circuito como se mide mediante la célula auxiliar puede proporcionar una capacidad de salida estabilizada libre de la influencia de la temperatura y similares. Además, como la célula auxiliar se combina integralmente con la pila de células, para la medición de la tensión del circuito, la tensión del circuito se puede medir mediante la célula auxiliar sin ninguna necesidad de detener la operación de carga/descarga de la pila principal.

(Ejemplo de prueba 2)

Se produjo una batería de flujo redox de CA de 170kW × 6 horas. Cuando el índice de carga de la célula principal disminuyó, se cargó la célula auxiliar. La configuración básica de la batería utilizada en este ejemplo fue la misma que la de la batería de flujo redox tomada como muestra de prueba Nº 1-1 utilizada en el Ejemplo de prueba 1. La prueba se llevó a cabo de la siguiente manera. Cuando la tensión del circuito tal como se mide mediante la célula auxiliar alcanzó 1,35 V/célula, una fuente de alimentación de corriente continua también proporcionada en la célula auxiliar se activó para iniciar la operación de carga y de descarga de la pila auxiliar.

Se encontró a partir de los resultados de prueba que cuando se cargaron aproximadamente 100 kWh mediante la célula auxiliar en una operación de corriente constante, el índice de carga disminuido de la célula principal podría aumentarse mediante la célula auxiliar, de manera que la célula principal podría mantenerse en la descarga en una extensión correspondiente a la electricidad cargada por la célula auxiliar. Entonces, la capacidad de salida era de casi 6,5 horas. Para la comparación, la célula auxiliar no fue cargada incluso cuando la tensión del circuito alcanzó 1,35 V/célula. En este caso, la capacidad de salida fue de 6 horas, llegando al final de la descarga de electricidad.

Se puede observar a partir de los resultados de las pruebas que la célula auxiliar se puede utilizar no sólo para la medición de la tensión del circuito constantemente, sino también para soportar, además, la carga de la célula principal, según demande la ocasión. La aplicación de la célula auxiliar para la carga de electricidad puede producir un aumento de la capacidad de producción.

(Ejemplo de prueba 3)

Se produjo una combinación de la batería de flujo redox (CA 170 kW × 6 horas) en el Ejemplo de prueba 2 con un generador eólico. Cuando se produjo una reducción en el índice de carga de la célula principal, una salida total del generador eólico más la batería de flujo redox disminuyó. Esta prueba se llevó a cabo de la siguiente manera. Cuando la tensión del circuito tal como se mide mediante la célula auxiliar alcanzó 1,37 V/célula, la salida total disminuyó y la operación continuó hasta que la tensión del circuito alcanzó 1,35 V/célula. La especificación del generador eólico utilizado es la siguiente.

(Especificación de generador eólico)

Tipo: Generador dieléctrico
Salida nominal: 275 kW
Tensión nominal: 400 V
Velocidad nominal: 1500 rpm

Se encontró en los resultados de las pruebas de que el índice de carga de la célula principal podría aumentarse mediante la disminución de la salida total, con lo que la célula principal podría seguir descargando. Entonces, la capacidad de salida era casi de 1.120 kWh. Para la comparación, la salida total no se redujo incluso cuando la tensión del circuito alcanzó 1,37 V/célula. En este caso, la capacidad de salida fue de 1.020 kWh.

En los Ejemplos 2 y 3, se examinaron las maneras de aumentar el índice de carga de la célula principal. Cuando el índice de carga de la célula principal aumentó tan excesivamente que la célula principal no podría cargar más, el índice de carga de la pila principal se podría reducir mediante el uso de las formas mencionadas anteriormente a la inversa, tal como, por ejemplo, descarga de electricidad de la célula auxiliar o aumento de la salida total.

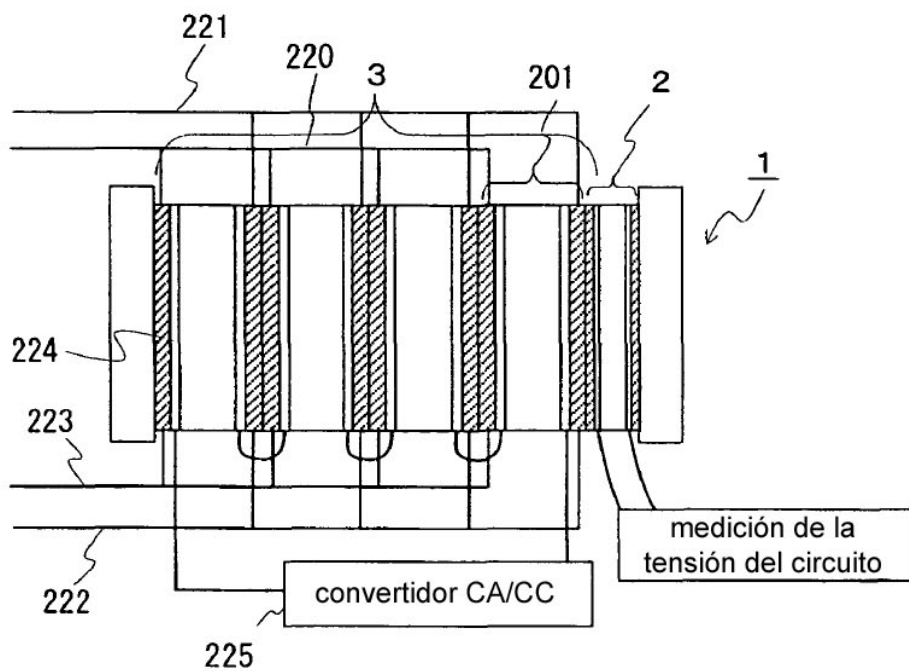
5 Como se mencionó anteriormente, en la pila de células de la batería de flujo redox operada mediante el procedimiento de la presente invención, como la célula auxiliar se combina integralmente con la pila de células, se puede proporcionar el resultado ventajoso que la tensión del circuito se puede medir de manera sustancialmente constante mediante la célula auxiliar, sin detener la operación de carga/descarga de la pila principal. Además, en el
10 procedimiento de funcionamiento de la presente invención, como la parada de la carga de la célula principal y la parada de la descarga de la misma se controlan con referencia a la tensión del circuito obtenida por la medición, la capacidad de salida puede ser más estabilizada. Por lo tanto, el procedimiento de funcionamiento de la presente invención puede darse cuenta de la estabilización de la capacidad de salida incluso en un funcionamiento irregular, tal como la generación de energía por el viento y un control de la demanda.

15

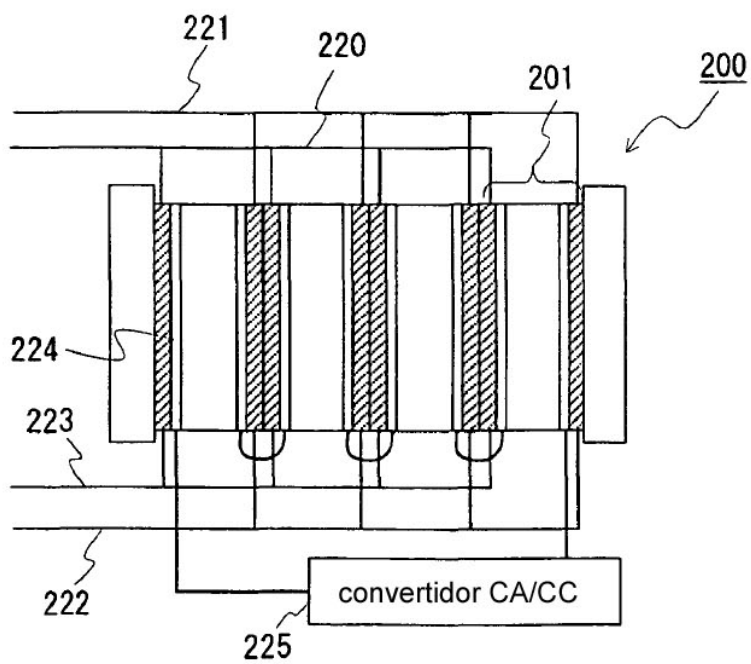
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de funcionamiento de una batería de flujo redox que comprende una pila de células que comprende una pluralidad de células,
5 donde una célula de la pila de células, hacia y desde la que se alimentan y se descargan el electrolito del electrodo positivo y el electrolito del electrodo negativo y que está conectado a un convertidor de CC/CA, es en forma de una célula principal,
donde una célula restante en la pila de células, que está constituida de una manera tal como para compartir los electrolitos con la célula principal y que no está conectada al convertidor de CC/CA es en forma de una célula
10 auxiliar,
donde una tensión del circuito de la célula auxiliar se mide sin una parada de la operación de carga/descarga de la célula principal, y
donde al menos uno de una parada de la carga de la célula principal y una parada de la descarga de la célula principal se controla con referencia a la tensión del circuito de la célula auxiliar,
15 **caracterizado por que** los electrolitos son alimentados a la célula auxiliar en paralelo con la célula principal.
2. El procedimiento de funcionamiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde la célula auxiliar está temporalmente conectada al convertidor de CC/CA y se carga o se descarga con referencia a la tensión del circuito de la célula auxiliar para cambiar un índice de carga del electrolito.
20
3. El procedimiento de funcionamiento de acuerdo con la reivindicación 2, donde la célula auxiliar se carga mediante una fuente de alimentación adicional.
4. El procedimiento de funcionamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la célula
25 auxiliar y la célula principal tienen una estructura idéntica.

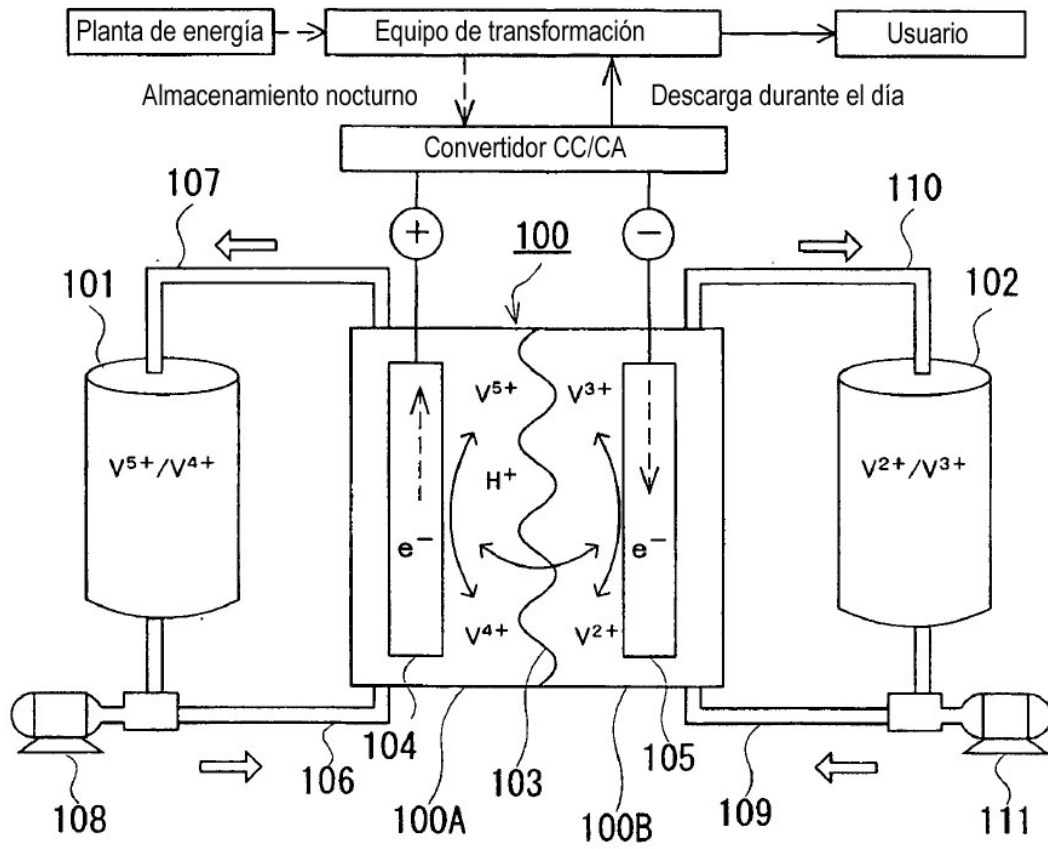
F i g . 1



F i g . 2



F i g . 3



F i g . 4

