

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 517 466**

51 Int. Cl.:

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 8/20 (2006.01)

H01M 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2011 E 11861332 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014 EP 2541660**

54 Título: **Batería de flujo redox y método de operación de la misma**

30 Prioridad:

25.03.2011 JP 2011067422

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

03.11.2014

73 Titular/es:

**SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.
(100.0%)
5-33, Kitahama 4-chome, Chuo-ku
Osaka, JP**

72 Inventor/es:

**DONG, YONGRONG;
SHIGEMATSU, TOSHIO y
KUMAMOTO, TAKAHIRO**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 517 466 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 y método de operación de la misma

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una batería de flujo redox y un método de operarla. Más en concreto, la presente invención se refiere a una batería de flujo redox capaz de generar una fuerza electromotriz alta.

10 Antecedentes de la invención

Como una forma de combatir el calentamiento global, en los últimos años se ha promovido en todo el mundo la introducción de una energía nueva, tal como la generación de energía fotovoltaica solar y la generación de energía eólica. Dado que las salidas de estos medios de generación quedan afectadas por las condiciones meteorológicas, se prevé que la introducción a gran escala originará problemas en la operación de los sistemas de potencia tales como la dificultad de mantener las frecuencias y los voltajes. Como una forma de resolver tales problemas, se espera la instalación de baterías de gran capacidad de almacenamiento para alisar las variaciones de salida, almacenar la energía excedente, y nivelar la carga.

Una batería de flujo redox es una de las baterías de gran capacidad de almacenamiento. En una batería de flujo redox, un electrolito de electrodo positivo y un electrolito de electrodo negativo son suministrados a un elemento de batería que tiene una membrana interpuesta entre un electrodo positivo y un electrodo negativo, para cargar y descargar la batería. Como los electrolitos se usa de forma representativa una solución acuosa conteniendo un ion metal que tiene una valencia que cambia por oxidación-reducción. Las baterías de flujo redox representativas incluyen una batería de flujo redox a base de hierro-cromo conteniendo un ion hierro para un electrodo positivo y un ion Cr para un electrodo negativo, y una batería de flujo redox a base de vanadio conteniendo un ion V para los electrodos positivo y negativo (por ejemplo, la Patente japonesa publicada número 2006-147374 (literatura de patentes 1)).

US 4.362.791 se refiere a una batería redox. US 2008/0220318 se refiere a un sistema de almacenamiento de baterías de flujo redox inherentemente seguro.

Lista de citas

35 Literatura de patentes

PTL 1: Patente japonesa publicada número 2006-147374

Resumen de la invención**40 Problema técnico**

La batería de flujo redox a base de vanadio ha sido comercializada, y se espera su uso continuado. No se puede afirmar, sin embargo, que la batería de flujo redox a base de hierro-cromo y la batería de flujo redox a base de vanadio convencionales tengan una fuerza electromotriz suficientemente alta. Al objeto de satisfacer la futura demanda mundial, se desea desarrollar una nueva batería de flujo redox que tenga una fuerza electromotriz más alta y que contenga un ion metal usado para un material activo que pueda ser suministrado establemente, y preferiblemente que pueda ser suministrado establemente a bajo costo.

50 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una batería de flujo redox capaz de generar una fuerza electromotriz alta. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método de operar una batería de flujo redox capaz de mantener un estado donde la batería tenga excelentes propiedades.

Solución del problema

55 Una forma posible de mejorar la fuerza electromotriz es usar un ion metal que tenga un alto potencial de oxidación-reducción estándar para un material activo. Los iones metal Fe^{2+}/Fe^{3+} y V^{4+}/V^{5+} para un material activo de electrodo positivo usado en una batería de flujo redox convencional tienen potenciales de oxidación-reducción estándar de 0,77V y 1,0V, respectivamente. Los autores de la presente invención han estudiado una batería de flujo redox conteniendo, como un ion metal para un material activo de electrodo positivo, manganeso que es un ion metal soluble en agua, tiene un potencial de oxidación-reducción estándar más alto que los de los iones metal convencionales, es relativamente menos caro que el vanadio, y también se considera más preferible en términos del suministro de recursos. Mn^{2+}/Mn^{3+} tiene un potencial de oxidación-reducción estándar de 1,51V, y un ion Mn tiene propiedades deseables para constituir un acoplamiento redox que tenga una fuerza electromotriz más alta.

65 Una batería de flujo redox usa una solución acuosa como un electrolito. Por lo tanto, en la batería de flujo redox,

como reacción colateral de la reacción de carga y descarga, se puede generar gas hidrógeno en el electrodo negativo y se puede generar gas oxígeno en el electrodo positivo debido a la descomposición del agua. Los estudios realizados por los autores de la presente invención han hallado que, en una batería de flujo redox que usa un electrolito de electrodo positivo conteniendo un ion Mn como un material activo de electrodo positivo, la reacción colateral en el electrodo positivo es dominante porque Mn que actúa como el material activo de electrodo positivo tiene un potencial de oxidación-reducción más noble que el de Fe o V usados convencionalmente como un material activo de electrodo positivo. En este caso, el estado de carga (SOC; también denominado profundidad de carga) del electrolito de electrodo negativo es gradualmente más alto que el del electrolito de electrodo positivo. Cuando la diferencia de SOC tiene lugar entre los electrolitos de esta manera, la capacidad de la batería de flujo redox disminuye de forma significativa en comparación con la del estado inicial. Hay que resolver este problema.

La presente invención se define a continuación en base a los estudios y conclusiones descritos anteriormente.

La presente invención proporciona una batería de flujo redox según la reivindicación 1.

Un método de operar una batería de flujo redox de la presente invención usa la batería de flujo redox de la presente invención descrita anteriormente, e incluye el paso de introducir el gas oxidante al depósito de electrodo negativo con el fin de oxidar el material activo de electrodo negativo contenido en el electrolito de electrodo negativo.

Según la batería de flujo redox y el método de operarla de la presente invención, cuando tiene lugar una diferencia en el estado de carga entre el electrolito de electrodo positivo y el electrolito de electrodo negativo como resultado de cargas y descargas repetidas, el gas oxidante es introducido al electrolito de electrodo negativo para oxidar el electrolito de electrodo negativo, reduciendo por ello la diferencia. Reduciendo la diferencia en el estado de carga entre ambos electrolitos, la capacidad de la batería de flujo redox puede ser restablecida casi a la capacidad inicial de la batería.

Se describirán realizaciones preferidas de la batería de flujo redox y el método de operarla de la presente invención.

Como una realización de la batería de flujo redox de la presente invención, preferiblemente, el gas oxidante contiene oxígeno.

El gas oxidante no está limitado en particular a condición de que pueda oxidar el electrolito de electrodo negativo, y puede ser cloro, por ejemplo. Sin embargo, en consideración a la seguridad del manejo del gas oxidante, es preferible emplear gas conteniendo oxígeno, tal como oxígeno puro, ozono o aire.

Preferiblemente, la batería de flujo redox de la presente invención incluye un tubo de comunicación de fase gas que pone una fase gas del depósito de electrodo positivo en comunicación con una fase gas del depósito de electrodo negativo.

Como ya se ha mencionado, se genera gas oxígeno como la reacción colateral en el lado del electrodo positivo. Por lo tanto, proporcionando el tubo de comunicación de fase gas, el gas oxígeno generado en el lado del electrodo positivo puede ser utilizado para oxidar el electrolito de electrodo negativo. El gas oxígeno puede ser introducido desde el depósito de electrodo positivo al depósito de electrodo negativo abriendo normalmente el tubo de comunicación de fase gas. Naturalmente, el tubo de comunicación de fase gas puede estar normalmente cerrado, y abrirse al introducir el gas oxidante al depósito de electrodo negativo mediante el conducto de introducción de lado de electrodo negativo.

Preferiblemente, la batería de flujo redox de la presente invención incluye un mecanismo supervisor para supervisar un estado de carga de la batería de flujo redox.

El mecanismo supervisor puede ser implementado por una celda de supervisión que tenga una estructura similar a la del elemento de batería, por ejemplo. La celda de supervisión puede estar estructurada para recibir los electrolitos positivo y negativo realmente usados del depósito de electrodo positivo y el depósito de electrodo negativo, respectivamente. Alternativamente, se puede emplear un mecanismo supervisor que permita la inspección visual del grado de transparencia de los electrolitos (por ejemplo, una ventana transparente dispuesta en los depósitos o en un conducto que conecte los depósitos al elemento de batería). Como se describirá más adelante, si se usa un ion Ti como el material activo de electrodo negativo, una solución de un ion Ti trivalente (Ti^{3+}) es negra, y una solución de un ion Ti tetravalente (Ti^{4+}) es casi transparente. Es decir, cuando la batería de flujo redox está completamente descargada y Ti^{4+} es dominante en el electrolito de electrodo negativo, si el electrolito de electrodo negativo tiene un grado de transparencia bajo, se puede determinar que el estado de carga del electrolito de electrodo negativo es más alto que el estado de carga del electrolito de electrodo positivo, y si el electrolito de electrodo negativo tiene un grado de transparencia alto, se puede determinar que los estados de carga de ambos electrolitos son casi iguales uno a otro.

Preferiblemente, el conducto de introducción de lado de electrodo negativo incluido en la batería de flujo redox de la presente invención se abre a una fase líquido del depósito de electrodo negativo.

Mientras el conducto de introducción de lado de electrodo negativo se puede abrir a una fase gas, el electrolito de electrodo negativo puede ser oxidado más eficientemente cuando el conducto se abre a la fase líquido.

5 Preferiblemente, la batería de flujo redox de la presente invención incluye un mecanismo de agitación dispuesto en el depósito de electrodo negativo para agitar el electrolito de electrodo negativo.

10 El electrolito de electrodo negativo puede ser oxidado eficientemente cuando es agitado. Este efecto se mejora combinando la agitación con la característica de que el conducto de introducción de lado de electrodo negativo se abre a la fase líquido.

El electrolito de electrodo positivo usado en la batería de flujo redox de la presente invención contiene un ion Ti.

15 Si se usa un ion Mn como el material activo de electrodo positivo, precipita MnO_2 debido a la carga y descarga. Con respecto a este problema, aunque el mecanismo exacto no es claro, los estudios llevados a cabo por los autores de la presente invención han demostrado que la precipitación se puede evitar efectivamente conteniendo un ion Mn así como un ion Ti en el electrolito de electrodo positivo.

20 El electrolito de electrodo positivo contiene un ion Mn y un ion Ti como se ha descrito anteriormente. Preferiblemente, el electrolito de electrodo negativo contiene un ion Ti como el material activo de electrodo negativo, y además contiene un ion Mn.

25 La constitución anterior iguala los tipos de iones metal en el electrolito de electrodo positivo con los tipos de iones metal en el electrolito de electrodo negativo. Como resultado, se puede obtener los efectos siguientes. A saber, (1) se puede evitar efectivamente un fenómeno en el que la capacidad de la batería disminuye debido a una reducción relativa de la cantidad de iones metal que originalmente reaccionarían en cada electrodo como resultado del movimiento de los iones metal a un contraelectrodo a través de la membrana del elemento de batería, (2) aunque tenga lugar transferencia de líquido (fenómeno en el que un electrolito de un electrodo pasa al otro electrodo a través de la membrana) con el tiempo debido a la carga y descarga originando una diferencia en la cantidad de electrolito y la concentración de iones entre ambos electrodos, la diferencia puede ser corregida fácilmente mezclando los electrolitos de ambos electrodos uno con otro, y (3) se logra una alta manufacturabilidad de los electrolitos.

35 Si ambos electrolitos contienen los mismos tipos de iones metal, preferiblemente, la batería de flujo redox de la presente invención incluye un tubo de comunicación de fase líquido que pone una fase líquido del depósito de electrodo positivo en comunicación con una fase líquido del depósito de electrodo negativo.

40 El hecho de que ambos electrolitos contengan los mismos tipos de iones metal significa que ambos electrolitos se pueden mezclar uno con otro. Cuando ambos electrolitos se mezclan uno con otro, la batería de flujo redox está completamente descargada. Además, como se describirá más adelante, si se usa un electrolito a base de Ti/Mn como ambos electrolitos, ambos electrolitos se deberán mezclar uno con otro para descargar completamente la batería antes de que el electrolito mezclado se oxide, de modo que se puede determinar fácilmente cuándo finalizar la operación de oxidación. Esto es debido a que el electrolito a base de Ti/Mn es transparente al ser descargado.

45 Si se facilita el tubo de comunicación de fase líquido, preferiblemente, la batería de flujo redox de la presente invención incluye un conducto de introducción de lado de electrodo positivo en comunicación con el interior del depósito de electrodo positivo desde fuera del mismo, para introducir gas oxidante al depósito de electrodo positivo, y un mecanismo de suministro de lado de electrodo positivo para suministrar el gas oxidante al depósito de electrodo positivo mediante el conducto de introducción de lado de electrodo positivo.

50 Con esta estructura, cuando ambos electrolitos se mezclan uno con otro abriendo el tubo de comunicación de fase líquido, el electrolito mezclado puede ser oxidado rápidamente.

55 Como una realización del método de operar una batería de flujo redox de la presente invención, preferiblemente, el gas oxidante se introduce cuando tiene lugar una diferencia en el estado de carga entre el electrolito de electrodo positivo y el electrolito de electrodo negativo.

60 Corrigiendo la diferencia en el estado de carga entre ambos electrolitos cuando se produce la diferencia, la batería de flujo redox puede ser operada eficientemente. Alternativamente, a diferencia de esta estructura, la batería de flujo redox puede ser operada mientras el gas oxidante es introducido al depósito de electrodo negativo.

65 Como una realización del método de operar una batería de flujo redox de la presente invención, preferiblemente, los estados de carga del electrolito de electrodo positivo y el electrolito de electrodo negativo casi se igualan uno con otro controlando la cantidad del gas oxidante a introducir.

La cantidad del gas oxidante a introducir se puede regular en base al resultado de supervisar los estados de carga

de ambos electrolitos con una celda de supervisión. Igualando los estados de carga de ambos electrolitos de esta manera, se puede ampliar el período de tiempo antes de que de nuevo tenga lugar una diferencia en el estado de carga entre ambos electrolitos.

5 Como una realización del método de operar una batería de flujo redox de la presente invención, se puede usar un grado de transparencia del electrolito de electrodo negativo.

10 Como se ha descrito anteriormente, si se usa un ion Ti como el material activo de electrodo negativo, cuando la batería de flujo redox está completamente descargada y Ti^{4+} es dominante en el electrolito de electrodo negativo, la diferencia en el estado de carga entre ambos electrolitos se puede determinar por observación del grado de transparencia del electrolito de electrodo negativo. Cuanto más alta sea la cantidad de Ti^{3+} en el electrolito de electrodo negativo descargado, menor será el grado de transparencia del electrolito de electrodo negativo, lo que indica una diferencia en el estado de carga entre ambos electrolitos. Además, como se describirá en las realizaciones siguientes, si se usa un ion Mn como el material activo de electrodo positivo, el estado de carga del electrolito de electrodo positivo también puede ser determinado por el grado de transparencia del electrolito de electrodo positivo. Esto se describirá en detalle en las realizaciones.

20 Como una realización del método de operar una batería de flujo redox de la presente invención, preferiblemente, la operación se lleva a cabo mientras se supervisa el estado de carga de la batería de flujo redox.

La supervisión puede ser realizada en base a los grados de transparencia de los electrolitos, o con una celda de supervisión si la batería de flujo redox incluye la celda de supervisión.

25 Efectos ventajosos de la invención

La batería de flujo redox de la presente invención tiene una fuerza electromotriz alta, y es capaz de restablecer la capacidad disminuida de la batería debido a la carga y descarga. Cuando la capacidad de la batería de flujo redox de la presente invención disminuye debido a la carga y descarga, el método de operar una batería de flujo redox de la presente invención puede restablecer la capacidad disminuida de la batería.

30 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama esquemático de una batería de flujo redox en una primera realización.

35 La figura 2(A) es un diagrama esquemático explicativo que representa cómo se forma un conducto de introducción de lado de electrodo negativo en un depósito de electrodo negativo de la batería de flujo redox representada en la figura 1, que ilustra un estado donde el conducto de introducción de lado de electrodo negativo se abre a una fase gas del depósito de electrodo negativo. La figura 2(B) es un diagrama esquemático explicativo similar a la figura 2(A), que ilustra un estado donde el conducto de introducción de lado de electrodo negativo se abre a una fase líquido del depósito de electrodo negativo. La figura 2(C) es un diagrama esquemático explicativo similar a la figura 2(A), que ilustra un estado donde un mecanismo de agitación está dispuesto en la fase líquido además del estado de la figura 2(A). La figura 2(D) es un diagrama esquemático explicativo similar a la figura 2(A), que ilustra un estado donde el mecanismo de agitación está dispuesto en la fase líquido además del estado de la figura 2(B).

45 La figura 3 es un diagrama esquemático de una batería de flujo redox en una segunda realización.

La figura 4 es un gráfico que representa la relación entre el número de días de operación y la capacidad (Ah) de una batería de flujo redox en un primer ejemplo experimental.

50 Descripción de realizaciones

<Primera realización>

<Estructura general>

55 Una batería de flujo redox (denominada a continuación batería RF) 1 conteniendo un ion Mn como un material activo de electrodo positivo y un ion Ti como un material activo de electrodo negativo se describirá en general con referencia a las figuras 1 y 2. En la figura 1, las flechas de línea continua indican carga, y las flechas de línea discontinua indican descarga. La figura 1 ilustra iones metal en sus formas representativas, y se puede incluir formas distintas de las ilustradas. Por ejemplo, mientras que la figura 1 muestra Ti^{4+} como un ion Ti tetravalente, se puede incluir otra forma tal como TiO^{2+} .

65 Como se representa en la figura 1, una batería RF 1 está conectada de forma representativa a través de un convertidor CA/CC a una unidad de generación de potencia (por ejemplo, un generador de energía fotovoltaica solar, un generador de energía eólica, o una planta de potencia ordinaria) y a una carga tal como un sistema de potencia o un consumidor, se carga con la unidad de generación de potencia como una fuente de suministro de

potencia, y se descarga para proporcionar potencia a la carga. Como en una batería RF convencional, la batería RF 1 incluye un elemento de batería 100, y un mecanismo de circulación (depósitos, conductos, bombas) para circular un electrolito a través del elemento de batería 100. La batería RF 1 es diferente de la batería RF convencional en que usa un ion Mn como un material activo de electrodo positivo para un electrolito de electrodo positivo, y tiene una estructura (un conducto de introducción de lado de electrodo negativo 10 y un mecanismo de suministro de lado de electrodo negativo 11 a describir más adelante) para evitar la disminución de capacidad de la batería debida a carga y descarga. La estructura de la batería RF 1 se describirá en detalle, y luego se describirá un método de operar la batería RF 1.

10 [Elemento de batería y mecanismo de circulación]

El elemento de batería 100 incluido en la batería RF 1 incluye una celda de electrodo positivo 102 que tiene un electrodo positivo 104, una celda de electrodo negativo 103 que tiene un electrodo negativo 105, y una membrana 101 que separa las celdas 102 y 103 una de otra, a través de la que penetran iones. La celda de electrodo positivo 102 está conectada a un depósito de electrodo positivo 106 que contiene un electrolito de electrodo positivo a través de conductos 108 y 110. La celda de electrodo negativo 103 está conectada a un depósito de electrodo negativo 107 que contiene un electrolito de electrodo negativo a través de conductos 109 y 111. Los conductos 108 y 109 incluyen bombas 112 y 113 para circular los electrolitos de los electrodos, respectivamente. En el elemento de batería 100, el electrolito de electrodo positivo en el depósito de electrodo positivo 106 y el electrolito de electrodo negativo en el depósito de electrodo negativo 107 son suministrados a la celda de electrodo positivo 102 (electrodo positivo 104) y la celda de electrodo negativo 103 (electrodo negativo 105) por circulación, respectivamente, a través de conductos 108 a 111 y bombas 112, 113, para cargar y descargar la batería por reacción de cambio de valencia de iones metal (ion Mn para el electrodo positivo e ion Ti para el electrodo negativo) que actúa como materiales activos en los electrolitos de los electrodos.

El elemento de batería 100 tiene por lo general una forma denominada una pila de celdas incluyendo una pluralidad de celdas apiladas. Las celdas 102 y 103 que forman el elemento de batería 100 están estructuradas de forma representativa con un bastidor de celda, que incluye una chapa bipolar (no representada) que tiene un electrodo positivo 104 dispuesto en una superficie y un electrodo negativo 105 en la otra superficie, y un bastidor (no representado) que tiene un agujero de suministro de líquido para suministrar los electrolitos y un agujero de drenaje de líquido para drenar los electrolitos, y formado en la periferia de la chapa bipolar. Apilando una pluralidad de bastidores de celda, los agujeros de suministro de líquido y los agujeros de drenaje de líquido forman un recorrido de fluido para los electrolitos, que está conectado a los conductos 108 a 111. La pila de celdas está estructurada apilando sucesivamente y repetidas veces el bastidor de celda, el electrodo positivo 104, la membrana 101, el electrodo negativo 105, el bastidor de celda Se puede usar una estructura conocida que sea apropiada como una estructura básica de la batería RF.

[Electrolito]

Los electrolitos positivo y negativo usados en la batería RF 1 en esta realización son el mismo electrolito conteniendo un ion Mn y un ion Ti. El ion Mn actúa como un material activo de electrodo positivo en el lado del electrodo positivo, y el ion Ti actúa como un material activo de electrodo negativo en el lado del electrodo negativo. Aunque la razón no es conocida, el ion Ti en el lado del electrodo positivo evita la precipitación de MnO₂. Preferiblemente, cada uno del ion Mn y el ion Ti tiene una concentración no inferior a 0,3M y no superior a 5M.

Se puede usar al menos un tipo de solución acuosa seleccionada de H₂SO₄, K₂SO₄, Na₂SO₄, H₃PO₄, H₄P₂O₇, K₂PO₄, Na₃PO₄, K₃PO₄, HNO₃, KNO₃ y NaNO₃ como un solvente para los electrolitos.

[Conducto de introducción de lado de electrodo negativo]

El conducto de introducción de lado de electrodo negativo 10 es un conducto para introducir gas oxidante al depósito de electrodo negativo 107. El gas oxidante puede ser oxígeno puro, aire, ozono o análogos. El conducto de introducción de lado de electrodo negativo 10 solamente tiene que estar en comunicación con el depósito de electrodo negativo 107. Por ejemplo, se puede emplear una realización en la que el conducto 10 se abre a una fase gas del depósito de electrodo negativo 107 como se representa en la figura 2(A), o una realización en la que el conducto 10 se abre a una fase líquido del depósito de electrodo negativo 107 como se representa en la figura 2(B). Alternativamente, como se representa en las figuras 2(C) y 2(D), se puede emplear realizaciones en las que se añade un mecanismo de agitación 12, tal como un tornillo, a las estructuras representadas en las figuras 2(A) y 2(B). Se deberá indicar que el depósito de electrodo negativo 107 está provisto de una válvula abierta no representada, para evitar el innecesario aumento de presión dentro del depósito de electrodo negativo 107 a la introducción del gas oxidante mediante el conducto de introducción de lado de electrodo negativo 10.

Preferiblemente, el conducto de introducción de lado de electrodo negativo 10 está provisto de un mecanismo de apertura/cierre, tal como una válvula, para controlar la comunicación y la no comunicación del conducto de introducción de lado de electrodo negativo 10. Preferiblemente, el conducto de introducción de lado de electrodo negativo 10 está normalmente cerrado para evitar la evaporación del electrolito de electrodo negativo.

[Mecanismo de suministro de lado de electrodo negativo]

5 El mecanismo de suministro de lado de electrodo negativo 11 es un mecanismo para introducir el gas oxidante al depósito de electrodo negativo 107 mediante el conducto de introducción de lado de electrodo negativo 10. Por ejemplo, se puede emplear un ventilador (si el conducto de introducción de lado de electrodo negativo 10 está en comunicación con la fase gas) o una bomba peristáltica.

[Otros]

10 Aunque no se representa, la batería RF 1 puede incluir una celda de supervisión para supervisar la capacidad de la batería. La celda de supervisión es una sola celda más pequeña que el elemento de batería 100, que tiene básicamente una estructura similar a la del elemento de batería 100. La celda de supervisión recibe los electrolitos positivo y negativo del depósito de electrodo positivo 106 y el depósito de electrodo negativo 107, y genera una fuerza electromotriz como con el elemento de batería 100. La capacidad de la batería RF 1 puede ser medida a partir de la fuerza electromotriz.

<Método de operar la batería RF>

20 Cuando la batería RF 1 que tiene la estructura anterior es operada (cargada y descargada repetidas veces), la capacidad de la batería disminuye gradualmente. En este caso, la batería RF 1 está completamente descargada, y el gas oxidante es introducido al depósito de electrodo negativo 107 abriendo el conducto de introducción de lado de electrodo negativo 10 para operar el mecanismo de suministro de lado de electrodo negativo 11. El tiempo de introducción del gas oxidante y la cantidad del gas oxidante a introducir se pueden determinar en base a la fuerza electromotriz detectada por una celda de supervisión, si la batería RF 1 incluye la celda de supervisión. Alternativamente, la determinación se puede hacer en base al grado de transparencia del electrolito de electrodo negativo. Ti trivalente (Ti^{3+}) es marrón y Ti tetravalente (Ti^{4+}) es casi incoloro y transparente. Así, la introducción del gas oxidante se puede iniciar cuando una disminución del grado de transparencia del electrolito de electrodo negativo se confirma visualmente o por análisis espectroscópico o por transmitancia de luz, y la introducción del gas oxidante se puede terminar con un aumento en el grado de transparencia.

30 El gas oxidante puede ser introducido simultáneamente durante la operación de la batería RF 1. Como resultado, la batería RF 1 puede ser operada mientras se evita la disminución de la capacidad de la batería RF 1. En consideración a la evaporación del electrolito de electrodo negativo, es preferible abrir el conducto de introducción de lado de electrodo negativo 10 intermitentemente más bien que de forma normal. También es preferible supervisar la cantidad del electrolito de electrodo negativo, y añadir un solvente cuando sea apropiado.

<Segunda realización>

40 En una segunda realización, una batería RF 2 incluyendo características adicionales a la estructura de la primera realización se describirá con referencia a la figura 3. La figura 3 es un diagrama simplificado que solamente ilustra cómo están conectados los conductos.

<Estructura general>

45 Además de la estructura de la batería RF de la primera realización, la batería RF 2 de la segunda realización incluye un tubo de comunicación de fase gas 13, un tubo de comunicación de fase líquido 14, un conducto de introducción de lado de electrodo positivo 15, y un mecanismo de suministro de lado de electrodo positivo 16.

50 [Tubo de comunicación de fase gas]

55 El tubo de comunicación de fase gas 13 es un conducto que pone la fase gas del depósito de electrodo positivo 106 en comunicación con la fase gas del depósito de electrodo negativo 107. Proporcionando el tubo de comunicación de fase gas 13, el oxígeno generado por reacción colateral en el lado del electrodo positivo debido a carga y descarga puede ser introducido al depósito de electrodo negativo 107. Preferiblemente, el tubo de comunicación de fase gas 13 está provisto de una válvula o análogos, para controlar la comunicación y la no comunicación entre los depósitos 106 y 107.

[Tubo de comunicación de fase líquido]

60 El tubo de comunicación de fase líquido 14 es un conducto que pone la fase líquido del depósito de electrodo positivo 106 en comunicación con la fase líquido del depósito de electrodo negativo 107. Proporcionando el tubo de comunicación de fase líquido 14, los electrolitos en los depósitos 106 y 107 se pueden mezclar uno con otro. El tubo de comunicación de fase líquido 14 está provisto de una válvula o análogos, para evitar la mezcla de los electrolitos almacenados en los depósitos 106 y 107 durante la carga y descarga.

65

Si se facilita el tubo de comunicación de fase líquido 14 que permite mezclar el electrolito de electrodo positivo con el electrolito de electrodo negativo, los tipos de iones metal contenidos en ambos electrolitos tienen que ser los mismos. Por ejemplo, un electrolito conteniendo un ion Mn y un ion Ti puede ser usado como ambos electrolitos. El ion Mn actúa como un material activo de electrodo positivo en el electrolito de electrodo positivo, y el ion Ti actúa como un material activo de electrodo negativo en el electrolito de electrodo negativo.

[Conducto de introducción de lado de electrodo positivo y mecanismo de suministro de lado de electrodo positivo]

El conducto de introducción de lado de electrodo positivo 15 y el mecanismo de suministro de lado de electrodo positivo 16 pueden estar estructurados de manera similar a los del conducto de introducción de lado de electrodo negativo 10 y el mecanismo de suministro de lado de electrodo negativo 11, respectivamente.

[Otros]

Preferiblemente, un mecanismo de agitación está dispuesto en la fase líquida del depósito de electrodo positivo 106, como en la primera realización.

<Método de operar la batería RF>

Cuando la batería RF 2 se carga y descarga, el tubo de comunicación de fase gas 13 está básicamente abierto, y el tubo de comunicación de fase líquido 14 está cerrado. Por otra parte, cuando la capacidad de la batería RF 2 se restablece, el tubo de comunicación de fase gas 13 se abre, y el tubo de comunicación de fase líquido 14 también se abre. Abriendo el tubo de comunicación de fase líquido 14, los electrolitos positivo y negativo se mezclan uno con otro para descargar rápidamente la batería RF 2. Entonces, el gas oxidante es introducido al depósito de electrodo negativo 107 mediante el conducto de introducción de lado de electrodo negativo 10, y el gas oxidante también es introducido al depósito de electrodo positivo 106 mediante el conducto de introducción de lado de electrodo positivo 15. Si cada depósito 106 y 107 incluye un mecanismo de agitación, el mecanismo de agitación puede ser operado durante ese tiempo.

El tiempo de la restauración de la capacidad de la batería RF 2, la cantidad del gas oxidante a introducir, y el tiempo del final de la introducción se pueden determinar con la celda de supervisión, o en base al grado de transparencia del electrolito mezclado de los electrolitos positivo y negativo, como en la primera realización. Una solución de Mn^{3+} es de color, y una solución de Mn^{2+} es casi incolora y transparente. Cuando la batería RF 2 se descarga y Mn^{2+} deviene predominante en el electrolito, el grado de transparencia del electrolito se incrementa. Igualmente, cuando la batería RF 2 se descarga, una solución de Ti^{4+} deviene predominante en el electrolito es casi incolora y transparente. Consiguientemente, el electrolito mezclado obtenido con una menor capacidad de la batería tiene un grado de transparencia bajo, y el electrolito mezclado obtenido después de restablecer la capacidad de la batería por el gas oxidante tiene un grado de transparencia alto.

<Primer ejemplo experimental>

Se fabricó una batería RF 2 que tenía una estructura similar a la de la segunda realización descrita con referencia a la figura 3. Como el electrolito de electrodo positivo y el electrolito de electrodo negativo se usó un electrolito conteniendo ácido sulfúrico con una concentración de 2M, $MnSO_4$ (Mn^{2+}) con una concentración de 1M, y $TiOSO_4$ (Ti^{4+}) con una concentración de 1M mezclados. Los depósitos 106 y 107 se llenaron con 3 l del electrolito positivo y 3 l del electrolito negativo, respectivamente, herméticamente desde la atmósfera exterior. Las secciones de fase gas se llenaron con gas nitrógeno con el fin de evitar la oxidación. Como el elemento de batería 100 se usó una sola celda que tenía una zona de electrodo de 500 cm^2 que empleaba un electrodo de fieltro de carbono y una membrana de intercambio catiónico. El tubo de comunicación de fase líquido 14 y el tubo de comunicación de fase gas 13 permanecieron cerrados.

Esta batería RF a base de Ti/Mn 2 fabricada experimentalmente se sometió a pruebas de carga y descarga. El rendimiento inicial era una eficiencia de corriente de 99%, una resistividad de celda de $1,5\ \Omega\text{m}^2$, y una capacidad de 45 Ah. Como resultado de operar (cargar y descargar) dicha batería RF 2 durante un mes aproximadamente, la capacidad de la batería disminuyó gradualmente a aproximadamente 75% de la capacidad inicial. La operación de la batería RF 2 se continuó hasta que la capacidad de la batería RF 2 disminuyó a aproximadamente 65% de la capacidad inicial aproximadamente 65 días después del inicio de la operación; entonces se suspendió la operación de la batería RF 2. El tubo de comunicación de fase líquido 14 y el tubo de comunicación de fase gas 13 permanecieron cerrados durante el período de operación de la batería RF 2.

A la suspensión de la operación de la batería RF 2, se analizaron los componentes de gas que quedaban en la fase gas del depósito de electrodo positivo 106. Se detectó un cierto porcentaje en volumen de gas oxígeno y una cantidad muy pequeña de CO_2 . El gas hidrógeno era menos que el límite de detección. Por otra parte, los componentes gaseosos en la fase gas del depósito de electrodo negativo 107 eran en su mayor parte gas nitrógeno.

A continuación, el electrolito de electrodo positivo y el electrolito de electrodo negativo se mezclaron suficientemente

uno con otro abriendo el tubo de comunicación de fase líquido 14 para descargar completamente la batería RF 2. Entonces, el electrolito mezclado era negro (de color y no transparente).

5 A continuación, se introdujo aire (gas oxidante) al depósito de electrodo positivo 106 y al depósito de electrodo negativo 107 mediante el conducto de introducción de lado de electrodo positivo 15 y el conducto de introducción de lado de electrodo negativo 10 dispuestos en los depósitos 106 y 107, respectivamente. Durante este tiempo se observó visualmente el electrolito mezclado en los depósitos 106 y 107, y se confirmó que el electrolito mezclado era gradualmente transparente. Finalmente, cuando se confirmó visualmente que el electrolito mezclado era casi transparente, se paró la introducción de aire (aproximadamente 7 días entre el inicio y el final de la introducción).
10 Después de finalizar la introducción de aire, se repitió de nuevo la carga y descarga. Un gráfico mostrado en la figura 4 ilustra la variación de la capacidad de la batería RF 2 entre el inicio y el final de las pruebas.

15 Como es claro por los resultados del gráfico representado en la figura 4, se demostró que la capacidad de la batería RF 2 se restableció de forma significativa por la introducción de aire al electrolito mezclado.

<Segundo ejemplo experimental>

20 Una batería RF 2 que tenía una estructura similar a la del primer ejemplo experimental se sometió a pruebas de carga y descarga, abriendo el tubo de comunicación de fase gas 13 (cerrando el tubo de comunicación de fase líquido 14). Como resultado, se confirmó que se tardaba aproximadamente 90 días desde el inicio de las pruebas hasta que la capacidad de la batería se reducía aproximadamente 65% de la capacidad inicial, lo que indica una tasa de disminución más baja de la capacidad de la batería RF 2. Este resultado no era suficiente para evitar efectivamente la disminución de la capacidad de la batería RF 2.

25 Por lo tanto, a continuación, la carga y descarga (estando abierto el tubo de comunicación de fase gas 13 y estando cerrado el tubo de comunicación de fase líquido 14) se repitió mientras se introducía aire al depósito de electrodo negativo 107 mediante el conducto de introducción de lado de electrodo negativo 10. Como resultado, se observó el fenómeno de que la capacidad de la batería se restablecía gradualmente. Durante este tiempo, el grado de restauración de la capacidad de la batería podía ser controlado regulando la cantidad de aire a introducir al depósito de electrodo negativo 107 abriendo/cerrando la válvula del conducto de introducción de lado de electrodo negativo 10, controlando la presión de aire creada por el mecanismo de suministro de lado de electrodo negativo 11, y controlando el tiempo de soplado de aire, y análogos. Además, controlando la cantidad de aire a introducir dependiendo de los estados de carga de los electrolitos positivo y negativo mientras los estados se medían con una celda de supervisión, la capacidad de la batería podía mantenerse normalmente constante. Aplicando estos resultados, por ejemplo, introduciendo una cantidad preestablecida de aire al depósito de electrodo negativo 107 durante un período preestablecido de tiempo cuando la capacidad de la batería disminuía 10% en comparación con la capacidad inicial de los resultados de la medición con la celda de supervisión, se puede implementar una operación estable de la batería RF 2.

40 En un ejemplo de referencia, se puede utilizar un ion V o un ion Cr como un material activo de electrodo negativo para un electrolito de electrodo negativo a usar. En este caso, se emplea la estructura de la primera realización en la que los electrolitos positivo y negativo no se mezclan uno con otro.

45 **Aplicabilidad industrial**

50 La batería de flujo redox de la presente invención puede ser utilizada adecuadamente como una batería de gran capacidad de almacenamiento para estabilizar variaciones en la salida de generación de potencia, almacenar la potencia excedente generada, y la nivelación de la carga, para la generación de nueva energía tal como generación de energía fotovoltaica solar y generación de energía eólica. La batería de flujo redox de la presente invención también puede ser utilizada adecuadamente como una batería de gran capacidad de almacenamiento montada en una planta de potencia ordinaria para prevención de caídas de voltaje y fallo de potencia y para nivelación de la carga. El método de operar una batería de flujo redox de la presente invención puede ser utilizado adecuadamente cuando la batería de flujo redox de la presente invención se usa en las varias aplicaciones descritas anteriormente.

55 **Lista de signos de referencia**

60 1, 2: batería de flujo redox; 100: elemento de batería; 101: membrana; 102: celda de electrodo positivo; 103: celda de electrodo negativo; 104: electrodo positivo; 105: electrodo negativo; 106: depósito de electrodo positivo; 107: depósito de electrodo negativo; 108, 109, 110, 111: conducto; 112, 113: bomba; 10: conducto de introducción de lado de electrodo negativo; 11: mecanismo de suministro de lado de electrodo negativo; 12: mecanismo de agitación; 13: tubo de comunicación de fase gas; 14: tubo de comunicación de fase líquido; 15: conducto de introducción de lado de electrodo positivo; 16: mecanismo de suministro de lado de electrodo positivo.

REIVINDICACIONES

1. Una batería de flujo redox (1) en la que un electrolito de electrodo positivo almacenado en un depósito de electrodo positivo (106) y un electrolito de electrodo negativo almacenado en un depósito de electrodo negativo (107) son suministrados a un elemento de batería (100) incluyendo un electrodo positivo (104), un electrodo negativo (105), y una membrana (101) interpuesta entre estos electrodos, para cargar y descargar la batería,
- 5
conteniendo dicho electrolito de electrodo positivo un ion Mn como un material activo de electrodo positivo,
- 10
conteniendo dicho electrolito de electrodo negativo al menos uno de un ion Ti, un ion V, y un ion Cr como un material activo de electrodo negativo, **caracterizado** porque:
- dicha batería de flujo redox incluye
- 15
un conducto de introducción de lado de electrodo negativo (10) en comunicación con el interior de dicho depósito de electrodo negativo (107) desde fuera del mismo, para introducir gas oxidante a dicho depósito de electrodo negativo (107); y
- 20
un mecanismo de suministro de lado de electrodo negativo (11) para suministrar dicho gas oxidante a dicho depósito de electrodo negativo (107) mediante dicho conducto de introducción de lado de electrodo negativo (10); y
- porque dicho electrolito de electrodo positivo también contiene un ion Ti.
- 25
2. La batería de flujo redox (1) según la reivindicación 1, donde dicho gas oxidante contiene oxígeno.
3. La batería de flujo redox (1) según la reivindicación 1, incluyendo un tubo de comunicación de fase gas (13) que pone una fase gas de dicho depósito de electrodo positivo (106) en comunicación con una fase gas de dicho depósito de electrodo negativo (107).
- 30
4. La batería de flujo redox (1) según la reivindicación 1, incluyendo un mecanismo supervisor para supervisar un estado de carga de dicha batería de flujo redox (1).
5. La batería de flujo redox (1) según la reivindicación 1, donde dicho conducto de introducción de lado de electrodo negativo (10) se abre a una fase líquido de dicho depósito de electrodo negativo (107).
- 35
6. La batería de flujo redox (1) según la reivindicación 1, incluyendo un mecanismo de agitación (12) dispuesto en dicho depósito de electrodo negativo (107) para agitar dicho electrolito de electrodo negativo.
7. La batería de flujo redox (1) según la reivindicación 1, donde dicho electrolito de electrodo negativo contiene un ion Ti como el material activo de electrodo negativo, y además contiene un ion Mn.
- 40
8. La batería de flujo redox (1) según la reivindicación 7, incluyendo un tubo de comunicación de fase líquido (14) que pone una fase líquido de dicho depósito de electrodo positivo (106) en comunicación con una fase líquido de dicho depósito de electrodo negativo (107).
- 45
9. La batería de flujo redox (1) según la reivindicación 8, incluyendo:
- un conducto de introducción de lado de electrodo positivo (15) en comunicación con el interior de dicho depósito de electrodo positivo (106) desde fuera del mismo, para introducir gas oxidante a dicho depósito de electrodo positivo (106); y
- 50
un mecanismo de suministro de lado de electrodo positivo (16) para suministrar dicho gas oxidante a dicho depósito de electrodo positivo (106) mediante dicho conducto de introducción de lado de electrodo positivo (15).
- 55
10. Un método de operar una batería de flujo redox (1) usando la batería de flujo redox (1) según la reivindicación 1, incluyendo el paso de introducir dicho gas oxidante a dicho depósito de electrodo negativo (107) con el fin de oxidar el material activo de electrodo negativo contenido en dicho electrolito de electrodo negativo.
- 60
11. El método de operar una batería de flujo redox (1) según la reivindicación 10, donde dicho gas oxidante es introducido cuando tiene lugar una diferencia en el estado de carga entre dicho electrolito de electrodo positivo y dicho electrolito de electrodo negativo.
- 65
12. El método de operar una batería de flujo redox (1) según la reivindicación 11, donde los estados de carga de dicho electrolito de electrodo positivo y dicho electrolito de electrodo negativo casi se igualan uno con otro controlando una cantidad de dicho gas oxidante a introducir.

13. El método de operar una batería de flujo redox (1) según la reivindicación 12, donde un grado de transparencia de dicho electrolito de electrodo negativo se usa como un criterio para controlar dicha cantidad a introducir.

5 14. El método de operar una batería de flujo redox (1) según la reivindicación 10, donde la operación se realiza mientras se supervisa un estado de carga de dicha batería de flujo redox (1).

FIG.1

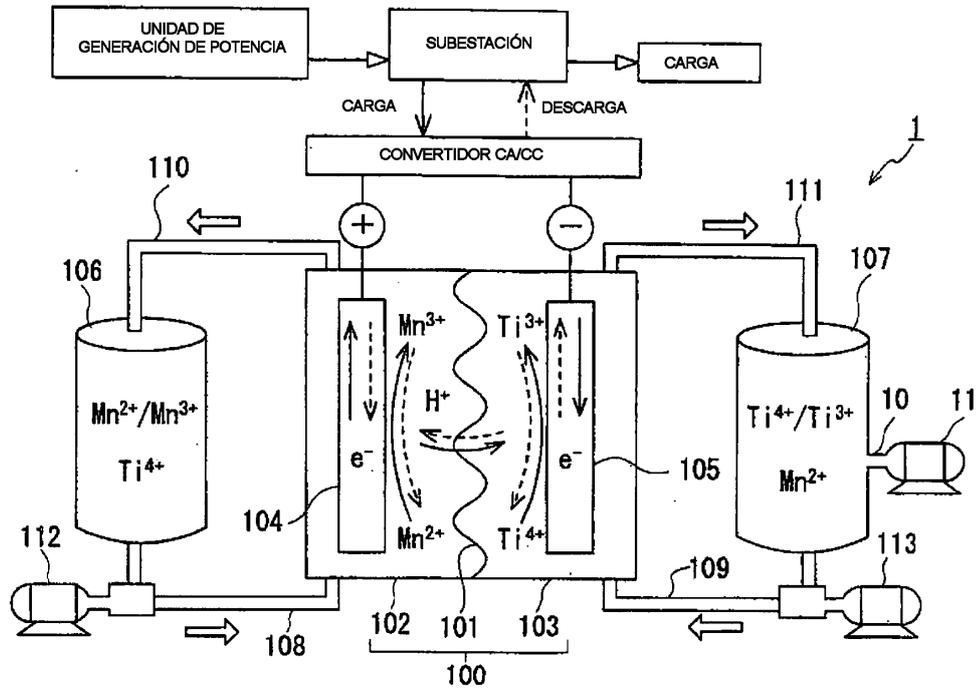
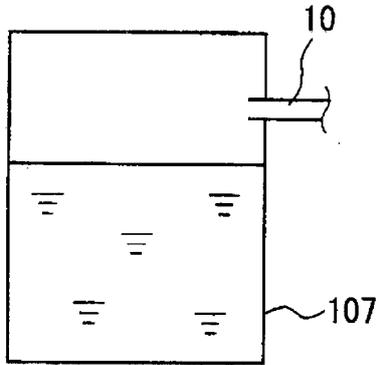
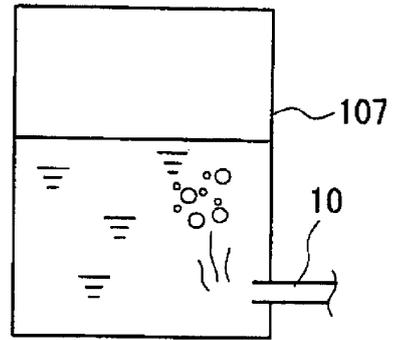


FIG.2

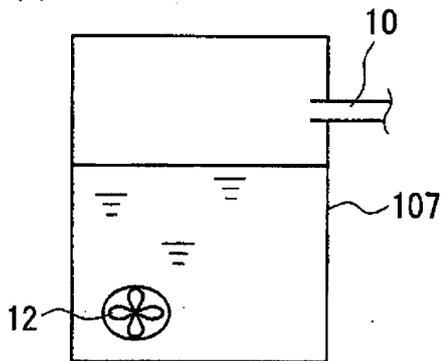
(A)



(B)



(C)



(D)

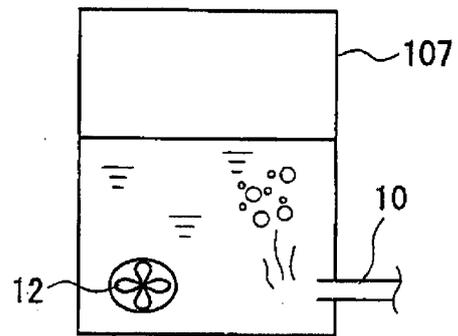


FIG.3

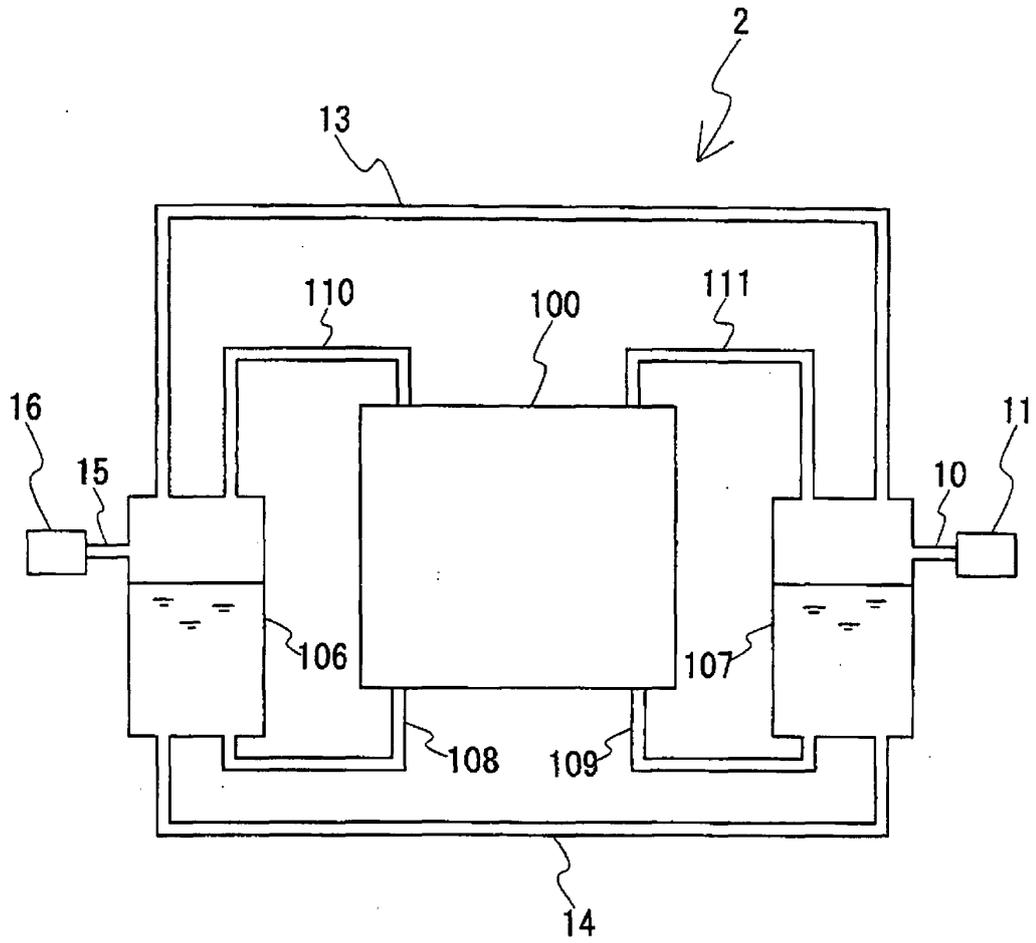


FIG.4

