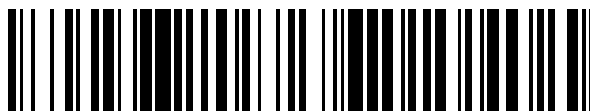


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 759**

51 Int. Cl.:

H01M 8/20 (2006.01)
H01M 8/06 (2006.01)
H01M 8/18 (2006.01)
H01M 8/08 (2006.01)
H01M 8/22 (2006.01)
H01M 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2013 E 13707009 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016 EP 2823528**

54 Título: **Batería de flujo redox para generación de hidrógeno**

30 Prioridad:

05.03.2012 US 201261606712 P

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

04.05.2016

73 Titular/es:

**EOS HOLDING SA (100.0%)
Chemin de Mornex 6
1001 Lausanne, CH**

72 Inventor/es:

**AMSTUTZ, VÉRONIQUE;
TOGHILL, KATHRYN ELLEN;
COMNINELLIS, CHRISTOS y
GIRAULT, HUBERT HUGUES**

74 Agente/Representante:

DE PABLOS RIBA, Julio

ES 2 568 759 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 para generación de hidrógeno.

Antecedentes de la invención

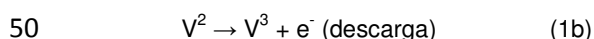
- 5 La presente invención se refiere a un sistema de batería de flujo redox para almacenaje de energía eléctrica y producción de hidrógeno.

10 Existe una necesidad clara de tecnologías de producción de energía nuevas y sostenibles, que produzcan emisiones verdes, desechos despreciables, sean de bajo coste, eficientes y adecuadas para una amplia gama de condiciones geográficas. Una tecnología de ese tipo que ha sido ya comercializada ampliamente, incluye los paneles fotovoltaicos y las granjas eólicas. Un inconveniente principal en el uso masivo de fuentes de potencia basadas en la energía fotovoltaica y en la eólica, consiste en la producción variable e impredecible de electricidad, debido a una dependencia directa de la luz solar o del viento. La producción de energía intermitente impide una rutina de demanda y suministro, con altas dificultades habituales para la producción bajo demanda en las horas punta. Para una "red inteligente" futura, es por lo tanto tan importante desarrollar una nueva tecnología para almacenaje de energía a gran escala, como es aprovechar eficazmente la energía renovable con el fin de integrar completamente la producción de energía verde e intermitente. Los sistemas de almacenaje a gran escala podrían ser ya beneficiosos para el "equilibrado de carga", es decir, la combinación del almacenaje de la energía producida pero no consumida de forma inmediata, así como, por ejemplo, la energía nuclear producida durante la noche cuando la demanda de energía está en su nivel más bajo, para su utilización durante períodos de demanda alta.

20 Las baterías de flujo redox (RFBs) han sido propuestas para sistemas de almacenaje de energía a gran escala. Las RFBs no requieren un emplazamiento geográfico específico, ni un mantenimiento exhaustivo, tienen una durabilidad larga, son de implementación fácil, y son resistentes a los microciclos de carga y descarga. La ventaja principal de las RFBs consiste en que la capacidad de almacenaje de energía está determinada por la solubilidad de los electrolitos activos, y en que normalmente se requieren por tanto normalmente grandes tanques. Éstas pueden ser aplicadas al equilibrado de carga, a granjas eólicas y a paneles fotovoltaicos [Ponce de León, C., Frías Ferrer, A., González-García, J. Szánto, D.A., y Walsh, F.C. (2006). Celdas de flujo redox para conversión de energía. Revista de Fuentes de Potencia 160: 716-732]. Una RFB es un sistema en el que dos semi-celdas de la batería están conectadas, cada una de ellas, a un taque de almacenaje que contiene una solución compuesta por las especies de redox y el electrolito de soporte. Una membrana de intercambio iónico separa la semi-celdas, mientras que permite la transferencia iónica y la continuidad eléctrica durante la carga y descarga de la pila. Durante la carga, el electrodo polarizado negativamente es el cátodo, y el electrolito, en el que está siendo reducida la especie redox, se denomina catolito. De manera correspondiente, la semi-celda positiva tiene el ánodo y el electrolito se denomina anolito. Se usan bombas para transferir electrolitos desde sus respectivos tanques de almacenamiento hasta la celda electroquímica, y hasta los tanques de almacenaje de nuevo. La clave para el sistema consiste en elegir la especie redox apropiada. Por lo general, los pares redox y los electrodos se seleccionan para conseguir cinéticas casi reversibles que permitan eficiencias más altas de tensión y energía de la batería.

40 A partir del estudio de la primera RFB en 1973, se ha usado una diversidad de especies de redox en el catolito y el anolito [Bartolozzi, M. (1989). Desarrollo de baterías de flujo redox. Bibliografía histórica. Revista de Fuentes de Potencia 27: 219-234], y en consecuencia se ha patentado una amplia gama de RFBs [por ejemplo, las patentes núm. US 4.882.241, núm. 4.469.760]. La batería de flujo redox de vanadio (VRFB) es un caso particular, dado que trabaja con especies de vanadio en ambas semi-celdas: el par redox V(III)/V(II) en el lado catódico, y el par redox V(V)/V(IV) en el lado anódico [patente US núm. 4.786.567]. Esto tiene la ventaja de que la difusión cruzada de cationes a través de la membrana no afecta a la eficacia normal del ciclo, y permite una duración de la batería más larga. Una VRFB se carga cuando se conecta a una fuente de electricidad, y se descarga cuando se conecta a una carga eléctrica. Los electrolitos fluyen en una dirección a través de las semi-celdas, con independencia del proceso en curso, incluso aunque sea diferente la reacción electroquímica que tenga lugar. Las reacciones correspondientes son:

En el cátodo:



En el ánodo:



Desde su invención, las RFBs y en especial las RFBs totalmente de vanadio, han sido aplicadas a diversos

5 sistemas. Por ejemplo, éstas han sido conectadas con éxito a turbinas eólicas, acopladas a paneles solares [patente US núm. 6.005.183], convertidas en una pila de combustible alimentada con biocombustible [patente US núm. 5.660.940], montadas en un apilamiento para una aplicación de equilibrado de carga [patente US núm. 7.820.321], y conectadas a un sistema que regenere electroquímicamente ambos electrolitos degradados [patente US núm. 4.956.244].

10 El gas hidrógeno está siendo cada vez más importante en lo que se refiere a la gestión de producción y consumo de energía, y está considerado como un medio potencial para almacenaje de energía dado que puede ser usado como combustible limpio para la producción de electricidad. En efecto, en una pila de combustible, los gases H_2 y O_2 reaccionan para generar electricidad y agua como únicos productos. Los métodos principales de obtención de hidrógeno son el reformado de vapor de metano o de carbón, la gasificación y la electrolisis de agua alcalina sobre electrodos de níquel [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/doe_h2_production.pdf]. Los dos primeros procesos tienen el inconveniente de desarrollar CO_2 , y la electrolisis no puede ser aplicada intermitentemente debido a que los electrodos de níquel se degradan rápidamente debido a la corrosión en circuito abierto. Se necesitan por tanto sistemas más sostenibles con duraciones más largas para la producción de H_2 , y ya se están desarrollando algunas alternativas [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/roadmap_manufacturing_hydrogen_economy.pdf].

15 Un aspecto principal en el estudio de evolución del hidrógeno es la catalización de la reacción, pero el catalizador más eficiente conocido hasta la fecha es el platino. El platino es raro y caro, y por lo tanto está empujando a los fabricantes e investigadores a buscar catalizadores alternativos, de coste más bajo, abundantes, estables, y equivalentemente eficientes. Un catalizador de ese tipo es el sulfuro de molibdeno, del cual se ha informado que es un catalizador eficiente para la evolución del H_2 . Este catalizador ha sido usado principalmente en la reacción de hidrodesulfurización en industrias de refinería, pero ahora está llamando la atención para catalizadores de la reacción de formación de hidrógeno. [Merki, D., Fierro, S., Vrabel, H., y Hu, X.L. (2011). Películas de sulfuro de molibdeno amorfo como catalizadores para la producción electroquímica de hidrógeno en agua. *Chemical Science* 2(7), 1262-1267; Li, Y., Wang, H., Xie, L., Llang, Y., Hong, G., y Dai, H. (2011). Crecimiento de nanopartículas de MoS_2 sobre grafeno; un catalizador avanzado para reacción de evolución de hidrógeno. *Revista de American Chemical Society* 133 (19) 7296-7299]. Este catalizador heterogéneo puede estar depositado sobre sílice [Rivera-Muñoz, E., Alonso, G., Siadati, M.H, y Chianelli, R.R. (2004). Catalizadores de MoS_2 promovidos por metal, soportados por gel de sílice, para reacciones de HDS. *Catalysis Letters* 94 (3-4): 199-204; An, G., Xiong, C., Lu, C., y Chen, Z. (2011). Síntesis directa de materiales de disulfuro de molibdeno poroso usando sol de sílice como patrón. *Revista de Materiales Porosos* 18: 673-676], podría necesitar ser separado de los productos, como por ejemplo, cuando se usa un lecho catalítico fijo o fluidizado.

Sumario de la invención

35 La presente invención pretende aprovechar la considerable energía química almacenada en los electrolitos cargados de una RFB. Una RFB se combina con lechos catalíticos para la regeneración de las especies redox mediante reacción química que produce productos de reducción y de oxidación, incluyendo H_2 y O_2 , creando por tanto una fuente de combustible alternativa durante el máximo almacenaje de energía (es decir, durante una baja demanda de energía), pero conservando también de ese modo los atributos convencionales de la RFB.

40 La invención combina por lo tanto las ventajas de una RFB con la producción de hidrógeno en el depósito catódico y de oxígeno o productos de oxidación (por ejemplo, para tratamiento de aguas residuales) en el depósito anódico. Además, el sistema ofrece una forma de evitar una de las mayores desventajas de una RFB, que consiste en su baja densidad de energía en comparación los medios de almacenaje disponibles en la actualidad. La RFB de doble circuito proporciona una plataforma de almacenaje para el suministro de energía desde una fuente de bajo coste o renovable durante la descarga, pero también la producción de combustibles alternativos durante la carga máxima. Este sistema conduce a dos maneras mediante las que se puede ahorrar un exceso de energía: en primer lugar, mediante el almacenaje de energía química en la RFB, y en segundo lugar, mediante la formación y posterior almacenaje de hidrógeno. En el caso de la producción de hidrógeno y oxígeno, esta invención realiza electrolisis indirecta del agua, a través de mediadores redox, y reacciones catalizadas.

La invención proporciona un sistema de RFB conforme a la reivindicación 1. Las características opcionales de la invención se definen en las reivindicaciones dependientes.

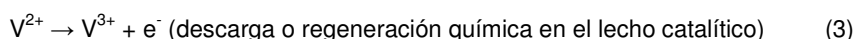
50 La presente invención permite el almacenaje de energía química en los electrolitos de la RFB, y la conversión en hidrógeno de la energía de desbordamiento procedente de la red o de fuentes de energía renovable, y posiblemente oxígeno, usando lechos catalíticos incluidos en el sistema. Se conoce bien el hecho de que el hidrógeno se considera un portador de energía química limpio muy prometedor, y por lo tanto es un medio de almacenaje de energía complementario con la RFB convencional. La adición de lechos catalíticos a una RFB permite por lo tanto una capacidad de almacenaje más alta, lo que constituye una ventaja por dos motivos: en primer lugar, se puede almacenar más electricidad en una sola instalación, durante los períodos de menor actividad (en el caso de una tasa de producción de energía constante), y en segundo lugar, se puede inyectar más electricidad en la red durante los períodos de mayor actividad, cuando la tasa de consumo de potencia es más alta que su tasa de producción.

El sistema puede estar también previsto como método para producir principalmente hidrógeno, donde el tamaño de los tanques de almacenaje de la RFB se reduce en favor de un incremento de los tanques de almacenaje de hidrógeno. Además, este sistema podría ser convertido en un sistema continuo en caso necesario, usando al menos dos tanques de almacenaje para cada electrolito de la RFB.

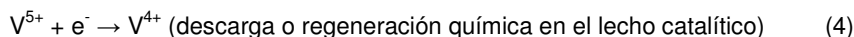
5 Una RFB trabaja sobre la base de dos electrolitos líquidos circulantes, cada uno de los cuales contiene un par redox, y cada uno realizando ciclos entre un tanque de almacenaje y una celda electroquímica. La única conexión eléctrica entre ambos líquidos, salvo la circuitería eléctrica externa, es la membrana de intercambio iónico, la cual separa las dos cámaras de la celda electroquímica. La función principal de la especie redox es la de aceptar (reducción, cátodo) y donar (oxidación, ánodo) electrones durante el proceso de carga y, a la inversa, donar (oxidación, cátodo) o aceptar (reducción, ánodo) electrones durante el proceso de descarga. Más específicamente, para una batería de flujo redox de vanadio en su totalidad (VRFB), véanse las reacciones 1a, 1b, 2a y 2b.

10 En la presente invención, la función de los pares redox se extiende al papel de portadores de electrones. Ambas especies formadas durante el proceso de carga están capacitadas para donar (catolito) o aceptar (anolito) un electrón a/desde otras especies químicas, particularmente en presencia de catalizadores específicos, conforme a las reacciones 3 y 4, para el caso particular de una VRFB.

15 En el catolito:



En el anolito:



20 Estos procesos de intercambio de un electrón regeneran las especies electroquímicas iniciales (estado descargado), las cuales se dirigen de nuevo a la celda electroquímica y repiten el proceso de carga. Como consecuencia de las reacciones 3 y 4, los pares redox mediadores están fuertemente relacionados con las especies químicas que aceptarán el electrón (por ejemplo, H^+ en el catolito) o donar electrones (por ejemplo, H_2O en el anolito). En efecto, algunas especies químicas aceptarán o donarán un electrón más fácilmente que otras. Esta capacidad de donar o aceptar un electrón se cuantifica mediante el potencial de reducción estándar E^0_{red} de la especie química. Los potenciales de reducción estándar para diferentes especies, mediadores catódicos o anódicos y donadores y aceptadores químicos, se proporcionan en la Tabla 1.

Tabla 1: Potenciales de reducción estándar para algunos mediadores catódicos y anódicos y algunas especies químicas

Mediador catódico	E^0_{red}/V	Mediador anódico	E^0_{red}/V	Especies químicas	E^0_{red}/V
Ti^{3+}/Ti^{2+}	-0,37	VO^{2+}/VO_2^+	1,00	H^+/H_2	0
V^{3+}/V^{2+}	-0,255	MnO_4^-/Mn^{2+}	1,51	O_2/H_2O	1,23
Cr^{3+}/Cr^{2+}	-0,41	Mn^{3+}/Mn^{2+}	1,54	glicerol	Aprox. 0,8
Zn^{2+}/Zn	-0,76	Ce^{4+}/Ce^{3+}	1,61*	Cl_2/Cl^-	1,36
		Co^{3+}/Co^{2+}	1,83	SO_4^{2-}/SO_2	-0,17
		BrO_3^-/Br^-	1,42		

** Potencial en HNO_3 . E^0 es altamente dependiente sobre medio ácido y concentración

30 Dependiendo de las especies redox catódica y anódica elegidas, se pueden seleccionar varias reacciones químicas para la regeneración de los electrolitos. Según se ha mencionado con anterioridad, uno de los objetivos de la presente invención consiste en producir hidrógeno. Las especies químicas serán por lo tanto un ácido fuerte, en el que los protones, disociados en el electrolito, pueden ser reducidos a gas H_2 . Algunos de los pares redox que se consideran como donadores de electrones para el lado catódico, apropiados para la formación de hidrógeno, han sido indicados en la Tabla 1. La reacción en el lado anódico es menos específica, y puede estar en la gama desde la oxidación de agua hasta la oxidación de compuestos orgánicos o inorgánicos, tal como contaminantes del agua que usan uno o más mediadores redox anódicos relacionados en la Tabla 1. Puede ser deseable la producción de oxígeno dado que esto se requiere también para las pilas de combustible de hidrógeno junto con el hidrógeno. La oxidación del agua a oxígeno proporciona también protones que pueden ser reintroducidos en la RFB evitando el agotamiento por generación de hidrógeno. La oxidación de cloruro a cloro tiene también interés, puesto que el cloro es un compuesto requerido en la síntesis de muchos compuestos orgánicos e inorgánicos, y sus productos hidrolizados están implicados en la desinfección del agua. La oxidación de compuestos orgánicos en el marco del tratamiento del agua residual es otra posibilidad. En efecto, se sabe que el $KMnO_4$ es un buen oxidante para los contaminantes orgánicos, es barato, y no genera subproductos tóxicos, en comparación con otros oxidantes usados en el tratamiento de agua residual [Guan, X.H., He, D., Ma, J., y Chen, G.H. (2010). Aplicación de permanganato en

la oxidación de micro-contaminantes: un mini-análisis. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China* 4(4): 405-413]. Finalmente, la oxidación del gas SO_2 tóxico en el reactor externo para obtener SO_4^{2-} benigno y protones, es otra especie química que potencialmente podría ser oxidizada usando el anolito en el circuito externo. Esto tiene interés particular debido a un bajo potencial redox de solamente -0,17 V y a la regeneración de protones para la contra-reacción de catolito.

Breve descripción de los dibujos

La invención va a ser descrita ahora con mayor detalle, a título de ejemplo solamente, con referencia a los dibujos que se acompañan, en los que:

10 La Figura 1 muestra esquemáticamente un sistema de batería de flujo redox conforme a una realización de la invención;

La Figura 2 es una medición de cromatografía de gases (GC) que muestra la evolución del hidrógeno desde el catolito en el sistema de la Figura 1;

La Figura 3 es una superposición de espectros de UV/vis obtenida para 100 nM de V(II) y V(III) antes y después de la evolución catalítica del hidrógeno desde el catolito en la Figura 1;

15 La Figura 4 es una representación que monitoriza la concentración de V(II) que se extingue con el tiempo, obtenida usando los espectros de UV/vis comparables a los mostrados en la Figura 3;

La Figura 5 es un gráfico de conversión catalítica que representa el hidrógeno generado, obtenido a partir de análisis de GC frente a la cantidad de V(II) en la solución;

20 La Figura 6 es una medición de GC que muestra la evolución del oxígeno a partir del anolito en el sistema de la Figura 1;

La Figura 7 es una superposición de dos voltamperogramas cíclicos para el par redox Ce(III)/(IV) en ácido sulfúrico y ácido nítrico, ambos en presencia de ácido metanosulfónico, y

La Figura 8 es un gráfico de conversión catalítica que muestra los moles de oxígeno producido (determinados por Cromatografía de gases) frente a la cantidad de Ce(IV) en la solución.

25 Descripción detallada de realizaciones particulares

Se pueden considerar diferentes disposiciones para este generador de hidrógeno de RFB, aunque no obstante, solamente se discute una específicamente en la descripción que sigue. Ésta incluye la producción de hidrógeno y de oxígeno solamente.

30 La Figura 1 muestra una disposición para la RFB combinada con los lechos catalíticos. La parte central es la celda electroquímica 1, la cual comprende una membrana iónica 2, y dos electrodos 3 de fieltro de carbono. Los electrodos pueden rellenar las cavidades de ambas semi-celdas. La conexión a una fuente de potencia 4 externa, o a una carga eléctrica 5, ha sido mostrada en las posiciones 6 que conectan con los colectores de corriente sobre los que son presionados los electrodos de fieltro 3. Bombas 7 transfieren ambos electrolitos 8 desde su tanque de almacenaje (o depósito) 9 respectivo hasta la celda electroquímica 1, donde entran en contacto con los electrodos. Los electrolitos fluyen a continuación de nuevo hasta sus respectivos tanques de almacenaje, a través de tuberías 10 herméticas al gas. Se puede suministrar un gas inerte, tal como nitrógeno o argón, desde los tanques 20 a través de entradas 19. Para asegurar que no exista acumulación de presión, el gas inerte puede salir de los tanques a través de salidas 21. En la presente memoria, esto se denomina "circuito interno".

40 Cuando ambas especies redox están totalmente convertidas, según se determina mediante electroscopia de UV/vis por ejemplo, se puede desviar una porción desde el depósito o la batería hasta las columnas catalíticas 11, lo que conduce a la formación de gas hidrógeno 12, y gas oxígeno 13, los cuales pueden ser recogidos en tanques de almacenaje de gas 14, 15 apropiados. Tras pasar a través de los lechos catalíticos, cada electrolito pasa a través de un filtro, tal como vidrio fritado 16, a efectos de separar las partículas catalíticas, y a continuación vuelven a sus tanques de almacenaje respectivos en forma descargada. Se usan válvulas 17 a efectos de direccionar el flujo de electrolitos. Esto es lo que se ha designado ha denominado "circuito externo".

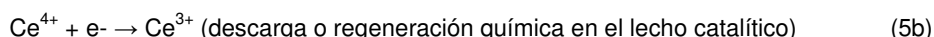
45 La primera etapa consiste en convertir completamente ambos mediadores en los electrolitos 8 durante el proceso de carga. La energía requerida para conseguir esto puede ser suministrada desde la red eléctrica convencional en momentos de menor actividad, o idealmente desde fuentes de energía renovable usando energía solar o eólica. Tras la conversión total, el usuario tiene dos opciones: o bien una descarga clásica de la RFB a través de una carga eléctrica 5 de un sistema de consumo de energía (a través de la red), o bien una transferencia de ambos mediadores a través de las columnas catalíticas 11, generando H_2 y O_2 . Durante las reacciones de reducción química catalizada (lado catódico), y de oxidación química catalizada (lado anódico), se regeneran los mediadores electroquímicos, y se puede repetir el proceso de carga.

Los electrodos usados en un sistema a nivel de laboratorio conforme a la Figura 1 fueron piezas de fieltro de carbono de 5 mm de espesor (SIGRACET[®], SGL Group, Alemania), las cuales fueron tratadas en primer lugar a 400 °C durante 4 horas, en aire. Este tratamiento previo se hizo para incrementar la hidrofiliidad y la actividad electroquímica de los electrodos, según Li, L., Kim, S. et al. (2011). Una Batería de Flujo Redox de Vanadio Estable con Alta Densidad de Energía ara Almacenaje de Energía a Gran Escala. *Advanced Energy Materials* 1: 394-400. Una alta hidrofobicidad puede ser un problema, dado que las burbujas de aire pueden ser atrapadas en el interior de los electrodos, y reducir drásticamente la eficacia del electrodo. El área superficial activa del electrodo está fuertemente relacionada con las especificaciones de la batería, y tiene que estar dimensionada conforme a la corriente pretendida y al rango de potencia. En este caso, se usaron piezas de fieltro de carbono con un área geométrica de 2,5 cm² para ambos electrodos. Los colectores de corriente fueron un alambre de platino en el ánodo, y una varilla de grafito en el cátodo, o dos placas de diamante dopadas con boro para ambos colectores de corriente catódica y anódica. Solamente se probó una celda electroquímica monopolar, aunque no obstante, se pueden usar también apilamientos de electrodo bipolar en una batería de flujo redox de gran escala, y además, se pueden usar sistemas de recolección de corriente alternativos. En la presente realización, la celda electroquímica consistió en dos cámaras de aproximadamente 1,5 cm³ de polietileno (PE), estando ambos electrodos separados únicamente por la membrana, y estando ligeramente comprimidos contra el colector de corriente con el fin de mejorar la conductividad. El diseño de la celda electroquímica tiene importancia para la eficacia de la RFB, en el sentido de que las pérdidas óhmicas (debidas a distancias grandes entre el cátodo y el ánodo, por ejemplo) o las corrientes de derivación (en el caso de electrodos bipolares) pueden incrementar la tensión requerida para cargar la batería, y por tanto reducir su eficacia global.

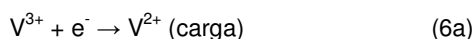
Se han usado varios tipos de membranas selectivas de iones (o membranas de intercambio iónico) para RFBs, tal como membranas de poro relleno de intercambio de iones, membranas perfluoradas, y membranas de intercambio de aniones [Li, X., Zhang, H., Mai, Z., Zhang, H. y Vankelecom I. (2011). Membranas de intercambio de iones para aplicaciones de batería de flujo redox de vanadio (VRF). *Energy and Environmental Science* 4(4), 1147-1160]. Según esta referencia, existen criterios relevantes para la elección de la membrana: la conductividad iónica, la selectividad iónica y la estabilidad química de la membrana. En la presente invención, se usó una membrana Nation N117 (Ion Power Inc., New Castle, DE, US), a pesar de que no tiene conductividad y selectividad iónicas óptimas. Con anterioridad al primer uso, la membrana fue tratada en H₂O₂ al 3% (en peso) durante 1 hora, y a continuación en HNO₃ 1M a 80 °C, durante 2 horas, y lavada al menos tres veces con agua desionizada. La elección de la membrana es una cuestión central para la eficiencia y el funcionamiento de la batería. Si los cationes mediadores redox pueden pasar a través de la membrana (corrientes cruzadas), la eficacia a largo plazo puede disminuir fuertemente, y la duración del electrolito se acorta. Además, la resistividad más alta de la membrana incrementa la tensión que ha de ser aplicada durante el proceso de carga, y se obtiene una tensión más baja durante una descarga convencional de una RFB. Además, la elección entre membrana aniónica o catiónica es importante dado que impone la dirección en la que se desplazan los iones. Esto puede ser crucial para el funcionamiento del sistema, dado que algunos de esos iones se transforman en gases que pueden abandonar el sistema. Esto necesitará una compensación del electrolito periódicamente. Finalmente, dependiendo del tipo de membrana que se use, se pueden usar diversas composiciones de electrolito en cada lado. En el presente sistema, solamente se podría necesitar la adición de agua pura para rellenar los electrolitos.

La composición de los electrolitos es otro aspecto clave de la presente invención. Esto tiene influencia tanto en el funcionamiento como en la capacidad de la celda electroquímica de la RFB, y en la eficacia y el emponzoñamiento del lecho catalítico. Los parámetros principales son los pares redox mediadores y sus concentraciones respectivas, el electrolito de soporte y su concentración, el pH, y el volumen de ambos electrolitos. Además, debe tenerse en cuenta la desoxigenación del sistema para el lado catódico especialmente. Según se ha mencionado con anterioridad, la elección de los pares redox mediadores se basa en las reacciones que se producirán en los lechos catalíticos, y en la reversibilidad de sus reacciones de electrodo. Para la generación de oxígeno y de hidrógeno, por ejemplo, se usa una batería de flujo redox de cerio-vanadio (RFB de Ce-V), y las reacciones de carga son proporcionadas por las reacciones 5a y 6a, y las semi-reacciones de descarga o de regeneración química por las reacciones 5b y 6b.

En el anolito:



En el catolito:



Esta disposición de RFB particular ha sido estudiada por un número de autores desde 2002 [por ejemplo, Paulenova A., Creager, S.E., Navratil, J.D. y Wei, Y. (2002). Potenciales redox y cinéticas de la reacción redox de Ce(IV)/Ce(III) y solubilidad de sulfatos de cerio en soluciones de ácido sulfúrico. *Revista de Fuentes de Potencia* 109: 431-438;

Laung, P.K., Ponce de León, C., Low, C.T.J., y Walsh, F.C. (2011). Ce(III)/Ce(IV) en ácido metanosulfónico como semi-celda positiva de una batería de flujo redox. *Electrochimica Acta* 56: 2145-2153]. El par cerio (IV)/(III) es altamente sensible a la naturaleza y la concentración del medio ácido, incrementándose el potencial redox en el orden $\text{HCl} < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HNO}_3 < \text{HClO}_4$ desde +1,28 V hasta +1,70 V en ácido 1M (Binnemans K. Aplicación de Compuestos de Cerio Tetravalente en Manual de la Física y Química de Tierra Rara, Vol. 36, 2006]. La reversibilidad del par de cerio es también altamente dependiente del ácido, donde los ligandos sulfato reducen la reversibilidad considerablemente, y estabilizan el estado de Ce(IV).

En el presente sistema, las sales iniciales que se usan son VCl_3 y $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ o $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6(\text{NH}_4)_2$, y el rango de sus concentraciones, entre 0,5M y 3M [Li, X. (2011), *supra*], y 0,5M a 2M [Leung, P.K. (2011) *supra*], respectivamente. Cuanto más altas sean las concentraciones, más alta es la densidad de energía de la RFB. La solubilidad de las especies de cerio en soluciones de alta concentración pueden ser problemáticas [Paulenova et al. (2002), *supra*], pero se puede añadir al electrolito un aditivo, que incremente la solubilidad, tal como ácido metanosulfónico [Leung (2011), *supra*, Patente US núm. 7.270.911 B2], por ejemplo. El electrolito de soporte es con frecuencia un ácido y, en la mayor parte de las publicaciones, es H_2SO_4 , con una concentración comprendida entre 0,1 y 2M [Li, X. (2011), *supra*, Rychcik, M. y Skyllas-Kazacos, M. (1988). Características de una nueva batería de flujo redox toda de vanadio. *Revista de Fuentes de Potencia* 22: 59-67]. Debido a la variación en el potencial de reducción del Ce(IV) en diferentes ácidos, el ácido nítrico es también un electrolito en la RFB de Ce-V usado en la presente memoria. Este ácido se usa solamente en el anolito, debido no obstante a la reducción del NO_3^- a NO a 0,96 V frente a SHE. El electrolito de soporte tiene la función de reducir las pérdidas óhmicas debidas a la migración de las especies electroquímicas en el campo eléctrico generado por ambos electrodos, y también puede retener las especies redox en su estado de oxidación deseado y permitir una mejor solubilidad de los diferentes mediadores. La desoxigenación del sistema con N_2 o Ar es necesaria para la estabilidad de los iones de V(II) en el catolito. Las entradas de gas inerte, posicionadas en los tanques de electrolito, permiten la desoxigenación de ambos circuitos interno y externo.

Considerando los requisitos de los lechos catalíticos 11 con respecto a los electrolitos 8, la concentración de ácido afecta considerablemente a la eficiencia de la reacción de generación de hidrógeno, pero también puede afectar a la eficiencia de la oxidación química del agua. Además, la estabilidad de ambos catalizadores en condiciones ácidas o alcalinas más bien duras, debe ser también considerada. Además, un sistema eficiente necesita asegurar que no se generan subproductos de emponzoñamiento del catalizador en los electrodos, y a la inversa, que no se produce ningún compuesto de emponzoñamiento del electrodo en los lechos catalíticos. La concentración de ambos mediadores redox es otro factor a tomar en consideración cuando se diseña la celda electroquímica; si su concentración es alta, la cantidad de catalizador deberá ser adaptada.

En la presente descripción, solamente se ha mostrado un tanque de almacenaje 9 para cada electrolito 8, aunque existen diversas disposiciones, según menciona Lepp et. Al., en la Patente US núm. 7.740.977 B2, por ejemplo. Su tamaño depende de las necesidades en cuanto a capacidad de almacenaje de la batería. Éstos están conectados a la celda electroquímica a través de conductos a base de Teflón, que están unidos herméticamente tanto a la celda electroquímica como a los tanques de almacenaje. Se usan bombas para bombear el electrolito desde los tanques de almacenaje hasta la celda electroquímica, y de nuevo a los tanques de almacenaje. La característica principal de una bomba es la tasa de flujo que ésta pueda impulsar, la cual está relacionada con su consumo de potencia. La tasa de flujo de la bomba deberá estar diseñada de acuerdo con la densidad de corriente prevista de los electrodos, y con un flujo adecuado a través de los lechos catalíticos (dependiendo de la cinética de la reacción). La energía para alimentar las bombas deberá ser tan baja como sea posible para incrementar la eficiencia global del sistema. En el sistema preliminar, se usó una bomba peristáltica, que trabaja a una tasa de flujo de 10 ml/minuto a través de la celda electroquímica 1, y a 0,1 ml/minuto a través de las cámaras catalíticas 11.

Los lechos catalíticos 11 están ensamblados como sigue: En una columna de vidrio (por ejemplo, una columna de cromatografía), se coloca un fritado en el fondo con el fin de separar la sílice dopada catalizadora o las partículas de carbono y el electrolito. Un colector de hidrógeno o de oxígeno está presente en la abertura superior de la columna, y el gas se almacena entonces en un tanque de almacenaje de hidrógeno 14 o de almacenaje de oxígeno 15. La elección de catalizador impone la eficiencia de la conversión química de los mediadores, y los gases generados. La selectividad y la actividad catalítica del catalizador son dos aspectos importantes que han de ser examinados antes de su posible aplicación en una RFB de doble circuito.

Entre los diversos catalizadores encontrados en la literatura para la generación de H_2 , se evaluaron y se probaron catalizadores a base de molibdeno en el presente sistema. Más específicamente, se estudiaron los de MoS_2 , MoS_3 , y Mo_2C . Los resultados de la cromatografía de gases (GC) han mostrado que los catalizadores a base de molibdeno producen cantidades significativas de H_2 (Pico 21, Figura 2), donde V(II) es el donador de electrones, y los protones de ácido sulfúrico son los aceptadores de electrones. La reacción química global de producción de hidrógeno es:

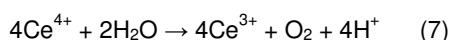


Esta reacción puede ser monitorizada de forma cuantificable usando espectrometría de UV/vis, en la que el segundo pico, de energía más baja, observado en el espectro visible para V(II) 32 (Figura 3) se cuantifica a lo largo del tiempo durante la reacción con el catalizador de Mo. La información cinética en relación con la velocidad de la reacción, puede ser evaluada con los datos espectrofotométricos, ya que la concentración de V(II) puede ser representada

respecto al tiempo (Figura 4). La representación de la Figura 4 dio una tasa aparente constante para la reacción catalizada entre V(II) y los protones que es de pseudo-primer orden con respecto a la concentración de V(II). La tasa aparente constante, k_{app} , se determinó que era $k_{app} = 5,88 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, aunque la tasa de reacción también varió con la concentración de protones y con la cantidad de catalizador.

- 5 La eficacia de la reacción con respecto a la conversión de varias concentraciones de V(II) a V(III) y H_2 , puede ser también monitorizada usando cromatografía de gases. Los resultados han sido mostrados en la Figura 5 e indican un 100% de eficacia de conversión de V(II) a gas H_2 , dentro de los errores experimentales.

Para la oxidación del agua, se han seleccionado nanopartículas de IrO_2 debido a sus propiedades catalíticas bien conocidas para esta reacción, y a la estabilidad de las nanopartículas de IrO_2 en pH ácido. Algunas pruebas preliminares tuvieron algo de éxito en presencia de Ce(IV) como aceptador de electrones, en H_2SO_4 1M y en solución neutra (es decir, agua pura). En HNO_3 1M con cerio (IV) y nitrato de amonio (CAN), la oxidación de agua catalizada es significativamente mejor, desarrollando visiblemente una cantidad copiosa de oxígeno y convirtiendo rápidamente el Ce(IV) amarillo en Ce(II) incoloro. La Figura 6 muestra un resultado de GC para el oxígeno desarrollado durante la reacción de Ce(IV) e IrO_2 en un vial de vidrio hermetizado. La reacción química catalizada global de producción de oxígeno es:



Aunque en ácido sulfúrico el par redox de Ce(IV)/(III) es termodinámicamente capaz de oxidar agua, una limitación cinética intrínseca de oxidación del agua tiende a un potencial de oxidación real más alto que los 1,23 V sugeridos termodinámicamente [Koper, M.T. (2011). Teoría termodinámica de reacciones de transferencia multi-electrones: Implicaciones para la electrocatálisis. Revista de Química Electroanalítica 660: 254-260]. Como tal, el potencial de reducción del Ce(IV) en H_2SO_4 1M es demasiado bajo (1,44 V frente a SHE) para oxidar agua, pero en HNO_3 1M el potencial de reducción es de 1,61 V frente a SHE. La voltamperimetría de las soluciones de cerio se obtuvo en electrodos de polímero de grafito en ácido sulfúrico 71 y en ácido nítrico 72, y la variación de potencial redox resulta evidente en la Figura 7. Se obtiene una reversibilidad considerablemente mejor para el par de cerio tanto en ácido sulfúrico como en ácido nítrico cuando se usa también ácido metanosulfónico. En consecuencia, el uso de ácido nítrico como anolito y de ácido sulfúrico como catolito, resulta necesario para operar el sistema catalítico dual hacia la evolución del hidrógeno y del oxígeno cuando se usa el catalizador de IrO_2 y el par redox de Ce(IV)/(III) descritos en la presente memoria.

La eficacia de conversión de Ce(IV) a Ce(III) y O_2 ha sido mostrada en la Figura 8 a continuación de la oxidación catalítica del agua usando varias concentraciones del mediador. Se tomaron muestras de GC a partir del espacio de cabecera hermetizado de viales de vidrio que contenían el anolito cargado y el catalizador. El gráfico muestra una eficacia de conversión del 86% para la evolución de O_2 .

Para la presente aplicación, el catalizador debe ser separado de los electrolitos tras la terminación de la reacción química. Por consiguiente, se pueden adoptar varias estrategias: o bien los catalizadores de nanopartículas se filtran por medio de un nanofiltro, o bien los catalizadores se depositan sobre un sustrato barato, tal como partículas de sílice, y la separación se realice mediante un simple fritado microporoso, o por último, los catalizadores se fijan fuertemente a las paredes de tubos delgados, a través de los cuales fluyen los electrolitos.

Cuando se usó MoS_2 , éste fue depositado sobre partículas de sílice mediante co-síntesis del precursor del catalizador (MoS_3) y de partículas de sílice, en condiciones alcalinas (relación molar de MoS_3 : SiO_2 de 1 : 10) [Rivera-Muñoz, E., Alonso, G., Siadati, M.H., y Chianelli, R.R. (2004). Catalizadores de MoS_2 promovidos por metal, soportados por gel de sílice, para reacciones de HDS. Catalysis Letters 94 (3-4): 199-204].

Las nanopartículas de IrO_2 fueron depositadas también sobre sílice para producir un polvo violeta. Esto se consiguió recubriendo en primer lugar las partículas de sílice con una capa catiónica de cloruro de poli-dialildimetilamonio (PDDA), agitando la sílice en una solución de NaCl y de PDDA durante 1 hora a temperatura ambiente. La solución de sílice fue centrifugada a continuación y lavada 3 veces con agua desionizada, y a continuación secada en aire a 80 °C durante 10 minutos. La PDA-sílice fue añadida a continuación a una suspensión de nanopartículas de IrO_2 , sintetizada según Hara et al. (Hara, M., Lean, J.T., Mallouk, T.E. (2001): Oxidación fotocatalítica de agua mediante sensibilizadores poliméricos de tris(4,4'-dialquil-2,2'-bipiridil)rutenio soportado por sílice y óxido de iridio coloidal. Chem. Mater. 13(12): 4668-4675], durante 1 hora a temperatura ambiente. Cada catalizador soportado por sílice fue filtrado o centrifugado a continuación, y secado a 80 °C durante 10 minutos con anterioridad a su uso. Se ha usado, sin embargo, Mo_2C tal y como se ha recibido (Carburo de molibdeno, malla de -325, 99,5%, Aldrich, Suiza), puesto que el mismo está ya en forma de polvo, el cual es altamente insoluble y de tamaño predominantemente micrométrico y superior.

Según se ha mencionado ya, se pueden investigar disposiciones alternativas, tal como los electrodos bipolares para una conversión más eficiente en la celda electroquímica o un segundo tanque para cada electrolito a efectos de mejorar la eficiencia de la producción de hidrógeno y de oxígeno (en caso de que no todo el mediador se convierta en la primera fase en la celda electroquímica). También, según el tipo de reacciones químicas que regeneren los mediadores, la instalación puede estar ligeramente adaptada a los requisitos de los compuestos químicos (es decir,

elección de membrana, del par redox, o del catalizador, del sistema de almacenaje).

5 La Figura 2 es una medición de GC para la determinación de hidrógeno a continuación de la reacción entre el catolito reducido y el Mo_2C . El frasco contenía una cantidad catalítica de Mo_2C (1 mg) y 2 ml de V(II) 20 mM, en H_2SO_4 1M, y la muestra se extrajo después de 1 hora de reacción (es decir, con la terminación de la reacción). El primer pico 21 representa el hidrógeno producido, mientras que el segundo pico 22 es para el gas nitrógeno de la muestra. Se realizaron varios experimentos "en blanco" (sin catalizador y/o donador de electrones) a efectos de verificar este resultado.

10 La Figura 3 es una superposición de espectros de UV/visible para la conversión de V(II) en V(III) a través del tiempo en presencia de Mo_2C . El catolito reducido fue extraído a continuación de la reducción en la RFB, y comprendía V(II) 100 mM en H_2SO_4 1M en condiciones de inicio. A continuación de la adición de 5 mg de Mo_2C a una muestra de 2 ml, se tomaron los espectros de UV/vis cada 30 segundos hasta la terminación (es decir, un único pico para V(III) a 600 nm). Se monitorizó la extinción del segundo pico, de energía más baja, para el V(II) 32 durante el análisis cinético, permitiendo una pseudo-reacción de primer orden con respecto a la concentración de V(II) que ha de ser determinada.

15 La Figura 5 es un gráfico de la generación total de hidrógeno respecto a la concentración de V(II). En base a las relaciones molares dadas en la ecuación 6, la reducción química de protones a hidrógeno ocurre con un 100% de eficacia (es decir, 100 mmol de V(II) da 50 mmol de hidrógeno).

20 La Figura 6 representa una medición de GC para la determinación de oxígeno después de 1 hora de agitación de la siguiente solución: 2 ml de Ce(IV) 100 mM y nitrato de amonio en HNO_3 1M, en presencia de 5 mg de IrO_2 -sílice. El pico 61 muestra la presencia de O_2 , y el pico 62 la presencia de N_2 . Estos picos fueron comparados con muestras "en blanco", en donde solamente se observó el pico 62.

La Figura 8 muestra la cantidad de oxígeno producido, y medido en el espacio de cabecera mediante GC, como una función de la cantidad de Ce(IV) en 2 ml de Ce(IV) en HNO_3 1M. La conversión media es del 86%, lo que indica algunas reacciones colaterales menores.

25 **Ejemplo 1: Producción de hidrógeno**

Se generó gas hidrógeno con éxito a partir de 2 ml de una solución que contenía H_2SO_4 1M, 20 mM V(II), y 3 mg de MoS_2 soportado por sílice o como polvo de Mo_2C según fue adquirido (la relación molar de SiO_2 : MoS_2 es de 10 : 1), bajo condiciones anaeróbicas, con agitación magnética durante 1 hora. La atmósfera (espacio de cabecera) por encima del líquido fue muestreada mediante una jeringa hermética al gas, e inyectada en la GC. El resultado para el Mo_2C (Figura 2) muestra la presencia clara de H_2 (pico 21) en comparación con la presencia inicial de N_2 (pico 22).

30 **Ejemplo 2: Producción de oxígeno**

La oxidación química del agua para la formación de gas oxígeno fue observada claramente en las siguientes condiciones experimentales: en un vial de vidrio con cierre septo, 2 ml de una solución de 100 mM de cerio y nitrato de amonio (Ce(IV)) en HNO_3 1M generada en la RFB, reaccionaron en presencia de 3 mg de $\text{IrO}_2/\text{SiO}_2$ bajo condiciones anaeróbicas, y bajo agitación durante 1 hora. La atmósfera fue muestreada usando una jeringa hermética al gas e inyectada en la GC. El resultado (Figura 6) muestra la presencia de O_2 (pico 61), y de N_2 (pico 62), el gas de fondo del experimento.

35 **Ejemplo 3: Dimensionamiento del electrolito**

40 Para la producción de 1 l de H_2 y de 0,5 l de O_2 en condiciones estándar (es decir, 44,6 mmol de H_2 y 22,3 mmol de O_2), se necesitan 89,3 mmol de V(II) y Ce(IV). Para concentraciones arbitrarias de 2M, el catolito y el anolito tienen un volumen de 89,3 ml. Cada electrolito puede contener también un electrolito de soporte ácido (por ejemplo, H_2SO_4) a una concentración de 1M, y un aditivo para incrementar la solubilidad y la estabilidad de las especies redox. A mayor escala, en una batería de flujo redox toda de vanadio de Skyllas-Kazacos [Rychcik (1998), *supra*], se usaron 80 l de cada electrolito para una batería de 1 kW. El potencial en circuito abierto fue cercano a 25 V (17 celdas), y la corriente obtenida fue de 65 A durante el proceso de carga y de aproximadamente 40,5 A durante el proceso de descarga.

50

REIVINDICACIONES

- 1.- Un sistema de batería de flujo redox, que comprende:
- a. Una batería de flujo redox, que comprende:
- 5 i. Una celda electroquímica (1) que tiene un primer compartimento que contiene un electrolito positivo (8), que comprende un par redox seleccionado a partir de Ce^{4+}/Ce^{3+} , V^{5+}/V^{4+} , MnO_4^-/Mn^{2+} , Co^{3+}/Co^{2+} y Br^-/BrO_3^- , con un electrodo (3) sumergido al menos parcialmente en el electrolito positivo; un segundo compartimento que contiene un electrolito negativo (8), que comprende un par redox seleccionado a partir de $V(III)/V(II)$, Ti^{3+}/Ti^{2+} , Cr^{3+}/Cr^{2+} , y Zn^{2+}/Zn , con un electrodo (3)
- 10 sumergido al menos parcialmente en el electrolito negativo, y una membrana (2) que separa mutuamente el primer y el segundo compartimentos,
- ii. Un primer y un segundo tanques de almacenaje (9), para el almacenaje de los electrolitos (8) positivo y negativo, respectivamente, en diferentes estados de carga,
- iii. Bombas (7) para bombear los electrolitos (8) positivo y negativo desde los compartimentos hasta los tanques de almacenaje (9) y desde los tanques de almacenaje hasta los compartimentos,
- 15 iv. Una fuente (20) y una entrada (19) de gas inerte para desoxigenar el sistema y estabilizar los electrolitos (8) cargados;
- b. Un primer lecho catalítico (11), para formar oxidativamente una especie química (13) a partir del electrolito positivo (8), y la regeneración del electrolito positivo para su reutilización en la batería de flujo redox;
- 20 c. Un segundo lecho catalítico (11), para la reducción de protones desde el electrolito negativo (8) en el gas hidrógeno molecular (12), y la regeneración del electrolito negativo para su reutilización en la batería de flujo redox, y
- d. Válvulas (17) para dirigir los electrolitos (8) entre las diferentes partes del sistema.
- 25 2.- El sistema conforme a la reivindicación 1, en el que el electrolito positivo (8) comprende un aditivo para incrementar la solubilidad del par redox.
- 3.- El sistema conforme a la reivindicación 2, en el que dicho aditivo es ácido metanosulfónico cuando el par redox es Ce^{4+}/Ce^{3+} .
- 30 4.- El sistema conforme a cualquier reivindicación anterior, en el que la membrana (2) es una membrana de intercambio iónico tal como un copolímero de fluoropolímero a base de tetrafluoretileno sulfonado, o una membrana de nanofiltración o un diafragma simple tal como amianto.
- 5.- El sistema conforme a cualquier reivindicación anterior, en el que los electrodos (3) se seleccionan a partir de electrodos metálicos, electrodos de fieltro de carbono, y otros electrodos de carbono.
- 35 6.- El sistema conforme a la reivindicación 5, en el que los electrodos (3) son electrodos de carbono modificados mediante catalizadores de nanopartículas.
- 7.- El sistema conforme a cualquier reivindicación anterior, en el que dicha especie química es O_2 .
- 8.- El sistema conforme a cualquier reivindicación anterior, en el que se mezcla un compuesto adicional con el electrolito positivo (8) con anterioridad a su paso al primer lecho catalítico (11).
- 40 9.- El sistema conforme a la reivindicación 8, en el que el compuesto adicional es un cloruro para producir cloro, SO_2 para producir H_2SO_4 , o cualquier compuesto orgánico para producir CO_2 .
- 10.- El sistema conforme a cualquier reivindicación anterior, en el que el primer lecho catalítico (11) comprende óxidos de IrO_2 , RuO_2 , Mn y/o Co , para la oxidación de agua en oxígeno.
- 11.- El sistema conforme a cualquier reivindicación anterior, en el que el segundo lecho catalítico (11) comprende metales preciosos tales como paladio o platino, MoS_2 o MO_2C para reducción de protones a hidrógeno.
- 45 12.- El sistema conforme a cualquier reivindicación anterior, en el que la celda electroquímica comprende un apilamiento bipolar de electrodos.

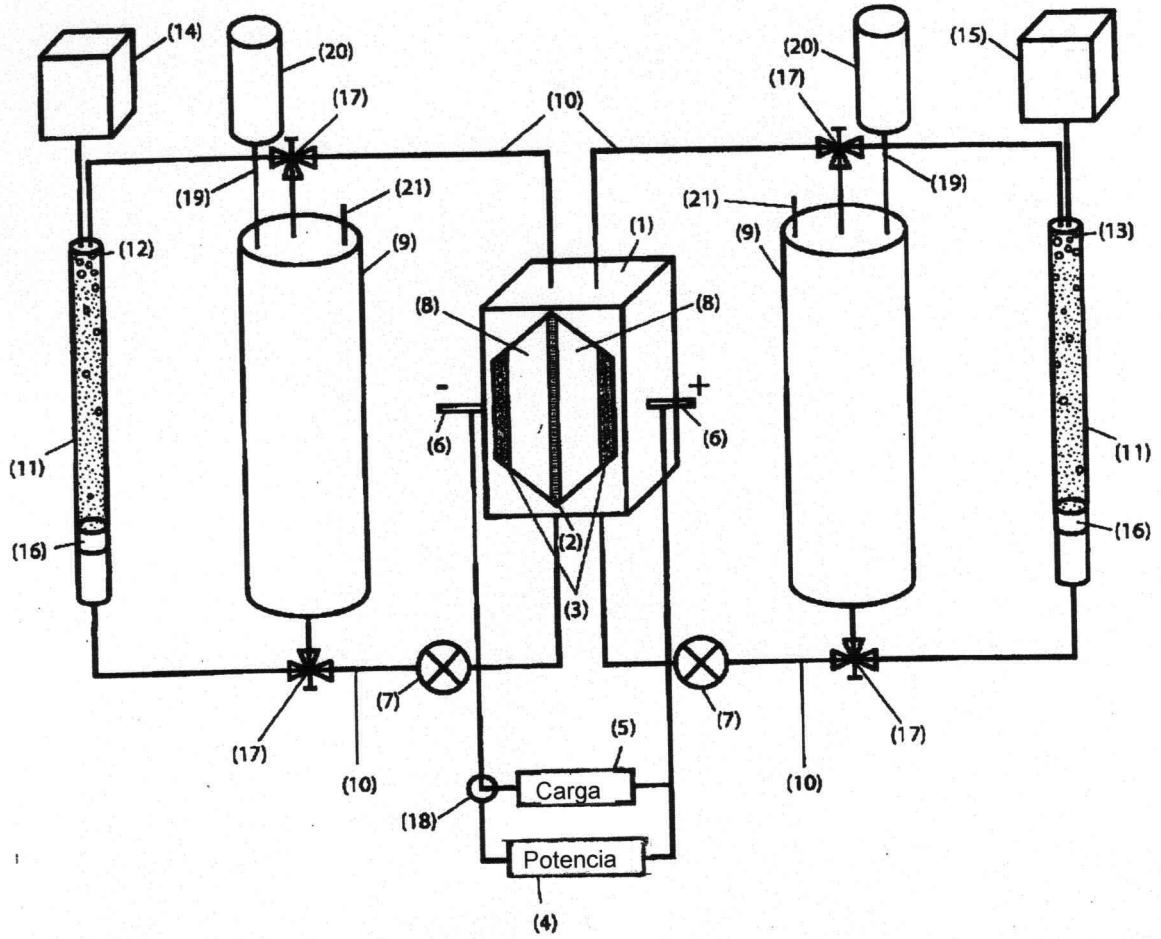


Figura 1

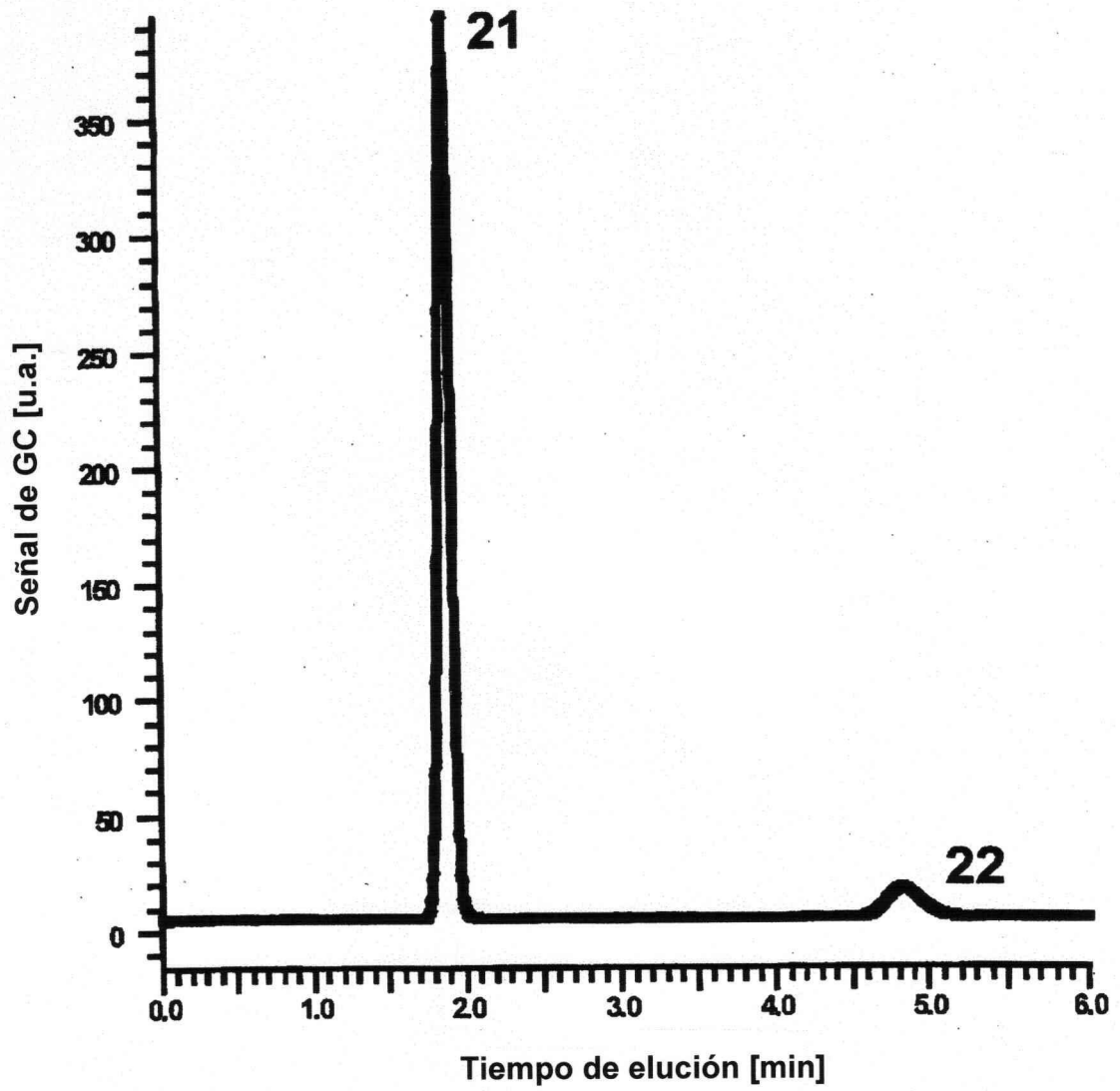


Figura 2

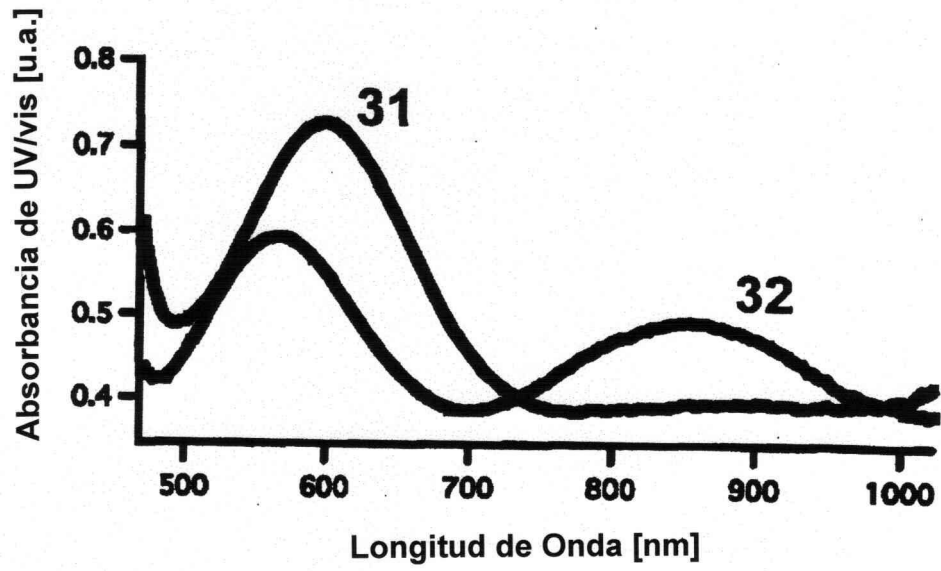


Figura 3

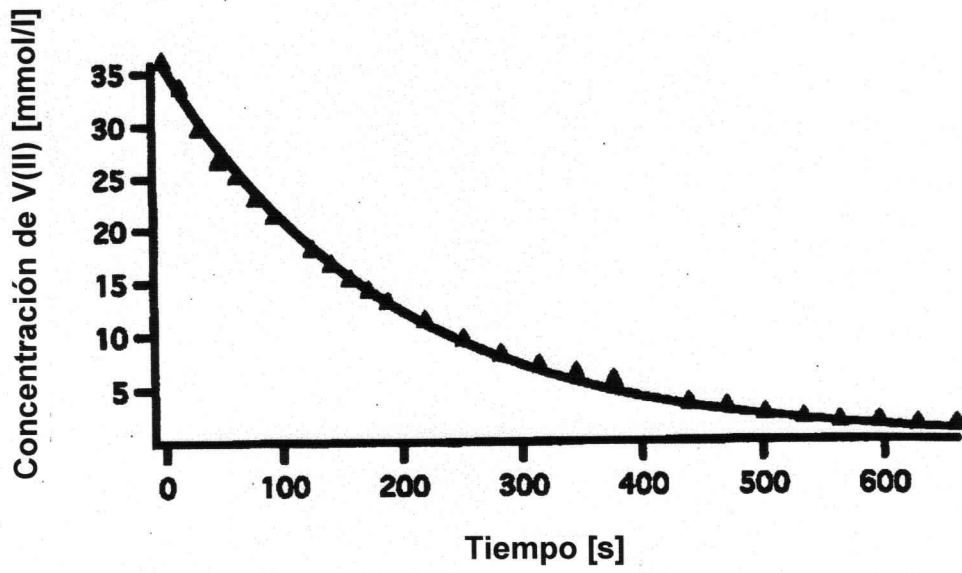


Figura 4

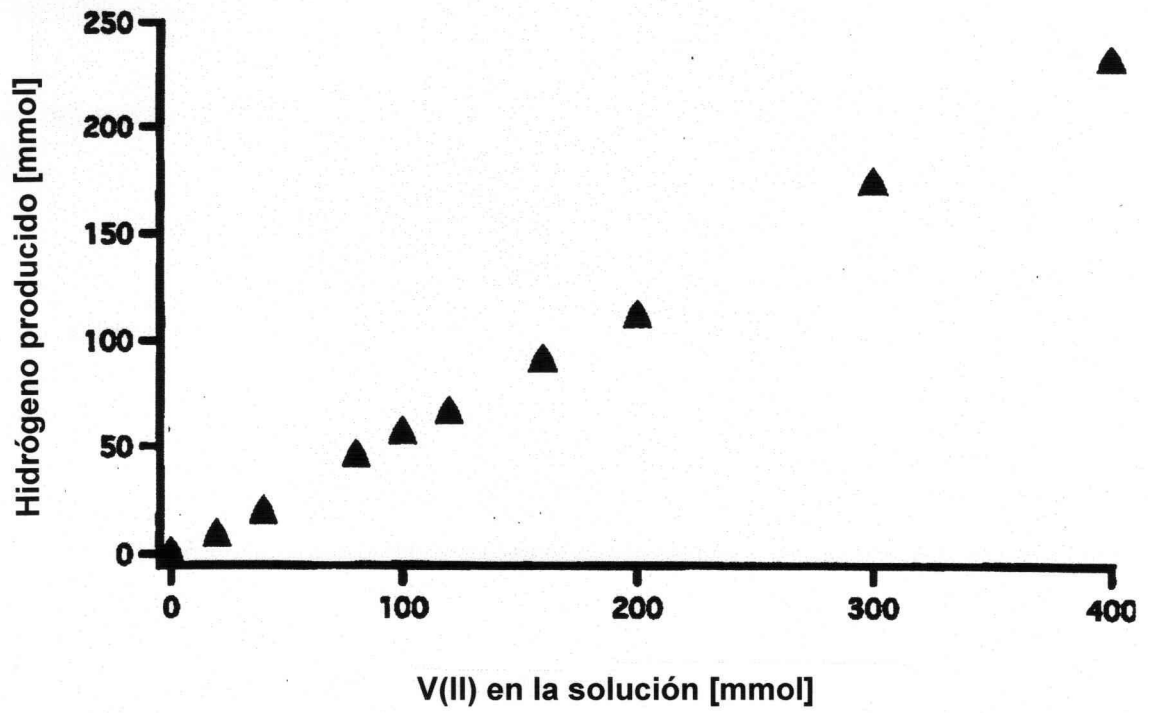


Figura 5

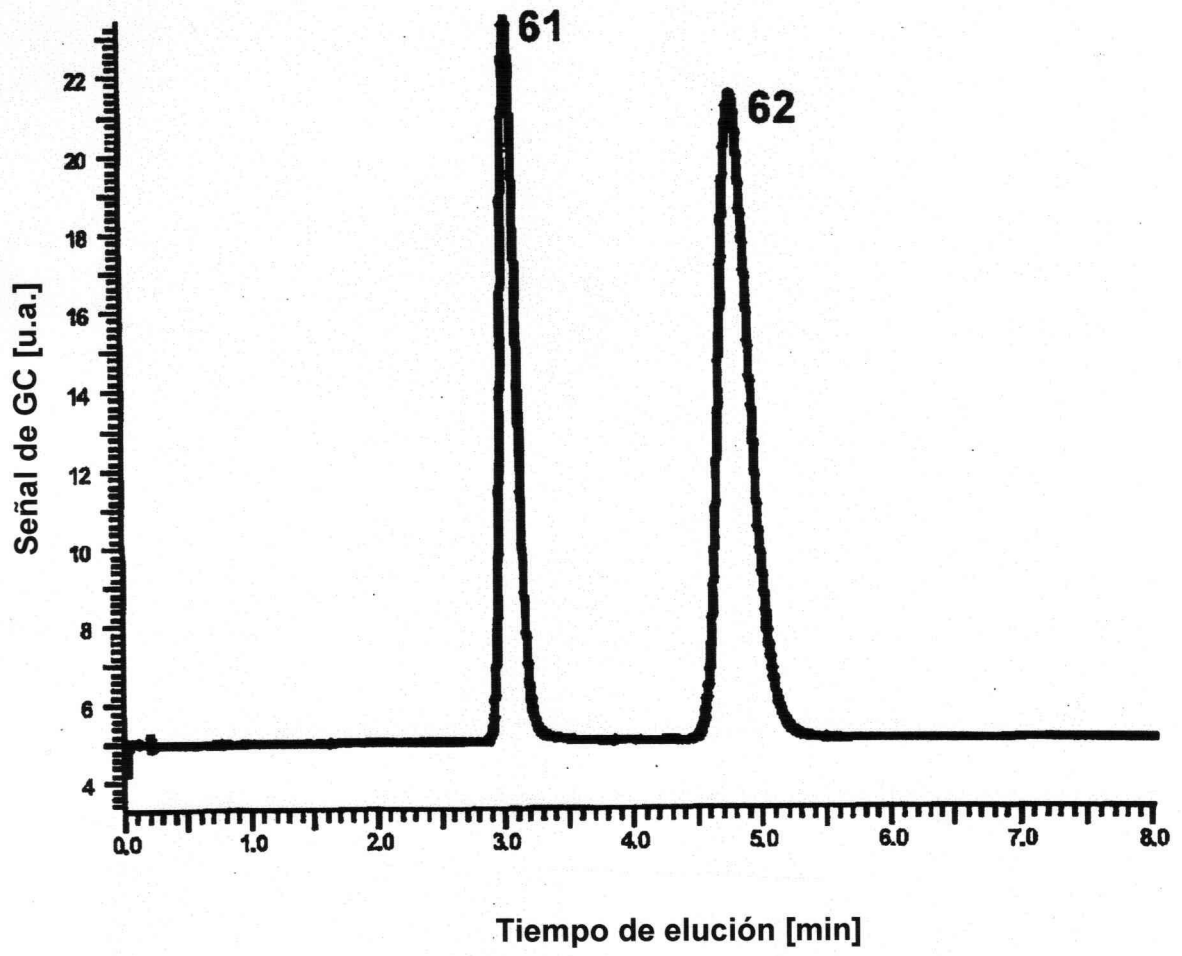


Figura 6

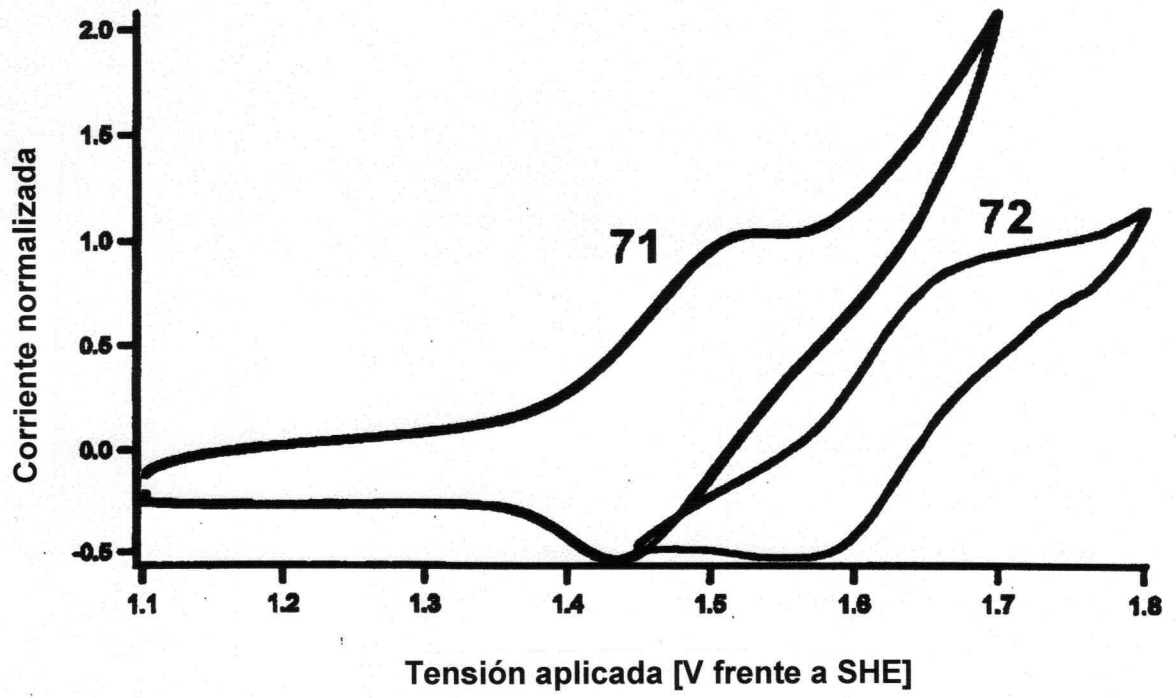


Figura 7

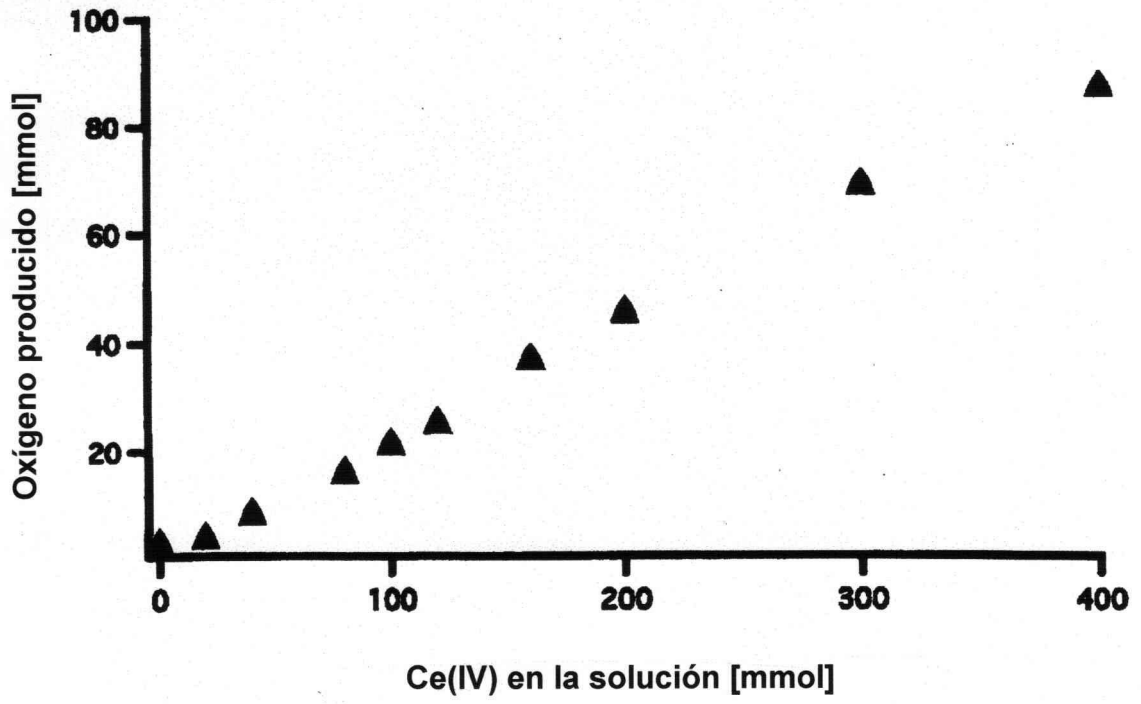


Figura 8