

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 705**

51 Int. Cl.:

H01M (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 2/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.03.2011 PCT/JP2011/055418**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2011 WO11111717**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2011 E 11753375 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2546914**

54 Título: **Batería de flujo redox**

30 Prioridad:

07.03.2011 JP 2011049693

07.03.2011 JP 2011049692

10.09.2010 JP 2010203447

12.03.2010 JP 2010056443

12.03.2010 JP 2010056442

12.03.2010 JP 2010056441

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

12.12.2016

73 Titular/es:

SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.
(100.0%)

5-33 Kitahama 4-chome
Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0041, JP

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 593 705 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Batería de flujo redox

5 **Campo técnico**

La presente invención se relaciona con una batería de flujo redox y con un método de operación de la misma. Más en particular, la presente invención se relaciona con una batería de flujo redox capaz de generar una gran fuerza electromotriz.

10

Técnica anterior

Como forma de combatir el calentamiento global, se ha promovido en los últimos años la introducción de nueva energía, tal como la generación de energía fotovoltaica solar y la generación de energía eólica, a nivel mundial. Dado que los rendimientos de estas generaciones de energía resultan afectados por el clima, se predice que la introducción a gran escala causará problemas en la operación de los sistemas energéticos, tales como dificultad para mantener frecuencias y voltajes. Como forma de resolver dichos problemas, se espera la instalación de acumuladores de gran capacidad para suavizar las variaciones de rendimiento, para acumular el excedente de energía y para nivelar la carga.

15

20

25

Una batería de flujo redox es uno de los acumuladores de gran capacidad. En una batería de flujo redox, se suministran un electrolito de electrodo positivo y un electrolito de electrodo negativo a una pila de batería que tiene una membrana interpuesta entre un electrodo positivo y un electrodo negativo para cargar y descargar la batería. Se utiliza representativamente como electrolitos una solución acuosa que contiene un ion metálico que tiene una valencia que cambia por oxidación-reducción. Como baterías de flujo redox representativas, se incluyen una batería de flujo redox basada en hierro-cromo que contiene un ion hierro para electrodo positivo y un ion cromo para electrodo negativo y una batería de flujo redox basada en vanadio que contiene un ion vanadio para los electrodos tanto positivo como negativo (v.g., Literatura de patente 1).

30

Lista de citas

Literatura de patente

PTL 1: Patente Japonesa Abierta al Público N° 2006-147374

35

Resumen de la invención**Problema técnico**

40

Se ha comercializado la batería de flujo redox basada en vanadio, y se espera que tenga un uso continuado. No puede decirse, sin embargo, que la batería de flujo redox convencional basada en hierro-cromo y la batería de flujo redox basada en vanadio tengan una fuerza electromotriz suficientemente grande. Con objeto de satisfacer la futura demanda a nivel mundial, se desea desarrollar una nueva batería de flujo redox que tenga una mayor fuerza electromotriz y que contenga un ion metálico usado para un material activo que se pueda suministrar de manera estable, y preferiblemente que se pueda suministrar de manera estable a bajo coste.

45

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar una batería de flujo redox capaz de generar una gran fuerza electromotriz. Es otro objeto de la presente invención proporcionar un método de operación de una batería de flujo redox capaz de mantener un estado en el que la batería tiene excelentes propiedades de batería.

50

Solución al problema

La presente invención proporciona una batería de flujo redox según la reivindicación 1. Una posible forma de mejorar la fuerza electromotriz es usar un ion metálico que tenga un elevado potencial de oxidación-reducción estándar para un material activo. Los iones metálicos $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ para un material activo de electrodo positivo usado en una batería de flujo redox convencional tienen potenciales de oxidación-reducción estándar de 0,77 V y 1,0 V, respectivamente. Los presentes inventores estudiaron una batería de flujo redox que contenía, como ion metálico para un material activo de electrodo positivo, manganeso (Mn), que es un ion metálico hidrosoluble, que tiene un potencial de oxidación-reducción estándar superior al de los iones metálicos convencionales, que es relativamente más barato que el vanadio y que también se considera más preferible en términos de suministro de recursos. $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ tiene un potencial de oxidación-reducción estándar de 1,51 V, y un ion manganeso tiene propiedades deseables para constituir un par redox con una mayor fuerza electromotriz.

60

Cuando se usa un ion manganeso como ion metálico para un material activo de electrodo positivo, sin embargo, precipita MnO_2 sólido durante la carga y descarga.

65

Mn^{3+} es inestable y produce Mn^{2+} (divalente) y MnO_2 (tetravalente) a través de la siguiente reacción de desproporción en una solución acuosa de iones manganeso.

Reacción de desproporción: $2Mn^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons Mn^{2+} + MnO_2$ (precipitación) + $4H^+$

Se entiende por la anterior expresión de la reacción de desproporción que se puede suprimir la precipitación de MnO_2 en alguna medida reduciendo el H_2O relativamente, *v.g.*, aumentando la concentración de un ácido (*v.g.*, ácido sulfúrico) en un solvente para un electrolito cuando se usa una solución acuosa de ácido, tal como una solución acuosa de ácido sulfúrico, como solvente. Aquí, para obtener una batería de flujo redox práctica como acumulador de gran capacidad como se ha discutido anteriormente, es deseable que el ion manganeso tenga una solubilidad no inferior a 0,3 M desde el punto de vista de la densidad energética. Un ion manganeso, sin embargo, tiene la propiedad de que su solubilidad disminuye a medida que aumenta la concentración de ácido (*v.g.*, la concentración de ácido sulfúrico). A saber, si se aumenta la concentración de ácido para suprimir la precipitación de MnO_2 , no se puede aumentar la concentración del ion manganeso en el electrolito, lo que da lugar a una menor densidad energética. Además, dependiendo del tipo de ácido, el aumento en la concentración de ácido puede provocar un aumento en la viscosidad de un electrolito, lo que da como resultado dificultad en su utilización.

Los presentes inventores estudiaron además una condición en la que apenas se produce precipitación debida a la reacción de desproporción de Mn (trivalente), la reacción de Mn^{2+}/Mn^{3+} tiene lugar de manera estable y se obtiene una solubilidad práctica, incluso cuando se usa un ion manganeso para el material activo de electrodo positivo. Como resultado, se ha visto que (1) gracias al contenido de un ion metálico específico en el electrolito de electrodo positivo y (2) operando la batería de tal modo que el electrolito de electrodo positivo tenga un estado de carga (EDC, al que también se hace referencia como profundidad de carga) dentro de un rango específico, se puede utilizar adecuadamente como medio para suprimir la precipitación.

En cuanto al punto (1) anterior, aunque el mecanismo preciso no está claro, se ha visto que se puede suprimir eficazmente la precipitación mediante el contenido de un ion manganeso, así como de un ion titanio, en el electrolito de electrodo positivo. En particular, han descubierto el hecho sorprendente de que no se observa substancialmente la precipitación incluso cuando se realiza la carga con un elevado EDC del electrolito de electrodo positivo, tal como un EDC de más del 90%, o incluso de no menos del 130%, cuando se calcula el EDC sobre la suposición de que todas las reacciones de iones manganeso son reacciones de un electrón ($Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e^-$). Dado que se puede suprimir eficazmente la precipitación gracias a la coexistencia de ion manganeso e ion titanio, el ion manganeso puede tener una solubilidad de un valor suficientemente práctico sin hacer que la concentración de ácido en el solvente sea innecesariamente alta. También han descubierto el hecho novedoso de que el MnO_2 (tetravalente), que se considera que se ha generado durante la carga con un EDC no inferior al 100%, no precipita, sino que puede reducirse a Mn (divalente) durante la descarga. Gracias a estos hallazgos, se espera que las propiedades de las baterías mejorarán aún más mediante el empleo del medio de supresión (1) anterior.

En cuanto al punto (2) anterior, se ha visto que la precipitación puede ser eficazmente suprimida operando la batería de tal forma que el electrolito de electrodo positivo tenga un EDC de no más del 90%. Como la precipitación puede ser suprimida en estas condiciones operativas específicas, el ion manganeso puede tener una solubilidad de un valor suficientemente práctico sin hacer que la concentración de ácido en el solvente sea innecesariamente elevada. También han descubierto el hecho novedoso de que, en estas condiciones operativas específicas, incluso aunque precipite una pequeña cantidad de MnO_2 , el MnO_2 (tetravalente) que ha precipitado durante la carga y descarga puede estar al menos parcialmente reducido a Mn (divalente).

También se ha visto que las baterías de flujo redox basadas en Ti/Mn, basadas en V/Mn, basadas en Cr/Mn, basadas en Zn/Mn y basadas en Sn/Mn que contienen un ion manganeso para un material activo de electrodo positivo, y que contienen al menos un tipo de ion metálico seleccionado entre un ion titanio, un ion vanadio, un ion cromo, un ion zinc y un ion estaño para un material activo de electrodo negativo pueden tener una gran fuerza electromotriz y pueden funcionar bien y de manera estable con electrolitos en los que estaban disueltos los anteriores iones metálicos en gran concentración. En particular, utilizando un ion manganeso como material activo de electrodo positivo, utilizando un electrolito que contiene un ion titanio como electrolito de electrodo positivo, utilizando un ion titanio como material activo de electrodo negativo y utilizando un electrolito que contiene un ion manganeso como electrolito de electrodo negativo, es decir, equilibrando los tipos de iones metálicos en los electrolitos de ambos electrodos entre sí, se pueden conseguir efectos particulares. A saber, (1) se puede prevenir eficazmente un fenómeno en el cual la capacidad de la batería disminuye debido a una reducción relativa en la cantidad de iones metálicos que reaccionarían originalmente en cada electrodo como resultado del movimiento de los iones metálicos hacia un contraelectrodo; (2) incluso aunque se produzca transferencia líquida (fenómeno en el cual un electrolito de un electrodo se mueve hacia el otro electrodo) a lo largo del tiempo debido a carga y descarga para causar una variación en la cantidad de electrolito y en la concentración de iones entre ambos electrodos, la variación puede ser fácilmente corregida mezclando los electrolitos de ambos electrodos entre sí; y (3) se consigue una gran capacidad de fabricación de los electrolitos. La presente invención se basa en estos hallazgos.

La presente invención se relaciona con una batería de flujo redox en la cual se suministran un electrolito de

electrodo positivo y un electrolito de electrodo negativo a una pila de batería que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y una membrana interpuesta entre los electrodos, para cargar y descargar la batería. El electrolito de electrodo positivo contiene un ion manganeso y el electrolito de electrodo negativo contiene al menos un tipo de ion metálico seleccionado entre un ion titanio, un ion vanadio, un ion cromo, un ion zinc y un ion estaño. La batería de flujo redox incluye medios de supresión de la precipitación para suprimir la precipitación de MnO_2 . Los medios de supresión de la precipitación son:

(1) Como medio de supresión de la precipitación, el electrolito de electrodo positivo contiene un ion titanio.

En un ejemplo de referencia (2), como medio de supresión de la precipitación, la batería es operada de tal modo que el electrolito de electrodo positivo tenga un EDC de no más del 90% cuando se calcula suponiendo que se trata de una reacción de un electrón. Además, cuando el electrolito de electrodo positivo contiene un ion titanio, se puede aplicar la siguiente realización (3).

(3) Tanto el electrolito de electrodo positivo como el electrolito de electrodo negativo contienen tanto un ion manganeso como un ion titanio.

Según las realizaciones anteriores, se espera obtener una gran fuerza electromotriz igual o superior a las de las baterías de flujo redox convencionales, y suministrar de manera estable los materiales activos usando un ion metálico relativamente barato (ion manganeso) al menos como material activo de electrodo positivo. En particular, según la anterior realización (3), se espera suministrar de manera estable tanto el material activo de electrodo positivo como el material activo de electrodo negativo.

Además, según las anteriores realizaciones (1) y (3), la coexistencia del ion manganeso y del ion titanio en el electrolito de electrodo positivo puede prevenir la precipitación substancial de MnO_2 y permitir una reacción estable de $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ usando el ion manganeso como material activo, consiguiendo de este modo una operación satisfactoria de carga y descarga. Además, cualquier MnO_2 generado no precipita y puede ser utilizado como material activo, consiguiendo así una mayor capacidad de la batería. Más aún, según la anterior realización (3), se puede suprimir la disminución de capacidad de la batería debida al movimiento de los iones metálicos hacia un contraelectrodo, ya que los tipos de iones metálicos en los electrolitos de ambos electrodos son iguales entre sí, lo que asegura una capacidad estable de la batería a lo largo de un prolongado período de tiempo.

Según el anterior ejemplo de referencia (2), las condiciones operativas específicas pueden suprimir eficazmente la precipitación de MnO_2 usando el ion manganeso. Por lo tanto, apenas se producen problemas tales como una disminución en la cantidad de material activo de electrodo positivo debida a la precipitación de MnO_2 , y la reacción de $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ puede tener lugar de manera estable, gracias a lo cual se consigue una operación satisfactoria de carga y descarga.

Además, según las anteriores realizaciones que pueden suprimir la precipitación de MnO_2 , la concentración de ácido en el solvente no necesita ser excesivamente elevada, por lo que se puede aumentar la solubilidad del ion manganeso en el electrolito de electrodo positivo, para alcanzar una concentración práctica de ion manganeso, aumentando así la densidad energética y la capacidad de la batería. Por lo tanto, se espera utilizar adecuadamente la batería de flujo redox según la presente invención para suavizar las variaciones de rendimiento, para almacenar el excedente de energía y para la nivelación de carga de nueva energía.

Además, según la anterior realización (3), como los tipos de iones metálicos en los electrolitos de ambos electrodos son iguales entre sí, se puede corregir fácilmente la variación en la cantidad de electrolito y en la concentración iónica debida a transferencia líquida, y se alcanza una gran capacidad de fabricación de los electrolitos.

Con respecto al anterior ejemplo de referencia (2), se controla la operación de tal forma que el electrolito de electrodo positivo tenga un EDC de no más del 90% cuando se calcula el EDC sobre la suposición de que todas las reacciones de iones manganeso son reacciones de un electrón ($\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + e^-$). Se ha visto que, cuanto menor sea el EDC, más fácilmente se puede suprimir la precipitación de MnO_2 , y que el MnO_2 no precipita substancialmente cuando el EDC no es mayor del 70%, como se demuestra en ejemplos experimentales que se describirán más adelante. Es, por lo tanto, preferible para controlar la operación ajustar representativamente el voltaje de cambio dependiendo de la composición líquida del electrolito, de tal forma que el EDC no sea mayor del 70% cuando se calcula sobre la suposición de una reacción de un electrón.

En la presente invención, donde se usa un ion manganeso, se considera que se produce principalmente una reacción de un electrón, y por ello se calcula el EDC sobre la suposición de una reacción de un electrón. Sin embargo, no sólo puede producirse una reacción de un electrón, sino también una reacción de dos electrones ($\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + 2e^-$), y por ello la presente invención permite una reacción de dos electrones. Cuando se produce una reacción de dos electrones, se consigue el efecto de aumento de la densidad energética.

En realizaciones específicas del electrolito de electrodo positivo, el electrolito de electrodo positivo contiene, cuando no contiene un ion titanio, al menos un tipo de ion manganeso seleccionado entre un ion manganeso divalente y un ion manganeso trivalente, o el electrolito de electrodo positivo contiene, cuando contiene un ion titanio, al menos un

tipo de ion manganeso seleccionado entre un ion manganeso divalente y un ion manganeso trivalente, y un ion titanio tetravalente. Gracias a contener uno de los iones manganeso antes descritos, el ion manganeso divalente (Mn^{2+}) existe durante la descarga y el ion manganeso trivalente (Mn^{3+}) existe durante la carga, lo que da lugar a la existencia de ambos iones manganeso a través de carga y descarga repetidas. El uso de dos iones manganeso Mn^{2+}/Mn^{3+} como material activo de electrodo positivo proporciona un gran potencial de oxidación-reducción estándar, por lo que se puede producir una batería de flujo redox con una gran fuerza electromotriz. En la realización en la que existen tanto el ion manganeso como el ion titanio tetravalente, se puede suprimir la precipitación de MnO_2 sin usar las condiciones operativas específicas en las que el EDC está dentro del rango específico antes descrito. El ion titanio tetravalente puede estar contenido en el electrolito por disolución de sulfato ($Ti(SO_4)_2$, $TiOSO_4$) en el solvente para el electrolito, por ejemplo, y existe representativamente como Ti^{4+} . El ion titanio tetravalente puede incluir TiO^{2+} o similar. El ion titanio que existe en el electrodo positivo sirve principalmente para suprimir la precipitación de MnO_2 , y no sirve activamente como material activo.

Aunque la presente invención suprime la precipitación de MnO_2 usando un ion titanio como se ha descrito anteriormente, por ejemplo, se considera que existe manganeso tetravalente dependiendo del EDC durante la operación real. De manera alternativa, aunque la presente invención suprime la reacción de desproporción de Mn (trivalente) en las condiciones operativas específicas antes descritas, por ejemplo, se puede producir una reacción de desproporción, aunque sólo ligeramente, durante la operación real. Si se produce la reacción de desproporción, puede existir manganeso tetravalente. A saber, la presente invención incluye las siguientes realizaciones específicas en las que está contenido manganeso tetravalente.

(1) Una realización en la que el electrolito de electrodo positivo contiene al menos un tipo de ion manganeso seleccionado entre un ion manganeso divalente y un ion manganeso trivalente, manganeso tetravalente y un ion titanio tetravalente.

(2) Una realización en la que el electrolito de electrodo positivo contiene al menos un tipo de ion manganeso seleccionado entre un ion manganeso divalente y un ion manganeso trivalente, y manganeso tetravalente.

Se considera que el manganeso tetravalente antes descrito es MnO_2 , y se considera que este MnO_2 no es una precipitación sólida, sino que existe en un estado estable en el que el MnO_2 parece haberse disuelto en el electrolito. Este MnO_2 que flota en el electrolito puede ser usado repetidamente reduciéndolo a Mn^{2+} (descargado) por una reacción de dos electrones durante la descarga, a saber, sirviendo como material activo, para contribuir a un aumento en la capacidad de la batería. Por consiguiente, la presente invención permite la existencia de manganeso tetravalente.

Por otro lado, el electrolito de electrodo negativo puede contener un solo tipo de ion metálico seleccionado entre un ion titanio, un ion vanadio, un ion cromo, un ion zinc y un ion estaño, o puede contener una pluralidad de tipos de estos iones metálicos enumerados. Cada uno de estos iones metálicos es hidrosoluble y es fácilmente utilizado, ya que se obtiene un electrolito como una solución acuosa. Utilizando dichos iones metálicos como material activo de electrodo negativo y el ion manganeso como material activo de electrodo positivo, se puede obtener una batería de flujo redox con una gran fuerza electromotriz.

En la realización en la que el electrolito de electrodo negativo contiene un solo tipo de ion metálico seleccionado entre los iones metálicos anteriores, una batería de flujo redox basada en titanio-manganeso que contiene un ion titanio como material activo de electrodo negativo genera una fuerza electromotriz de aproximadamente 1,4 V. Se ha visto sorprendentemente que, incluso en una realización en la que el electrolito de electrodo positivo no contiene un ion titanio al comienzo de la operación, si hay un ion titanio contenido en el electrolito de electrodo negativo y se mezcla en el electrolito de electrodo positivo en alguna medida debido a transferencia líquida en el curso del tiempo como resultado de carga y descarga repetidas, se puede suprimir la precipitación de MnO_2 aunque el mecanismo preciso no está claro. También se ha visto sorprendentemente que, cuando existe un ion titanio en el electrolito de electrodo positivo, cualquier MnO_2 generado no precipita, sino que existe de manera estable en el electrolito para permitir la carga y descarga. Por lo tanto, como se puede suprimir la precipitación de MnO_2 y se puede estabilizar el Mn^{3+} para permitir una suficiente carga y descarga de esta forma, es preferible usar un ion titanio como material activo de electrodo negativo.

En particular, en una realización en la que el electrolito de electrodo positivo contiene un ion manganeso, así como un ion titanio, que sirven como materiales activos, y el electrolito de electrodo negativo contiene un ion titanio que sirve como material activo desde el inicio de la operación, los tipos de iones metálicos existentes en los electrolitos de ambos electrodos se solapan, por lo que apenas se producen inconvenientes debidos a transferencia líquida. Por otro lado, en un ejemplo de referencia donde el electrolito de electrodo positivo no contiene un ion titanio y se usa un ion titanio como material activo de electrodo negativo desde el inicio de la operación, es preferible suprimir activamente la precipitación de MnO_2 en las condiciones operativas específicas antes descritas, ya que la transferencia líquida no es esencialmente un fenómeno preferible.

En las realizaciones en las que el electrolito de electrodo negativo contiene un solo tipo de ion metálico seleccionado entre los iones metálicos anteriores, una batería de flujo redox basada en vanadio-manganeso que contenga un ion

vanadio puede tener una fuerza electromotriz de aproximadamente 1,8 V, una batería de flujo redox basada en cromo-manganeso que contenga un ion cromo puede tener una fuerza electromotriz de aproximadamente 1,9 V y una batería de flujo redox basada en zinc-manganeso que contenga un ion zinc puede tener una mayor fuerza electromotriz de aproximadamente 2,2 V. Una batería de flujo redox basada en estaño-manganeso que contenga un ion estaño puede tener una fuerza electromotriz de aproximadamente 1,4 V, la cual es similar a la fuerza electromotriz de una batería de flujo redox basada en titanio-manganeso.

Las realizaciones en las que el electrolito de electrodo negativo contiene un solo tipo de ion metálico seleccionado entre los anteriores iones metálicos incluyen realizaciones en las que el electrolito de electrodo negativo satisface cualquiera de los siguientes puntos (1) a (5):

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

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

Si se satisface el punto (2) anterior, al contener uno de los iones vanadio antes descritos, existe un ion vanadio trivalente (V^{3+}) durante la descarga y existe un ion vanadio divalente (V^{2+}) durante la carga, lo que da lugar a la existencia de ambos iones vanadio por carga y descarga repetidas. Si se satisface el punto (3) anterior, al contener uno de los iones cromo antes descritos, existe un ion cromo trivalente (Cr^{3+}) durante la descarga y existe un ion cromo divalente (Cr^{2+}) durante la carga, lo que da lugar a la existencia de ambos iones cromo por carga y descarga repetidas. Si se satisface el punto (4) anterior, al contener el ion zinc divalente, existe un ion zinc divalente (Zn^{2+}) durante la descarga y existe zinc metálico (Zn) durante la carga, lo que da lugar a la existencia del ion zinc divalente por carga y descarga repetidas. Si se satisface el punto (5) anterior, al contener uno de los iones estaño antes descritos, existe un ion estaño tetravalente (Sn^{4+}) durante la descarga y existe un ion estaño divalente (Sn^{2+}) durante la carga, lo que da lugar a la existencia de ambos iones estaño por carga y descarga repetidas.

Si el electrolito de electrodo negativo contiene una pluralidad de tipos de iones metálicos, es preferible combinar los iones metálicos considerando el potencial de oxidación-reducción estándar de cada metal, de tal forma que cada ion metálico esté sucesivamente implicado en la reacción de la batería con un aumento en el voltaje durante la carga. Según el orden de nobleza del potencial, Ti^{3+}/Ti^{4+} , V^{2+}/V^{3+} y Cr^{2+}/Cr^{3+} se combinan y están contenidos en una realización preferida. Además, el electrodo negativo puede también contener un ion manganeso, y el electrolito de electrodo negativo puede contener un ion titanio y un ion manganeso, o un ion cromo y un ion manganeso, por ejemplo. El ion manganeso contenido en el electrolito de electrodo negativo no es para que funcione como material activo, sino principalmente para que cause solapamiento de los tipos de iones metálicos en los electrolitos de ambos electrodos. Más concretamente, si el material activo de electrodo negativo contiene un ion titanio, y contiene un ion manganeso para que se solape o se iguale al tipo de ion metálico en el electrolito de electrodo positivo, por ejemplo, el electrolito de electrodo negativo puede contener al menos un tipo de ion titanio seleccionado entre un ion titanio trivalente y un ion titanio tetravalente, y un ion manganeso divalente, o puede contener al menos un tipo de ion titanio seleccionado entre un ion titanio divalente, un ion titanio trivalente y un ion titanio tetravalente, y un ion manganeso divalente. El electrolito de electrodo positivo contiene, además del ion manganeso que sirve como material activo de electrodo positivo, un ion metálico que no funciona substancialmente como material activo, que es el ion titanio antes mencionado. Por ejemplo, el electrolito de electrodo negativo puede contener un ion cromo y un ion manganeso (representativamente, un ion manganeso divalente), y el electrolito de electrodo positivo puede contener, además del ion manganeso y del ion titanio antes mencionados, un ion cromo (representativamente, un ion cromo trivalente). Cuando los tipos de iones metálicos en los electrolitos de ambos electrodos se solapan o se hacen iguales entre sí de esta manera, se pueden conseguir los siguientes efectos. A saber, (1) se puede suprimir un fenómeno en el cual la capacidad de la batería disminuye debido a una reducción en la cantidad de iones metálicos que reaccionarían originalmente como material activo en cada electrodo como resultado del movimiento relativo de los iones metálicos en cada electrodo a un contraelectrodo debido a transferencia líquida; (2) incluso aunque las cantidades de electrolitos se desequilibren debido a transferencia líquida, se pueden corregir fácilmente las cantidades desequilibradas, y (3) se alcanza una gran capacidad de fabricación de los electrolitos.

En la batería de flujo redox de la presente invención en la que el electrolito de electrodo positivo contiene un ion titanio, la concentración del ion titanio en el electrolito de electrodo positivo no es inferior al 50% de la concentración del ion manganeso en el electrolito de electrodo positivo.

Estudios realizados por los presentes inventores han encontrado que, como se demuestra en los ejemplos experimentales que se describirán más adelante, se pueden aumentar la densidad energética y la fuerza electromotriz con un aumento en la razón de concentración del ion titanio con respecto al ion manganeso usados como materiales activos de electrodo positivo en el electrolito de electrodo positivo, a saber, Ti de electrodo positivo/Mn de electrodo positivo. Específicamente, se pueden mejorar la densidad energética y similares fijando la razón Ti de electrodo positivo/Mn de electrodo positivo en no menos del 50%. Se considera que la razón de esto es que la concentración de ion titanio en el electrodo positivo aumenta relativamente cuando la razón Ti de electrodo positivo/Mn de electrodo positivo queda dentro del rango anterior, suprimiendo así de manera eficaz la generación de una precipitación (sólido) de MnO_2 , y la reacción de dos electrones, incluyendo la reacción de trivalente \rightarrow tetravalente puede producirse durante carga sobre el ion manganeso en el electrodo positivo, además de la reacción de un electrón de divalente \rightarrow trivalente, alcanzándose así una densidad energética que es aproximadamente 1,5 veces mayor que la correspondiente a cuando sólo se produce la reacción de un electrón. Se pueden aumentar la densidad energética y similares con un aumento en la razón anterior de concentración iónica, a saber, la razón Ti de electrodo positivo/Mn de electrodo positivo. Cuando la razón Ti de electrodo positivo/Mn de electrodo positivo no es inferior al 80%, se puede aumentar aún más la densidad energética, así como la fuerza electromotriz del manganeso. Cuando la razón Ti de electrodo positivo/Mn de electrodo positivo no es inferior al 100%, a saber, cuando la concentración de ion titanio en el electrodo positivo es igual o superior a la concentración de ion manganeso en el electrodo positivo, se puede maximizar la fuerza electromotriz del manganeso. Aunque el límite superior para la anterior razón de concentración iónica, a saber, la razón Ti de electrodo positivo/Mn de electrodo positivo, no está particularmente fijado, es preferible que las concentraciones del ion manganeso y del ion titanio estén dentro de un rango específico que se describirá más adelante. Cuando se opera la batería a lo largo de un prolongado período de tiempo, se puede monitorizar y ajustar la concentración de cada ion según sea necesario.

En una realización de la batería de flujo redox de la presente invención en la que el electrolito de electrodo positivo contiene un ion titanio, el electrolito de electrodo negativo contiene un ion titanio, y la concentración del ion titanio en el electrolito de electrodo negativo es igual o superior a la concentración del ion titanio en el electrolito de electrodo positivo.

Los presentes inventores han visto que la densidad energética puede disminuir en una batería de flujo redox en la que el electrolito de electrodo positivo contiene un ion titanio debido a la difusión del ion titanio en el electrolito de electrodo positivo hacia el electrodo negativo a lo largo del tiempo (el ion se mueve debido a transferencia líquida), para disminuir la concentración de ion titanio en el electrodo positivo, lo que da como resultado dificultad para suprimir la generación de una precipitación (sólido) de MnO_2 , y similares. Se propone, por lo tanto, emplear un ion titanio como material activo de electrodo negativo y fijar la concentración de ion titanio en el electrolito de electrodo negativo para que sea igual o superior a la concentración en el electrolito de electrodo positivo. Cuando la concentración de ion titanio en el electrodo negativo y la concentración de ion titanio en el electrodo positivo son iguales entre sí, es decir, cuando la razón de concentración entre el ion titanio en el electrodo negativo y el ion titanio en el electrodo positivo, a saber, Ti de electrodo negativo/Ti de electrodo positivo, es del 100%, las concentraciones de iones titanio en los electrolitos tanto del electrodo positivo como del electrodo negativo se equilibran entre sí, suprimiendo así la difusión del ion titanio en el electrodo positivo hacia el electrodo negativo. Cuando la concentración de ion titanio en el electrodo negativo es superior a la concentración de ion titanio en el electrodo positivo, es decir, cuando la razón Ti de electrodo negativo/Ti de electrodo positivo es superior al 100%, aunque el ion titanio en el electrodo negativo pueda difundirse hacia el electrodo positivo, el ion titanio en el electrodo positivo aumenta en este caso, aumentando así la densidad energética y la fuerza electromotriz del manganeso como se ha descrito anteriormente. En la anterior realización, por lo tanto, se pueden mantener excelentes propiedades de la batería, tales como una gran densidad energética, a lo largo de un prolongado período de tiempo. Aunque no hay un límite superior particularmente establecido para la razón Ti de electrodo negativo/Ti de electrodo positivo, es preferible que las concentraciones iónicas de ambos electrodos estén dentro de un rango específico que se describirá más adelante. Cuando se opera la batería a lo largo de un prolongado período de tiempo, se puede monitorizar y ajustar la concentración de cada ion según sea necesario.

En una realización de la batería de flujo redox de la presente invención en la que el electrolito de electrodo positivo contiene un ion titanio, la membrana es una membrana de intercambio iónico.

Los presentes inventores han visto que es preferible utilizar una membrana de intercambio iónico como membrana, como otro método de supresión de la difusión del ion titanio en el electrolito de electrodo positivo hacia el electrodo negativo a lo largo del tiempo como se ha descrito anteriormente. Se propone, por lo tanto, usar una membrana de intercambio iónico en la realización en la que el electrolito de electrodo positivo contiene un ion titanio. En particular, esta membrana de intercambio iónico preferiblemente tiene una baja permeabilidad del ion titanio y del ion manganeso. Por ejemplo, dicha membrana de intercambio iónico puede estar hecha de un copolímero de ácido perfluorosulfónico y politetrafluoroetileno (PTFE). Se pueden utilizar productos comercializados.

En una realización de la batería de flujo redox de la presente invención en la que los electrolitos de ambos electrodos contienen un ion titanio y un ion manganeso, las concentraciones del ion manganeso y del ion titanio en el electrolito de electrodo positivo y las concentraciones del ion manganeso y del ion titanio en el electrolito de

electrodo negativo son iguales entre sí, respectivamente.

Estudios realizados por los presentes inventores han encontrado que, en una batería de flujo redox en la que los electrolitos de ambos electrodos contienen un ion titanio y un ion manganeso, cuando el electrolito de electrodo positivo tiene una concentración de ion manganeso superior a la concentración de ion manganeso en el electrolito de electrodo negativo, el ion manganeso en el electrodo positivo puede difundirse hacia el electrodo negativo a lo largo del tiempo (el ion se mueve debido a transferencia líquida), para disminuir la concentración de ion manganeso en el electrodo positivo, a saber, para reducir el material activo de electrodo positivo. También se ha visto que, cuando el electrolito de electrodo positivo tiene una concentración de ion titanio superior a la concentración de ion titanio en el electrolito de electrodo negativo, el ion titanio en el electrodo positivo puede también difundirse hacia el electrodo negativo (el ion se mueve debido a transferencia líquida), para disminuir la concentración de ion titanio en el electrolito de electrodo positivo, lo que da como resultado incapacidad para suprimir suficientemente la generación de una precipitación (sólido) de MnO_2 . Se ha visto que, cuando las concentraciones del ion manganeso y del ion titanio en el electrodo positivo son mayores que las concentraciones del ion manganeso y del ion titanio en el electrodo negativo como se ha descrito anteriormente, la capacidad y la densidad energética de la batería disminuyen. Cuando se opera la batería a lo largo de un prolongado período de tiempo, por lo tanto, se propone igualar las concentraciones del ion manganeso y del ion titanio en el electrolito de electrodo positivo con las concentraciones del ion manganeso y del ion titanio en el electrolito de electrodo negativo, respectivamente, a saber, usar la misma composición para los electrolitos de ambos electrodos. En dicha realización en la que las concentraciones de iones metálicos son iguales entre sí entre los electrodos positivo y negativo, se puede suprimir la disminución de la capacidad de la batería debida al movimiento de un ion metálico hacia el contraelectrodo, y se puede mantener un estado en el que la batería tenga excelentes propiedades de batería, tales como una gran densidad energética, a lo largo de un prolongado período de tiempo. Además, en esta realización, se consigue una gran capacidad de fabricación de los electrolitos, ya que los electrolitos de ambos electrodos tienen la misma composición, y la transferencia líquida, de producirse, puede ser fácilmente corregida.

Como método de operación de la batería de flujo redox de la presente invención en la que los electrolitos de ambos electrodos contienen un ion titanio y un ion manganeso, se propone igualar las concentraciones del ion manganeso y del ion titanio en el electrolito de electrodo positivo con las concentraciones del ion manganeso y del ion titanio en el electrolito de electrodo negativo, respectivamente, mezclando el electrolito de electrodo positivo y el electrolito de electrodo negativo entre sí.

Cuando las concentraciones del ion manganeso y del ion titanio en los electrolitos de ambos electrodos son diferentes entre sí antes del inicio de la operación, respectivamente, los iones pueden moverse a lo largo del tiempo para disminuir la capacidad y la densidad energética de la batería, como se ha descrito anteriormente. Cuando se opera la batería durante un prolongado período de tiempo, por lo tanto, monitorizando las concentraciones e igualando las concentraciones del ion manganeso y del ion titanio en los electrolitos de ambos electrodos entre sí en un tiempo apropiado, se puede prevenir eficazmente el movimiento de iones, y se puede mantener un estado en el que la batería tiene excelentes propiedades de batería, tales como una gran densidad energética, tras el ajuste de las concentraciones. Como ejemplos de un método de igualación de las concentraciones, se incluyen la preparación por separado y la adición de un ion deseable, pero la mezcla de los electrolitos de ambos electrodos entre sí puede ser realizada más fácilmente con una excelente trabajabilidad. En una realización en la que las concentraciones del ion manganeso y del ion titanio están igualadas entre sí entre los electrolitos de ambos electrodos antes del inicio de la operación, de igual modo, las concentraciones pueden, por supuesto, ser monitorizadas y ajustadas en un tiempo apropiado.

Es preferible que todos los iones metálicos contenidos en los electrolitos de ambos electrodos para servir como materiales activos tengan una concentración no inferior a 0,3 M y no superior a 5 M ("M": molaridad). Así, en una realización de la batería de flujo redox de la presente invención, el ion manganeso en el electrolito de electrodo positivo y los iones metálicos en el electrolito de electrodo negativo tienen todos una concentración no inferior a 0,3 M y no superior a 5 M. Además, es preferible que los iones metálicos contenidos en los electrolitos de ambos electrodos principalmente para causar el solapamiento de los tipos de iones metálicos tengan también una concentración no inferior a 0,3 M y no superior a 5 M. Por ejemplo, tanto el ion manganeso como el ion titanio en el electrolito de electrodo positivo pueden tener una concentración no inferior a 0,3 M y no superior a 5 M. Por ejemplo, si los electrolitos del electrodo tanto positivo como negativo contienen tanto un ion manganeso como un ion titanio, tanto el ion manganeso como el ion titanio pueden tener una concentración no inferior a 0,3 M y no superior a 5 M.

Si los iones metálicos que sirven como materiales activos de ambos electrodos tienen una concentración inferior a 0,3 M, es difícil asegurar una suficiente densidad energética (v.g., aproximadamente 10 kWh/m^3 , preferiblemente superior) como un acumulador de gran capacidad. Con objeto de aumentar la densidad energética, es preferible que los iones metálicos tengan una gran concentración, y más preferiblemente una concentración no inferior a 0,5 M, y además no inferior a 1,0 M. En la presente invención en la que el electrolito de electrodo positivo contiene un ion titanio, incluso aunque el ion manganeso en el electrolito de electrodo positivo tenga una concentración muy elevada, de no menos de 0,5 M, o de no menos de 1,0 M, el Mn (trivalente) es estable y se puede suprimir la precipitación, consiguiendo así una carga y descarga satisfactorias. Si se usa una solución acuosa de ácido como

solvente para el electrolito, sin embargo, un aumento en la concentración de ácido en alguna medida puede suprimir la precipitación de MnO_2 como se ha discutido anteriormente, pero el resultado es una menor solubilidad de los iones metálicos debido al aumento en la concentración de ácido, lo que a su vez da lugar a una menor densidad energética. Por lo tanto, se considera que la concentración máxima de los iones metálicos es 5 M. En la presente invención en la que existe un ion titanio en el electrolito de electrodo positivo, el ion titanio que no funciona activamente como material activo de electrodo positivo puede suprimir suficientemente la precipitación de MnO_2 teniendo una concentración de 0,3 M a 5 M, y por lo tanto la concentración de ácido puede ser aumentada en alguna medida cuando se usa una solución acuosa de ácido como solvente para el electrolito de electrodo positivo como se ha descrito anteriormente. En particular, igualando los tipos y las concentraciones de los iones metálicos de los electrodos positivo y negativo entre sí, se puede corregir fácilmente la disminución de capacidad de la batería debida al movimiento de los iones metálicos hacia el contraelectrodo y a la transferencia líquida.

En una realización de la batería de flujo redox de la presente invención, cada solvente para los electrolitos de ambos electrodos es una solución acuosa de al menos una especie seleccionada entre H_2SO_4 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , H_3PO_4 , $H_4P_2O_7$, K_2PO_4 , Na_3PO_4 , K_3PO_4 , HNO_3 , KNO_3 y $NaNO_3$.

Todos los iones metálicos mencionados anteriormente, a saber, los iones metálicos que sirven como materiales activos de ambos electrodos, los iones metálicos para la supresión de la precipitación y los iones metálicos que no funcionan activamente como materiales activos, son iones hidrosolubles, por lo que se puede usar adecuadamente una solución acuosa como solventes para los electrolitos de ambos electrodos. En particular, cuando la solución acuosa contiene al menos un tipo de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, sulfato, fosfato y nitrato como se ha mencionado anteriormente, se espera conseguir una pluralidad de efectos. A saber, (1) se puede obtener mejor estabilidad, reactividad y solubilidad de los iones metálicos; (2) apenas se producen reacciones colaterales (apenas se produce descomposición) incluso cuando se usa un ion metálico que tiene un elevado potencial, tal como Mn; (3) aumenta la conductividad iónica y se reduce la resistencia interna de la batería, y (4) a diferencia de cuando se usa ácido clorhídrico (HCl), no se genera cloro gaseoso. El electrolito en esta realización contiene al menos uno de anión sulfato (SO_4^{2-}), anión fosfato (representativamente PO_4^{3-}) y anión nitrato (NO_3^-). Si la concentración del ácido en el electrolito es demasiado alta, sin embargo, la solubilidad del ion manganeso o similar puede disminuir y la viscosidad del electrolito puede aumentar. Se considera, por lo tanto, preferible que el ácido tenga una concentración de menos de 5 M.

En una realización de la batería de flujo redox de la presente invención, ambos electrolitos contienen un anión sulfato (SO_4^{2-}). Es aquí preferible que ambos electrolitos tengan una concentración de ácido sulfúrico inferior a 5 M.

La realización en la que ambos electrolitos contienen un anión sulfato (SO_4^{2-}) es preferible en comparación con los casos en los que los electrolitos contienen un anión fosfato o un anión nitrato como se ha descrito anteriormente, ya que mejoran la estabilidad y la reactividad de los iones metálicos que sirven como materiales activos de ambos electrodos, la estabilidad de los iones metálicos para la supresión de la precipitación y la estabilidad de los iones metálicos que no funcionan activamente como materiales activos, que están contenidos con el fin de igualar los tipos de iones metálicos de ambos electrodos entre sí. Para que ambos electrolitos contengan un anión sulfato, se puede usar una sal sulfato que contenga los iones metálicos anteriores, por ejemplo. Además, utilizando una solución acuosa de ácido sulfúrico como solvente para el electrolito además del uso de sulfato, se puede mejorar la estabilidad y la reactividad de los iones metálicos, se pueden suprimir las reacciones colaterales y se puede reducir la resistencia interna, como se ha discutido anteriormente. Si la concentración de ácido sulfúrico es demasiado alta, sin embargo, la solubilidad disminuye como se ha discutido anteriormente debido a la existencia de iones de ácido sulfúrico. Es, por lo tanto, preferible que la concentración de ácido sulfúrico sea menor de 5 M, de 1 M a 4 M para facilidad de uso, y más preferiblemente de 1 M a 3 M.

En una realización en la que los electrolitos de ambos electrodos contienen un ion titanio, un ion manganeso y un anión sulfato, ambos electrolitos tienen una concentración de ácido sulfúrico no inferior a 1 M y no superior a 3 M, una concentración de ion manganeso no inferior a 0,5 M y no superior a 1,5 M, y una concentración de ion titanio no inferior a 0,5 M y no superior a 1,5 M.

Si se usa una solución acuosa como electrolito, la densidad energética tiende a ser menor que cuando se usa un solvente orgánico. Por lo tanto, cuando se construye un sistema de batería de flujo redox usando una solución acuosa como electrolito, los tanques que almacenan los electrolitos de ambos electrodos ocupan un gran volumen. Para reducir el tamaño del sistema, es preferible aumentar las densidades energéticas de los electrolitos. Como ejemplos de un método de aumento de la densidad energética, se incluye el aumento de la solubilidad de un ion deseado hasta un grado suficiente. Por ejemplo, se puede reducir en alguna medida la concentración de ácido sulfúrico en la solución acuosa de ácido sulfúrico usada como solvente como se ha descrito anteriormente. Otra propiedad requerida para una batería es una baja resistividad de la pila. La resistividad de la pila tiende a ser menor al aumentar la concentración de ácido sulfúrico, como se demuestra en los ejemplos experimentales que se describirán más adelante. Por lo tanto, como resultado del estudio de una batería de flujo redox que satisface la necesidad de una gran densidad energética y una baja resistividad de la pila, se ha visto que la concentración de ácido sulfúrico es preferiblemente de 1 M a 3 M, y que la concentración de ion manganeso y la concentración de ion

titanio en los electrolitos de ambos electrodos es preferiblemente de 0,5 M a 1,5 M. La concentración de ácido sulfúrico es más preferiblemente no inferior a 1,5 M y no superior a 2,5 M, la concentración del ion manganeso en los electrolitos de ambos electrodos es más preferiblemente no inferior a 0,8 M y no superior a 1,2 M y la concentración del ion titanio en los electrolitos de ambos electrodos es más preferiblemente no inferior a 0,8 M y no superior a 1,2 M. Como se considera que la solubilidad más preferible desde el punto de vista práctico no es inferior a 1 M, la concentración de al menos un ion que sirve como material activo en los electrolitos de ambos electrodos es más preferiblemente no inferior a 1 M.

En una realización de la batería de flujo redox de la presente invención, el electrodo positivo y el electrodo negativo están hechos de al menos un tipo de material seleccionado entre los siguientes (1) a (10):

(1) un material compuesto que incluye al menos un tipo de metal seleccionado entre Ru, Ti, Ir, Mn, Pd, Au y Pt, y un óxido de al menos un tipo de metal seleccionado entre Ru, Ti, Ir, Mn, Pd, Au y Pt (v.g., un sustrato de Ti con un óxido de Ir o un óxido de Ru aplicado sobre el mismo); (2) un compuesto de carbono que incluye el anterior material compuesto; (3) un electrodo dimensionalmente estable (EDE) que incluye el anterior material compuesto; (4) un polímero conductor (v.g., un material polimérico que conduce electricidad, tal como poliacetileno, politiofeno); (5) grafito; (6) carbón vítreo; (7) diamante conductor; (8) carbón de tipo diamante (CTD) conductor; (9) una tela no tejida hecha de fibra de carbono; y (10) una tela tejida hecha de fibra de carbono.

Aquí, si el electrolito es una solución acuosa, como Mn^{2+}/Mn^{3+} tiene un potencial de oxidación-reducción estándar más noble que el potencial de generación de oxígeno (aproximadamente 1,0 V), se puede generar oxígeno gaseoso durante la carga. Por el contrario, apenas se genera oxígeno gaseoso cuando se usa un electrodo formado por una tela no tejida hecha de fibra de carbono (fieltro de carbono), por ejemplo, y no se genera substancialmente oxígeno gaseoso con algunos de los electrodos hechos de diamante conductor. Seleccionando un material de electrodo según sea apropiado de este modo, también se puede reducir o suprimir eficazmente la generación de oxígeno gaseoso. Además, el electrodo formado por una tela no tejida hecha de fibra de carbono tiene las ventajas de (1) tener una gran área superficial, y (2) tener una excelente circulación del electrolito.

En una realización de la batería de flujo redox de la presente invención, la membrana es al menos un tipo de membrana seleccionada entre una membrana porosa, una membrana hinchable, una membrana de intercambio catiónico y una membrana de intercambio aniónico. La membrana hinchable se refiere a una membrana compuesta por un polímero (v.g., celofán) que no tiene grupos funcionales y contiene agua. Las membranas de intercambio iónico tienen las ventajas de (1) conseguir un excelente aislamiento de los iones metálicos que sirven como materiales activos de los electrodos positivo y negativo, y (2) tener excelente permeabilidad para el ion H^+ (transportador de carga dentro de una batería), y pueden ser adecuadamente usadas para la membrana. En particular, es preferible que la membrana de intercambio iónico tenga el efecto de prevenir la difusión de un ion manganeso y de un ion titanio, como se ha descrito anteriormente.

Efectos ventajosos de la invención

La batería de flujo redox según la presente invención puede generar una gran fuerza electromotriz y suprimir la generación de una precipitación. El método de operación de una batería de flujo redox según la presente invención puede mantener un estado en el cual la batería tiene excelentes propiedades de batería, tales como una gran densidad energética, a lo largo de un prolongado período de tiempo.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 (I) ilustra los principios de operación de un sistema de batería que incluye una batería de flujo redox según una primera realización, y la Fig. 1 (II) es un diagrama de bloques funcional del sistema de batería que además incluye medios de control.

La Fig. 2 ilustra los principios de operación de un sistema de batería que incluye una batería de flujo redox según una segunda realización.

La Fig. 3 ilustra los principios de operación de un sistema de batería que incluye una batería de flujo redox según una tercera realización.

La Fig. 4 muestra gráficos que ilustran la relación entre el tiempo de ciclo (s) de carga y descarga y el voltaje de la batería (V) con diferentes membranas, en una batería de flujo redox basada en Ti/Mn fabricada en el Ejemplo experimental 2.

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

La Fig. 6 muestra gráficos que ilustran la relación entre el tiempo de ciclo (s) de carga y descarga y el voltaje de la batería (V) con concentraciones variables de ion manganeso, en una batería de flujo redox basada en V/Mn fabricada en el Ejemplo experimental 4.

La Fig. 7 muestra gráficos que ilustran la relación entre el tiempo de ciclo (s) de carga y descarga y el voltaje de la batería (V) con concentraciones variables de ácido sulfúrico, en una batería de flujo redox basada en V/Mn fabricada en el Ejemplo experimental 5.

La Fig. 8 muestra gráficos que ilustran la relación entre el tiempo de ciclo (s) de carga y descarga y el voltaje de la batería (V) con concentraciones variables de ácido sulfúrico, en una batería de flujo redox basada en V/Mn fabricada en el Ejemplo experimental 6.

La Fig. 9 muestra un gráfico que ilustra la relación entre la razón de la concentración de ion titanio con respecto a la de ion manganeso en un electrolito de electrodo positivo, a saber, Ti de electrodo positivo/Mn de electrodo positivo, la fuerza electromotriz del manganeso en el electrodo positivo y el EDC, en una batería de flujo redox basada en Ti/Mn fabricada en el Ejemplo experimental 7.

La Fig. 10 muestra un gráfico que ilustra la variación en la eficiencia de la corriente y la variación en la capacidad descargada a lo largo del tiempo cuando se realizan la carga y la descarga con electrolitos de electrodo positivo y negativo, en donde la concentración de ion titanio en el electrolito de electrodo negativo es menor que la concentración de ion titanio en el electrolito de electrodo positivo, en una batería de flujo redox basada en Ti/Mn fabricada en el Ejemplo experimental 8-1.

La Fig. 11 muestra un gráfico que ilustra la variación en la eficiencia de la corriente y la variación en la capacidad descargada a lo largo del tiempo cuando se realizan la carga y la descarga con electrolitos de electrodo positivo y negativo que tienen la misma concentración de ion titanio, en una batería de flujo redox basada en Ti/Mn fabricada en el Ejemplo experimental 8-2.

La Fig. 12 muestra un gráfico que ilustra la relación entre el tiempo de ciclo (s) de carga y descarga y el voltaje de la batería (V) cuando se realizan la carga y la descarga con una membrana de intercambio iónico como membrana, en una batería de flujo redox basada en Ti/Mn fabricada en el Ejemplo experimental 9.

La Fig. 13 muestra gráficos que ilustran la relación entre el tiempo de ciclo (s) de carga y descarga y el voltaje de la batería (V) con cantidades variables de electrolitos de electrodo positivo y negativo y/o densidad de corriente, en una batería de flujo redox basada en Ti/Mn fabricada en el Ejemplo experimental 10.

La Fig. 14 muestra un gráfico que ilustra la variación en la eficiencia de la corriente y la variación en la capacidad descargada a lo largo del tiempo cuando se realizan la carga y la descarga con electrolitos de electrodo positivo y negativo que tienen la misma composición, en una batería de flujo redox basada en Ti/Mn fabricada en el Ejemplo experimental 11.

La Fig. 15 muestra un gráfico que ilustra la relación entre la concentración de ácido sulfúrico (M) y la solubilidad del ion manganeso y del ion titanio (M).

La Fig. 16 muestra un gráfico que ilustra la relación entre la concentración de ácido sulfúrico (M) y la resistividad de la pila ($\Omega \cdot \text{cm}^2$).

Descripción de las realizaciones

Haciendo referencia a las Fig. 1 a 3, se describen, en general, sistemas de batería que incluyen baterías de flujo redox de las realizaciones primera a tercera. Las Fig. 1 (I) y 2 muestran tipos de iones ilustrativos. En las Fig. 1 a 3, los mismos signos de referencia indican componentes de los mismos nombres. En las Fig. 1 a 3, las flechas de línea continua indican carga, y las flechas de línea discontinua indican descarga. Además, las Fig. 1 a 3 ilustran iones metálicos en sus formas representativas, y se pueden incluir otras formas diferentes a las ilustradas. Por ejemplo, aunque las Fig. 1 (I), 2 y 3 muestran Ti^{4+} como un ion titanio tetravalente, se puede incluir otra forma de ion titanio tetravalente, tal como TlO^{2+} .

Las baterías de flujo redox 100 en las realizaciones primera a tercera tienen básicamente estructuras similares, que se describen primeramente haciendo referencia a las Fig. 1 (I), 2 y 3. La batería de flujo redox 100 está representativamente conectada mediante un transformador de CA/CC a una unidad de generación de energía (v.g., un generador de energía fotovoltaica solar, un generador de energía eólica o una central eléctrica común) y a una carga, tal como un sistema de energía o un consumidor, cargada con la unidad de generación de energía como fuente de suministro de energía, y descargada para proporcionar energía a la carga. Para cargarse y descargarse, se construye el siguiente sistema de batería que incluye la batería de flujo redox 100 y un mecanismo de circulación (tanques, conductos, bombas) para hacer circular un electrolito a través de la batería 100.

La batería de flujo redox 100 incluye una pila de electrodo positivo 102 que tiene en su interior un electrodo positivo 104, una pila de electrodo negativo 103 que tiene en su interior un electrodo negativo 105 y una membrana 101 que separa las pilas 102 y 103 una de otra, a través de la cual los iones permean según sea apropiado. La pila de electrodo positivo 102 se conecta a un tanque 106 para el electrolito de electrodo positivo a través de los conductos 108, 110. La pila de electrodo negativo 103 se conecta a un tanque 107 para el electrolito de electrodo negativo a través de los conductos 109, 111. Los conductos 108, 109 incluyen bombas 112, 113 para la circulación de los electrolitos de los electrodos, respectivamente. En la batería de flujo redox 100, el electrolito de electrodo positivo en el tanque 106 y el electrolito de electrodo negativo en el tanque 107 son suministrados a la pila de electrodo positivo 102 (electrodo positivo 104) y a la pila de electrodo negativo 103 (electrodo negativo 105) por circulación, respectivamente, a través de los conductos 108 a 111 y de las bombas 112, 113, para cargar y descargar la batería por una reacción de cambio de valencia de los iones metálicos que sirven como materiales activos en los electrolitos de ambos electrodos.

La batería de flujo redox 100 tiene representativamente una forma a la que se hace referencia como una apilación de pilas, la cual incluye una pluralidad de pilas 102, 103 apiladas en ella. Las pilas 102, 103 están

representativamente estructuradas con un marco de pila que incluye una placa bipolar (no mostrada) que tiene el electrodo positivo 104 dispuesto en una superficie y el electrodo negativo 105 en la otra superficie, y un marco (no mostrado) que tiene un orificio de suministro líquido para suministrar los electrolitos y un orificio de drenaje líquido para drenar los electrolitos, y que se forma en la periferia de la placa bipolar. Mediante la apilación de una pluralidad de marcos de pila, los orificios de suministro líquido y los orificios de drenaje líquido forman un trayecto de fluido para los electrolitos, que se conecta con los conductos 108 a 111 según sea apropiado. La apilación de pilas está estructurada por la apilación sucesiva y repetida del marco de pila, del electrodo positivo 104, de la membrana 101, del electrodo negativo 105, del marco de pila... Se puede usar una estructura conocida según sea apropiado como estructura básica del sistema de batería de flujo redox.

En particular, en la batería de flujo redox de la primera realización (ejemplo de referencia), el electrolito de electrodo positivo contiene un ion manganeso y el electrolito de electrodo negativo contiene al menos un tipo de ion metálico seleccionado entre un ion titanio, un ion vanadio, un ion cromo, un ion zinc y un ion estaño (se muestra un ion titanio como ejemplo en la Fig. 1 (I)). La batería de flujo redox 100 de la primera realización usa el ion manganeso como material activo de electrodo positivo y el ion metálico antes mencionado como material activo de electrodo negativo, y es operada de tal forma que el electrolito de electrodo positivo tenga un EDC de no más del 90%. En esta realización, es preferible que el sistema de batería de flujo redox incluya además medios de control para controlar el estado de la operación, de tal modo que el EDC esté dentro del rango específico. Como se describirá más adelante, el EDC es determinado a partir del tiempo de carga y del tiempo de carga teórico, por ejemplo. Por lo tanto, los medios de control 200 pueden incluir, por ejemplo, medios de entrada 201 para introducir previamente los parámetros (tales como la corriente de carga, la cantidad de electricidad del material activo) que se usan para calcular el tiempo de carga teórico, como se muestra en la Fig. 1(II), medios de operación del tiempo de carga 202 para calcular el tiempo de carga teórico a partir de los parámetros de entrada, medios de almacenamiento 203 para almacenar diversos valores de entrada, medios temporizadores 204 para medir el tiempo de carga para la batería 100, medios de operación del EDC 205 para operar el EDC a partir del tiempo de carga medido y del tiempo de carga teórico obtenido mediante la operación, medios de determinación 206 para determinar si el EDC está o no dentro del rango específico y medios de instrucción 207 para indicar la continuación o suspensión de la operación de la batería 100, las condiciones de circulación de los electrolitos y similares, con objeto de ajustar el tiempo de carga para la batería 100 en base a los resultados de los medios de determinación, por ejemplo. Para dichos medios de control, se puede usar adecuadamente un ordenador que incluya un procesador que tenga los medios de operación y similares, y que incluya medios de entrada directa 210, tales como un teclado. También se pueden incluir medios de visualización 211, tales como un monitor.

En particular, en la batería de flujo redox de la segunda realización, el electrolito de electrodo positivo contiene tanto un ion manganeso como un ion titanio, y el electrolito de electrodo negativo contiene al menos un tipo de ion metálico seleccionado entre un ion titanio, un ion vanadio, un ion cromo, un ion zinc y un ion estaño (se muestra un ion titanio como ejemplo en la Fig. 2). La batería de flujo redox 100 de la segunda realización usa el ion manganeso como material activo de electrodo positivo y el ion metálico antes mencionado como material activo de electrodo negativo.

En particular, en la batería de flujo redox de la tercera realización, tanto el electrolito de electrodo positivo como el electrolito de electrodo negativo contienen tanto un ion manganeso como un ion titanio, el ion manganeso en el electrolito de electrodo positivo sirve como material activo de electrodo positivo y el ion titanio en el electrolito de electrodo negativo sirve como material activo de electrodo negativo.

Los electrolitos y las condiciones operativas de la batería de flujo redox de la primera realización serán descritos a continuación haciendo referencia a ejemplos experimentales.

[Ejemplo experimental 1] (Ejemplo de referencia)

Como sistema de batería de flujo redox mostrado en la Fig. 1 en la primera realización, se estructuró, cargó y descargó una batería de flujo redox basada en V/Mn que usaba un ion manganeso como material activo de electrodo positivo y un ion vanadio como material activo de electrodo negativo, y se examinó la relación entre el estado de carga (EDC) de este electrolito de electrodo positivo y el fenómeno de precipitación.

Como electrolito de electrodo positivo, se preparó un electrolito que tenía una concentración de ion manganeso (divalente) de 1 M disolviendo sulfato de manganeso (divalente) en una solución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4 ac.) que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 4 M. Como electrolito de electrodo negativo, se preparó un electrolito que tenía una concentración de ion vanadio (trivalente) de 1,7 M disolviendo sulfato de vanadio (trivalente) en una solución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4 ac.) que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 1,75 M. Se usó un fieltro de carbono para cada electrodo, y se usó una membrana de intercambio aniónico para la membrana.

En este experimento, se preparó una pequeña batería de una sola pila en la que un electrodo tenía un área de 9 cm^2 , se prepararon 6 ml (6 cc) del electrolito para cada electrodo y se realizó la carga y descarga con estos electrolitos. En particular, en este experimento, se fijó el voltaje de la batería cuando tiene lugar el cambio entre

carga y descarga, es decir, el voltaje de cambio, como un voltaje de carga máximo, y se varió el EDC del electrolito de electrodo positivo al completarse la carga cambiando el voltaje de cambio como se muestra en la Tabla 1. Se realizaron la carga y la descarga con una corriente constante que tenía una densidad de corriente de 70 mA/cm², y se cambió de carga a descarga cuando se alcanzó el voltaje de cambio mostrado en la Tabla 1. Se calculó el EDC como se indica más adelante, sobre el supuesto de que se había usado por entero una cantidad de electricidad conducida (valor integrado: A·xh (tiempo)) para la carga (reacción de un electrón: Mn²⁺ → Mn³⁺ + e⁻). Se midió el EDC usando un tiempo de carga inicial. En el Ejemplo experimental 1 y en todos los ejemplos experimentales subsiguientes, la eficiencia de la carga era casi del 100%, y se consideró que el error era pequeño incluso sobre el supuesto de que se había usado por entero la cantidad de electricidad conducida para la carga.

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

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

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

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

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

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

Se repitió el ciclo de carga y descarga tres veces en las anteriores condiciones y se examinó entonces la presencia de precipitación. En la Tabla 1 se muestran los resultados.

[Tabla 1]

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

Tal como se muestra en la Tabla 1, cuando el EDC era mayor del 90%, se generó una precipitación incluso después de tres ciclos de carga y descarga, y fue difícil obtener funcionalidad de la batería después de estos ciclos debido a la precipitación. Se examinó la precipitación y se vio que se trataba de MnO₂.

Por el contrario, cuando el EDC no era superior al 90%, la reacción de oxidación-reducción de los iones manganeso divalentes y los iones manganeso trivalentes se produjo de manera reversible, y se pudo obtener funcionalidad de la batería en grado suficiente. Cuando el EDC estaba próximo al 90%, aunque se observó una pequeña cantidad de precipitación, la batería podía ser usada sin dificultad alguna, y, cuando el EDC no era superior al 70%, no se observaba substancialmente precipitación. Además, usando los electrodos hechos de fieltro de carbono, el oxígeno gaseoso generado era substancialmente despreciable.

Se muestra, por lo tanto, que incluso en dicha batería de flujo redox que utiliza el electrolito de electrodo positivo que contiene un ion manganeso como material activo de electrodo positivo la generación de una precipitación de MnO₂ puede ser eficazmente suprimida, y la batería puede ser cargada y descargada bien operándola de tal modo que el electrolito de electrodo positivo tenga un EDC de no más del 90%. En particular, la batería de flujo redox basada en vanadio-manganeso mostrada en este ejemplo experimental puede tener una gran fuerza electromotriz, de aproximadamente 1,8 V.

Cuando se usan sulfato de cromo (trivalente), sulfato de zinc (divalente) o sulfato de estaño (tetralente) en lugar del sulfato de vanadio (trivalente), se puede suprimir la generación de una precipitación operando la batería de tal modo que el electrolito de electrodo positivo tenga un EDC de no más del 90% al completarse la carga.

[Ejemplo experimental 2] (Ejemplo de referencia)

Como sistema de batería de flujo redox mostrado en la Fig. 1 en la primera realización, se estructuró, cargó y descargó una batería de flujo redox basada en Ti/Mn en la que el electrolito de electrodo negativo contenía un ion titanio, y se examinaron las propiedades de la batería (eficiencia de corriente, eficiencia de voltaje, eficiencia

energética).

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

Como en el Ejemplo experimental 1, se preparó una pequeña batería de una sola pila en la que un electrodo tenía un área de 9 cm^2 , se prepararon 6 ml (6 cc) del electrolito para cada electrodo y se realizaron la carga y la descarga con estos electrolitos y una corriente constante que tenía una densidad de corriente de 70 mA/cm^2 , como en el Ejemplo experimental 1. En este experimento, se completó la carga y se cambió a descarga cuando el voltaje de cambio alcanzó 1,60 V, como se muestra en la Fig. 4, de tal modo que el electrolito de electrodo positivo tenía un EDC de no más del 90% al completarse la carga.

Como resultado, aunque se observó una pequeña cantidad de precipitación (MnO_2) en ambos casos en los que se usaron la membrana de intercambio aniónico y la membrana de intercambio catiónico, se confirmó que la reacción de oxidación-reducción de los iones manganeso divalentes y los iones manganeso trivalentes se producía de una manera reversible, y se pudo obtener funcionalidad de la batería sin dificultad alguna como en el Ejemplo experimental 1, tal como se muestra en la Fig. 4.

Además, para los dos casos en los que se usó la membrana de intercambio aniónico y se usó la membrana de intercambio catiónico, se examinaron la eficiencia de corriente, la eficiencia de voltaje y la eficiencia energética de carga y descarga antes descritas. La eficiencia de corriente se expresa como la cantidad de electricidad descargada (C)/la cantidad de electricidad cargada (C), la eficiencia de voltaje se expresa como el voltaje de descarga (V)/el voltaje de carga (V), y la eficiencia energética se expresa como eficiencia de corriente \times eficiencia de voltaje. Se calculó cada eficiencia midiendo el valor integrado de la cantidad de electricidad conducida (Axh (tiempo)), el voltaje medio durante la carga y el voltaje medio durante la descarga, y utilizando estos valores medidos. Además, se determinó el EDC del mismo modo que en el Ejemplo experimental 1.

Como resultado, cuando se usó la membrana de intercambio aniónico, la eficiencia de corriente era del 97,8%, la eficiencia de voltaje era del 88,6%, la eficiencia energética era del 86,7%, la capacidad descargada (expresada como tiempo de descarga, ya que el valor de la corriente es aquí constante) era de 12,9 min. (razón con respecto a la capacidad descargada teórica: 84%) y el EDC era del 86% (13,2 min.), y, cuando se usó la membrana de intercambio catiónico, la eficiencia de corriente era del 98,2%, la eficiencia de voltaje era del 85,1%, la eficiencia energética era del 83,5%, la capacidad descargada era de 12,9 min. (razón con respecto a la capacidad descargada teórica: 84%) y el EDC era del 90% (14 min.), y se confirmó que se obtuvieron excelentes propiedades de batería en ambos casos.

[Ejemplo experimental 3] (Ejemplo de referencia)

Se examinó la solubilidad del ion manganeso (divalente) en ácido sulfúrico (H_2SO_4). Los resultados son mostrados en la Fig. 5. Tal como se muestra en la Fig. 5, se puede ver que la solubilidad del ion manganeso (divalente) disminuye a medida que aumenta la concentración de ácido sulfúrico, y la solubilidad es de 0,3 M cuando la concentración de ácido sulfúrico es de 5 M. Por el contrario, se puede ver que se obtiene una gran solubilidad de 4 M en un área de baja concentración de ácido sulfúrico. Los resultados muestran que, con objeto de aumentar la concentración de ion manganeso en un electrolito, en particular para obtener una concentración deseada en la práctica de no menos de 0,3 M, cuando se usa una solución acuosa de ácido sulfúrico como solvente para el electrolito, es preferible tener una baja concentración de ácido sulfúrico, de menos de 5 M.

[Ejemplo experimental 4] (Ejemplo de referencia)

Se estructuró, cargó y descargó un sistema de batería de flujo redox basado en vanadio-manganeso del mismo modo que en el Ejemplo experimental 1 y se examinó el estado de precipitación.

En este experimento, como electrolito de electrodo positivo, se prepararon los tres tipos siguientes de electrolitos de electrodo positivo (I) a (III), que tenían diferentes concentraciones de ácido sulfúrico y concentraciones de ion manganeso (divalente), disolviendo sulfato de manganeso (divalente) en una solución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4 ac.). Como electrolito de electrodo negativo, se preparó un electrolito que tenía una concentración de ion vanadio (trivalente) de 1,7 M disolviendo sulfato de vanadio (trivalente) en una solución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4 ac.) que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 1,75 M. Las condiciones aparte de los electrolitos eran las mismas que las de la batería de flujo redox del Ejemplo experimental 1 (membrana: membrana de

intercambio aniónico, electrodo: fieltro de carbono, área de electrodo: 9 cm^2 , cantidad de cada electrolito: 6 ml).

(I) Concentración de ácido sulfúrico : concentración de ion manganeso (divalente) = 1 M : 4 M

(II) Concentración de ácido sulfúrico : concentración de ion manganeso (divalente) = 2 M : 3 M

(III) Concentración de ácido sulfúrico : concentración de ion manganeso (divalente) = 4 M : 1,5 M

Se realizaron la carga y la descarga con una corriente constante que tenía una densidad de corriente de 70 mA/cm^2 , y se realizaron repetidamente de tal forma que la carga se completara y cambiara a descarga cuando el voltaje de la batería (voltaje de cambio) alcanzara $2,10 \text{ V}$, tal como se muestra en la Fig. 6.

Como resultado, cuando se usaron los electrolitos de electrodo positivo (I) y (II), el EDC no era mayor del 90%, y, aunque se observó una pequeña cantidad de precipitación (MnO_2), se pudieron realizar la carga y la descarga bien sin dificultad alguna, como se describirá más adelante. Por el contrario, cuando se usó el electrolito de electrodo positivo (III), el EDC era mayor del 90% (122%) y se observó una gran cantidad de MnO_2 precipitado después de unos cuantos ciclos. Como tal, se puede ver que diferentes composiciones líquidas dan lugar a diferentes EDC incluso con el mismo voltaje de cambio. Por lo tanto, cuando se opera la batería a lo largo de un prolongado período de tiempo con el electrolito de electrodo positivo que tiene un EDC de más del 90%, se necesita tomar medidas para suprimir la precipitación de MnO_2 .

Las propiedades de batería de la batería de flujo redox usada en este experimento fueron examinadas del mismo modo que en el Ejemplo experimental 2. La batería de flujo redox que utilizaba el electrolito de electrodo positivo (I) tenía una eficiencia de corriente del 84,2%, una eficiencia de voltaje del 81,4%, una eficiencia energética del 68,6%, una capacidad descargada (expresada como tiempo de descarga, ya que el valor de corriente es aquí constante) de 18,2 min. (razón con respecto a la capacidad descargada teórica: 30%) y un EDC del 44% (26,8 min.), la batería de flujo redox que utilizaba el electrolito de electrodo positivo (II) tenía una eficiencia de corriente del 94,2%, una eficiencia de voltaje del 87,6%, una eficiencia energética del 82,6%, una capacidad descargada de 25,7 min. (razón con respecto a la capacidad descargada teórica: 56%) y un EDC del 60% (27,4 min.), y la batería de flujo redox que utilizaba el electrolito de electrodo positivo (III) tenía, cuando se midió en una fase precoz de la operación, una eficiencia de corriente del 97,1%, una eficiencia de voltaje del 89,4%, una eficiencia energética del 86,7%, una capacidad descargada de 25,6 min. (razón con respecto a la capacidad descargada teórica: 111%) y un EDC del 122% (28,1 min.). Puede verse que se consiguen excelentes propiedades de batería a lo largo de un prolongado período de tiempo cuando se usan los electrolitos de electrodo positivo (I), (II). Además, se puede decir por estos resultados que las propiedades de la batería tienden a ser mejores con el aumento en la concentración de ácido sulfúrico y con la disminución en la concentración de ion manganeso (divalente) cuando la concentración no es inferior a $0,3 \text{ M}$ y no es superior a 5 M .

[Ejemplo experimental 5] (Ejemplo de referencia)

Se estructuró, cargó y descargó un sistema de batería de flujo redox basado en vanadio-manganeso del mismo modo que en el Ejemplo experimental 4, y se examinó el estado de precipitación.

En este experimento, se prepararon tres tipos de electrolitos de electrodo positivo que tenían una concentración de ion manganeso (divalente) fijada en 1 M y diferentes concentraciones de ácido sulfúrico, 2M , 3M , 4M (a los que se hace referencia como electrolitos (I), (II), (III), respectivamente), y las otras condiciones eran las mismas que las del Ejemplo experimental 4 (concentración de ácido sulfúrico en el electrolito de electrodo negativo: $1,75 \text{ M}$, concentración de ion vanadio (trivalente) en el electrolito de electrodo negativo: $1,7 \text{ M}$, membrana: membrana de intercambio aniónico, electrodo: fieltro de carbono, área de electrodo: 9 cm^2 , cantidad de cada electrolito: 6 ml). Se realizaron repetidamente la carga y la descarga en las mismas condiciones que las del Ejemplo experimental 4 (voltaje de cambio: $2,1 \text{ V}$, densidad de corriente: 70 mA/cm^2). La Fig. 7 muestra la relación entre el tiempo de ciclo de carga y descarga y el voltaje de la batería cuando se usaron los electrolitos (I) a (III).

Como resultado, la batería de flujo redox que utilizaba los electrolitos (I) y (II) que podía ser operada de tal forma que el EDC no fuera superior al 90% podía ser cargada y descargada bien sin dificultad alguna, aunque se observó una pequeña cantidad de precipitación (MnO_2), como se describirá más adelante. Por el contrario, la batería de flujo redox que utilizaba el electrolito (III) que tenía un EDC de más del 90% podía ser operada durante aproximadamente tres ciclos, pero se observó una gran cantidad de precipitación después de unos cuantos ciclos de operación, lo que dio lugar a dificultad para continuar con la operación.

Las propiedades de batería de la batería de flujo redox usada en este experimento fueron examinadas del mismo modo que en el Ejemplo experimental 2. La batería de flujo redox que utilizaba el electrolito (I) tenía una eficiencia de corriente del 86,1%, una eficiencia de voltaje del 84,4%, una eficiencia energética del 72,6%, una capacidad descargada (expresada como tiempo de descarga, ya que el valor de corriente es aquí constante) de 7,3 min. (razón con respecto a la capacidad descargada teórica: 48%) y un EDC del 63% (9,7 min.), y la batería de flujo redox que utilizaba el electrolito (II) tenía una eficiencia de corriente del 89,1%, una eficiencia de voltaje del 87,3%, una eficiencia energética del 77,7%, una capacidad descargada de 11,8 min. (razón con respecto a la capacidad

descargada teórica: 77%) y un EDC del 90% (13,7 min.), lo que indicaba excelentes propiedades de batería. Por el contrario, la batería de flujo redox que utilizaba el electrolito (III) tenía, cuando se midió en una fase precoz de la operación, una eficiencia de corriente del 96,9%, una eficiencia de voltaje del 88,5%, una eficiencia energética del 85,7%, una capacidad descargada de 19,3 min. (razón con respecto a la capacidad descargada teórica: 126%) y un EDC del 159% (24,3 min.).

En el presente documento, la capacidad descargada teórica (que es aquí el tiempo de descarga) de la reacción de un electrón en un electrolito que tiene un volumen de 6 ml y una concentración de ion manganeso (divalente) de 1 M es de 15,3 minutos. Por el contrario, cuando se usó el electrolito (III) que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 4M en este experimento, se obtuvo sorprendentemente una capacidad descargada de 19,3 minutos. La razón de este aumento en la capacidad descargada puede ser porque el MnO_2 (tetavalente) generado a través de la reacción de desproporción se redujera a un ion manganeso (divalente) a través de una reacción de dos electrones. Se considera, por lo tanto, que el fenómeno resultante de la reacción de dos electrones (tetavalente \rightarrow divalente) puede ser utilizado para aumentar la densidad energética, obteniéndose así una mayor capacidad de la batería.

Se describirá a continuación la batería de flujo redox de la segunda realización haciendo referencia a un ejemplo experimental.

[Ejemplo experimental 6]

Como sistema de batería de flujo redox mostrado en la Fig. 2 en la segunda realización, se estructuró, cargó y descargó un sistema de batería de flujo redox basado en V/Mn que utilizaba un electrolito de electrodo positivo que contenía tanto un ion manganeso como un ion titanio y un electrolito de electrodo negativo que contenía un ion vanadio, y se examinaron el estado de precipitación y las propiedades de la batería.

En este experimento, como electrolito de electrodo positivo, se prepararon dos tipos de soluciones acuosas de ácido sulfúrico (H_2SO_4 ac.) que tenían diferentes concentraciones de ácido sulfúrico, y se disolvieron sulfato de manganeso (divalente) y sulfato de titanio (tetavalente) en cada una de las soluciones acuosas de ácido sulfúrico, para preparar electrolitos que tenían una concentración de ion manganeso (divalente) de 1 M y una concentración de ion titanio (tetavalente) de 1 M (Ti de electrodo positivo/Mn de electrodo positivo = 100%). Se hará referencia al electrolito de electrodo positivo que tiene una concentración de ácido sulfúrico de 1 M como electrolito (I), y se hará referencia al electrolito de electrodo positivo que tiene una concentración de ácido sulfúrico de 2,5 M como electrolito (II). Como electrolito de electrodo negativo, se preparó un electrolito que tenía una concentración de ion vanadio (trivalente) de 1,7 M disolviendo sulfato de vanadio (trivalente) en una solución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4 ac.) que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 1,75 M. Se usó un fieltro de carbono para cada electrodo y se usó una membrana de intercambio aniónico para la membrana.

En este experimento, se preparó una pequeña batería de una sola pila en la que un electrodo tenía un área de 9 cm^2 , se prepararon 6 ml (6 cc) del electrolito para cada electrodo y se realizaron la carga y la descarga con estos electrolitos. En particular, en este experimento, se fijó el voltaje de la batería cuando tiene lugar el cambio entre carga y descarga, es decir, el voltaje de cambio, como un voltaje de carga máximo, y se fijó el voltaje de cambio en 2,1 V en ambos casos en que se usaron los electrolitos (I) y (II). Se llevaron a cabo la carga y la descarga con una corriente constante que tenía una densidad de corriente de 70 mA/cm^2 , y se cambió la carga a descarga cuando se alcanzó el voltaje de cambio.

Para la batería de flujo redox que utilizaba los electrolitos (I), (II), se midieron los EDC en una fase precoz del tiempo de carga. Se calculó el EDC del mismo modo que en el Ejemplo experimental 1, sobre el supuesto de que se había usado por entero una cantidad de electricidad conducida (valor integrado: $A \times h$ (tiempo)) para la carga (reacción de un electrón: $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + e^-$). En este experimento, la eficiencia de carga era casi del 100%, y se consideró que el error era pequeño incluso sobre el supuesto de que se había usado por entero la cantidad de electricidad conducida para la carga.

Las Fig. 8 (I) y 8(II) muestran la relación entre el tiempo de ciclo de carga y descarga y el voltaje de la batería cuando se usaron los electrolitos (I) y (II), respectivamente. La batería de flujo redox que usaba el electrolito (I) tenía un EDC del 118% (18 min.), y la batería de flujo redox que usaba el electrolito (II) tenía un EDC del 146%. Se confirmó que, incluso aunque se realizara la carga hasta después de que el electrolito de electrodo positivo tuviera un EDC de más del 100%, y aún más del 130%, al completarse la carga, no se observaba substancialmente precipitación (MnO_2) en absoluto, y la reacción de oxidación-reducción de los iones manganeso divalentes y los iones manganeso trivalentes se producía de manera reversible, lo que permitía funcionalidad de la batería sin dificultad alguna. Se supone por estos resultados que, gracias al contenido de un ion titanio en el electrolito de electrodo positivo, el Mn^{3+} se estabiliza, y cualquier MnO_2 generado no precipita, sino que existe de manera estable en el electrolito, actuando sobre la reacción de carga y descarga.

Además, para los dos casos en los que se usaron los electrolitos (I) y (II), se examinaron la eficiencia de corriente, la eficiencia de voltaje y la eficiencia energética de carga y descarga antes descritas. Se calcularon la eficiencia de

corriente, la eficiencia de voltaje y la eficiencia energética del mismo modo que en el Ejemplo experimental 2.

Como resultado, cuando se usó el electrolito (I), la eficiencia de corriente era del 98,4%, la eficiencia de voltaje era del 85,6% y la eficiencia energética era del 84,2%, y, cuando se usó el electrolito (II), la eficiencia de corriente era del 98,3%, la eficiencia de voltaje era del 87,9% y la eficiencia energética era del 86,4%, y se confirmó que se obtenían excelentes propiedades de batería en ambos casos.

La capacidad descargada teórica (expresada aquí como tiempo de descarga) de la reacción de un electrón en un electrolito que tiene un volumen de 6 ml y una concentración de ion manganeso (divalente) de 1 M es aquí de 15,3 minutos, como se ha descrito anteriormente. Por el contrario, cuando se usaron los electrolitos (I) y (II), las capacidades descargadas eran de 16,8 min. y 19,7 min., respectivamente, las cuales corresponden a un 110% y a un 129% con respecto a la capacidad descargada teórica, respectivamente. La razón de este aumento en la capacidad descargada puede ser porque el MnO_2 (tetavalente) que se había generado durante la carga se redujo a un ion manganeso (divalente) a través de una reacción de dos electrones. La razón de esto puede ser también porque la razón de la concentración de iones en el electrolito de electrodo positivo, a saber, Ti de electrodo positivo/Mn de electrodo positivo, no era inferior al 50%, como se demuestra en ejemplos experimentales que se describirán más adelante. Se considera, por lo tanto, que el fenómeno que resulta de la reacción de dos electrones (tetavalente \rightarrow divalente) puede ser utilizado como se ha descrito anteriormente para aumentar la densidad energética, obteniéndose así una mayor capacidad de la batería.

Se muestra, por lo tanto, que incluso en esa batería de flujo redox que utiliza el electrolito de electrodo positivo que contiene un ion manganeso como material activo de electrodo positivo, se puede suprimir eficazmente la generación de una precipitación de MnO_2 , y la batería puede cargarse y descargarse bien al contener un ion titanio. En particular, la batería de flujo redox basada en vanadio-manganeso mostrada en este ejemplo experimental puede tener una gran fuerza electromotriz, de aproximadamente 1,8 V. Además, usando los electrodos hechos de fieltro de carbono, el oxígeno gaseoso generado era substancialmente despreciable.

Cuando se usan sulfato de cromo (trivalente), sulfato de zinc (divalente) y sulfato de estaño (tetavalente) en lugar del sulfato de vanadio (trivalente) anterior, se puede suprimir la generación de una precipitación al contener tanto un ion manganeso como un ion titanio (tetavalente) en el electrolito de electrodo positivo.

[Ejemplo experimental 7]

Como sistema de batería de flujo redox mostrado en la Fig. 2, se estructuró, cargó y descargó un sistema de batería de flujo redox basado en Ti/Mn que usaba un electrolito de electrodo positivo que contenía tanto un ion manganeso como un ion titanio y un electrolito de electrodo negativo que contenía un ion titanio, y se examinaron la densidad energética, la fuerza electromotriz del manganeso en el electrodo positivo y el EDC.

En este experimento, como electrolito de electrodo positivo, se prepararon electrolitos de electrodo positivo con concentraciones variables de ion manganeso (divalente) y de ion titanio (tetavalente) disolviendo sulfato de manganeso (divalente): $MnSO_4$ y sulfato de titanio (tetavalente): $TiOSO_4$ en una solución acuosa de ácido sulfúrico que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 2 M. Se ajustaron las cantidades que había que añadir de sulfato de manganeso y sulfato de titanio de tal forma que la razón de concentración del ion titanio con respecto al ion manganeso (= razón molar), a saber, Ti de electrodo positivo/Mn de electrodo positivo, tuviera los valores indicados en la Tabla 2. La muestra nº 7-1 es un electrolito en el cual sólo se disolvió sulfato de manganeso sin adición de sulfato de titanio.

[Tabla 2]

Nº de muestra	Concentración de ion titanio (M)	Concentración de ion manganeso (M)	Ti de electrodo positivo/Mn de electrodo positivo	Ti de electrodo negativo/Ti de electrodo positivo
*7-1	0	1,2	0,0	0,0
*7-2	0,3	1,2	0,25 (25%)	333%
7-3	0,5	1	0,5 (50%)	200%
7-4	0,7	1	0,7 (70%)	143%
7-5	0,8	1	0,8 (80%)	125%
7-6	1,2	1,2	1,0 (100%)	83%
7-7	1	0,75	1,3 (130%)	100%
7-8	1,2	0,83	1,4 (140%)	83%
7-9	1	0,5	2,0 (200%)	100%
* Ejemplo de referencia				

Como electrolito de electrodo negativo, se preparó un electrolito que tenía una concentración de ion titanio

(tetravalente) de 1 M disolviendo sulfato de titanio (tetravalente) en una solución acuosa de ácido sulfúrico que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 2 M. Se usó un fieltro de carbono para cada electrodo y se usó una membrana de intercambio aniónico para la membrana.

5 En este experimento, se preparó una pequeña batería de una sola pila en la que un electrodo tenía un área de 9 cm², y se prepararon 9 ml (9 cc) del electrolito de electrodo positivo y una cantidad mucho mayor, de 25 ml (25 cc), del electrolito de electrodo negativo. Se realizó entonces la carga con estos electrolitos preparados con una corriente constante que tenía una densidad de corriente de 50 mA/cm² hasta un voltaje de final de carga de 2,0 V. Después de la carga, se examinaron el EDC, la densidad energética y la fuerza electromotriz del manganeso en el electrodo positivo.

10 Se determinó el EDC del mismo modo que en el Ejemplo experimental 1. Se determinó la densidad energética (kWh/m³) como se describe a continuación. Cuando se fijaron la concentración del ion manganeso en el electrodo positivo y la concentración del ion titanio en el electrodo negativo en 1 mol/litro ambas, y se fijó el voltaje medio de descarga en 1,3 V, se calculó el valor de la densidad energética (sólo una reacción de un electrón; EDC: 100%) como de 17,4 kWh/m³ a partir de $[\{\text{voltaje (medio) de descarga (V)} \times \text{concentración iónica (mol/litro)} \times \text{constante de Faraday (A} \cdot \text{seg/mol)}\} \div 3600 \text{ (seg/h)} \div 2 \text{ (positivo y negativo)}]$. Con este valor como densidad de referencia, se determinó la densidad energética de cada muestra a partir de la densidad de referencia \times el EDC de cada muestra. Se determinó la fuerza electromotriz del manganeso en el electrodo positivo como potencial relativo a un electrodo de hidrógeno estándar: EHE. En este experimento, se midió la fuerza electromotriz utilizando una pila monitora fabricada por separado. Específicamente, se fabricó una pila monitora (pila única) que tenía la misma estructura que la batería de una sola pila anterior y se conectó eléctricamente en serie a la batería de una sola pila, y se midió el voltaje a través del electrodo positivo de la pila monitora sin aplicación de voltaje y un electrodo de referencia (electrodo de Ag/AgCl) insertado por separado en el electrolito de electrodo positivo como fuerza electromotriz del manganeso en el electrodo positivo. Los resultados son mostrados en la Fig. 9 y en la Tabla 3.

[Tabla 3]

Nº de muestra	7-1	7-2	7-3	7-4	7-5	7-6	7-7	7-8	7-9
Ti de electrodo positivo/Mn de electrodo positivo	0,0	0,25	0,5	0,7	0,8	1,0	1,3	1,4	2,0
Estado de carga: EDC (%)	100	94	133	137	160	160	145	160	144
Fuerza electromotriz del manganeso del electrodo positivo (V)	1,46	1,458	1,457	1,462	1,457	1,49	1,48	1,49	1,49
Volumen de densidad energética (kWh/m ³)	17,4	16,4	23,2	23,9	27,9	27,9	25,3	27,9	25,1

30 Tal como se muestra en la Fig. 9 y en la Tabla 3, se puede ver que la densidad energética y la fuerza electromotriz pueden aumentar con un aumento en la razón de concentración entre el ion manganeso y el ion titanio en el electrolito de electrodo positivo, a saber, Ti de electrodo positivo/Mn de electrodo positivo. En particular, se puede ver que la densidad energética y la fuerza electromotriz pueden aumentar también estableciendo la razón Ti de electrodo positivo/Mn de electrodo positivo en no menos de 0,5 (50%), además en no menos de 0,8 (80%), en particular en no menos de 1,0 (100%). Puede entenderse, por lo tanto, que, en una batería de flujo redox que utiliza un electrolito de electrodo positivo que contiene un ion manganeso como material activo de electrodo positivo y que además contiene un ion titanio, la densidad energética y la fuerza electromotriz pueden aumentar fijando las concentraciones del ion manganeso y del ion titanio en el electrolito de electrodo positivo dentro de un rango específico. La mayor densidad energética da lugar a una reducción de tamaño de los tanques que almacenan los electrolitos y que ocupan un gran volumen en el sistema de batería de flujo redox, contribuyendo así a la reducción de tamaño del sistema. Considerando la densidad energética y la fuerza electromotriz, se puede decir que la razón Ti de electrodo positivo/Mn de electrodo positivo es más preferiblemente no inferior a 1,0 (100%). Cuando el EDC es mayor del 130%, la densidad energética es mayor que la densidad energética ideal de 18,8 kWh/m³ cuando el voltaje medio de descarga es establecido en 1,4 V. La razón de esto puede ser porque se produzca una reacción de dos electrones además de una reacción de un electrón.

[Ejemplo experimental 8-1]

50 Se estructuró un sistema de batería de flujo redox basado en Ti/Mn del mismo modo que en el Ejemplo experimental 7, se cargó y descargó durante varios días y se examinaron las propiedades de la batería (capacidad descargada, eficiencia de corriente, eficiencia de voltaje, eficiencia energética).

55 En este experimento, como electrolito de electrodo positivo, se preparó un electrolito que tenía una concentración de ion manganeso (divalente) de 1 M y una concentración de ion titanio (tetravalente) de 0,8 M (Ti de electrodo positivo/Mn de electrodo positivo = 0,8 (80%)) disolviendo sulfato de manganeso (divalente): MnSO₄ y sulfato de

titanio (tetavalente): TiOSO_4 en una solución acuosa de ácido sulfúrico que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 2 M. Como electrolito de electrodo negativo, se preparó un electrolito que tenía una concentración de ion titanio (tetavalente) de 0,4 M (Ti de electrodo negativo/Ti de electrodo positivo = 0,5 (50%)) disolviendo sulfato de titanio (tetavalente): TiOSO_4 en una solución acuosa de ácido sulfúrico que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 2 M.

En este experimento, se estructuró el sistema de batería de flujo redox basado en Ti/Mn que incluía una pila de batería capaz de un rendimiento de aproximadamente 50 W usando aproximadamente 2 l (litros) del electrolito de electrodo positivo, aproximadamente 6 l del electrolito de electrodo negativo, una membrana de intercambio aniónico para la membrana, un fieltro de carbono para cada electrodo y un área de 500 cm^2 para cada electrodo.

Se cargó y descargó la anterior batería de flujo redox durante aproximadamente cuatro días con una corriente constante que tenía una densidad de corriente de 70 mA/cm^2 (voltaje de cambio: 1,5 V). La Fig. 10 muestra la eficiencia de corriente y la capacidad descargada durante la operación. La eficiencia de corriente, la eficiencia de voltaje y la eficiencia energética fueron determinadas del mismo modo que en el Ejemplo experimental 2. La capacidad descargada (Ah) fue determinada a partir del tiempo de descarga (h) \times corriente (A) (corriente = densidad de corriente \times área del electrodo). Como resultado, la eficiencia de voltaje era casi constante a un 85%, ya que no había variación significativa en la resistencia, mientras que la eficiencia de corriente disminuía de un 99,7% a un 98,2%. En este experimento, se puede ver que la eficiencia de corriente disminuía abruptamente en aproximadamente medio día, tal como se muestra en la Fig. 10. Debido a la menor eficiencia de corriente, la eficiencia energética también disminuyó de un 84,7% a un 83%. La capacidad descargada también disminuyó de 41 Ah a 31 Ah. Al examinar la causa de esto, la concentración de ion titanio era menor del 50% de la concentración de ion manganeso en el electrolito de electrodo positivo después de la carga y descarga durante aproximadamente cuatro días. Puede considerarse, por lo tanto, que el ion titanio en el electrolito de electrodo positivo se difundía al electrolito de electrodo negativo a lo largo del tiempo.

[Ejemplo experimental 8-2]

Por consiguiente, se preparó un electrolito de electrodo negativo que tenía una razón de concentración del ion titanio diferente de la del Ejemplo experimental 8-1, concretamente, un electrolito que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 2 M y una concentración de ion titanio (tetavalente) de 0,8 M (Ti de electrodo negativo/Ti de electrodo positivo = 1 (100%)). Se preparó un electrolito de electrodo positivo similar al del Ejemplo experimental 8-1 (concentración de ácido sulfúrico: 2 M, concentración de ion manganeso (divalente): 1 M, concentración de ion titanio (tetavalente): 0,8 M). Se prepararon aproximadamente 3 l (litros) de electrolito de cada electrodo. Se estructuró, cargó y descargó entonces un sistema de batería de flujo redox capaz de un rendimiento de aproximadamente 50 W como en el Ejemplo experimental 8-1 (membrana de intercambio aniónico, electrodo de fieltro de carbono, área de electrodo: 500 cm^2) durante aproximadamente cuatro días con una corriente constante que tenía una densidad de corriente de 70 mA/cm^2 (voltaje de cambio: 1,5 V). La Fig. 11 muestra la eficiencia de corriente y la capacidad descargada durante la operación.

Tal como se muestra en la Fig. 11, cuando las concentraciones de ion titanio en ambos electrolitos eran iguales entre sí, la eficiencia de corriente era del 99,7% y la capacidad descargada era de 30 Ah, las cuales eran constantes con poca disminución. La razón de este resultado puede ser debida a que se podía suprimir la difusión del ion titanio en el electrodo positivo hacia el electrodo negativo estableciendo la concentración de ion titanio en el electrolito de electrodo negativo para que fuese igual o superior a la concentración de ion titanio en el electrolito de electrodo positivo. Además, tal como se muestra en la Fig. 11, hubo poca disminución en la eficiencia de corriente y en la capacidad descargada en esta batería de flujo redox tras carga y descarga continuadas durante aproximadamente dos semanas. Puede decirse, por lo tanto, que una batería de flujo redox basada en Ti/Mn puede mantener excelentes propiedades de batería, a saber, que puede tener un rendimiento estable a lo largo de un prolongado período de tiempo, igualando las concentraciones de ion titanio en ambos electrolitos entre sí, o aumentando la concentración de ion titanio en un electrolito de electrodo negativo.

[Ejemplo experimental 9]

Se estructuró un sistema de batería de flujo redox basado en Ti/Mn del mismo modo que en el Ejemplo experimental 7, y se examinó la relación entre el tiempo de ciclo de carga y descarga y el voltaje de la batería del mismo modo que en el Ejemplo experimental 6.

En este experimento, se usó una membrana de intercambio iónico que tenía una permeabilidad suficientemente inferior para el ion manganeso y el ion titanio a la de la membrana de intercambio aniónico usada en los Ejemplos experimentales 8 para la membrana. Específicamente, se usó un producto comercializado (membrana Nafion® PFSA: N-117) hecho de un copolímero de ácido perfluorosulfónico y politetrafluoroetileno (PTFE).

En este experimento, se usó una cantidad de 7 ml (7 cc) de un electrolito de electrodo positivo que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 2 M, una concentración de ion manganeso (divalente) de 1 M y una

concentración de ion titanio (tetraivalente) de 0,8 M (Ti de electrodo positivo/Mn de electrodo positivo = 0,8 (80%)), y se usó una cantidad de 21 ml (21 cc) de un electrolito de electrodo negativo que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 2 M y una concentración de ion titanio (tetraivalente) de 0,4 M (Ti de electrodo negativo/Ti de electrodo positivo = 0,5 (50%)). Se preparó una pequeña batería de una sola pila en la que se usó un fieltro de carbono para cada electrodo y cada electrodo tenía un área de 9 cm^2 , y se cargó y descargó con una corriente constante que tenía una densidad de corriente de 70 mA/cm^2 (voltaje de cambio: 1,7 V). La Fig. 12 muestra la relación entre el tiempo de ciclo de carga y descarga y el voltaje de la batería. Además, del mismo modo que en el Ejemplo experimental 1, se examinaron el EDC calculado a partir del tiempo de carga inicial y el EDC al cabo de 9 ciclos. Más aún, del mismo modo que en el Ejemplo experimental 2, se examinaron las propiedades de la batería (eficiencia de corriente, eficiencia de voltaje, eficiencia energética).

Como resultado, se confirmaron excelentes propiedades de batería con una eficiencia de corriente del 100%, una eficiencia de voltaje del 82,1% y una eficiencia energética del 82,1%. En este experimento, se mantuvo constante la eficiencia de corriente en casi el 100% durante los 9 ciclos de carga y descarga. Además, cuando se determinó la capacidad descargada (que es aquí el tiempo de descarga) a partir de las cantidades de electrolitos y de las concentraciones iónicas, la capacidad descargada inicial era de 13,5 min., la cual permanecía inalterada en 13,5 min. después de 9 ciclos, sin disminución substancial en la capacidad de la batería. La razón de este resultado puede ser debida a que se pudo prevenir la difusión del ion titanio en el electrolito de electrodo positivo hacia el electrodo negativo usando la membrana de intercambio iónico que tenía una baja permeabilidad para el ion titanio y el ion manganeso. Puede decirse, por lo tanto, que una batería de flujo redox basada en Ti/Mn puede mantener excelentes propiedades de batería a lo largo de un prolongado período de tiempo gracias a la utilización de una membrana de intercambio iónico capaz de suprimir suficientemente la permeación del ion titanio y del ion manganeso.

Aunque el electrolito de electrodo positivo tenía una razón de concentración del ion titanio con respecto a la del ion manganeso, a saber, la razón Ti de electrodo positivo/Mn de electrodo positivo, no inferior al 50% en el Ejemplo experimental 9, en un ejemplo de referencia la razón puede ser inferior al 50%. Aunque el electrolito de electrodo negativo tenía una concentración de ion titanio igual o inferior a la concentración de ion titanio en el electrolito de electrodo positivo en el Ejemplo experimental 9, la razón puede ser igual o superior. En este caso, se puede suprimir la difusión del ion titanio en el electrolito de electrodo positivo hacia el electrodo negativo más eficazmente usando la membrana de intercambio iónico específica antes descrita, además de ajustar la concentración de ion titanio en el electrolito de electrodo negativo.

Se describirá a continuación una batería de flujo redox en una tercera realización haciendo referencia a un ejemplo experimental.

[Ejemplo experimental 10]

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

En este experimento, para que tanto el electrolito de electrodo positivo como el electrolito de electrodo negativo contuvieran los mismos tipos de iones metálicos, se usó la misma composición para el electrolito de electrodo positivo y el electrolito de electrodo negativo. Concretamente, se preparó un electrolito que tenía una concentración de ion manganeso (divalente) de 1,2 M y una concentración de ion titanio (tetraivalente) de 1,2 M (Ti de electrodo positivo/Mn de electrodo positivo = 1,0 (100%)) disolviendo sulfato de manganeso (divalente) y sulfato de titanio (tetraivalente) en una solución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4 ac.) que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 2 M. Se usó un fieltro de carbono para cada electrodo y se usó una membrana de intercambio aniónico para la membrana.

En este experimento, se preparó una pequeña batería de una sola pila en la que un electrodo tenía un área de 9 cm^2 , se prepararon 6 ml (6 cc) del electrolito para cada electrodo en la Realización (I), se prepararon 6 ml (6 cc) del electrolito de electrodo positivo y 9 ml (9 cc) del electrolito de electrodo negativo en las Realizaciones (II) y (III) y se realizaron la carga y la descarga con estos electrolitos. En particular, en este experimento, se estableció el voltaje de la batería cuando tiene lugar el cambio entre carga y descarga, es decir, el voltaje de cambio, como voltaje de carga máximo, y se fijó el voltaje de cambio en 1,7 V en las Realizaciones (I) a (III). Se realizaron la carga y la descarga con una corriente constante que tenía una densidad de corriente de 50 mA/cm^2 en las Realizaciones (I) y (II) y con una corriente constante que tenía una densidad de corriente de 70 mA/cm^2 en la Realización (II), y se cambió de carga a descarga cuando se alcanzó el voltaje de cambio.

Para la batería de flujo redox en las Realizaciones (I), (II) y (III), se midieron los EDC en una fase precoz del tiempo de carga. Se calculó el EDC del mismo modo que en el Ejemplo experimental 1, sobre el supuesto de que se había usado por entero la cantidad de electricidad conducida (valor integrado: Axh (tiempo)) para la carga (reacción de un electrón: $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + e^-$). En este experimento, la eficiencia de carga era casi del 100%, y se consideró que el

error era pequeño incluso en el supuesto de que se hubiese usado por entero la cantidad de electricidad conducida para la carga.

5 Las Fig. 13 (I), 13(II) y 13 (III) muestran la relación entre el tiempo de ciclo de carga y descarga y el voltaje de la batería en las Realizaciones (I), (II) y (III), respectivamente. El EDC en la Realización (I) era del 101% (26 min.), y haciendo que la cantidad de electrolito de electrodo negativo fuese mayor que la cantidad de electrolito de electrodo positivo para aumentar el EDC, el EDC en la Realización (II) era del 110% (20,2 min.). Además, disminuyendo la densidad de corriente de 70 mA/cm² a 50 mA/cm² para aumentar el EDC con las mismas cantidades de electrolitos de ambos electrodos que en la Realización (II), el EDC en la Realización (III) era del 139% (35,6 min.). Se confirmó que, incluso aunque se realizara la carga hasta después de que el electrolito de electrodo positivo tuviera un EDC superior al 100%, e incluso superior al 130%, al completarse la carga de este modo, no se observaba substancialmente precipitación (MnO₂) en absoluto, y la reacción de oxidación-reducción de los iones manganeso divalentes y los iones manganeso trivalentes se producía de manera reversible, lo que permite la funcionalidad de la batería sin dificultad alguna. Se supone por estos resultados que, al contener un ion titanio en el electrolito de electrodo positivo, el Mn³⁺ se estabiliza, y cualquier MnO₂ generado no precipita, sino que existe de manera estable en el electrolito, actuando sobre la reacción de carga y descarga.

Además, para las Realizaciones (I), (II) y (III), se examinaron la eficiencia de corriente, la eficiencia de voltaje y la eficiencia energética de carga y descarga antes descritas. Se calcularon la eficiencia de corriente, la eficiencia de voltaje y la eficiencia energética del mismo modo que en el Ejemplo experimental 2.

Como resultado, la eficiencia de corriente era del 98,8%, la eficiencia de voltaje era del 88,9% y la eficiencia energética era del 87,9% en la Realización (I), la eficiencia de corriente era del 99,8%, la eficiencia de voltaje era del 81,6% y la eficiencia energética era del 81,4% en la Realización (II), y la eficiencia de corriente era del 99,6%, la eficiencia de voltaje era del 85,3% y la eficiencia energética era del 85,0% en la Realización (III), y se confirmó que se obtenían excelentes propiedades de batería en todos los casos.

La capacidad descargada teórica (expresada como tiempo de descarga, ya que el valor de corriente es aquí constante) de la reacción de un electrón ($Mn^{3+} + e^{-} \rightarrow Mn^{2+}$) en un electrolito que tiene un volumen de 6 ml y una concentración de ion manganeso (divalente) de 1,2 M es aquí de 25,7 minutos (50 mA/cm²). Por el contrario, las capacidades descargadas en las Realizaciones (I) a (III) eran de 24,2 min. (50 mA/cm²), 20,1 min. (70 mA/cm²) y 33,5 min. (50 mA/cm²), respectivamente. La razón de este aumento en la capacidad descargada puede ser debida a que se redujera el MnO₂ (tetavalente) generado durante la carga a un ion manganeso (divalente) a través de una reacción de dos electrones. La razón de esto puede ser también porque la razón de la concentración iónica en el electrolito de electrodo positivo, a saber, Ti de electrodo positivo/Mn de electrodo positivo, no fuera inferior al 50%. Se considera, por lo tanto, que el fenómeno resultante de la reacción de dos electrones (tetavalente → divalente) puede ser utilizado como se ha descrito anteriormente para aumentar la densidad energética, obteniéndose así una mayor capacidad de la batería.

Se muestra, por lo tanto, que incluso en dicha batería de flujo redox que utiliza el electrolito de electrodo positivo que contiene un ion manganeso como material activo de electrodo positivo, se puede suprimir eficazmente la generación de una precipitación de MnO₂, y la batería puede ser cargada y descargada bien al contener un ion titanio. En particular, la batería de flujo redox basada en titanio-manganeso mostrada en este ejemplo experimental puede tener una gran fuerza electromotriz, de aproximadamente 1,4 V. Además, como los tipos de iones metálicos existentes en los electrolitos de los electrodos positivo y negativo son iguales entre sí en esta batería de flujo redox, se pueden obtener excelentes efectos. A saber, (1) no se produce substancialmente disminución de la capacidad de la batería debido al movimiento de los iones metálicos hacia un contraelectrodo, (2) incluso si se produce transferencia líquida para causar variación en la cantidad de electrolito y en la concentración de iones entre ambos electrodos, se puede corregir fácilmente la variación, y (3) se pueden producir fácilmente los electrolitos. Además, usando los electrodos hechos de fieltro de carbono, el oxígeno gaseoso generado era substancialmente despreciable.

[Ejemplo experimental 11]

Se estructuró, cargó y descargó el sistema de batería de flujo redox mostrado en la Fig. 3 a lo largo de un prolongado período de tiempo, y se examinaron las propiedades de la batería (capacidad descargada, eficiencia de corriente, eficiencia de voltaje, eficiencia energética).

En este experimento, se usó la misma composición para el electrolito de electrodo positivo y el electrolito de electrodo negativo. Concretamente, se preparó un electrolito que tenía una concentración de ion manganeso (divalente) de 1 M y una concentración de ion titanio (tetavalente) de 0,8 M (Ti de electrodo positivo/Mn de electrodo positivo = 0,8 (80%)) disolviendo sulfato de manganeso (divalente): MnSO₄ y sulfato de titanio (tetavalente): TiOSO₄ en una solución acuosa de ácido sulfúrico que tenía una concentración de ácido sulfúrico de 2 M.

En este experimento, se estructuró un sistema de batería de flujo redox basado en Ti/Mn que incluía una pila de

batería capaz de un rendimiento de aproximadamente 50 W usando aproximadamente 3 l (litros) de los electrolitos de ambos electrodos, una membrana de intercambio aniónico para la membrana, un fieltro de carbono para cada electrodo y un área de 500 cm² para cada electrodo.

5 Se cargó y descargó la anterior batería de flujo redox con una corriente constante que tenía una densidad de corriente de 70 mA/cm² (voltaje de cambio: 1,5 V). La Fig. 14 muestra la eficiencia de corriente y la capacidad descargada durante la operación. La eficiencia de corriente, la eficiencia de voltaje y la eficiencia energética fueron determinadas del mismo modo que en el Ejemplo experimental 2. La capacidad descargada (Ah) fue determinada a partir del tiempo de descarga (h) × corriente (A) (corriente = densidad de corriente × área de electrodo). Como resultado, la eficiencia de corriente se mantuvo en casi el 99,7% y la capacidad descargada se mantuvo en casi 32 Ah sin disminución substancial tras carga y descarga continuadas durante aproximadamente tres semanas. Además, la eficiencia de voltaje era también constante en casi un 85%, ya que no hubo variación significativa en la resistencia, y, por lo tanto, la eficiencia energética era también constante en casi un 85% sin disminución substancial. La razón de este resultado puede ser debida a que se podía prevenir la difusión del ion manganeso y del ion titanio usando los electrolitos que tenían la misma composición (electrolitos de ambos electrodos iguales entre sí en concentración del mismo tipo de ion metálico) como electrolitos de ambos electrodos. La razón puede ser también porque se podía suprimir eficazmente la generación de una precipitación (sólido) de MnO₂ gracias al ion titanio en el electrodo positivo debido a una razón Ti de electrodo positivo/Mn de electrodo positivo suficientemente alta, y porque la capacidad descargada podía aumentar debido a una reacción de dos electrones. Puede decirse, por lo tanto, que una batería de flujo redox basada en Ti/Mn que usa electrolitos que tienen las mismas concentraciones de ion manganeso entre los electrodos positivo y negativo y las mismas concentraciones de ion titanio entre los electrodos positivo y negativo, o electrolitos que tienen una concentración más alta de ion titanio que la concentración de ion manganeso en el electrolito de electrodo positivo puede mantener excelentes propiedades de batería, a saber, que puede tener un rendimiento estable a lo largo de un prolongado período de tiempo.

25 Habría que hacer notar que, si no se usan electrolitos que tienen la misma composición como se ha descrito anteriormente como electrolitos de ambos electrodos al comienzo de la operación, las concentraciones iónicas en ambos electrolitos almacenados en ambos tanques pueden ser medidas según sea apropiado durante el uso y ajustadas para igualar las concentraciones del ion manganeso y del ion titanio en el electrodo positivo con las concentraciones del ion manganeso y del ion titanio en el electrodo negativo, respectivamente. Por ejemplo, se pueden igualar las concentraciones iónicas en ambos electrodos entre sí mezclando ambos electrolitos entre sí. Se puede realizar la mezcla de ambos electrolitos construyendo un sistema que incluya un conducto para conectar los tanques de ambos electrodos que almacenan ambos electrolitos entre sí, y una válvula de apertura/cierra provista en este conducto capaz de cambiar entre conexión y desconexión entre ambos electrodos. Abriendo/cerrando la válvula de apertura/cierre según sea necesario, los electrolitos de ambos tanques pueden mezclarse fácilmente entre sí a través de los conductos.

[Ejemplo experimental 12]

40 Se examinaron las solubilidades del ion manganeso (divalente) y del ion titanio (tetavalente) cuando se disolvieron ambos en ácido sulfúrico (H₂SO₄).

45 Se prepararon aquí las soluciones acuosas de ácido sulfúrico con concentraciones variables de ácido sulfúrico (M = mol/l) indicadas en la Tabla 4, y se disolvieron sulfato de manganeso (divalente): MnSO₄ y sulfato de titanio (tetavalente): TiOSO₄ en las soluciones. La Tabla 4 y la Fig. 15 muestran las concentraciones máximas de la concentración de ion manganeso (M) y la concentración de ion titanio (M) que pueden disolverse cuando ambas concentraciones son iguales entre sí.

[Tabla 4]

Concentración de ácido sulfúrico (M)	Concentración de ion titanio (M)	Concentración de ion manganeso (M)
0,4	2	2
0,8	1,5	1,5
1,5	1,2	1,2
1,7	1,33	1,33
2	1,2	1,2
2,5	1	1
3	1	1

55 Tal como se muestra en la Tabla 4 y en la Fig. 15, se puede ver que se puede asegurar una solubilidad no inferior a 1 M tanto del ion manganeso como del ion titanio estableciendo la concentración de ácido sulfúrico en no más de 3 M. Así, se puede satisfacer suficientemente una solubilidad no inferior a 0,3 M, que se considera como una solubilidad práctica. También puede verse que las solubilidades del ion manganeso y del ion titanio disminuyen al aumentar la concentración de ácido sulfúrico.

[Ejemplo experimental 13]

Se estructuró, cargó y descargó el sistema de batería de flujo redox mostrado en la Fig. 3 con electrolitos de ambos electrodos que tenían una concentración de ácido sulfúrico de 1 M a 3 M y concentraciones de ion manganeso e ion titanio de 1 M a 1,5 M, y se examinaron la eficiencia de corriente, la densidad energética y la resistividad de la pila.

En este experimento, se estructuró una pequeña batería de una sola pila que tenía las mismas especificaciones que las del Ejemplo experimental 10, excepto por usar electrolitos que tenían diversas composiciones como electrolitos de ambos electrodos (membrana: membrana de intercambio aniónico, cada electrodo: electrodo de fieltro de carbono, área de cada electrodo: 9 cm², cantidad de cada electrolito: 6 ml (6 cc)). Se usó la misma composición para los electrolitos de ambos electrodos. Se realizaron la carga y la descarga con una corriente constante que tenía una densidad de corriente de 70 mA/cm² (voltaje de cambio: 1,5 V), y se examinaron las propiedades anteriores. La Tabla 5 muestra los resultados. Se determinó la eficiencia de corriente del mismo modo que en el Ejemplo experimental 2. Se calculó la densidad energética a partir del voltaje medio de descarga (V) × tiempo de descarga (h) × valor de la corriente (A) ÷ volumen de electrolito (m³). Se determinó la resistividad de la pila a partir de {(voltaje terminal medio durante la carga (V) - voltaje terminal medio durante la descarga (V))/(2 × densidad de corriente (A/cm²))}. La Fig. 16 muestra la relación entre la resistividad de la pila ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) y la concentración de ácido sulfúrico (M).

[Tabla 5]

Nº de muestra	Concentración de ión titanio/ion manganeso/ácido sulfúrico (M)	Densidad energética por volumen (kWh/m ³)	Eficiencia de corriente	Resistividad de la pila ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
13-1	1,5/1,5/1	19,5	99,7%	1,6
13-2	1,2/1,2/2	15,9	99,7%	1,5
13-3	1/1/2,5	13,4	99,7%	1,4
13-4	1/1/3	13,9	99,7%	1,3

Como se indica en la Tabla 5 y en el Ejemplo experimental 12 antes descrito, se puede ver que las solubilidades del ion manganeso y del ion titanio aumentan al disminuir la concentración de ácido sulfúrico. Sin embargo, tal como se muestra en la Tabla 5 y en la Fig. 16, puede verse que la resistividad de la pila disminuye al aumentar la concentración de ácido sulfúrico. Se puede decir que la batería de flujo redox puede tener una baja resistividad de la pila y una gran densidad energética cuando la concentración de ácido sulfúrico es de 1 M a 3 M y la concentración de ion titanio y la concentración de ion manganeso en ambos electrolitos son de 0,5 a 1,5 M. Además, considerando una resistividad de la pila preferible en la práctica (no más de 1,5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) y la reducción de tamaño del sistema mediante el aumento de la densidad energética (a saber, aumentando las solubilidades del ion manganeso y del ion titanio), se puede decir que la concentración de ácido sulfúrico es preferiblemente de 1,5 M a 2,5 M, y que la concentración de ion titanio y la concentración de ion manganeso en ambos electrolitos son preferiblemente de 0,8 a 1,2 M. Controlando la concentración de ácido sulfúrico, la concentración de ion titanio y la concentración de ion manganeso en ambos electrolitos para que estén dentro de rangos específicos de esta manera, la batería de flujo redox puede tener una densidad energética y una resistividad de pila más prácticas.

Las realizaciones antes descritas pueden ser modificadas según sea apropiado sin desviarse del alcance de la presente invención y no se limitan a las estructuras antes descritas. Por ejemplo, la concentración de ion manganeso y la concentración de ion titanio en el electrolito de electrodo positivo, la concentración de ácido en el solvente para el electrolito de electrodo positivo, el tipo y la concentración del ion metálico como material activo de electrodo negativo, el tipo y la concentración del solvente en cada electrolito, el material de los electrodos, el material de la membrana y similares pueden ser modificados según sea apropiado.

Aplicabilidad industrial

La batería de flujo redox según la presente invención puede ser adecuadamente usada como acumulador de gran capacidad para estabilizar las variaciones en el rendimiento en generación de energía, para almacenar el excedente de energía generada y para la nivelación de carga para la generación energética de nueva energía, tal como la generación de energía fotovoltaica solar y la generación de energía eólica. La batería de flujo redox según la presente invención puede ser también adecuadamente utilizada como un acumulador de gran capacidad unido a una central eléctrica común para la prevención de la caída de voltaje y del corte de suministro eléctrico y para la nivelación de carga. El método de operación de la batería de flujo redox según la presente invención puede ser adecuadamente empleado cuando se usa la batería de flujo redox según la presente invención en diversas aplicaciones anteriormente descritas.

Lista de signos de referencia

5 100 batería de flujo redox; 101 membrana; 102 pila de electrodo positivo; 103 pila de electrodo negativo; 104 electrodo positivo; 105 electrodo negativo; 106 tanque para el electrolito de electrodo positivo; 107 tanque para el electrolito de electrodo negativo; 108, 109, 110, 111 conductos; 112, 113 bombas; 200 medios de control; 201 medios de entrada; 202 medios de operación del tiempo de carga; 203 medios de almacenamiento; 204 medios temporizadores; 205 medios de operación del EDC; 206 medios de determinación; 207 medios de instrucción; 210 medios de entrada directa; 211 medios de visualización.

REIVINDICACIONES

1. Una batería de flujo redox en la que se suministran un electrolito de electrodo positivo y un electrolito de electrodo negativo a una pila de batería que incluye un electrodo positivo, un electrodo negativo y una membrana interpuesta entre los electrodos, para cargar y descargar la batería,
 5 conteniendo dicho electrolito de electrodo positivo un ion manganeso, conteniendo dicho electrolito de electrodo negativo al menos un tipo de ion metálico seleccionado entre un ion titanio, un ion vanadio, un ion cromo, un ion zinc y un ion estaño, conteniendo además dicho electrolito de electrodo positivo un ion titanio como medio de supresión de la precipitación para suprimir la precipitación de MnO₂, y
 10 una concentración del ion titanio en dicho electrolito de electrodo positivo no inferior al 50% de la concentración molar del ion manganeso en dicho electrolito de electrodo positivo.
2. La batería de flujo redox según la reivindicación 1, donde
 15 los dos de dicho electrolito de electrodo positivo y dicho electrolito de electrodo negativo contienen tanto un ion manganeso como un ion titanio.
3. La batería de flujo redox según la reivindicación 1 ó 2, donde
 20 dicho electrolito de electrodo negativo contiene un ion titanio y la concentración del ion titanio en dicho electrolito de electrodo negativo es igual o superior a la concentración del ion titanio en dicho electrolito electrodo positivo.
4. La batería de flujo redox según la reivindicación 2, donde
 las concentraciones del ion manganeso y del ion titanio en dicho electrolito de electrodo positivo son iguales a las concentraciones del ion manganeso y del ion titanio en dicho electrolito de electrodo negativo, respectivamente.
 25
5. La batería de flujo redox según la reivindicación 2 ó 4, donde
 los dos de dicho electrolito de electrodo positivo y dicho electrolito de electrodo negativo contienen un anión sulfato, los dos de dichos electrolitos de electrodo positivo y negativo tienen una concentración de ácido sulfúrico no inferior a 1 M y no superior a 3 M,
 30 los dos de dichos electrolitos de electrodo positivo y negativo tienen una concentración de ion manganeso no inferior a 0,5 M y no superior a 1,5 M, y los dos de dichos electrolitos de electrodo positivo y negativo tienen una concentración de ion titanio no inferior a 0,5 M y no superior a 1,5 M.
6. La batería de flujo redox según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde dicha membrana es una membrana de intercambio iónico.
 35
7. La batería de flujo redox según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde ambas concentraciones del ion manganeso y del ion titanio en dicho electrolito de electrodo positivo no son inferiores a 0,3 M y no son superiores a 5 M.
 40
8. La batería de flujo redox según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la concentración del ion manganeso en dicho electrolito de electrodo positivo y la concentración de cada ion metálico en dicho electrolito de electrodo negativo no son inferiores a 0,3 M y no son superiores a 5 M.
 45
9. La batería de flujo redox según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde
 los dos de dicho electrolito de electrodo positivo y dicho electrolito de electrodo negativo contienen un anión sulfato,
 y
 los dos de dichos electrolitos de electrodo positivo y negativo tienen una concentración de ácido sulfúrico inferior a 5
 50 M.
10. La batería de flujo redox según la reivindicación 1, donde dicho electrolito de electrodo positivo contiene al menos un tipo de ion manganeso seleccionado entre un ion manganeso divalente y un ion manganeso trivalente, y un ion titanio tetravalente, y dicho electrolito de electrodo negativo satisface cualquiera de:
 55
- (1) contener al menos un tipo de ion titanio seleccionado entre un ion titanio trivalente y un ion titanio tetravalente;
 - (2) contener al menos un tipo de ion vanadio seleccionado entre un ion vanadio divalente y un ion vanadio trivalente;
 - (3) contener al menos un tipo de ion cromo seleccionado entre un ion cromo divalente y un ion cromo trivalente;
 - (4) contener un ion zinc divalente; y
 - (5) contener al menos un tipo de ion estaño seleccionado entre un ion estaño divalente y un ion estaño tetravalente.
- 60
11. La batería de flujo redox según la reivindicación 1, donde
 65

dicho electrolito de electrodo positivo contiene al menos un tipo de ion manganeso seleccionado entre un ion manganeso divalente y un ion manganeso trivalente, manganeso tetravalente y un ion titanio tetravalente, y dicho electrolito de electrodo negativo satisface cualquiera de:

- 5 (I) contener al menos un tipo de ion titanio seleccionado entre un ion titanio divalente, un ion titanio trivalente y un ion titanio tetravalente;
- (II) contener al menos un tipo de ion vanadio seleccionado entre un ion vanadio divalente y un ion vanadio trivalente;
- 10 (III) contener al menos un tipo de ion cromo seleccionado entre un ion cromo divalente y un ion cromo trivalente;
- (IV) contener un ion zinc divalente; y
- (V) contener al menos un tipo de ion estaño seleccionado entre un ion estaño divalente y un ion estaño tetravalente.

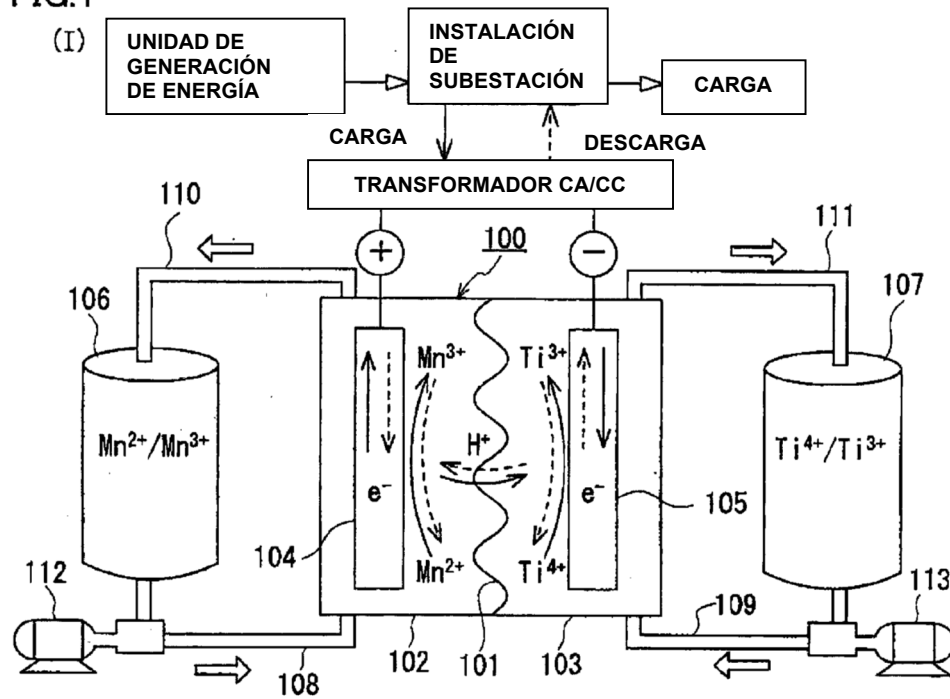
12. La batería de flujo redox según la reivindicación 2, donde
15 dicho electrolito de electrodo positivo contiene al menos un tipo de ion manganeso seleccionado entre un ion manganeso divalente y un ion manganeso trivalente, y un ion titanio tetravalente, y dicho electrolito de electrodo negativo contiene al menos un tipo de ion titanio seleccionado entre un ion titanio trivalente y un ion titanio tetravalente, y un ion manganeso divalente.

20 13. La batería de flujo redox según la reivindicación 2, donde dicho electrolito de electrodo positivo contiene al menos un tipo de ion manganeso seleccionado entre un ion manganeso divalente y un ion manganeso trivalente, manganeso tetravalente y un ion titanio tetravalente, y dicho electrolito de electrodo negativo contiene al menos un tipo de ion titanio seleccionado entre un ion titanio divalente, un ion titanio trivalente y un ion titanio tetravalente, y un ion manganeso divalente.

25 14. Un método de operación de la batería de flujo redox según la reivindicación 2, que incluye la etapa de igualación de las concentraciones del ion manganeso y del ion titanio en dicho electrolito de electrodo positivo con las concentraciones del ion manganeso y del ion titanio en dicho electrolito de electrodo negativo, respectivamente, por mezcla de dicho electrolito de electrodo positivo y dicho electrolito de electrodo negativo entre sí.

30

FIG.1



(II)

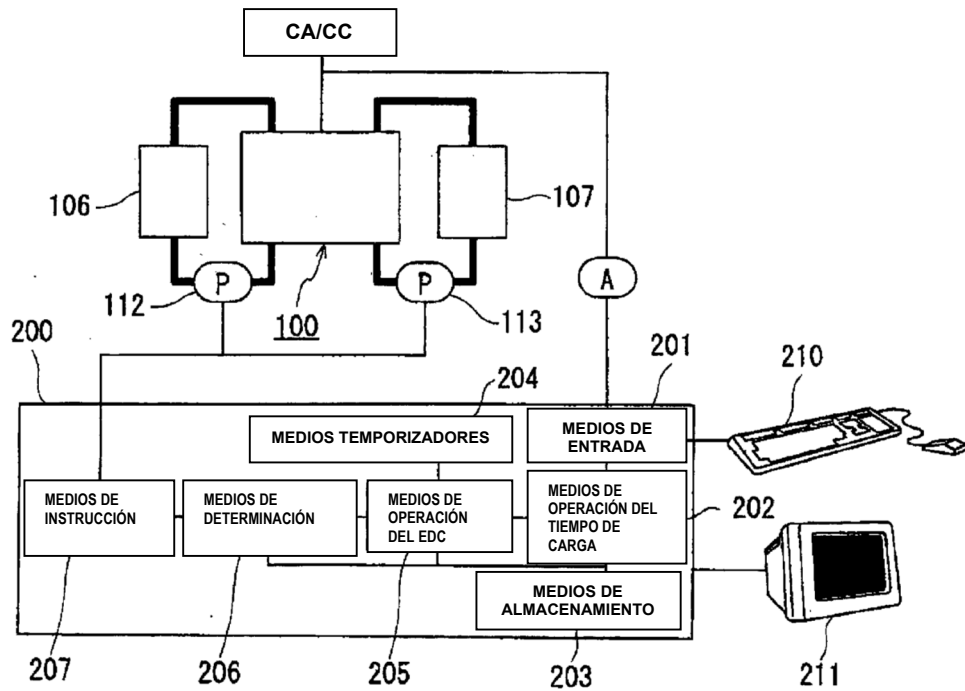


FIG.2

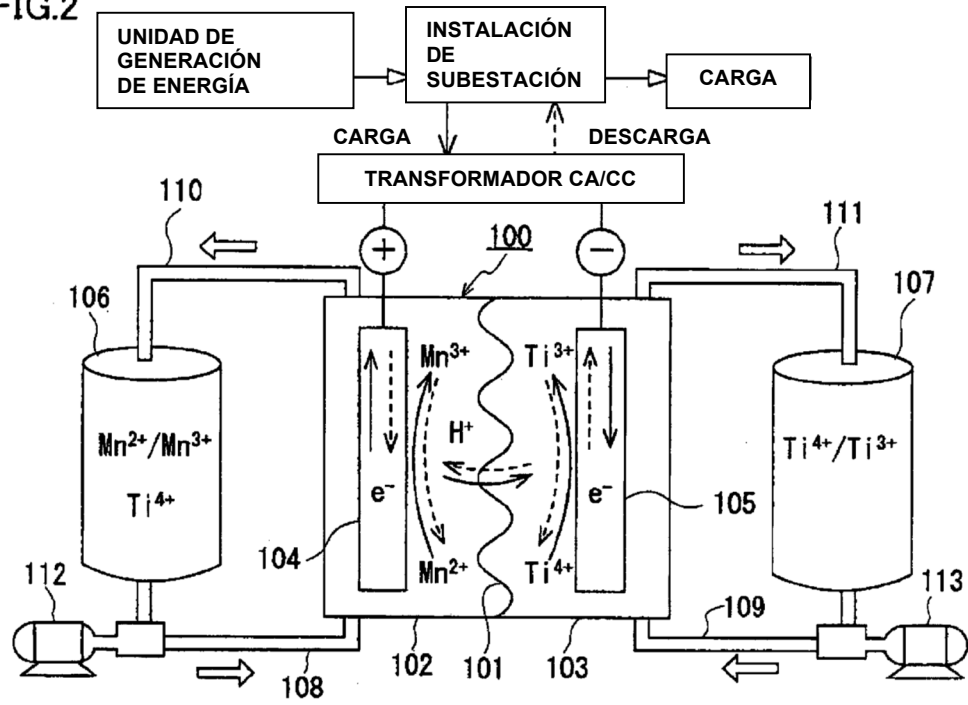


FIG.3

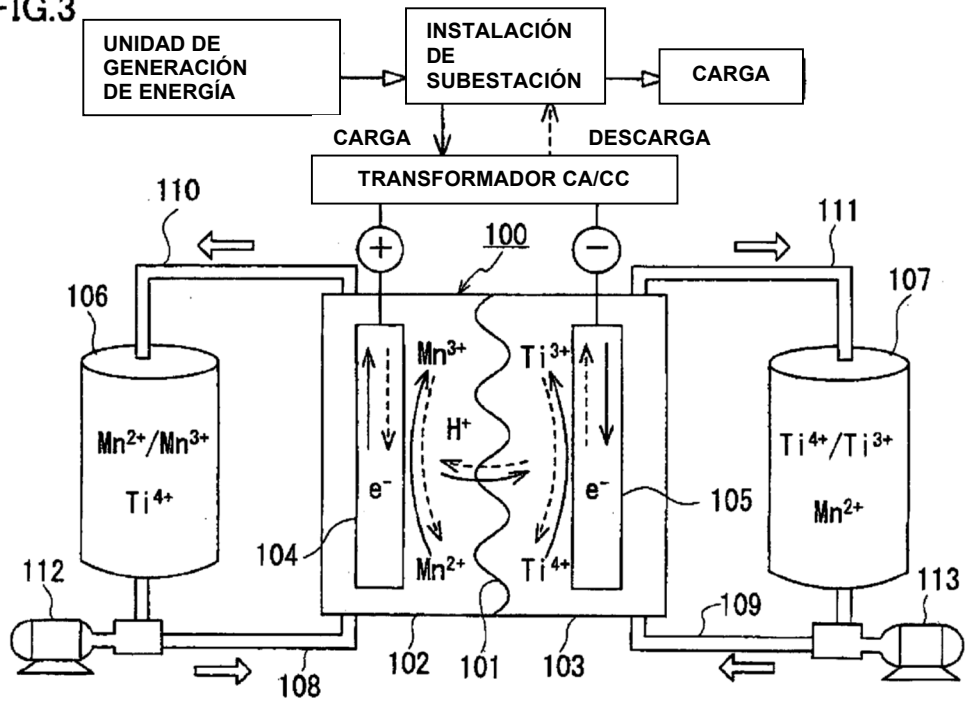
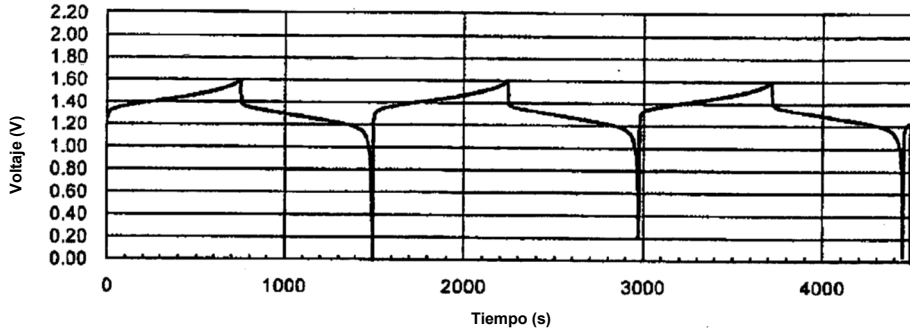


FIG.4

(I) MEMBRANA DE INTERCAMBIO ANIÓNICO



(II) MEMBRANA DE INTERCAMBIO CATIONICO

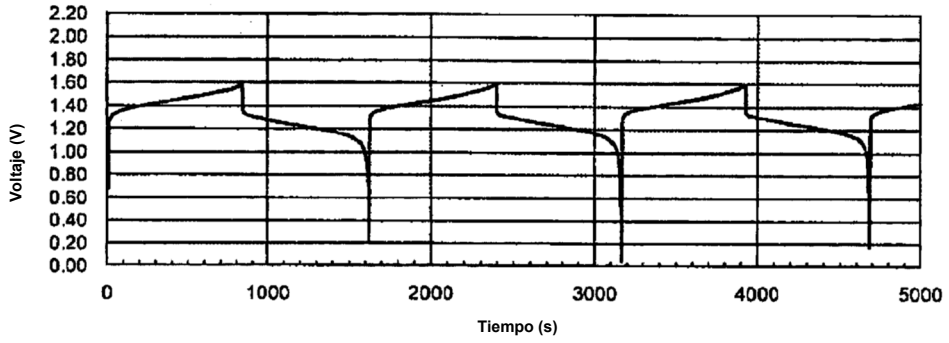


FIG.5

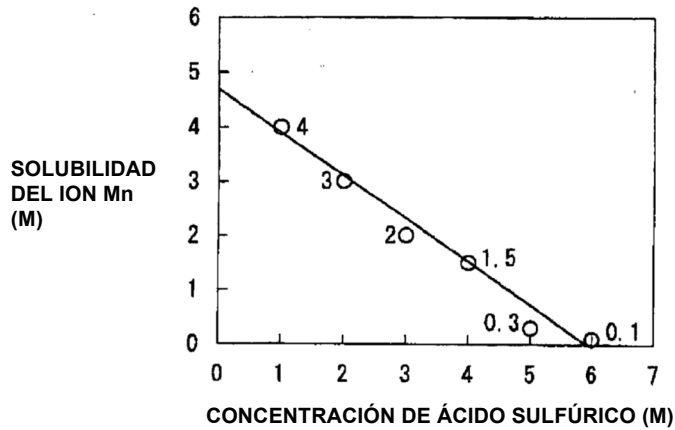
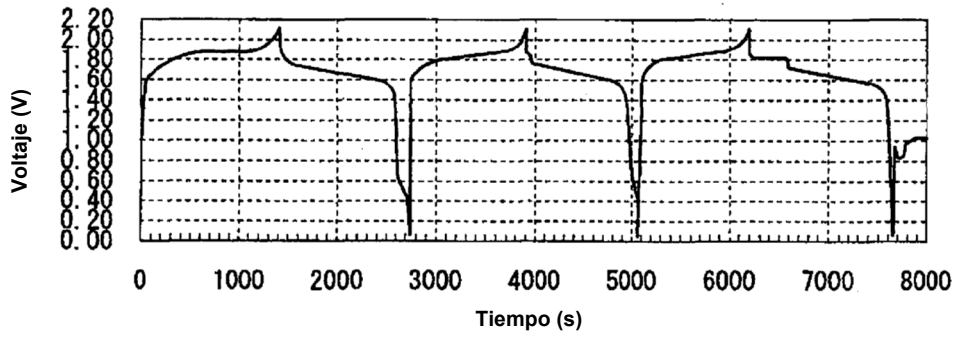
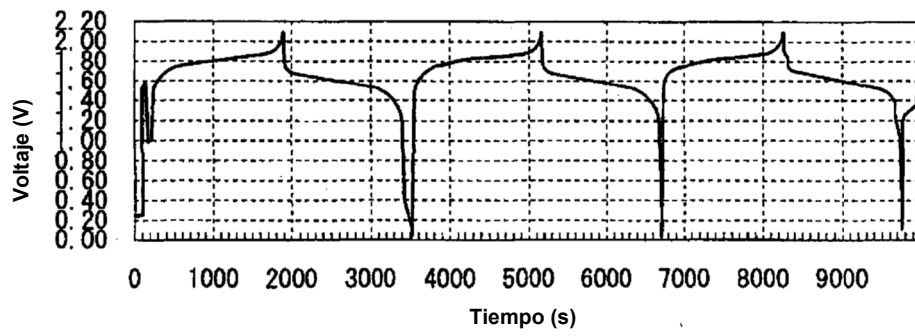


FIG.6

(I) CONCENTRACIÓN DE ION MANGANESO: 4 M



(II) CONCENTRACIÓN DE ION MANGANESO: 3 M



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

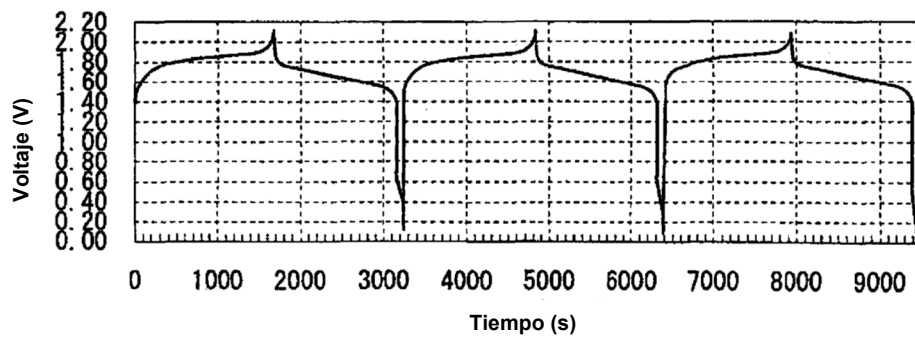
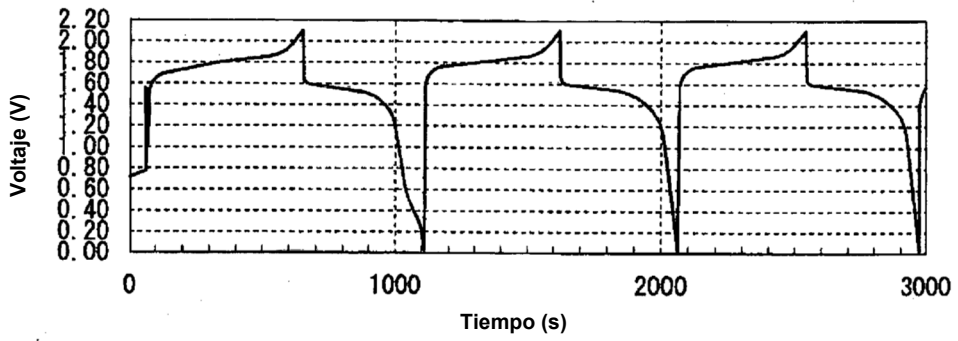
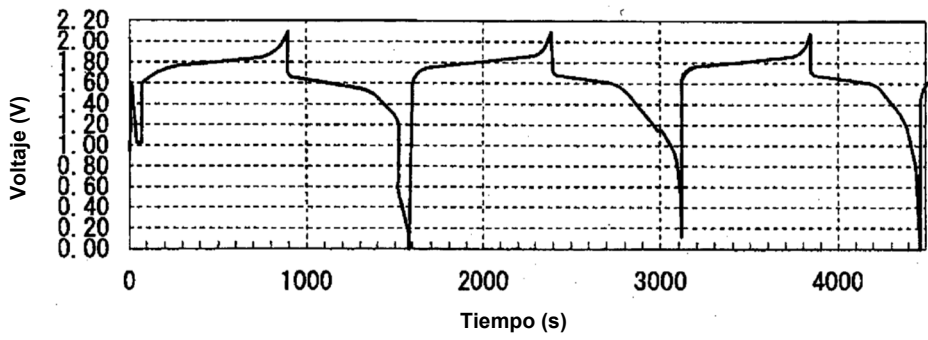


FIG.7

(I) CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO: 2 M



(II) CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO: 3 M



(III) CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO: 4 M

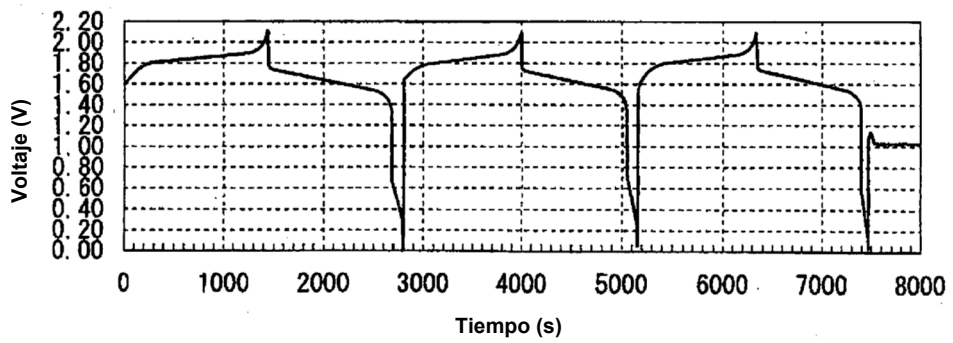
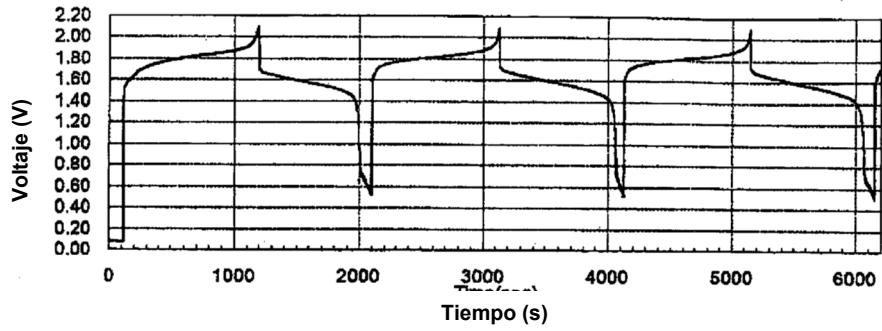


FIG.8

(I) CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO: 1 M



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

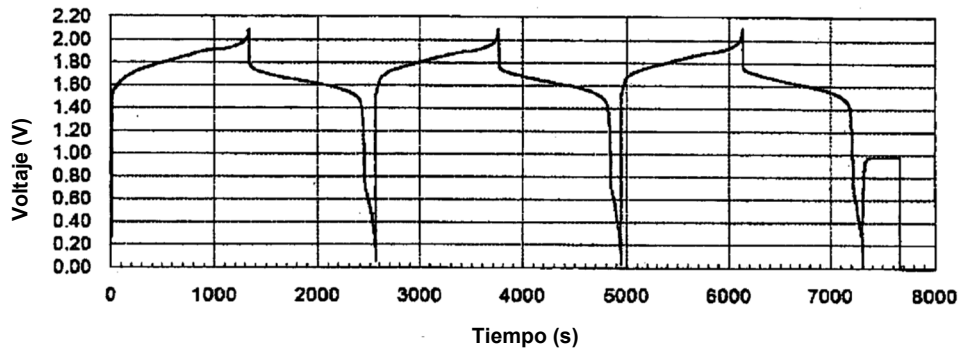


FIG.9

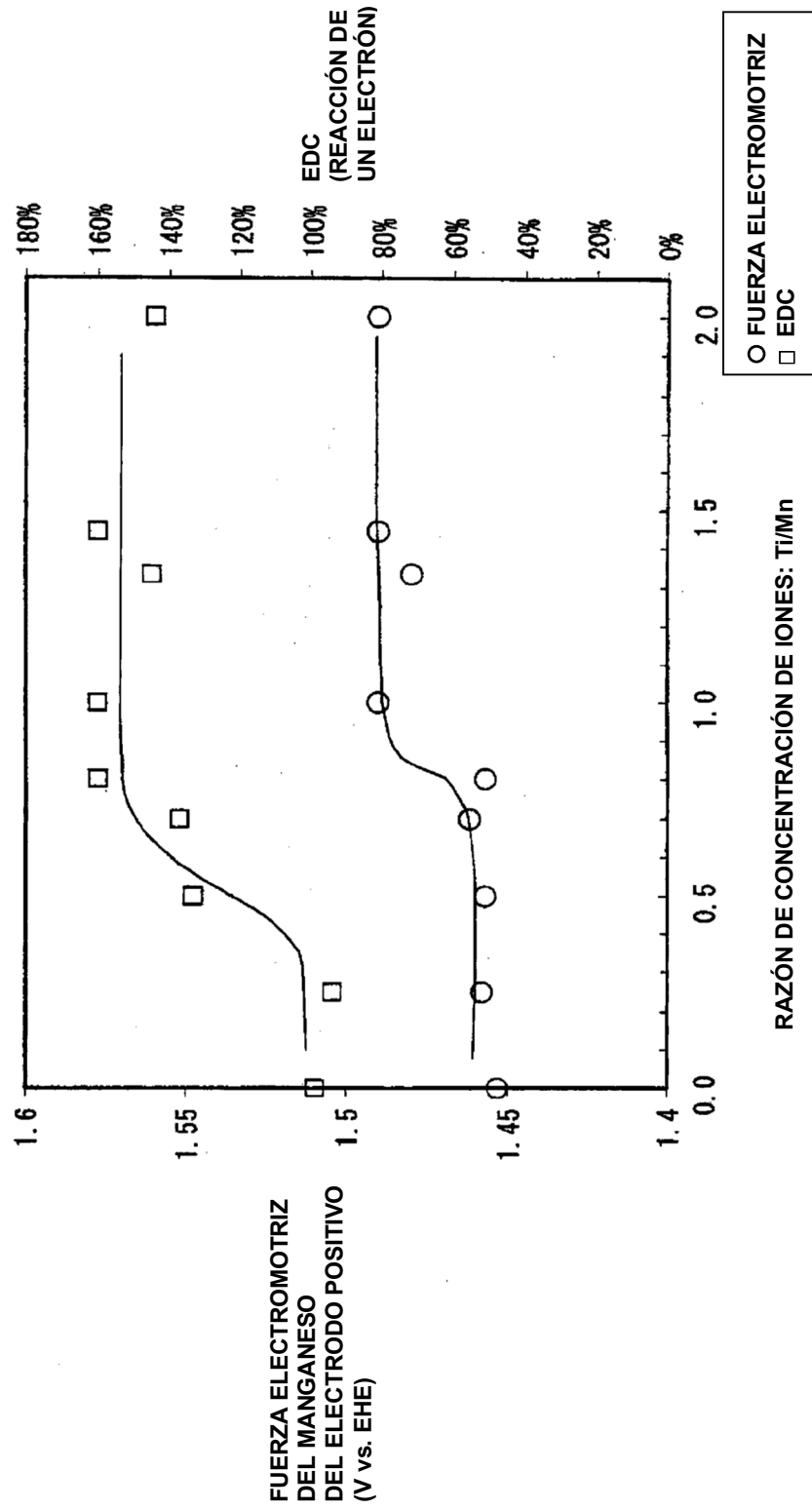


FIG.10

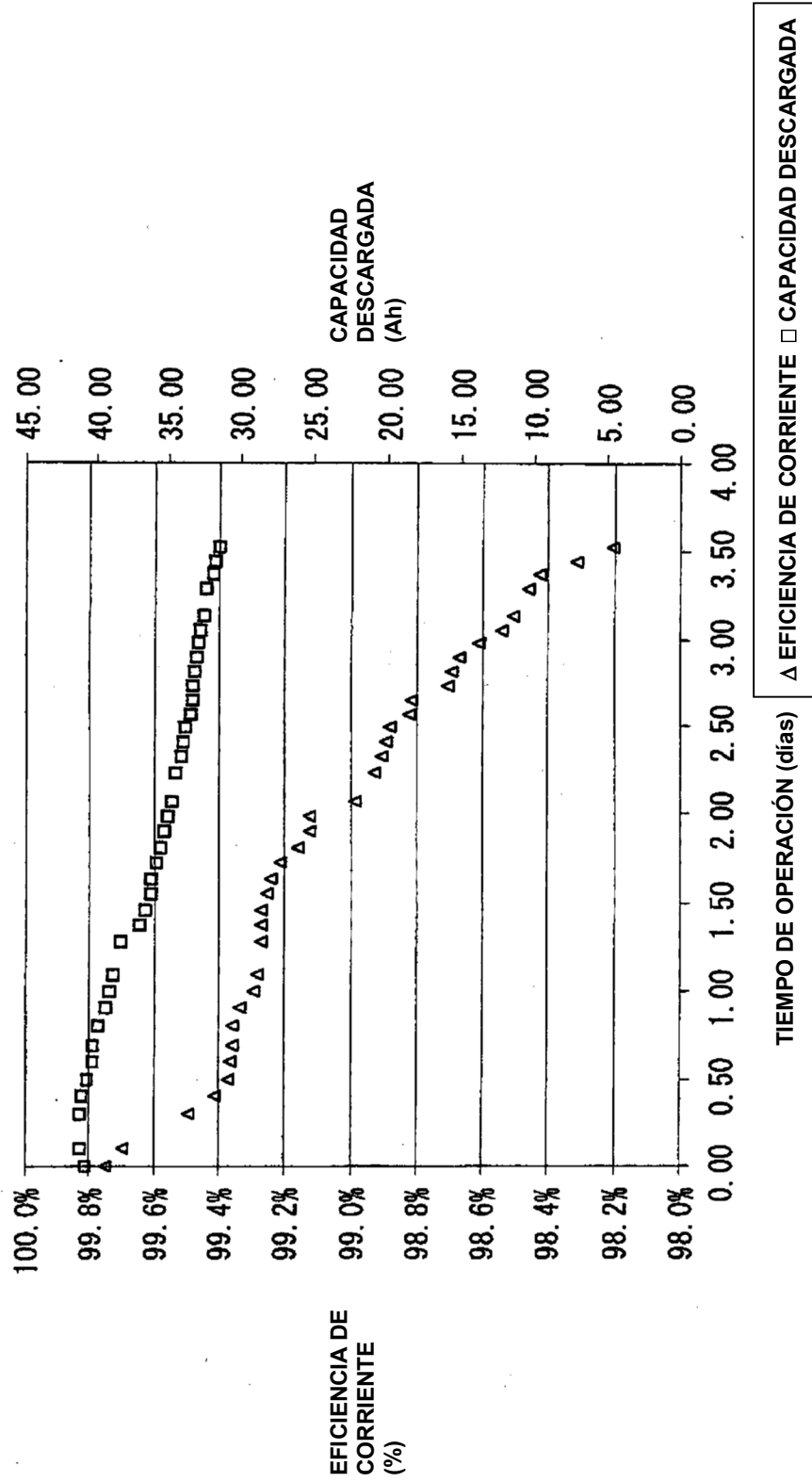


FIG.11

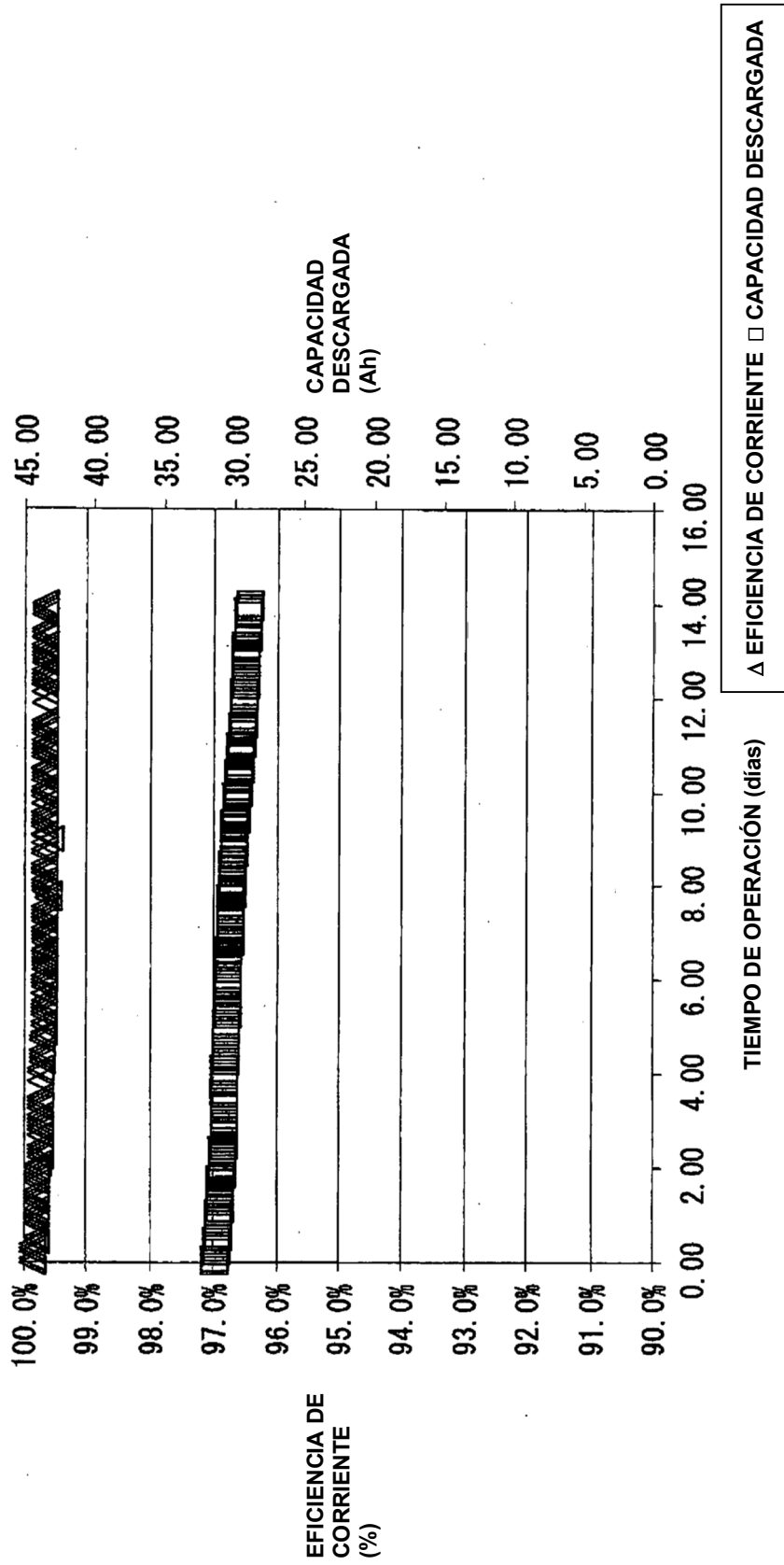


FIG.12

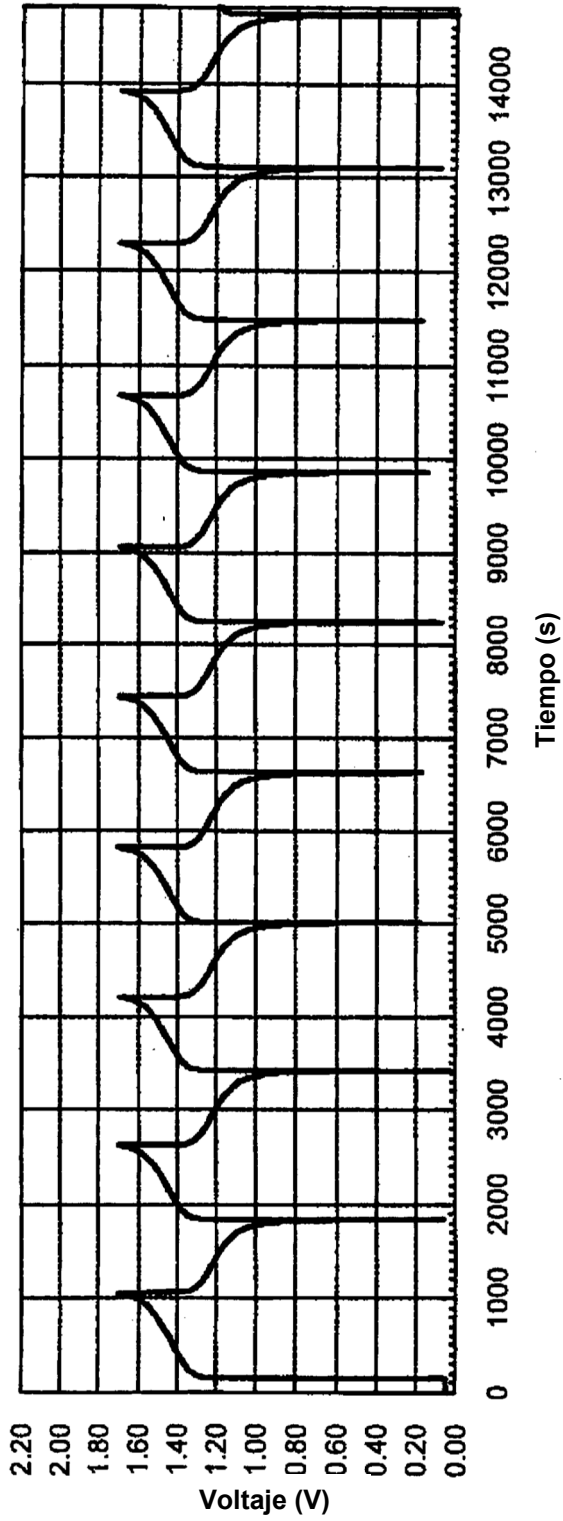
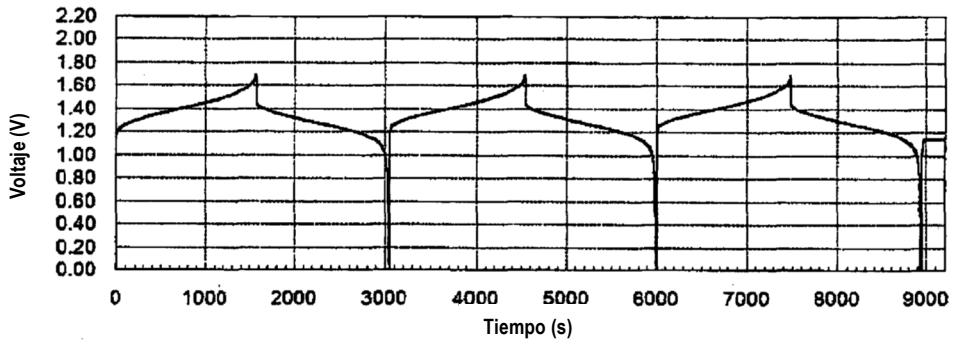
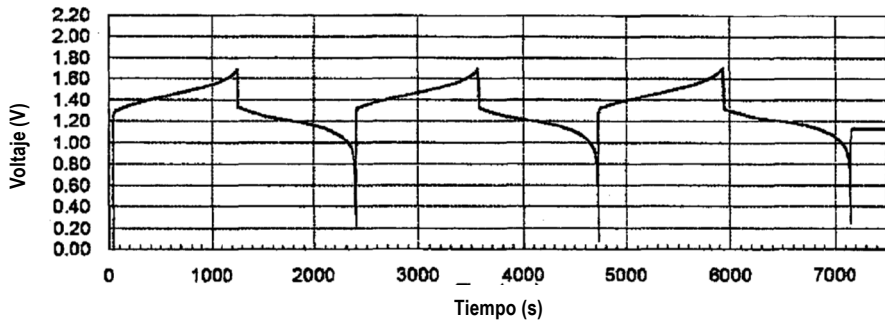


FIG.13

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



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



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

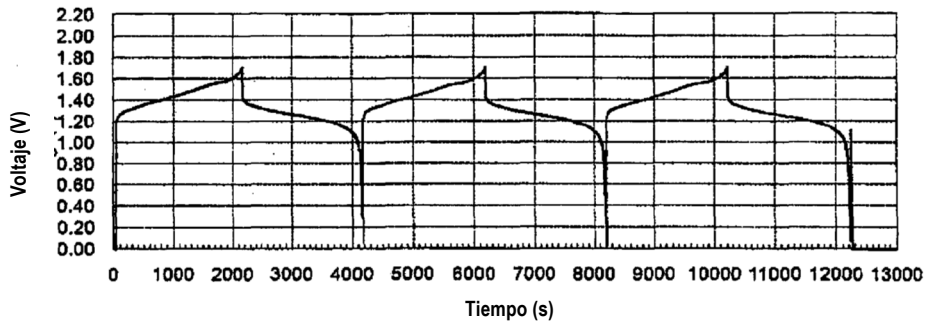


FIG.14

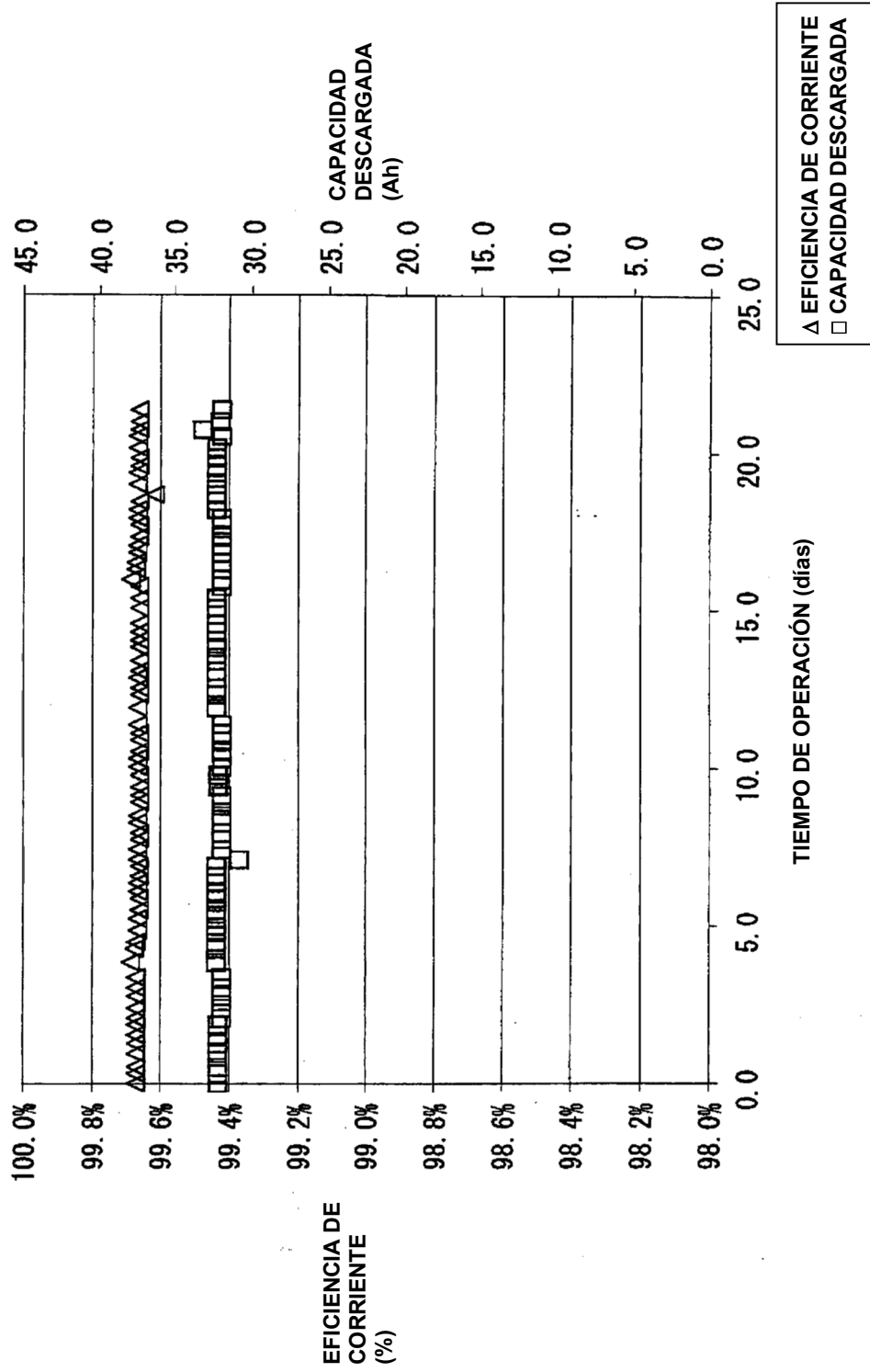


FIG.15

SOLUBILIDAD
CUANDO LA
CONCENTRACIÓN DE
ION TITANIO Y LA
CONCENTRACIÓN DE
ION MANGANESO
SON IGUALES ENTRE
SÍ (M)

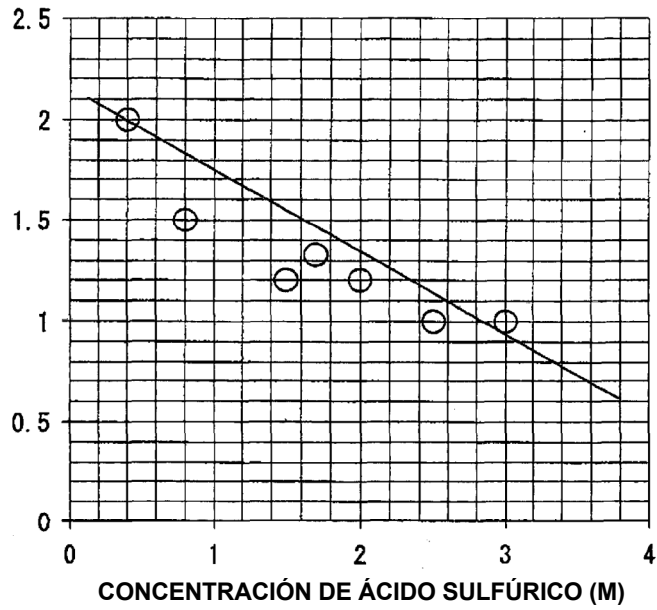


FIG.16

RESISTIVIDAD
DE LA PILA
($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

