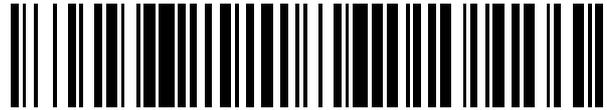


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 359**

51 Int. Cl.:

H01M 8/18

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2011 E 11775037 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013 EP 2485312**

54 Título: **Batería de flujo redox**

30 Prioridad:

27.04.2010 JP 2010102749

27.04.2010 JP 2010102748

27.04.2010 JP 2010102747

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

14.11.2013

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:

SHIGEMATSU, TOSHIO;

DONG, YONGRONG y

KUMAMOTO, TAKAHIRO

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 429 359 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 técnico

La presente invención se refiere a una batería de flujo redox que contiene un ion vanadio como material activo y, particularmente, a una batería de flujo redox capaz de mejorar una densidad energética en comparación con la batería de flujo redox de vanadio convencional.

10

Técnica anterior

Como una manera para combatir el calentamiento global, en los últimos años se ha promovido por todo el mundo la introducción de una nueva energía, tal como generación de energía fotovoltaica solar y generación de energía eólica. Puesto que los rendimientos de tal generación de energía se ven afectados por las condiciones climáticas, se predice que la introducción a gran escala provocará problemas de funcionamiento de los sistemas eléctricos tales como dificultades para el mantenimiento de frecuencias y tensiones. Como una manera para resolver tales problemas, se espera la instalación de baterías de gran capacidad de almacenamiento para suavizar las variaciones de producción, almacenar los excedentes de energía y nivelar la carga.

15

20

Una batería de flujo redox es una de las baterías de almacenamiento de gran capacidad. En una batería de flujo redox, un electrolito de electrodo positivo y un electrolito de electrodo negativo se suministran 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 una solución acuosa que contiene el ion metálico soluble en agua que tiene una valencia que cambia por oxidación-reducción, representativamente, como los electrolitos, y tal ion metálico se usa como material activo. En los últimos años, el tipo estudiado más ampliamente es una batería de flujo redox de vanadio en la que se usa un ion vanadio (V) como material activo para cada uno del electrodo positivo y el electrodo negativo (por ejemplo, Bibliografías de Patente 1 y 2). La batería de flujo redox de vanadio se está empezando a usar actualmente en la práctica y se espera que se use continuamente en el futuro.

25

30

Lista de citas**Bibliografía de patentes**

35 Bibliografía de Patente 1: Patente Japonesa N° 3143568

Bibliografía de Patente 2: Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública N° 2003-157884

Sumario de la invención**40 Problema técnico**

Sin embargo, es difícil que la batería de flujo redox de vanadio convencional consiga una mejora adicional en la densidad energética.

45

En general, se desea que las baterías tengan una mayor densidad energética. Para aumentar la densidad energética, por ejemplo, es concebible elevar la solubilidad del material activo en el electrolito y elevar la tasa de utilización del electrolito, es decir, la tasa de utilización del ion metálico contenido como material activo en el electrolito. La tasa de utilización descrita anteriormente significa la capacidad de la batería disponible actualmente (capacidad de descarga) con respecto a la capacidad teórica de la batería (Ah) del ion metálico mencionado anteriormente, es decir, la diferencia entre la capacidad de la batería en el estado límite inferior de carga (SOC) y la capacidad de la batería en el estado límite superior de carga.

50

Sin embargo, cuando la tasa de utilización descrita anteriormente sube tanto como sea posible para la carga, en otras palabras, cuando se aumenta el estado de carga, en la última fase de la carga, el electrodo positivo experimenta una reacción secundaria tal como generación de oxígeno resultante de la descomposición del agua y el deterioro de los electrodos (particularmente, fabricados de materiales de carbono) mientras que el electrodo negativo experimenta una reacción secundaria tal como la generación de hidrógeno resultante de la descomposición del agua, puesto que se utiliza una solución acuosa para un electrolito como se ha descrito anteriormente en la configuración típica de la batería de flujo redox.

55

60

Las reacciones secundarias descritas anteriormente ocasionan muchos efectos dañinos tales como (1) una pérdida de corriente (una pérdida causada por el hecho de que una parte de cantidad de electricidad (Ah) usada durante la carga no se usa para una reacción de la batería (cambio de valencia) sino que se usa para otra reacción tal como descomposición de agua y similares) hace que disminuya la eficacia de la batería; (2) se provoca una diferencia entre los estados de carga de los electrodos positivo y negativo, conduciendo a una reducción en la capacidad de la batería disponible; (3) el deterioro de los electrodos provoca un acortamiento de la vida útil de la batería; y similares.

65

Por consiguiente, cuando la batería realmente funciona, se determina la tensión a la que se detiene la carga (límite superior de la tensión de carga) para usar la batería a un grado tal que no ocurra la reacción secundaria descrita anteriormente. Por ejemplo, para suprimir las reacciones secundarias descritas anteriormente, la Bibliografía de Patente 1 propone que un ion V pentavalente del material activo positivo sea un 90% o menor al final de la carga mientras que la Bibliografía de Patente 2 propone que la carga continúe de manera que un ion V divalente en el material activo negativo sea del 94% o menor.

Sin embargo, la resistencia de la célula se aumenta durante el uso a largo plazo. Por consiguiente, cuando la tensión a la que se detiene la carga se ajusta a un valor constante sin cambiar desde el principio de su uso, la resistencia de la célula aumenta, de manera que no puede mantenerse el estado de carga al comienzo del uso. Por lo tanto, la tensión a la que se detiene la carga tiene que aumentar con el tiempo para asegurar un estado de carga prescrito. En consecuencia, resulta difícil asegurar un alto estado de carga sin generar oxígeno gas e hidrógeno gas durante un largo periodo de tiempo.

Desde el punto de vista de la supresión de una reacción secundaria, es difícil en la situación actual mantener el estado de carga del ion vanadio en el electrolito al 90% o mayor durante un largo periodo de tiempo y, por lo tanto, el ion vanadio no puede utilizarse suficientemente. Por esta razón, en la batería de flujo redox de vanadio convencional es difícil conseguir una tasa de utilización del ion vanadio del 90% o superior, aún mayor que esto. De esta manera, una mejora en la densidad energética está limitada.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una batería de flujo redox que pueda mejorar una densidad energética.

Solución al problema

En la batería de flujo redox de vanadio convencional, solo se usa un ion vanadio como un ion metálico que sirve como material activo. Por otro lado, los presentes inventores han descubierto, sorprendentemente, que la tasa de utilización del ion vanadio puede mejorar en gran medida en comparación con la batería de flujo redox de vanadio convencional, por ejemplo provocando que el electrolito que contiene un ion vanadio como material activo contenga iones metálicos tales como ion manganeso (Mn), que tiene un mayor potencial de oxidación-reducción.

(en lo sucesivo en este documento simplemente denominado potencial) que el ion vanadio en el lado del electrodo positivo y un ion metálico tal como ion cromo (Cr), que presenta un menor potencial redox que el ion vanadio en el lado del electrodo negativo, junto con el ion vanadio. Esto se considera el resultado de las razones descritas más adelante.

En la batería de flujo redox que usa el electrolito que contiene un ion vanadio como el material activo, ocurre la siguiente reacción en cada electrodo tras la carga. Se muestran también los potenciales convencionales en el momento de producirse la reacción en cada electrodo.

Carga (electrodo positivo): $V^{4+} \rightarrow V^{5+} + e^-$ Potencial: aproximadamente 1,0 V (V^{4+}/V^{5+})

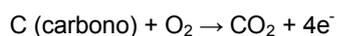
Carga (electrodo negativo): $V^{3+} + e^- \rightarrow V^{2+}$ Potencial: aproximadamente -0,26 V (V^{3+}/V^{2+})

Adicionalmente, puede ocurrir la siguiente reacción secundaria en la última fase de la carga. También se muestra en este caso el potencial convencional en el momento de producirse cada reacción cuando se utiliza el electrodo fabricado de material de carbono.

Carga (electrodo positivo):

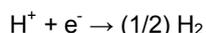


Potencial: aproximadamente 1,2 V (potencial real: aproximadamente 2,0 V)



Potencial: aproximadamente 1,2 V (potencial real: aproximadamente 2,0 V)

Carga (electrodo negativo):



Potencial: aproximadamente 0 V (potencial real: aproximadamente -0,5 V)

Durante el funcionamiento real, se requiere una sobretensión que depende del material de electrodo usado, en cuyo caso el potencial en el momento de producirse la reacción secundaria real en el lado del electrodo positivo tiende a

ser mayor que el valor convencional. Por ejemplo, cuando el material del electrodo es un material de carbono, el potencial en el momento de la reacción del carbono o de la descomposición de agua es de aproximadamente 2 V, que es mayor de aproximadamente 1 V, que es el potencial en el momento de producirse la reacción en el electrodo positivo de la batería. Por lo tanto, una reacción de oxidación de un ion vanadio ($V^{4+} \rightarrow V^{5+}$) ocurre principalmente en el electrodo positivo durante la carga, como se ha descrito anteriormente. Sin embargo, cuando las tensiones de la carga suben en la última fase de la carga para provocar que el potencial del electrodo positivo sea relativamente alto, puede ocurrir la generación de oxígeno gas y la degradación por oxidación de los electrodos (carbono) junto con la reacción de oxidación descrita anteriormente del ion vanadio. Adicionalmente, la reacción secundaria conduce también al deterioro de las características de la batería.

Adicionalmente, durante el funcionamiento real, el potencial en el momento de producirse la reacción secundaria real en el lado del electrodo negativo tiende a ser menor que el valor convencional, dependiendo del material del electrodo usado. Por ejemplo, en el caso de que el material del electrodo sea un material de carbono, una sobretensión de hidrógeno es relativamente grande, con el resultado de que el potencial en el momento de la generación de hidrógeno es de aproximadamente -0,5 V, lo que presenta adicionalmente un menor potencial redox de aproximadamente -0,26 V, que es el potencial en el momento de producirse la reacción en la batería en el electrodo negativo. Por lo tanto, durante la carga, una reacción de reducción del ion vanadio ($V^{3+} \rightarrow V^{2+}$) ocurre principalmente como se ha descrito anteriormente en el electrodo negativo. Sin embargo, cuando la tensión de la carga sube en la última fase de la carga para provocar que el potencial del electrodo negativo sea relativamente bajo, puede generarse hidrógeno gas simultáneamente con la reacción de reducción descrita anteriormente del ion vanadio.

En contraste, lo siguiente es el caso donde el electrolito de electrodo positivo contiene, además de un ion vanadio, un ion metálico de mayor potencial redox que el ion vanadio. Por ejemplo, el potencial de Mn^{2+}/Mn^{3+} es aproximadamente 1,5 V, que es mayor que el potencial de V^{4+}/V^{5+} (aproximadamente 1,0 V). Sin embargo, en este caso, este potencial existe en el lado inferior con respecto al potencial real (aproximadamente 2 V) en el momento de producirse una reacción secundaria en el lado del electrodo positivo, tal como la generación de oxígeno gas resultante de la descomposición de agua o la oxidación del electrodo, como se ha descrito anteriormente. Por consiguiente, por ejemplo, cuando está contenido un ion manganeso divalente (Mn^{2+}), ocurre en primer lugar una reacción de oxidación de Mn^{2+} antes de producirse la reacción secundaria en el lado del electrodo positivo, tal como la generación del oxígeno gas descrita anteriormente. En otras palabras, en la última fase de la carga, junto con la reacción de oxidación de V^{4+} , que es una reacción principal de la batería, ocurre también una reacción de oxidación de Mn^{2+} como parte de la reacción de la batería. Ocurre la reacción de oxidación del ion metálico diferente del ion vanadio, de manera que la reacción secundaria descrita anteriormente en el lado del electrodo positivo puede suprimirse.

Como alternativa, lo siguiente es el caso donde el electrolito de electrodo negativo contiene, además de un ion vanadio, un ion metálico de menor potencial redox que el ion vanadio. Por ejemplo, el potencial de Cr^{3+}/Cr^{2+} es de aproximadamente 0,42 V, que es menor que el potencial de V^{3+}/V^{2+} (aproximadamente -0,26 V). En este caso, sin embargo, este potencial existe en el lado superior con respecto al potencial real (aproximadamente -0,5 V) en el momento de producirse la reacción secundaria en el lado del electrodo negativo, tal como la generación de hidrógeno gas descrita anteriormente. Por consiguiente, por ejemplo en el caso de que esté contenido el ion cromo trivalente (Cr^{3+}), tiene que ocurrir una reacción de reducción de Cr^{3+} en primer lugar antes de producirse la reacción secundaria descrita anteriormente en el lado del electrodo negativo. En otras palabras, en la última fase de la carga, junto con la reacción de reducción de V^{3+} que es una reacción principal de la batería, la reacción de reducción de Cr^{3+} ocurre también como parte de la reacción de la batería. Ocurre la reacción de reducción del ion metálico diferente del ion vanadio, de manera que la reacción secundaria descrita anteriormente en el lado del electrodo negativo puede suprimirse.

Como se ha descrito anteriormente, en el caso de que el electrolito de electrodo positivo contenga no solo un ion vanadio sino también un ion metálico de mayor potencial redox que el ion vanadio, y en el caso de que el electrolito de electrodo negativo contenga no solo un ion vanadio sino también un ion metálico de menor potencial redox que el ion vanadio, la reacción secundaria descrita anteriormente apenas ocurre o no ocurre sustancialmente, por ejemplo incluso cuando se realiza la carga de manera que el estado de carga del electrolito en cada uno del electrodo positivo y el electrodo negativo supera el 90%. Por lo tanto, en la realización donde está contenido el ion metálico descrito anteriormente, se considera que el ion vanadio en el electrolito puede utilizarse completamente de forma repetida con estabilidad en comparación con la batería de flujo redox de vanadio convencional. Por tanto, la tasa de utilización del ion vanadio se potencia de esta manera, permitiendo así una mejora de la densidad energética. La presente invención está basada en los hallazgos descritos anteriormente.

La presente invención se refiere a una batería de flujo redox para realizar la carga y descarga suministrando un electrolito de electrodo positivo y un electrolito de electrodo negativo a una célula de la batería. Cada uno del electrolito de electrodo positivo y el electrolito de electrodo negativo contiene un ion vanadio. Adicionalmente, al menos uno del electrolito de electrodo positivo y el electrolito de electrodo negativo contiene adicionalmente al menos uno de un ion metálico de mayor potencial redox que un ion vanadio y un ion metálico de menor potencial redox que el ion vanadio.

La batería de flujo redox de acuerdo con la presente invención que tiene la configuración descrita anteriormente permite la supresión de la reacción secundaria en la última fase de la carga incluso cuando la carga se realiza hasta que el estado de carga del electrolito en al menos uno del electrodo positivo y el electrodo negativo alcanza casi el 100%. Específicamente, por ejemplo, en el lado del electrodo positivo, la oxidación de otro ion metálico (específicamente, un ion metálico de mayor potencial redox que el ion vanadio en el lado del electrodo positivo) contenido junto con un ion vanadio permite la supresión de la reacción secundaria, tal como la generación de oxígeno gas resultante de la descomposición de agua y la degradación por oxidación del electrodo, como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, en el lado del electrodo negativo, la reducción de otro ion metálico (específicamente, un ion metálico de menor potencial redox que el ion vanadio en el lado del electrodo negativo) contenido junto un ion vanadio permite la supresión de la reacción secundaria tal como la generación de hidrógeno gas como se ha descrito anteriormente. Por consiguiente, en comparación con la batería de flujo redox convencional que solo puede aumentar el estado de carga como máximo a aproximadamente el 90% debido a la reacción secundaria que ocurre en la última fase de la carga, la batería de flujo redox de acuerdo con la presente invención puede aumentar el estado de carga del electrolito en al menos uno de los electrodos a casi el 100%. El estado de carga puede subir de esta manera, permitiendo de esta manera un aumento en la tasa de utilización del ion vanadio en el electrolito. Por consiguiente, la batería de flujo redox de acuerdo con la presente invención puede mejorar la densidad energética en comparación con el caso convencional.

Adicionalmente, puesto que la batería de flujo redox de acuerdo con la presente invención puede suprimir la reacción secundaria como se ha descrito anteriormente, también puede suprimir eficazmente diversos defectos (disminución de la eficacia de la batería, disminución de la capacidad de la batería, acortamiento de la vida útil) provocados por la reacción secundaria. De esta manera, puesto que la batería de flujo redox de acuerdo con la presente invención no solo tiene excelentes características de batería sino que también es capaz de aumentar la durabilidad, puede asegurarse una alta fiabilidad durante un largo periodo de tiempo.

Los ejemplos de una realización representativa de la presente invención se describirán de la siguiente manera. En cada una de las siguientes realizaciones, existe un ion metálico de mayor potencia redox que un ion vanadio al menos en el electrolito de electrodo negativo, y existe un ion metálico de menor potencial redox que un ion vanadio al menos en el electrolito de electrodo positivo, de manera que la reacción secundaria en la última fase de la carga puede suprimirse eficazmente, como se ha descrito anteriormente, permitiendo de esta manera un aumento en la tasa de utilización del ion vanadio.

(1) La realización en la que al menos el electrolito de electrodo positivo contiene un ion vanadio y un ion metálico de mayor potencial redox que el ion vanadio, mientras que el electrolito de electrodo negativo contiene el ion vanadio.

(2) La realización en la que cada uno del electrolito de electrodo positivo y el electrolito de electrodo negativo contiene un ion vanadio y un ion metálico de mayor potencial redox que el ion vanadio.

(3) La realización en la que al menos el electrolito de electrodo positivo contiene un ion vanadio, un ion metálico de mayor potencial redox que el ion vanadio y un ion metálico de menor potencial redox que el ion vanadio, mientras que el electrolito de electrodo negativo contiene el ion vanadio.

(4) La realización en la que al menos el electrolito de electrodo positivo contiene un ion vanadio, un ion metálico de mayor potencial redox que el ion vanadio y un ion metálico de menor potencial redox que el ion vanadio, mientras que al menos el electrolito de electrodo negativo contiene un ion vanadio y un ion metálico de mayor potencial redox que el ion vanadio.

(5) La realización en la que el electrolito de electrodo positivo contiene un ion vanadio mientras que al menos el electrolito de electrodo negativo contiene un ion vanadio y un ion metálico de menor potencial redox que el ion vanadio.

(6) La realización en la que cada uno del electrolito de electrodo positivo y el electrolito de electrodo negativo contiene un ion vanadio y un ion metálico de menor que el potencial redox que el ion vanadio.

(7) La realización en la que el electrolito de electrodo positivo contiene un ion vanadio mientras que al menos el electrolito de electrodo negativo contiene un ion vanadio, un ion metálico mayor que el potencial redox que el ion vanadio y un ion metálico menor en el potencial redox que el ion vanadio.

(8) La realización en la que al menos el electrolito de electrodo positivo contiene un ion vanadio y un ion metálico de menor potencial redox que el vanadio mientras que al menos el electrolito de electrodo negativo contiene un ion vanadio, un ion metálico de mayor potencial redox que el ion vanadio y un ion metálico de menor potencial redox que el ion vanadio.

Particularmente, es preferible proporcionar la realización en la que al menos el electrolito de electrodo positivo contiene adicionalmente un ion metálico de mayor potencial redox que el ion vanadio mientras que al menos el electrolito de electrodo negativo contiene adicionalmente un ion metálico de menor potencial redox que el ion vanadio, puesto que la reacción secundaria en la última fase de la carga descrita anteriormente se suprime adicionalmente de forma eficaz, permitiendo de esta manera un mayor aumento en la tasa de utilización del ion vanadio. Esta realización puede configurarse también de manera que el electrolito de electrodo positivo contenga adicionalmente un ion metálico de menor potencial redox que el ion vanadio o de manera que el electrolito de electrodo negativo contenga adicionalmente un ion metálico de mayor potencial redox que el ion vanadio.

Además, es posible proporcionar la realización en la que el electrolito en cada uno del electrodo positivo y el electrodo negativo contiene un ion vanadio, un ion metálico de mayor potencial redox que el ion vanadio y un ion metálico de menor potencial redox que el ion vanadio y, representativamente, la realización en la que los electrolitos en ambos electrodos contienen la misma especie de ion metálico. En la realización en la que las especies de ion metálico en ambos electrolitos de electrodo positivo y negativo son iguales o parcialmente iguales, pueden conseguirse efectos específicos como los descritos a continuación. Específicamente, (1) el ion metálico de mayor potencial redox en el electrolito de electrodo positivo y el ion metálico de menor potencial redox en el electrolito de electrodo negativo pueden moverse cada uno a un contra-electrodo, para provocar una disminución relativa en el ion metálico básicamente reaccionando en cada electrodo, de manera que se hace posible evitar eficazmente o suprimir una disminución del efecto de suprimir la reacción secundaria. (2) Incluso cuando la transferencia de líquido ocurre con el tiempo de acuerdo con la carga/descarga (el fenómeno en el que el electrolito en un electrodo se mueve al otro electrodo) para provocar variaciones en la cantidad del electrolito en cada electrodo, la mezcla de los electrolitos en ambos electrodos permite o facilita que las variaciones se corrijan fácilmente. (3) La capacidad de fabricación del electrolito es excelente. Además, en la realización en la que las especies de ion metálico son iguales o parcialmente iguales, el ion metálico de mayor potencial redox que el ion vanadio existente en el electrolito de electrodo negativo y el ion metálico de menor potencial redox que el ion vanadio existente en el electrolito de electrodo positivo existen principalmente para los electrolitos en ambos electrodos para contener parcialmente las mismas especies de ion metálico, pero no actúan activamente como materiales activos. Por consiguiente, la concentración del ion metálico de mayor potencial redox en el electrolito de electrodo negativo y la concentración del ion metálico de mayor potencial redox en el electrolito de electrodo positivo pueden ajustarse de forma diferente, la concentración del ion metálico de menor potencial redox en el electrolito de electrodo positivo y la concentración de menor potencial redox en el electrolito de electrodo negativo pueden ajustarse de forma diferente. Sin embargo, cuando estas concentraciones respectivas se ajustan de forma equitativa, los efectos (1) a (3) descritos anteriormente pueden conseguirse fácilmente.

Es preferible que el ion metálico descrito anteriormente de mayor potencial redox y el ion metálico descrito anteriormente de menor potencial redox sean solubles en agua similarmente a un ion vanadio o solubles en una solución acuosa ácida. Es preferible que el ion metálico de mayor potencial redox exista en el lado inferior que el potencial real (aproximadamente 2 V) en el momento cuando ocurre una reacción secundaria en el lado del electrodo positivo. Es preferible que el ion metálico de menor potencial redox exista en el lado mayor que el potencial real (aproximadamente -0,5 V) en el momento cuando ocurre la reacción secundaria en el lado del electrodo negativo.

Los ejemplos del ion metálico descrito anteriormente de mayor potencial redox pueden incluir al menos un tipo de iones metálicos, por ejemplo seleccionados entre un ion manganeso (Mn), un ion plomo (Pb), un ion cerio (Ce) y un ion cobalto (Co). El potencial convencional de los iones metálicos descritos anteriormente es Mn^{2+}/Mn^{3+} : aproximadamente 1,5 V, Pb^{2+}/Pb^{4+} aproximadamente 1,62 V, Pb^{2+}/PbO_2 : aproximadamente 1,69 V, Ce^{3+}/Ce^{4+} : aproximadamente 1,7 V y Co^{2+}/Co^{3+} : aproximadamente 1,82 V. De esta manera, este potencial es mayor que el potencial del ion vanadio en el lado del electrodo positivo: V^{4+}/V^{5+} (aproximadamente 1,0 V), y menor que el potencial en la reacción secundaria descrita anteriormente en el lado del electrodo positivo (aproximadamente 2 V). Además de un ion vanadio, el electrolito en cada uno del electrodo positivo y el electrodo negativo puede contener un tipo de ion metálico de mayor potencial descrito anteriormente o contener una pluralidad de tipos de iones metálicos con mayor potencial combinado que tienen diferentes potenciales.

Los ejemplos del ion metálico descrito anteriormente de menor potencial redox pueden incluir al menos un tipo de iones metálicos, por ejemplo un ion cromo y un ion cinc. El potencial convencional del cromo es Cr^{3+}/Cr^{2+} : aproximadamente -0,42 V, que es menor que el potencial del ion vanadio en el lado del electrodo negativo: V^{3+}/V^{2+} (aproximadamente -0,26 V) y mayor que el potencial de la reacción secundaria descrita anteriormente en el lado del electrodo negativo (aproximadamente 0,5 V). Por otro lado, el potencial convencional del cinc es Zn^{2+}/Zn (metálico): aproximadamente -0,76 V, que es menor que el potencial de V^{3+}/V^{2+} (aproximadamente -0,26 V) y menor que el potencial de la reacción secundaria descrita anteriormente en el lado del electrodo negativo. Sin embargo, el cinc es suficientemente alto en la sobretensión de hidrógeno y, por lo tanto, puede provocar una reacción en la batería. Además de un ion vanadio, el electrolito en cada electrodo positivo y electrodo negativo puede contener un tipo de ion metálico con menor potencial descrito anteriormente o contener una pluralidad de tipos de iones metálicos de menor potencial combinados que tienen diferentes potenciales.

Como para los iones metálicos descritos anteriormente, utilizando tales iones metálicos para permitir una reacción de oxidación-reducción reversible y al menos un funcionamiento como electrodo positivo del material activo o electrodo negativo del material activo, es posible disminuir la cantidad de iones vanadio requeridos en la práctica para almacenar una cantidad de energía eléctrica prescrita (kWh). Por lo tanto, se espera en este caso que los iones metálicos usados como un material activo puedan estabilizarse y suministrarse de forma más barata. Los presentes inventores han descubierto que el Mn^{3+} producido por la reacción de oxidación de Mn^{2+} experimenta una reacción de oxidación-reducción reversible en la solución de ácido sulfúrico, es decir, el Mn^{3+} oxidado durante la carga puede usarse durante la descarga para la reacción de descarga de la batería ($Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$) y, además del ion vanadio, puede usarse un ion manganeso repetidamente como material activo. Adicionalmente, entre los iones metálicos descritos anteriormente, un ion manganeso tiene una excelente solubilidad. El ion cromo y el ion cinc

descritos anteriormente experimentan una reacción de oxidación-reducción reversible en la solución de ácido sulfúrico. Específicamente, el Cr^{2+} y Zn (metálico) reducidos durante la carga se utilizan durante la descarga para la reacción de descarga ($\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{e}^-$, $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$) de la batería y pueden usarse repetidamente como material activo. Por lo tanto, es preferible que los iones metálicos de mayor potencial descritos anteriormente
 5 contengan un ion manganeso mientras que los iones metálicos de menor potencial descritos anteriormente contengan un ion cromo y un ion cinc.

Cuando el ion manganeso está contenido como el ion metálico descrito anteriormente de mayor potencial redox, puede haber una realización específica en la que esté contenido al menos un tipo de ion manganeso de un ion manganeso divalente y un ion manganeso trivalente. Conteniendo uno del ion manganeso descrito anteriormente, el
 10 ion manganeso divalente (Mn^{2+}) existe durante la descarga y el ion manganeso trivalente (Mn^{3+}) existe durante la carga, conduciendo a la existencia de ambos iones manganeso a través de la carga y descarga repetidas.

En el caso del electrolito que contiene el ion manganeso como se ha descrito anteriormente, se considera que el manganeso tetravalente puede existir dependiendo del estado de carga durante el funcionamiento real. Por lo tanto, como una realización de acuerdo con la presente invención, un electrolito que contiene los iones metálicos descritos anteriormente de mayor potencial redox contiene al menos un tipo de iones manganeso de un ion manganeso divalente y un ion manganeso trivalente, y manganeso tetravalente. En este caso, el Mn^{3+} es inestable, lo que puede provocar una reacción de desproporción que produce Mn^{2+} (divalente) y MnO_2 (tetravalente) en una solución
 15 acuosa de ion manganeso. Como resultado del estudio de los presentes inventores, el manganeso tetravalente producido en la reacción de desproporción se considera que es MnO_2 , pero este MnO_2 se considera que no es totalmente una precipitación sólida sino que existe en un estado estable en el que el MnO_2 parece estar al menos parcialmente disuelto en el electrolito. Este MnO_2 que flota en el electrolito puede usarse repetidamente reduciéndolo a Mn^{2+} (descargado) a través de una reacción de dos electrones durante la descarga, en concreto sirviendo como
 20 un material activo para contribuir al aumento en la capacidad de la batería. Por consiguiente, la presente invención permite la existencia de manganeso tetravalente. Además, cuando se desea suprimir la precipitación del MnO_2 mediante la reacción de desproporción, por ejemplo, se propone que la operación se realice de manera que el estado de carga del manganeso del electrodo positivo no sea mayor del 90% y preferentemente igual al 70% y la concentración de ácido (por ejemplo la concentración de ácido sulfúrico) del electrolito aumenta cuando el disolvente
 25 del electrolito es una solución acuosa ácida.

En el caso de que el ion cromo esté contenido como el ion metálico descrito anteriormente de menor potencial redox, como una realización más específica, puede estar contenido al menos un tipo de iones cromo de un ion cromo divalente y un ion cromo trivalente. Al contener uno cualquiera de los iones cromo descritos anteriormente, un
 35 ion cromo trivalente (Cr^{3+}) existe durante la descarga mientras que un ion cromo divalente (Cr^{2+}) existe durante la carga, conduciendo a la existencia de ambos iones cromo a través de la carga y descarga repetidas. El cromo se trata fácilmente puesto que existe siempre como un ion en una solución acuosa con estabilidad.

La presente invención puede incluir una realización donde al menos una de la concentración total del ion metálico de mayor potencial redox en el electrolito que contiene los iones metálicos descritos anteriormente tiene mayor potencial redox y la concentración total del ion metálico de menor potencial redox en el electrolito que contiene los
 40 iones metálicos descritos anteriormente menor potencial redox no es menor de 0,1 M y no mayor de 5 M (M significa concentración molar). Más específicamente, la presente invención puede incluir una realización donde la concentración total de iones metálicos de mayor potencial redox no es menor de 0,1 M y no mayor de 5 M cuando el electrolito de electrodo positivo contiene el ion metálico de mayor potencial redox; una realización donde la concentración total de los iones metálicos de menor potencial redox no es menor de 0,1 M y no mayor de 5 M cuando el electrolito de electrodo negativo contiene los iones metálicos de menor potencial redox; y una realización donde cada una de la concentración total de los iones metálicos de mayor potencial redox y la concentración total de los iones metálicos de menor potencial redox no son menor de 0,1 M y no mayor de 5 M cuando el electrolito de electrodo positivo contiene los iones metálicos de mayor potencial redox y el electrolito de electrodo negativo
 45 contiene los iones metálicos de menor potencial redox.

Cuando la concentración total de cada uno de los iones metálicos de mayor potencial y los iones metálicos de menor potencial existentes en el electrolito de cada uno del electrodo positivo y el electrodo negativo es menor de 0,1 M, la reacción de oxidación y la reacción de reducción de los iones metálicos apenas ocurre, conduciendo a dificultades para conseguir el efecto de suprimir la reacción secundaria descrita anteriormente mediante esta reacción de oxidación y reacción de reducción. En consecuencia, resulta difícil mejorar suficientemente la densidad energética. Cuanto mayor es la concentración total de cada uno de los iones metálicos descritos anteriormente, mayor es el efecto descrito anteriormente para suprimir la reacción secundaria que se consigue y mayor es la densidad energética mejorada. En este caso, sin embargo, la solubilidad del ion vanadio tiende a disminuir debido a un aumento de los iones metálicos. Cuando cada concentración total de los iones metálicos descritos anteriormente no es mayor de 1 M, y adicionalmente no mayor de 0,5 M, los efectos de suprimir la reacción secundaria descrita anteriormente y similares pueden conseguirse mientras la solubilidad del ion vanadio puede asegurarse también suficientemente. Adicionalmente, cuando el disolvente del electrolito es una solución acuosa ácida como se ha descrito anteriormente y contiene un ion manganeso, la concentración de ácido del electrolito aumenta en algún grado, permitiendo de esta manera la supresión de la precipitación del MnO_2 . Sin embargo, en este caso, el aumento
 55
 60
 65

de la concentración de ácido puede provocar una disminución en la solubilidad de los iones metálicos. Por consiguiente, el límite superior de la concentración total de los iones metálicos en cada uno de los electrodos se considera que es de 5 M.

- 5 La presente invención incluye una realización donde ambos electrolitos del electrodo positivo y negativo contienen un anión sulfato (SO_4^{2-}).

10 Como para el disolvente del electrolito en cada electrodo positivo y el electrodo negativo, puede utilizarse adecuadamente la solución acuosa que contiene al menos un tipo de anión sulfato (SO_4^{2-}), un anión fosfato (PO_4^{3-}) y un anión nitrato (NO_3^-). Puede esperarse que estas soluciones acuosas consigan diversos efectos tales que (1) la estabilidad, la reactividad y la solubilidad del ion vanadio y los iones metálicos descritos anteriormente en el electrolito pueden mejorarse; (2) la conductividad iónica aumenta y la resistencia interna de la batería se reduce y (3) por el contrario, cuando se usa ácido clorhídrico (HCl), no se genera cloro gas. Particularmente, la realización cuando el anión sulfato (SO_4^{2-}) está contenido es preferible puesto que la estabilidad y la reactividad del ion vanadio y los iones metálicos descritos anteriormente pueden mejorarse en comparación con el caso cuando están contenidos el anión fosfato y el anión nitrato. Para que el electrolito en cada uno de los electrodos descritos anteriormente contenga un anión sulfato, puede usarse por ejemplo una sal de sulfato que contiene un ion vanadio y los iones metálicos descritos anteriormente.

20 La presente invención incluye una realización donde el disolvente de cada uno de los electrolitos de electrodo positivo y negativo descritos anteriormente es una solución acuosa de H_2SO_4 . En este caso, es preferible que la concentración de ácido sulfúrico del electrolito en cada uno del electrodo positivo y el electrodo negativo no sea mayor de 5 M.

25 Además de usar la sal de sulfato descrita anteriormente, se usa una solución acuosa de H_2SO_4 (solución acuosa de ácido sulfúrico) como un disolvente del electrolito, de manera que la estabilidad y la reactividad del ion vanadio y el ion metálico pueden mejorarse mientras que la resistencia interna también puede reducirse como se ha descrito anteriormente. Sin embargo, cuando la concentración de ácido sulfúrico es demasiado alta, la existencia de anión sulfato puede conducir a una disminución en la solubilidad del ion vanadio y los iones metálicos tales como ion manganeso e ion cromo, y también conduce a un aumento en la viscosidad del electrolito. Por consiguiente, la concentración de ácido sulfúrico preferentemente no es mayor de 5 M, en cuyo caso de 1 M a 4 M puede estar fácilmente disponible, y de 1 M a 3 M es más preferible.

35 La presente invención incluye una realización donde la operación se realiza de manera que al menos uno del estado de carga del electrolito de electrodo positivo y el estado de carga del electrolito de electrodo negativo supera el 90%. Más específicamente, es preferible que la batería de flujo redox de acuerdo con la presente invención funcione de manera que el estado de carga del electrolito de uno del electrolito de electrodo positivo y el electrolito de electrodo negativo que contiene al menos uno de los iones metálicos de mayor potencial redox y los iones metálicos de menor potencial redox supere el 90%.

40 En la presente invención, en el estado donde el electrolito de electrodo positivo contiene, además de ion vanadio, un ion metálico de mayor potencial redox que el ion vanadio y en el estado donde el electrolito de electrodo negativo contiene, además de un ion vanadio, un ion metálico de menor potencial redox que el ion vanadio, la reacción secundaria puede suprimirse como se ha descrito anteriormente incluso cuando la carga se realiza de manera que el estado de carga supera el 90%. El estado de carga aumenta de esta manera y la tasa de utilización del ion vanadio puede aumentar eficazmente. Particularmente en la realización donde el electrolito de electrodo positivo contiene los iones metálicos descritos anteriormente de mayor potencial redox y el electrolito de electrodo negativo contiene los iones metálicos descritos anteriormente de menor potencial redox, el estado de carga de cada electrolito en el electrodo positivo y el electrodo negativo aumenta por encima del 90%. De esta manera, se espera que la tasa de utilización del ion vanadio pueda aumentar más eficazmente.

Efectos ventajosos de la invención

55 La batería de flujo redox de acuerdo con la presente invención puede mejorar la densidad energética.

Breve descripción de los dibujos

60 La Figura 1 ilustra los principios operativos de un sistema de batería que incluye una batería de flujo redox de acuerdo con la primera realización.

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

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

65 La Figura 4 muestra un gráfico que ilustra la relación entre un tiempo de ciclo (s) de carga y descarga y la tensión de una batería (V) en un sistema de ejemplo fabricado en el Ejemplo Experimental 1.

La Figura 5 muestra un gráfico que ilustra la relación entre un tiempo de ciclo (s) de carga y descarga y la tensión

de una batería (V) en un sistema de ejemplo fabricado en el Ejemplo Experimental 4.

La Figura 6 muestra un gráfico que ilustra la relación entre un tiempo de carga (s) y la tensión de una batería (V) en un sistema de comparación (I).

5 La Figura 7 muestra un gráfico que ilustra la relación entre un tiempo de ciclo (s) de carga y descarga y la tensión de una batería (V) en un sistema de comparación (II).

Descripción de las realizaciones

10 Con referencia a las Figuras 1 a 3, se describirán esquemáticamente sistemas de batería que incluyen baterías de flujo redox de acuerdo con la primera a tercera realizaciones en lo sucesivo en este documento. En las Figuras 1 a 3, los mismos caracteres de referencia indican componentes que tienen los mismos nombres. Los iones metálicos distintos de ion vanadio mostrados en las Figuras 1 a 3 son ejemplos meramente ilustrativos. En las Figuras 1 a 3, una flecha de línea continua indica carga y una flecha de línea discontinua indica descarga.

15 Las baterías de flujo redox 100 de acuerdo con la primera a tercera realizaciones tienen estructuras básicas similares, que se describirán con referencia a la Figura 1. La batería de flujo redox 100 está conectada representativamente a una unidad de generación de energía (por ejemplo, un generador de energía fotovoltaica solar, un generador de energía eólica o una central eléctrica común) y a una carga tal como un sistema eléctrico o un consumidor a través de un sistema de acondicionamiento de energía (PCS), cargado por la unidad de generación
20 de energía, tal como una fuente de alimentación y descargada para proporcionar energía a la carga. Para cargarla y descargarla, se construye el siguiente sistema de batería que incluye una batería de flujo redox 100 y un mecanismo de circulación (tanques, tuberías, bombas) para hacer circular un electrolito a través de la batería 100.

25 La batería de flujo redox 100 incluye una célula de electrodo positivo 102 que tiene un electrodo positivo 104 en su interior, una célula de electrodo negativo 103 que tiene un electrodo negativo 105 en su interior y una membrana que separa las células 102 y 103 entre sí, a través de las cuales permean los iones, según sea apropiado. La célula del electrodo positivo 102 está conectada a un tanque 106 para un electrolito de electrodo positivo a través de las tuberías 108, 110. La célula del electrodo negativo 103 está conectada a un tanque 107 para un electrolito de electrodo negativo a través de las tuberías 109 y 111. Las tuberías 108 y 109 incluyen las bombas 112 y 113 para
30 hacer circular los electrolitos de los electrodos, respectivamente. La batería de flujo redox 100, el electrolito de electrodo positivo en el tanque 106 y el electrolito de electrodo negativo en el tanque 107 se suministran a una célula de electrodo positivo 102 (electrodo positivo 104) y una célula de electrodo negativo 103 (electrodo negativo 105) mediante circulación, respectivamente a través de las tuberías 108 a 111 y las bombas 112, 113, para cargar y descargar la batería a través de la reacción de cambio de valencia de los iones metálicos que sirve como materiales
35 activos en los electrolitos de ambos electrodos.

Representativamente, la batería de flujo redox 100 tiene una forma denominada de células apiladas, que incluye una pluralidad de células 102, 103 apiladas en la misma. Las células 102, 103 están estructuradas representativamente con una estructura de célula que incluye una placa bipolar (no mostrada) que tiene un electrodo positivo 104
40 dispuesto sobre una superficie y un electrodo negativo 105 sobre la otra superficie, y un marco (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 que está formado en la periferia de la placa bipolar. Mediante el apilamiento de una pluralidad de marcos de célula, los orificios de suministro de líquido y los orificios de drenaje de líquido forman una trayectoria fluida para los electrolitos, que está conectada a las tuberías 108 a 111 según sea apropiado. El
45 apilamiento de células está estructurado apilando sucesiva y repetidamente un conjunto de marcos de célula, electrodo positivo 104, membrana 101, electrodo negativo 105 y marco de célula. Puede usarse una estructura conocida según sea apropiado como una estructura básica del sistema de batería de flujo redox.

50 En la batería de flujo redox de acuerdo con la primera realización, cada uno del electrolito de electrodo positivo descrito anteriormente y el electrolito de electrodo negativo descrito anteriormente contiene un ion vanadio, en el que un electrolito de electrodo positivo contiene, además de un ion vanadio, un ion metálico de mayor potencial redox que el ion vanadio (la Figura 1 muestra un ion manganeso a modo de ejemplo).

55 En la batería de flujo redox de acuerdo con la segunda realización, cada uno del electrolito de electrodo positivo descrito anteriormente y el electrolito de electrodo negativo descrito anteriormente contiene un ion vanadio. El electrolito de electrodo positivo contiene adicionalmente, además de un ion vanadio, un ion metálico de mayor potencial redox que el ion vanadio (la Figura 2 muestra un ion manganeso a modo de ejemplo). El electrolito de electrodo negativo contiene adicionalmente, además de un ion vanadio, un ion metálico de menor potencial redox que el ion vanadio (la Figura 2 muestra un ion cromo a modo de ejemplo).

60 En la batería de flujo redox de acuerdo con la tercera realización, cada uno del electrolito de electrodo positivo descrito anteriormente y el electrolito de electrodo negativo descrito anteriormente contienen un ion vanadio. Además de un ion vanadio, el electrolito de electrodo negativo contiene adicionalmente un ion metálico de menor potencial redox que el ion vanadio (la Figura 3 muestra un ion cromo a modo de ejemplo).

65

A continuación en este documento se dará una explicación más específica con referencia a los ejemplos experimentales. En cada uno de los Ejemplos Experimentales descritos a continuación, el sistema de batería de flujo redox mostrado en cada una de las Figuras 1 a 3 está estructurado como una configuración básica, en la que se preparan diversos tipos de electrolitos que contienen un ion vanadio en cada uno del electrodo positivo y el electrodo negativo para realizar la carga y descarga en diversas condiciones.

[Ejemplo Experimental 1]

Se preparó lo siguiente como un sistema de ejemplo de acuerdo con la primera realización.

(Electrolito)

Como un electrolito de electrodo positivo, se prepararon 6 ml (6 cc) de un electrolito que tenía una concentración de ion vanadio (tetavalente) de 1,65 M y una concentración de ion manganeso (divalente) de 0,5 M disolviendo sales de sulfato (sulfato de vanadio) (tetavalente) y sulfato de manganeso (divalente) en una solución acuosa de ácido sulfúrico que tenía una concentración de ácido sulfúrico (H_2SO_4 ac.) de 2,6 M.

Como un electrolito de electrodo negativo, se prepararon 9 ml (9 cc) de un electrolito que tenía una concentración de ion vanadio (trivalente) de 1,7 M disolviendo la sal de sulfato (sulfato de vanadio (trivalente)) en la solución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4 ac.) que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 1,75 M. La cantidad de electrolito de electrodo negativo se ajusta para que sea mayor que la cantidad de electrolito de electrodo positivo, de manera que la reacción en la batería en el lado del electrodo positivo (incluyendo no solo la reacción de oxidación del ion vanadio sino también la reacción de oxidación del ion manganeso) puede provocarse suficientemente durante la carga (que es la misma que el Ejemplo Experimental 2 descrito posteriormente).

(Otros componentes)

Se usó un fieltro de carbono para cada uno de los electrodos positivo y negativo, y se usó una membrana de intercambio de iones para la membrana. Los materiales constitutivos del electrodo y la membrana pueden seleccionarse según sea apropiado. El electrodo fabricado de fieltro de carbono tiene las ventajas de (1) apenas se genera oxígeno gas e hidrógeno gas en el lado del electrodo positivo y el lado del electrodo negativo, respectivamente, (2) tiene un área superficial relativamente grande y (3) muestra una excelente circulación del electrolito. Las membranas de intercambio iónico tienen las ventajas de (1) conseguir un excelente aislamiento de los iones metálicos que sirven como materiales activos de cada electrodo y (2) tienen una excelente permeabilidad del ion H^+ (soporte de carga dentro de una batería).

Después, en este Ejemplo Experimental 1, se fabricó una pequeña batería de una sola célula que incluía un electrodo que tenía un área de 9 cm^2 , y se usó el electrolito preparado para cada uno de los electrodos descritos anteriormente para realizar una carga a una corriente constante de 630 mA (densidad de corriente: 70 mA/cm^2). Más específicamente, la batería se cargó hasta que el estado de carga (SOC) de un ion vanadio en el electrolito de electrodo positivo alcanzó el 124%. El estado de carga descrito anteriormente muestra el valor numérico que se supone está ajustado a 100 en el caso de que solo se usen iones vanadio como material activo. De esta manera, el estado de carga que supera el 100% significa que el estado de carga del ion vanadio es de aproximadamente un 100% y el Mn^{2+} cambia a Mn^{3+} (o manganeso tetavalente) para la carga. Esta carga se cambió entonces a una descarga, que fue seguida de la repetición de la carga y descarga en las mismas condiciones de carga que las descritas anteriormente. La Figura 4 muestra la relación entre el tiempo de ciclo de carga y descarga y la tensión de la batería.

El sistema de batería de flujo redox de vanadio se construyó como un sistema de comparación. La configuración básica de cada uno de los sistemas de comparación es la misma que la del sistema del ejemplo descrito anteriormente y, por lo tanto, está configurado de una manera similar a la del sistema del ejemplo descrito anteriormente excepto que el electrolito y las condiciones operativas serán diferentes. En este Ejemplo Experimental 1, como un electrolito de electrodo positivo y un electrolito de electrodo negativo, se preparó un electrodo de vanadio que tenía una concentración de ion vanadio (tetavalente) de 1,7 M en el electrodo positivo y una concentración de ion vanadio (trivalente) de 1,7 M en el electrodo negativo disolviendo el sulfato de vanadio (tetavalente) en la solución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4 ac.) que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 2,6 M en el electrodo positivo y disolviendo el sulfato de vanadio (trivalente) en la solución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4 ac.) que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 1,75 M en el electrodo negativo.

Después, en el sistema de comparación (I), se fabricó una pequeña batería de una sola célula que incluía un electrodo que tenía un área de 9 cm^2 . Después, se usó el electrolito de vanadio descrito anteriormente mediante 10 ml (10 cc) para cada uno del electrodo positivo y el electrodo negativo, para realizar la carga a una corriente constante de 540 mA (densidad de corriente: 60 mA/cm^2). Adicionalmente, en el sistema de comparación (I), incluso cuando el estado de carga del ion vanadio en el electrolito de electrodo positivo superaba el nivel equivalente al 100%, la carga continuó durante un tiempo. La Figura 6 muestra la relación entre el tiempo de carga y la tensión de la batería en el sistema de comparación (I).

Por otro lado, el sistema de comparación (II) está configurado de una manera similar al sistema de comparación (I) descrito anteriormente, excepto que la cantidad del electrolito y las condiciones operativas son diferentes. Específicamente, se usó el electrolito de vanadio descrito anteriormente con 7 ml (7 cc) para cada uno del electrodo positivo y el electrodo negativo para realizar la carga a una corriente constante de 630 mA (densidad de corriente: 70 mA/cm²). Después, en el sistema de comparación (II), la carga se detuvo y se cambió a descarga en el punto temporal cuando la tensión alcanzó los 1,6 V (estado de carga del ion vanadio: 78%). Después, la carga y descarga se realizaron repetidamente de una manera similar. La Figura 7 muestra la relación entre el tiempo de ciclo de carga y descarga y la tensión de la batería en el sistema de comparación (II).

En consecuencia, en el sistema de comparación (I), la tensión subió rápidamente de aproximadamente 1,6 V a 2,6 V o mayor, como se muestra en la Figura 6. Cuando la carga continuó adicionalmente, se generó oxígeno gas a partir del electrodo positivo mientras se generaba hidrógeno gas a partir del electrodo negativo. Cuando se realizó la descarga partiendo de tal estado para una carga y descarga repetida adicional varias veces en condiciones similares (la carga continuó hasta que el estado de carga superó el 100%) hubo una tendencia de que la resistencia interna de la batería aumentaba gradualmente y la capacidad de la batería también disminuía. Cuando la célula se desmontó tras completarse el experimento, se reconoció la degradación por oxidación del material de carbono que constituía el electrodo positivo.

Por otro lado, en el sistema de comparación (II), cuando la tensión del límite superior para la carga se ajustó 1,6 V, no ocurrió generación de oxígeno gas o hidrógeno gas. Adicionalmente, aunque la carga y descarga se repitieron varias veces, ni aumentó la resistencia interna de la batería ni se redujo la capacidad de la batería. De esta manera, la operación pudo realizarse repetidamente con estabilidad. Sin embargo, en el sistema de comparación (II), la capacidad de la batería que podía utilizarse realmente era de 20,4 minutos con respecto a la capacidad teórica de 30,4 minutos (el valor convertido en el tiempo de descarga basado en la concentración de ion vanadio 1,7 M, 7 ml, 630 mA) mientras que la tasa de utilización del ion vanadio era del 67% ($\leq 90\%$).

Por otro lado, en el sistema de ejemplo, aunque la tensión sube de aproximadamente 1,6 V como se muestra en la Figura 4, esta subida de tensión no es muy brusca sino relativamente moderada en comparación con el sistema de comparación (I). Se observó también a partir de las características de tensión después de que la tensión alcanzara 1,6 V o mayor que, durante la carga, ocurría una reacción de oxidación adicional del ion vanadio en el electrodo positivo mientras ocurría una reacción de oxidación del ion manganeso (divalente). Adicionalmente, a diferencia del sistema de comparación (I), en el sistema de ejemplo, incluso cuando la carga se realizó en el estado donde el estado de carga del electrodo positivo superaba el nivel equivalente al 100%, de esta manera se suprimió un aumento de la tensión de la batería a aproximadamente 2 V como máximo. Además, en el sistema de ejemplo, se confirmó que no se generaba el oxígeno gas y el electrodo no se deterioró cuando la célula se desmontó después de la repetición de carga y descarga. Adicionalmente, el tiempo de descarga (capacidad de descarga) del sistema de ejemplo era de 23,7 minutos, que era del 93,7% con respecto a la capacidad teórica (25,3 minutos, que es el valor convertido en el tiempo de descarga basado en la concentración de ion vanadio de 1,65 M, 6 ml, 630 mA), correspondiente a una tasa de utilización que superaba el 90%. Adicionalmente, se confirmó también que incluso la repetición de carga y descarga no provocaba una reducción en la capacidad de la batería y permitía un funcionamiento estable.

Puede decirse, a partir del Ejemplo Experimental 1 descrito anteriormente, que cuando el electrolito de electrodo positivo contiene al menos, además de un ion vanadio, un ion metálico de mayor potencial redox que el ion vanadio en el lado del electrodo positivo, la tasa de utilización del ion vanadio puede aumentarse eficazmente para mejorar la densidad energética.

[Ejemplo Experimental 2]

En el Ejemplo Experimental 2, como un electrolito de electrodo positivo, se prepararon 6 ml (6 cc) de un electrolito que tenía una concentración de ion vanadio (tetraivalente) de 1,65 M y una concentración de ion manganeso (divalente) de 0,5 M disolviendo sales de sulfato (sulfato de vanadio (tetraivalente) y sulfato de manganeso (divalente) en la solución acuosa de ácido sulfúrico (H₂SO₄ ac.) que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 2,6 M. Como un electrolito de electrodo negativo, se prepararon 9 ml (9 cc) de un electrolito que tenía una concentración de ion vanadio (trivalente) de 1,7 M y una concentración de ion manganeso (divalente) de 0,5 M disolviendo sales de sulfato (sulfato de vanadio (trivalente) y sulfato de manganeso (divalente) en la solución acuosa de ácido sulfúrico (H₂SO₄ ac.) que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 1,65 M. Otras configuraciones eran similares a aquellas del sistema de ejemplo del Ejemplo Experimental 1.

Después, se fabricó una pequeña batería de una sola célula (área de electrodo: 9 cm²) similar a la del Ejemplo Experimental 1 y se usó el electrolito preparado de cada uno del electrodo positivo y el electrodo negativo para realizar repetidamente la carga y descarga en condiciones similares a aquellas del sistema de ejemplo del Ejemplo Experimental 1. En este caso, se confirmó que el comportamiento de las características de tensión del sistema en el Ejemplo Experimental 2 era casi el mismo que el del sistema de ejemplo en el Ejemplo Experimental 1 mientras que la tasa de utilización podía ajustarse también para que superara el 90%. Adicionalmente, se confirmó también en el sistema en el Ejemplo Experimental 2 que no se generaba oxígeno gas y el electrodo no estaba deteriorado cuando

se desmontó la célula después de la repetición de carga y descarga.

Por lo tanto, puede decirse a partir del Ejemplo Experimental 2, que la tasa de utilización del ion vanadio puede elevarse eficazmente para mejorar la densidad energética mediante el electrolito en cada uno de los electrodos positivo y negativo que contienen, además de un ion vanadio, un ion metálico de mayor potencial redox que el ion vanadio en el lado del electrodo positivo.

[Ejemplo Experimental 3]

10 Se preparó lo siguiente como un sistema de ejemplo de acuerdo con la segunda realización.

15 Como un electrolito de electrodo positivo, se prepararon 6 ml (6 cc) de un electrolito que tenía una concentración de ion vanadio (tetavalente) de 1,65 M, una concentración de ion manganeso (divalente) de 0,5 M y una concentración de ion cromo (trivalente) de 0,1 M disolviendo sales de sulfato (sulfato de vanadio (tetavalente), sulfato de manganeso (divalente) y sulfato de cromo (trivalente) en la solución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4 ac.) que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 2,6 M.

20 Como un electrolito de electrodo negativo, se prepararon 6 ml (6 cc) de un electrolito que tenía una concentración de ion vanadio (trivalente) de 1,65 M, una concentración de ion manganeso (divalente) de 0,5 M y una concentración de ion cromo (trivalente) de 0,1 M disolviendo sales de sulfato (sulfato de vanadio (trivalente), sulfato de manganeso (divalente) y sulfato de cromo (trivalente) en la solución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4 ac.) que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 1,75 M.

25 Se usó un fieltro de carbono para cada uno de los electrodos positivo y negativo, y se usó una membrana de intercambio de iones para la membrana.

30 Después, en este Ejemplo Experimental 3, se fabricó una pequeña batería de una sola célula que incluía un electrodo que tenía un área de 9 cm^2 , y se usó el electrolito preparado y descrito anteriormente de cada uno de los electrodos para realizar la carga a una corriente constante de 630 mA (densidad de corriente: 70 mA/cm^2). Más específicamente, la carga se realizó hasta que el estado de carga (SOC) del ion vanadio del electrolito en cada electrón alcanzó el nivel equivalente al 105%. El estado de carga descrito anteriormente muestra un valor numérico que se supone que se ajusta a 100 en el caso de que solo se use un ion vanadio como material activo. El estado de carga que supera el 100% significa que, además del hecho de que el estado de carga del ion vanadio es de aproximadamente 100%, el Mn^{2+} cambia a Mn^{3+} (o manganeso tetavalente) para la carga en el electrodo positivo mientras que el Cr^{3+} cambia a Cr^{2+} para la carga en el electrodo negativo. Esta carga se intercambia después a descarga, que va seguido de la repetición de carga y descarga en las mismas condiciones de carga que las descritas anteriormente. El sistema de comparación se configuró como un sistema de comparación (I) y un sistema de comparación (II) en el Ejemplo Experimental 1.

40 En consecuencia, en el sistema de ejemplo de acuerdo con la segunda realización, aunque la tensión subió de aproximadamente 1,6 V, este aumento no fue brusco sino relativamente moderado en comparación con el sistema de comparación (I). Se observó también a partir de las características de tensión después de que la tensión alcanzara 1,6 V o mayor que, durante la carga, el electrodo positivo experimentaba una reacción de oxidación adicional del ion vanadio y una reacción de oxidación del ion manganeso (divalente) mientras que el electrodo negativo experimentaba una reacción de reducción adicional del ion vanadio y una reacción de reducción del ion cromo (trivalente). Adicionalmente, a diferencia del sistema de comparación (I), en el sistema de ejemplo de la segunda realización, incluso cuando la carga se realizó en el estado del estado de carga de cada electrodo superaba el nivel equivalente al 100%, de esta manera, se suprimió el aumento de tensión de la batería a aproximadamente a 2 V como máximo. Además, en el sistema de ejemplo de acuerdo con la segunda realización, se confirmó que no se generaba el oxígeno gas o el hidrógeno gas mientras el electrodo no se deterioraba cuando la célula se desmontaba después de la repetición de carga y descarga. Después, se confirmó también que el tiempo de carga (capacidad de descarga) del sistema de ejemplo de acuerdo con la segunda realización mostraba una tasa de utilización que superaba el 90% con respecto a la capacidad teórica (25,3 minutos, que es un valor convertido en el tiempo de descarga basado en la concentración de ion vanadio de 1,65 M, 6 ml, 630 mA). Adicionalmente, se confirmó también que incluso la repetición de carga y descarga no provocaba una reducción en la capacidad de la batería y permitía un funcionamiento estable.

60 Puede decirse, a partir del Ejemplo Experimental 3 descrito anteriormente, que cuando el electrolito de electrodo positivo contiene al menos, además de un ion vanadio, un ion metálico de mayor potencial redox que el ion vanadio en el lado del electrodo positivo y cuando el electrolito de electrodo negativo contiene al menos, además de un ion vanadio, un ion metálico de menor potencial redox que el ion vanadio en el lado del electrodo negativo, la tasa de utilización del ion vanadio puede aumentarse eficazmente para mejorar la densidad energética. Adicionalmente, puede decirse que, en el Ejemplo Experimental 3 descrito anteriormente, las especies de ion metálico en el electrolito de cada uno de los electrodos positivo y negativo son parcialmente iguales, con el resultado de que (1) apenas ocurre una disminución relativa de los iones metálicos que sirven como material activo, permitiendo de esta manera una supresión adicional de la existencia de la reacción secundaria; (2) las variaciones en la cantidad de

líquido resultante de la transferencia de líquido pueden corregirse fácilmente; y (3) la capacidad de fabricación del electrolito es excelente.

[Ejemplo Experimental 4]

5

Se preparó lo siguiente como un sistema de ejemplo de acuerdo con la tercera realización.

10 Como un electrolito de electrodo positivo, se prepararon 9 ml (9 cc) de un electrolito que tenía una concentración de ion vanadio (tetavalente) de 1,7 M disolviendo una sal de sulfato (sulfato de vanadio (tetavalente) en la solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄ ac.) que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 2,6 M.

15 Como un electrolito de electrodo negativo, se prepararon 6 ml (6 cc) de un electrolito que tenía una concentración de ion vanadio (trivalente) de 1,7 M y una concentración de ion cromo (trivalente) de 0,1 M disolviendo sales de sulfato (sulfato de vanadio (trivalente), y sulfato de cromo (trivalente) en la solución acuosa de ácido sulfúrico (H₂SO₄ ac.) que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 1,75 M. La cantidad de electrolito de electrodo positivo se ajusta para que sea mayor que la cantidad de electrolito de electrodo negativo, de manera que la reacción de la batería en el lado del electrodo negativo (incluyendo no solo la reacción de reducción del ion vanadio sino también la reacción de reducción del ion cromo) puede provocarse suficientemente durante la carga (que es la misma que en el Ejemplo Experimental 5 descrito posteriormente).

20

Se usó un fieltro de carbono para cada uno de los electrodos positivo y negativo, y se usó una membrana de intercambio de iones para la membrana.

25 Después, en este Ejemplo Experimental 4, se fabricó una pequeña batería de una sola célula que incluía un electrodo que tenía un área de 9 cm² y se usó el electrolito preparado y descrito anteriormente en cada uno de los electrodos para realizar la carga a una corriente constante de 630 mA (densidad de corriente: 70 mA/cm²). Más específicamente, se realizó la carga hasta que el estado de carga (SOC) del ion vanadio en el electrolito de electrodo negativo alcanzó el nivel equivalente al 109%. El estado de carga descrito anteriormente muestra un valor numérico que se supone que está ajustado a 100 en el caso de que solo se use un ion vanadio como material activo. De esta manera, un estado de carga que supera el 100% significa que el estado de carga del ion vanadio es aproximadamente el 100% y el Cr³⁺ se cambia a Cr²⁺ para la carga. Esta carga se cambió después a descarga, que fue seguido de la repetición de la carga y descarga en las mismas condiciones de carga que las descritas anteriormente. La Figura 5 muestra la relación entre el tiempo de ciclo de carga y descarga y la tensión de la batería. El sistema de comparación se configura como un sistema de comparación (I) y un sistema de comparación (II) del Ejemplo Experimental 1.

35

40 En consecuencia, en el sistema de ejemplo de acuerdo con la tercera realización, aunque la tensión subió de aproximadamente 1,6 V como se muestra en la Figura 5, esta subida no fue muy brusca sino relativamente moderada en comparación con el sistema de comparación (I). También se observó, a partir de las características de tensión después de que la tensión alcanzara 1,6 V o mayor que, durante la carga, que el electrodo negativo experimentó una reacción de reducción adicional del ion vanadio y una reacción de reducción del ion cromo (trivalente). Adicionalmente, a diferencia del sistema de comparación (I), en el sistema de ejemplo de acuerdo con la tercera realización, incluso cuando se realizó la carga en el estado en el que el estado de carga del electrodo superaba el nivel equivalente al 100%, de esta manera se suprimió una subida de la tensión de la batería a aproximadamente 2 V como máximo. Además, no se observó generación de hidrógeno gas en el sistema de ejemplo de acuerdo con la tercera realización. Después, el tiempo de descarga (capacidad de descarga) del sistema de ejemplo de acuerdo con la tercera realización fue de 25,9 minutos, que correspondía al 99,6% con respecto a la capacidad teórica (26 minutos, que es un valor convertido en el tiempo de descarga basado en la concentración de ion vanadio de 1,75 M, 6 ml, 630 mA). De esta manera, se consiguió una capacidad de casi el 100% y se consiguió también una tasa de utilización que superaba el 90%. Adicionalmente, se confirmó también que incluso la repetición de la carga y descarga no provocaba una reducción en la capacidad de la batería y permitía un funcionamiento estable.

50

55 Puede decirse, a partir del Ejemplo Experimental 4 descrito anteriormente, que la tasa de utilización de ion vanadio puede aumentarse eficazmente para mejorar la densidad energética en el electrolito de electrodo negativo que contiene al menos, además de un ion vanadio, un ion metálico de menor potencial redox que el ion vanadio en el lado del electrodo negativo.

[Ejemplo Experimental 5]

60

65 En el Ejemplo Experimental 5, se usó el electrolito que contiene un ion vanadio y un ion cromo como un electrolito para cada uno del electrodo positivo y el electrodo negativo. Específicamente, como un electrolito de electrodo positivo, se usó adicionalmente una sal de sulfato (sulfato de cromo (trivalente)) además de los mismos materiales que aquellos en el sistema de ejemplo del Ejemplo Experimental 4 para preparar 9 ml (9 cc) de un electrolito que tenía una concentración de ion vanadio (tetavalente) de 1,7 M y una concentración de ion cromo (trivalente) de 0,1 M. Se preparó un electrolito de electrodo negativo similar al del sistema de ejemplo del Ejemplo Experimental 4 (una

concentración de ion vanadio (trivalente) de 1,7 M y una concentración de ion cromo (divalente) de 0,1 M, 6 ml (6 cc). Otras configuraciones eran las mismas que aquellas en el sistema de ejemplo del Ejemplo Experimental 4.

5 Después, se fabricó una pequeña batería de una sola célula similar a la del Ejemplo Experimental 4 (área de electrodo: 9 cm²) y se usó el electrolito preparado en cada uno de los electrodos positivo y negativo, para realizar la carga hasta que el estado de carga del ion vanadio alcanzó un nivel equivalente al 110% a una corriente constante de 630 mA (densidad de corriente: 70 mA/cm²) de una manera similar al Ejemplo Experimental 4. Después, el comportamiento de las características de tensión del sistema en el Ejemplo Experimental 5 mostró casi el mismo comportamiento que el del sistema de ejemplo en el Ejemplo Experimental 4. Adicionalmente, el tiempo de descarga del sistema en el Ejemplo Experimental 5 fue de 25 minutos, que era del 98% con respecto a la capacidad teórica (26 minutos). De esta manera, se confirmó que se consiguió una capacidad de la batería de casi el 100% y que también podía conseguirse una tasa de utilización que superaba el 90%. Adicionalmente, también en el sistema del Ejemplo Experimental 5, la repetición de carga y descarga aún permitía un funcionamiento estable y no provocaba la generación de hidrógeno gas.

15 Puede decirse, a partir del Ejemplo Experimental 5, que la tasa de utilización del ion vanadio puede aumentarse eficazmente para mejorar la densidad energética también cuando el electrolito en cada uno de los electrodos positivo y negativo contiene, además de un ion vanadio, un ion metálico de menor potencial redox que el ion vanadio en el lado del electrodo negativo.

20 La presente invención no está limitada a las realizaciones descritas anteriormente, sino que puede modificarse según sea apropiado sin desviarse de los contenidos de la presente invención. Por ejemplo, puede cambiarse el tipo y la concentración del ion metálico, la concentración del disolvente del electrolito y similares, según sea apropiado.

25 **Aplicabilidad industrial**

La batería de flujo redox de acuerdo con la presente invención puede usarse adecuadamente como una batería de almacenamiento de gran capacidad para estabilizar las variaciones en la producción de generación de energía, almacenar la energía excedentaria generada y nivelar la carga para la generación de energía de la nueva energía, tal como generación de energía fotovoltaica y generación de energía eólica. La batería de flujo redox de acuerdo con la presente invención puede usarse también adecuadamente como una batería de almacenamiento de gran capacidad fijada a una central eléctrica común para caídas tensión y evitar fallos de energía y para nivelado de carga.

35 **Lista de 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 tubería, 112, 113 bomba.

40

REIVINDICACIONES

1. Una batería de flujo redox que realiza la carga y descarga suministrando un electrolito de electrodo positivo y un electrolito de electrodo negativo a una célula de batería,
5 conteniendo cada uno de dicho electrolito de electrodo positivo y dicho electrolito de electrodo negativo un ion vanadio, conteniendo adicionalmente al menos dicho electrolito de electrodo positivo un ion metálico de mayor potencial redox que el ion vanadio, y
siendo una concentración total de dicho ion metálico no menor de 0,1 M y no mayor de 5 M.
- 10 2. La batería de flujo redox de acuerdo con la reivindicación 1, donde cada uno de dicho electrolito de electrodo positivo y dicho electrolito de electrodo negativo contiene adicionalmente un ion metálico de mayor potencial redox que el ion vanadio, y cada una de una concentración total de dicho ion metálico en dicho electrolito de electrodo positivo y una concentración total de dicho ion metálico en dicho electrolito de electrodo negativo son no menores de 0,1 M y no mayores de 5 M.
- 15 3. La batería de flujo redox de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde dicho ion metálico de mayor potencial redox es al menos un tipo de iones metálicos seleccionados entre un ion manganeso, un ion plomo, un ion cerio y un ion cobalto.
- 20 4. La batería de flujo redox de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde dicho ion metálico de mayor potencial redox es al menos un tipo de iones manganeso de un ion manganeso divalente y un ion manganeso trivalente.
- 25 5. La batería de flujo redox de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el electrolito que contiene dicho ion metálico de mayor potencial redox contiene al menos un tipo de iones manganeso de un ion manganeso divalente, un ion manganeso trivalente y manganeso tetravalente.
- 30 6. La batería de flujo redox de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde cada uno de dicho electrolito de electrodo positivo y dicho electrolito de electrodo negativo contienen un anión sulfato.
- 35 7. La batería de flujo redox de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde un disolvente de cada uno de dicho electrolito de electrodo positivo y dicho electrolito de electrodo negativo es una solución acuosa de H_2SO_4 , y una concentración de ácido sulfúrico de cada uno de dicho electrolito de electrodo positivo y dicho electrolito de electrodo negativo no es mayor de 5 M.
- 40 8. La batería de flujo redox de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde dicha batería de flujo redox funciona de manera que un estado de carga de dicho electrolito de electrodo positivo supera el 90%.

FIG.1

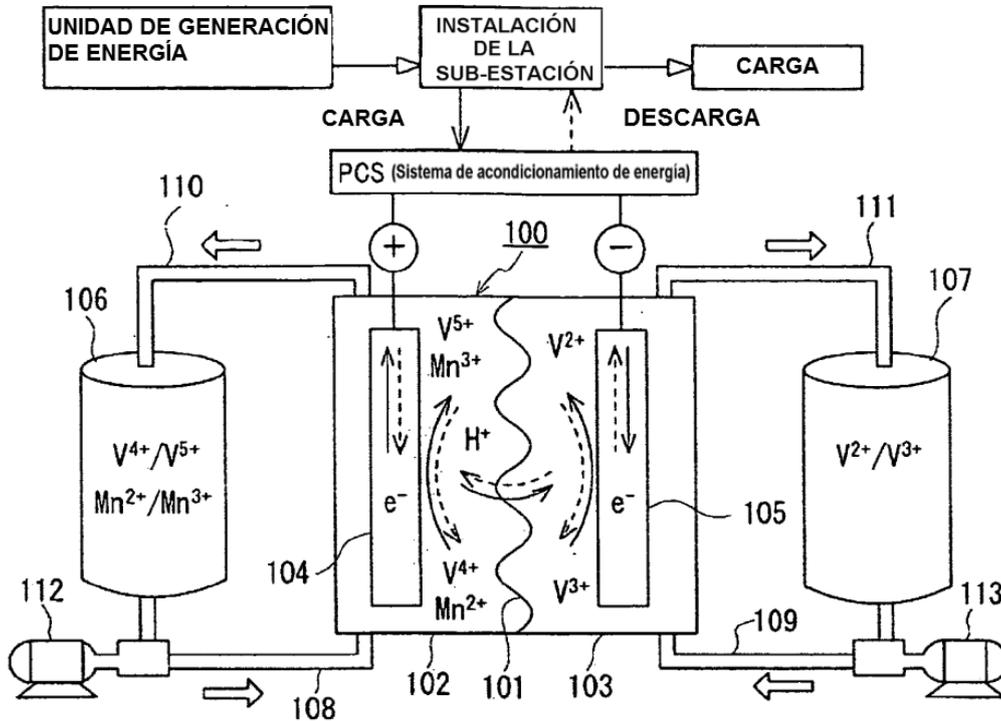


FIG.2

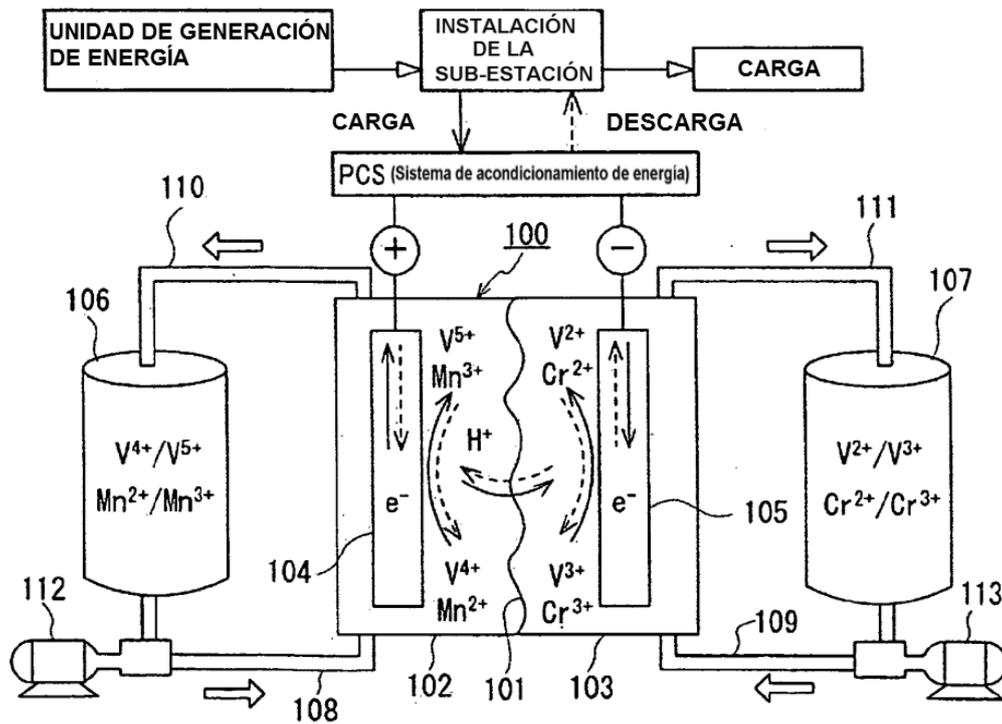


FIG.3

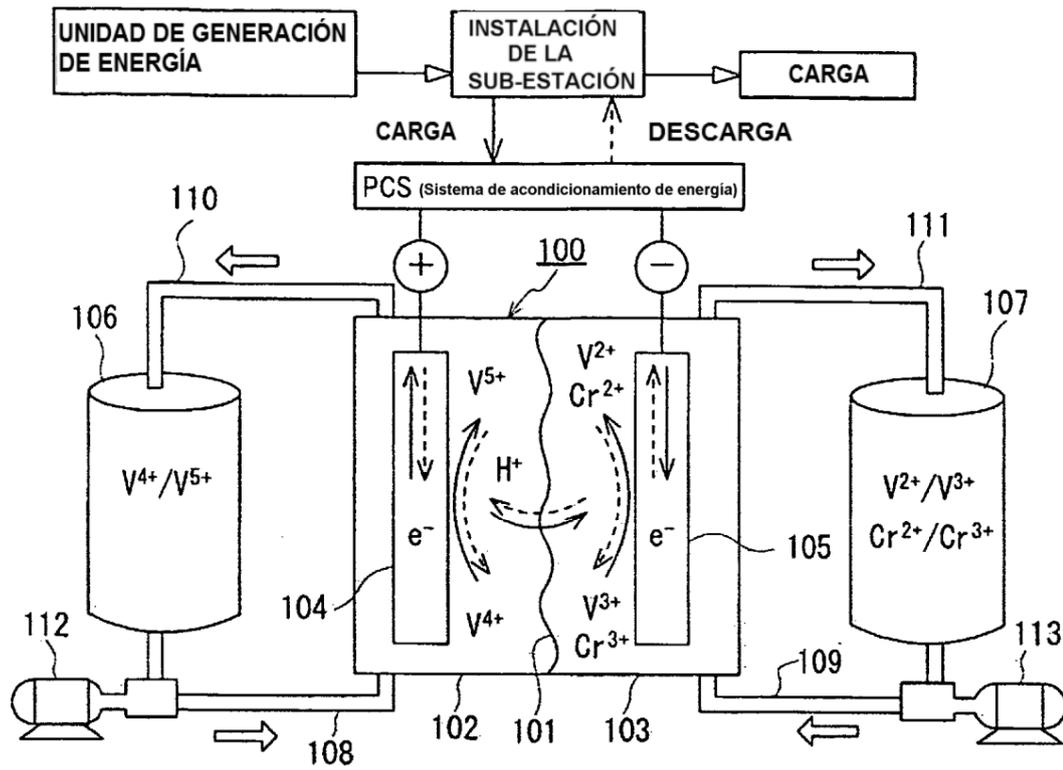


FIG.4

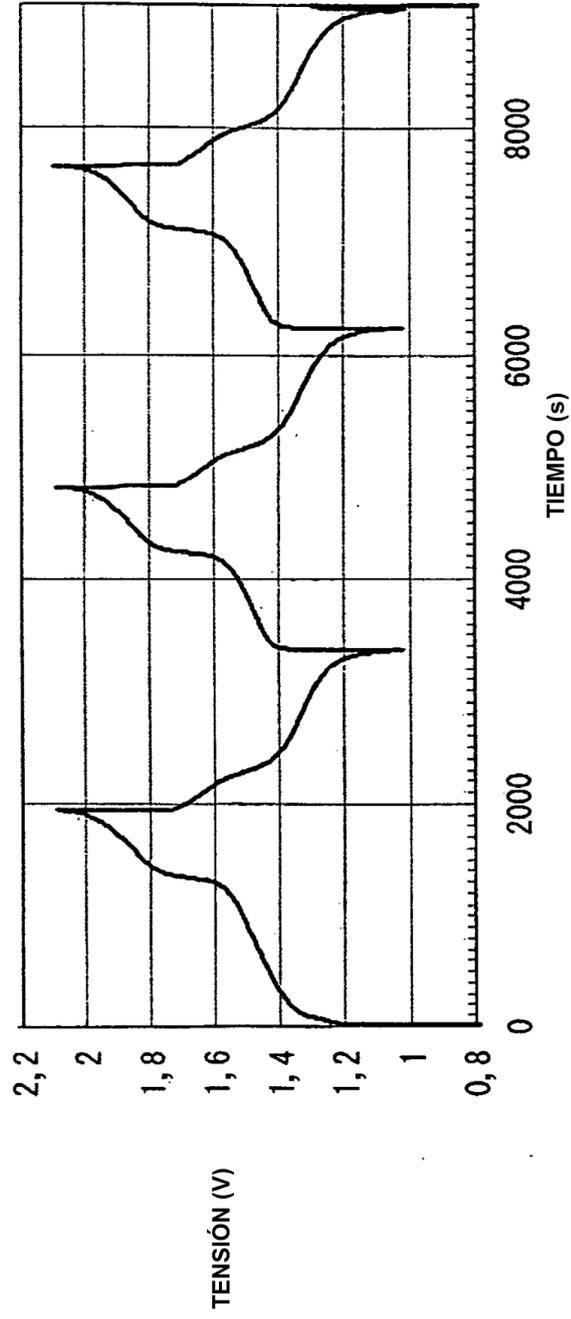


FIG.5

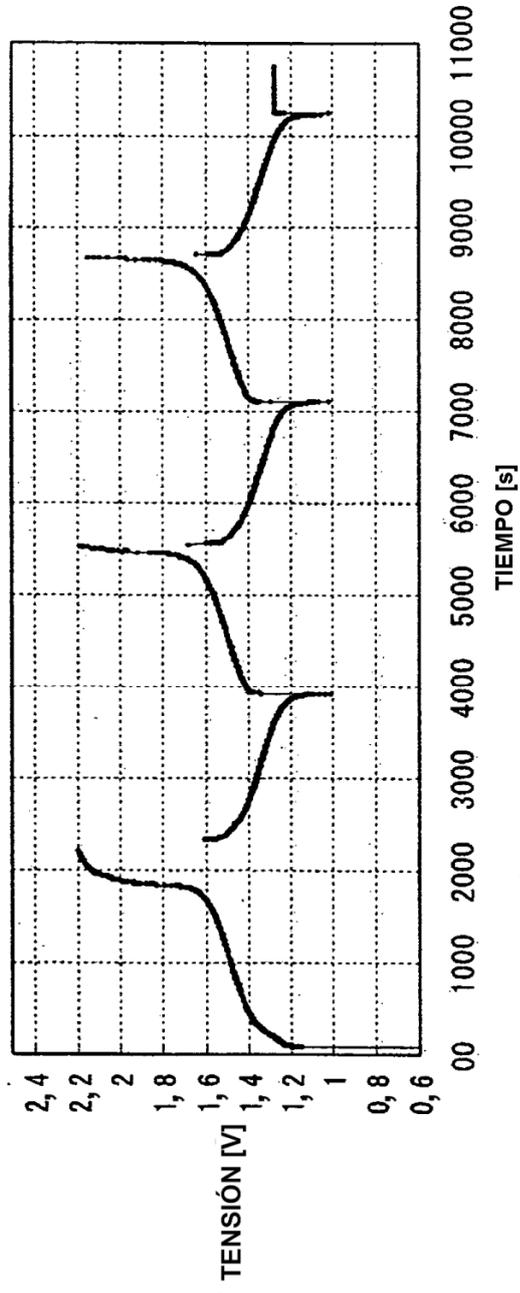


FIG.6

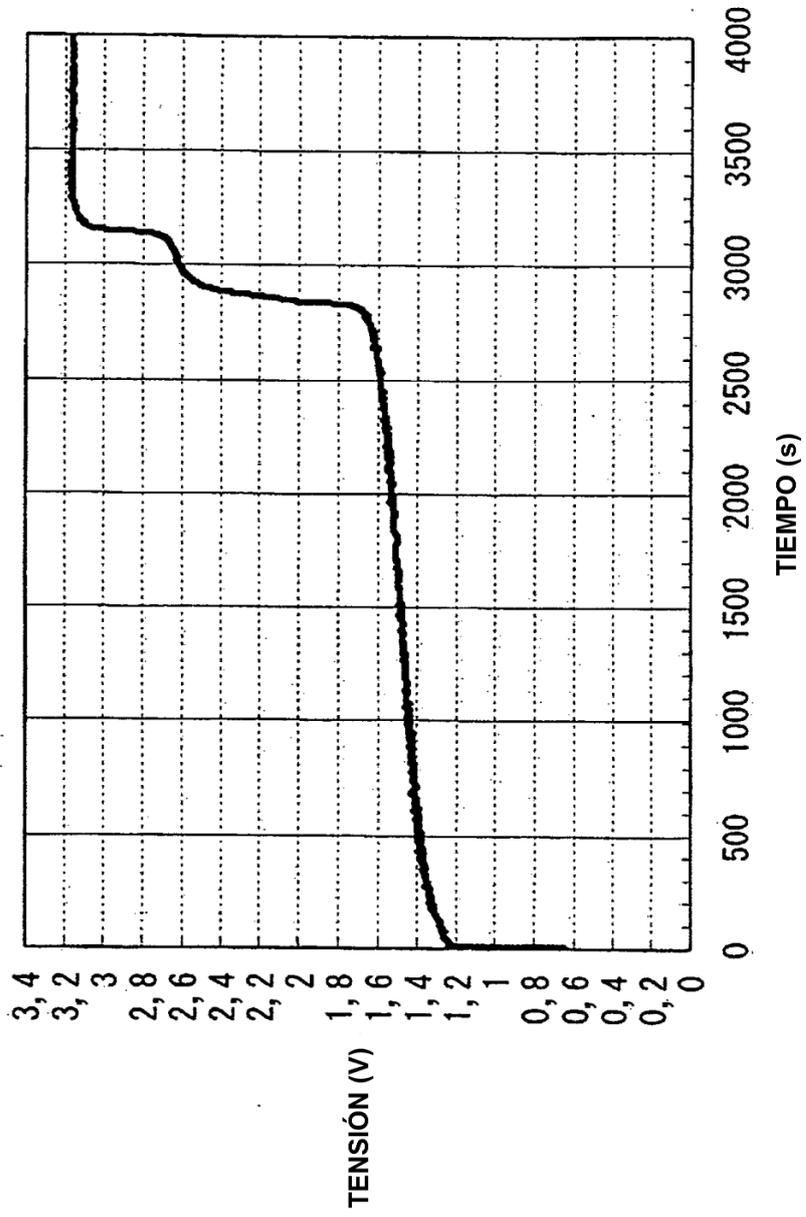


FIG.7

